

Proced. 7/14/33

T
16
3



DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

TESIS DOCTORAL

EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DEL COMPLEJO GNEÍSICO DE TORROX Y SERIES ADYACENTES (ALPUJÁRRIDES CENTRALES)

ANTONIO GARCÍA CASCO

Junio de 1993

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 019677066
Nº Copia 21223889

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE GRANADA



DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA

**EVOLUCIÓN METAMÓRFICA
DEL COMPLEJO GNEÍSICO DE TORROX
Y SERIES ADYACENTES
(ALPUJÁRRIDES CENTRALES)**

Tesis que presenta ANTONIO GARCÍA CASCO
para optar al Grado de Doctor en Ciencias
(Sección de Geología)

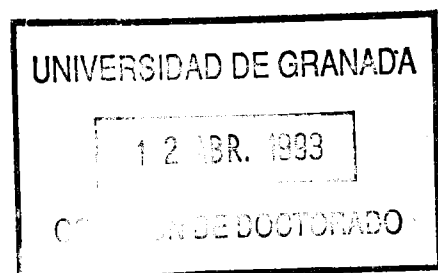
El Director

Prof. Dr. Rafael Luis Torres Roldán

El Doctorando

Antonio García Casco

Granada, Junio de 1993



AGRADECIMIENTOS

Estoy profundamente agradecido a tres personas que han estado ayudándome y apoyándome durante todo el tiempo que he estado realizando este trabajo, mi director de Tesis y amigo Dr. Rafael Luís Torres Roldán, mi compañero del Departamento y amigo Dr. Antonio Sánchez Navas, y mi novia Helena. Sin estas personas, es esfuerzo necesario para realizar esta memoria habría sido bastante menos llevadero, las técnicas y métodos utilizados habrían sido más limitados y los resultados presentados adolecerían de una discusión contrastada. El Dr. Antonio Sánchez Navas ha contribuido además con la obtención de imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

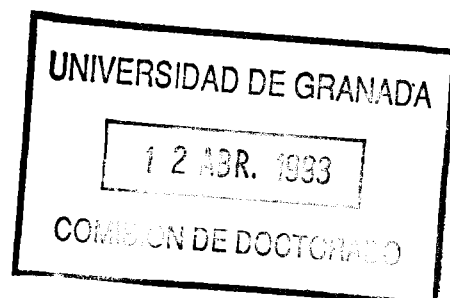
Mi amigo y compañero Dr. Antonio Castro Dorado, del Departamento de Geología y Minería de la Universidad de Sevilla, ha estado siempre interesado en lo concerniente a este trabajo y dispuesto a discutir los problemas encontrados.

Agradezco la tutoría del Dr. Antonio Díaz de Federico.

Agradezco a D. Miguel Angel Hidalgo Laguna de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada su paciencia y buen hacer con la microsonda electrónica, y al Dr. W. E. Stephens, por sus facilidades con la microsonda del Department of Geography and Geology, de la Universidad de St. Andrews. El Dr. Hubert H. Zeck me facilitó la estancia en el Institut for Petrologi, de la Universidad de Copenhage, durante la cual realicé trabajos de separación mineral y análisis isotópico. El Dr. B. T. Hansen del Institut for Mineralogy, Westfaälische Wilhelms-Universität (Münster) realizó análisis isotópicos Rb/Sr, y el Dr. Patrick Monié, del Laboratoire de Tectonique et Géochronologie (USTL, Montpellier), llevó a cabo análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Mi compañero y también amigo D. Jorge A. Durán Suárez, María José Domene y Carolina Cardell me ha ayudado en la tareas de montaje final de esta memoria.

Este trabajo se ha realizado dentro de los Proyectos de Investigación CAYCIT n° PB 85-0408, DGICYT n° PB 88-0087, NATO n° Grant RG 85/0691, y Acción Integrada Hispano-Francesa n° HF 034 y HF 322.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, ESTADO DE LOS CONOCIMIENTOS Y RESUMEN

- 1.1. LAS ZONAS INTERNAS DE LAS CORDILLERAS BETICO-RIFEÑAS
- 1.2. EL DOMINIO ALPUJÁRRIDE
 - 1.2.1. EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL DOMINIO ALPUJÁRRIDE
 - 1.2.2. EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DEL DOMINIO ALPUJÁRRIDE
 - 1.2.3. CONSTRICCIONES RADIOMÉTRICAS
 - 1.2.4. EVALUACIÓN DE LAS IDEAS CONCERNIENTES A LA EVOLUCIÓN P-T EN LAS UNIDADES DE TIPO CASARES-LOS REALES
- 1.3. RESUMEN

2. LA UNIDAD Y EL COMPLEJO GNEISICO DE TORROX

- 2.1. LA UNIDAD DE TORROX
 - 2.1.1. EL COMPLEJO GNEÍSICO DE TORROX (CGT) Y LA BANDA DE GNEISES DE ROMPEALBARDAS
- 2.2. ESTRUCTURAS
 - 2.2.1. ESQUISTOS Y GNEISES PELÍTICOS GRAFITOSOS
 - 2.2.2. GNEISES LEUCOCRATOS
 - 2.2.2.1. Estructuras Asociadas a la Foliación Milonítica Principal.
 - 2.2.2.2. Estructuras que Deforman la Foliación Milonítica Principal.

3. TIPOLOGIAS ROCOSAS, ASOCIACIONES MINERALES Y TEXTURAS

- 3.1. METAPELITAS GRAFITOSAS
 - 3.1.1. TIPOLOGIAS ROCOSAS Y TEXTURAS
 - 3.1.1.1. Granate
 - 3.1.1.2. Estaurolita
 - 3.1.1.3. Silicatos de Al
 - 3.1.1.4. Plagioclasa
 - 3.1.1.5. Micas
 - 3.1.1.6. Oxidos de Fe-Ti
 - 3.1.1.7. Cordierita
 - 3.1.1.8. Turmalina
 - 3.1.2. COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS Y REACCIONES DEDUCIDAS TEXTURALMENTE
 - 3.1.2.1. Proyección de los Sistemas en los Diagramas AFM y AKF
 - 3.1.2.2. Reacciones Precoces
 - 3.1.2.3. Reacciones Tardías
- 3.2. GNEISES LEUCOCRATOS Y METAPELITAS ASOCIADAS
 - 3.2.1. TIPOLOGÍAS ROCOSAS Y TEXTURAS
 - 3.2.1.1. Gneises bandeados de con Moscovita+Biotita+Granate
 - 3.2.1.2. Gneises porfíticos de grano grueso con Moscovita+Biotita
 - 3.2.1.3. Enclaves Restíticos con Biotita+Rutilo+Distena+Granate
 - 3.2.1.4. Gneises Apliticos y Segregados Granitoides con Moscovita+Biotita+Granate
 - 3.2.1.5. Esquistos Moscovíticos Moscovita+Biotita+Granate+Feldespató-K
 - 3.2.2. COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS Y REACCIONES DEDUCIDAS TEXTURALMENTE
 - 3.2.2.1. Composición de los Gneises Leucocratos en Términos del Sistema Granítico Qtz-Ab-An-Or-H₂O
 - 3.2.2.2. Reacciones Deducidas Texturalmente

4. MINERALOGIA QUIMICA

- 4.1. INTRODUCCIÓN
- 4.2. MÉTODOS INSTRUMENTALES
- 4.3. EL ESPACIO COMPOSICIONAL: VECTORES DE INTERCAMBIO Y TÉRMINOS EXTREMOS. TRATAMIENTO ALGEBRAICO Y ESTADÍSTICO
 - 4.3.1. EL ESPACIO COMPOSICIONAL
 - 4.3.2. VECTORES DE INTERCAMBIO Y COMPONENTES ADITIVOS
 - 4.3.3. RESOLUCIÓN ALGEBRAICA: TRANSFORMACIONES DE BASES
 - 4.3.3.1. Aplicación de los Métodos Algebraicos en la Descripción de Soluciones Sólidas
- 4.4. MOSCOVITA
 - 4.4.1. INTRODUCCIÓN
 - 4.4.2. FÓRMULA ESTRUCTURAL Y LIMITACIONES ANALÍTICAS
 - 4.4.3. VARIACIONES COMPOSICIONALES Y VECTORES DE INTERCAMBIO
 - 4.4.3.1. Espectro Composicional
 - 4.4.3.2. Vectores de Intercambio
 - Sustitución Paragonita
 - Sustitución Tschermak y de Fe³⁺
 - Sustitución Di-Trioctaédrica
 - Sustituciones de Ti
 - Sustituciones Pirofilita y de Hidronio
 - "Partición" Fe-Mg y Na-K en las Sustituciones
 - 4.4.4. GNEISES LEUCOCRATOS Y ROCAS ASOCIADAS
 - 4.4.4.1. Gneises Bandeados con Moscovita+Biotita+Granate
 - Cuantificación de las Sustituciones y Componentes
 - 4.4.4.2. Gneises Porfiroides con Moscovita+Biotita
 - 4.4.4.3. Restitas con Biotita+Rutilo+Distena+Granate
 - 4.4.4.4. Gneises Aplíticos con Moscovita±Biotita±Granate
 - 4.4.4.5. Dique de Microgranito T494
 - Transiciones Composicionales
 - Cuantificación de las Sustituciones
 - Conclusiones
 - 4.4.4.6. Esquistos moscovíticos con Moscovita+Biotita-Granate±Feldespato-K
 - 4.4.5. METAPELITAS GRAFITOSAS
 - 4.4.5.1. Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita±Cordierita
 - 4.4.5.2. Esquistos Grafitosos
 - 4.4.5.3. Variaciones Relacionadas con el Grado Metamórfico
 - 4.4.5. RESUMEN
- 4.5. BIOTITA
 - 4.5.1. INTRODUCCIÓN
 - 4.5.2. FORMULA ESTRUCTURAL Y LIMITACIONES ANALÍTICAS
 - 4.5.2.1. Formula Estructural
 - 4.5.2.2. Errores e Incertidumbres Analíticas
 - Deficiencias de Masa y Cationes Alcalinos
 - Efectos Cristalquímicos Debidos a la Presencia de Fe³⁺
 - 4.5.3. VARIACIONES COMPOSICIONALES Y VECTORES DE INTERCAMBIO
 - 4.5.3.1. Espectro Composicional
 - 4.5.3.2. Vectores de Intercambio
 - Sustitución tschermak: El Plano Ideal de la Biotita.
 - Sustituciones en Posiciones Octaédricas
 - Sustituciones en Posiciones Interlaminares
 - 4.5.4. METAPELITAS GRAFITOSAS

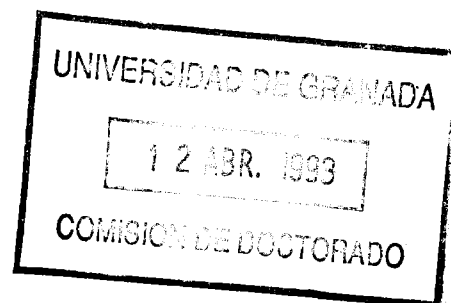
- 4.5.5. GNEISES LEUCOCRATOS Y ROCAS ASOCIADAS
 - 4.5.5.1. Gneises Bandeados con Moscovita+Biotita+Granate
 - 4.5.5.2. Restitas con Biotita+Rutilo+Distena+Granate
 - 4.5.5.3. Gneises Aplíticos con Moscovita+Biotita±Granate y Dique de Microgranito T494
 - 4.5.5.4. Correlación Positiva entre Ti y Mg/Fe
- 4.5.6. CUANTIFICACIÓN DE LOS CAMBIOS COMPOSICIONALES MEDIANTE VECTORES DE INTERCAMBIO
 - 4.5.6.1. Vectores de Intercambio Múltiples
 - 4.5.6.2. Transformación de la Base Catiónica en Base de Vectores de Intercambio
- 4.5.7. VARIACIONES COMPOSICIONALES: EFECTOS ESTRUCTURALES, CONTROL CINÉTICO Y METAESTABILIDAD
 - 4.5.7.1. Efectos Estructurales de las Variaciones Composicionales
 - Efectos Estructurales en el Plano Ideal de la Biotita
 - Efectos Estructurales Debidos a Sustituciones Extrañas al Plano Ideal de la Biotita
 - 4.5.7.2. Control Cinético y Metaestabilidad
 - Metapelitas Grafitosas
 - Gneises leucocratos
- 4.5.8. CONCLUSIONES
- 4.6. GRANATE
 - 4.6.1. INTRODUCCIÓN
 - 4.6.2. LA ZONACION DEL GRANATE EN METAPELITAS
 - 4.6.3. METAPELITAS GRAFITOSAS
 - 4.6.3.1. Grupo I: Porfidoblastos
 - Esquistos con Estaurolita+Biotita+Granate+Andalucita
 - Esquistos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita±Distena
 - Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita±Cordierita
 - 4.6.3.2. Grupo II: Granos de Tamaño Fino e Inclusiones
 - 4.6.3.3. Resumen
 - 4.6.4. GNEISES LEUCOCRATOS Y ROCAS ASOCIADAS
 - 4.6.5. SIGNIFICADO DE LOS PATRONES DE ZONACION Y ORIGEN DE LOS GRANATES
 - 4.6.5.1. Metapelitas Grafitosas
 - Patrones Normales
 - Patrones Inversos
 - Hipótesis Pre-Alpina
 - 4.6.5.2. Gneises Leucocratos
 - Cristalización Ignea vs Blástica
- 4.7. ESTAUROLITA
 - 4.7.1. INTRODUCCIÓN
 - 4.7.2. FORMULA ESTRUCTURAL Y ERRORES E INCERTIDUMBRES ANALÍTICAS
 - 4.7.3. VARIACIONES COMPOSICIONALES
 - 4.7.3.1. Variaciones Composicionales Relacionadas con el Grado Metamórfico
 - 4.7.3.2. Variaciones Composicionales dentro de Muestras Individuales
- 4.8. FELDESPATOS
 - 4.8.1. INTRODUCCIÓN
 - 4.8.2. METAPELITAS GRAFITOSAS
 - 4.8.2.1. Variaciones Composicionales Intra-Muestra
 - Porfidoblastos
 - Granos de la Matriz
 - 4.8.2.2. Variaciones Composicionales Relacionables con el Grado Metamórfico
 - 4.8.2.3. Interpretación de los Patrones de Zonación en Porfidoblastos
 - 4.8.3. GNEISES LEUCOCRATOS Y METAPELITAS INTERCALADAS
 - 4.8.3.1. Plagioclasa
 - 4.8.3.2. Feldespato-K

- 4.9. TURMALINA
 - 4.9.1. INTRODUCCIÓN
 - 4.9.2. FORMULA ESTRUCTURAL Y ERRORES E INCERTIDUMBRES ANALÍTICAS
 - 4.9.2.1. Fórmula Estructural
 - 4.9.2.2. Componentes Moleculares y Vectores de Intercambio
 - 4.9.3. ESPECTRO COMPOSICIONAL
 - 4.9.3.1. Composición de la Turmalina vs. Tipo de Roca
 - 4.9.3.2. Zonado y Variaciones Intra-Muestra
 - Metapelitas Grafíticas
 - Gneises Leucocratos
 - 4.9.4. EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS COMPOSICIONALES MEDIANTE VECTORES DE INTERCAMBIO
- 4.10. OXIDOS DE FE-TI
- 4.11. CORDIERITA

5. RELACIONES P-T-X, HISTORIA REACCIONAL Y EVOLUCIÓN P-T-t

- 5.1. INTRODUCCIÓNMS RELACIONES P-T-X
 - 5.2.1. RELACIONES TERMODINÁMICAS BÁSICAS
 - 5.2.2. EQUILIBRIOS TERMOBAROMÉTRICOS SELECCIONADOS
 - 5.2.2.1. Termómetro GARB
 - 5.2.2.2. Barómetro GASP
 - 5.2.2.3. Barómetro GAMB y Barometría Simultánea de Hoisch (1990, 1991)
 - 5.2.3. ESTIMACIÓN DEL ERROR SOBRE P Y T CALCULADAS
 - 5.2.4. OTRAS TÉCNICAS TERMOBAROMÉTRICAS
 - 5.2.4.1. Técnica del Multi-Equilibrio
 - 5.2.4.2. El Método de Gibbs
- 5.3. ANÁLISIS PROYECTIVO Y ESPACIO REACCIONAL
- 5.4. METAPELITAS GRAFITOSAS
 - 5.4.1. PARTICIÓN MG-FE ENTRE LAS FASES DE LAS METAPELITAS GRAFITOSAS
 - 5.4.1.1. Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Andalucita
 - 5.4.1.2. Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita±Distena
 - 5.4.1.3. Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita±Cordierita
 - 5.4.1.4. Posibles Significados de la Partición Mg-Fe inversa entre Estaurolita y Granate
 - 5.4.2. ESTIMACIONES TERMOBAROMETRICAS
 - 5.4.2.1. Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Andalucita
 - 5.4.2.2. Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita±Distena
 - 5.4.2.3. Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita±Cordierita
 - 5.4.2.4. Conclusiones
 - 5.4.3. MODELIZACIÓN DE LAS REACCIONES METAMÓRFICAS POR BALANCES DE MASA
 - 5.4.3.1. Proyección AFM
 - 5.4.3.2. Modelización de las Reacciones
 - Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Andalucita
 - Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita±Distena
 - Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita
 - Relaciones de Reacción con Cordierita en los Gneises Pelíticos
 - 5.4.4. RELACIONES P-T-X EN SISTEMAS MODELO
 - 5.4.4.1. Relaciones P-T-X en el Sistema KFMASH
 - Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Andalucita
 - Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita±Distena
 - Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita
 - 5.4.4.2. Relaciones P-T-X en subsistemas del sistema KNaCaFMnMATiSHC
 - Efecto del Ca y Equilibrios entre Plagioclasa y Granate.
 - Efecto del Ti y Equilibrios con Ilmenita y Rutilo.
 - Equilibrios en el Sistema C-O-H y Efecto del Tamponamiento de la Composición del Fluido.
 - 5.4.4.3. Relaciones de Reacción con Cordierita

- 5.5. GNEISES LEUCOCRATOS
 - 5.5.1. GNEISES BANDEADOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE
 - 5.5.1.1. Relaciones de Fases
 - 5.5.1.2. Estimaciones Termobarométricas
 - 5.5.1.3. Modelización de las Reacciones
 - Descomposición de Granate
 - Descomposición de las Moscovitas Primarias
 - Descomposición de las Moscovitas Pegmatíticas
 - 5.5.2. GNEISES APLÍTICOS Y DIQUE DE MICROGRANITO T494
 - 5.5.2.1. Relaciones de Fases
 - 5.5.2.2. Estimaciones Termobarométricas
 - 5.5.2.3. Modelización de las Reacciones
 - Descomposición Trioctaédrica de la Moscovita
 - Descomposición de la Moscovita en Feldespato-K+Andalucita+Biotita
 - Descomposición de la Moscovita de Dique de Microgranito T494
 - 5.5.3. ESQUISTOS MOSCOVÍTICOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE±FELDESPATO-K
 - 5.5.4. ENCLAVES RESTÍTICOS CON BIOTITA+RUTILITO+DISTENA+GRANATE Y GNEISES PORFIROIDES CON MOSCOVITA+BIOTITA
 - 5.5.4.1. Relaciones de Fases
 - 5.5.4.2. Estimaciones Termobarométricas
 - 5.5.4.3. Modelización de las Reacciones
 - Reemplazamiento de Feldespato-K por Moscovita y Silicatos de Al en los Gneises Porfiroides
 - Rutilo → Ilmenita, Biotita → Andalucita+Cuarzo+Ilmenita y Biotita → Granate en los Enclaves Restíticos
- 5.6. TRAYECTORIAS P-T-t: CONSTRICCIONES RADIOMÉTRICAS Y EVIDENCIAS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN
 - 5.6.1. CONSTRICCIONES RADIOMÉTRICAS
 - 5.6.2. PROCESOS CINÉTICOS
 - 5.6.2.1. Controles Cinéticos de los Procesos Reaccionales Heterogéneos
 - 5.6.2.2. Descomposición Fengítica de Moscovita
 - Nucleación Heterogénea
 - Crecimiento Coherente
 - Engrosamiento (*Coarsening*)
 - Curso de la Reacción
 - 5.6.2.3. Descomposición de Moscovita en Feldespato-K + Andalucita + Biotita
 - 5.6.2.4. Descomposición Trioctaédrica de Moscovita
 - 5.6.2.5. Descomposición de la Moscovita del Dique de Microgranito T494
 - 5.6.2.6. Procesos Reaccionales en las Metapelitas Grafitosas
 - Relaciones de Reacción entre Granate y Estauroлита
 - Zonación Mineral
 - Mecanismos Reaccionales



1

Introducción y Resumen

1.1. LAS ZONAS INTERNAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICO-RIFEÑAS

Las Cordilleras Bético-Rifeñas constituyen la terminación occidental de las Cadenas Alpinas Mediterráneas (ver las revisiones de Fontboté y Vera, 1983, y Martín-Algarra, 1987 para resúmenes amplios de la geología de las Cadenas Béticas). Sus zonas internas se caracterizan por la implicación del zócalo pre-Mesozoico en los procesos orogénicos alpinos, así como por un amplio desarrollo de metamorfismo. Estas zonas internas han sido clásicamente subdivididas en tres complejos de mantos cuyos materiales pertenecerían a tres dominios paleogeográficos mayores superpuestos tectónicamente y denominados (en orden ascendente en la pila de mantos): dominios **Nevado-Filábride**, **Alpujárride** y **Maláguide** (Brouwer, 1926; van Bemmelen, 1927; Blumenthal, 1935; Fallot, 1948; Egeler y Simon, 1969; Torres-Roldán, 1979b; Figura 1.1.1). A pesar del carácter superpuesto de estos dominios o complejos de mantos, sus contactos tectónicos parecen estar definidos en su mayoría por fallas extensionales de bajo ángulo, resultantes de la estructuración Miocena de la cuenca de Alborán (e.g., Aldaya et al., 1984; García-Dueñas et al., 1986; 1988; Balanyá y García-Dueñas, 1986; García-Dueñas y Martínez-Martínez, 1988; Galindo-Zaldívar, 1985; 1986; 1990; Galindo-Zaldívar et al., 1989, para el contacto Nevado-Filábride/Alpujárride, y García-Dueñas y Balanyá, 1991; Balanyá, 1991; Aldaya et al., 1991, para el contacto Alpujárride/Maláguide).

Estos tres dominios están formados por un número de unidades y escamas tectónicas variable según la transversal de la cadena, lo que unido a variaciones en la naturaleza de las series estratigráficas, similitudes metamórficas u otras causas locales, ha inducido cambios de asignación de algunas unidades en posición intermedia entre los complejos de unidades, y a subdivisiones ulteriores. Entre estas unidades destacan las adscritas al complejo de Ballabona-Cucharón o Almágrides (Egeler y Simon, 1969; Simon y Vischer, 1983; Kozur et al., 1985; Simon, 1987), localizado entre el dominio nevado-filábride y alpujárride, y la unidad de Benamocarra (Aldaya et al., 1979; Elorza, 1979, 1982; Tubía, 1985; Tubía et al., 1991), localizada entre los dominios alpujárride y maláguide.

Las unidades de la Dorsal Calcárea (Durand-Delga y Foucault, 1967; Balanyá, 1982, 1984), bien desarrolladas en la continuación rifeña del orógeno Bético, o sus equivalentes béticos, los Rondaides (Blumenthal, 1928; Martín-Algarra, 1987), se incluyen dentro de las zonas internas como dominio individualizado, en una posición tectónica de contacto con las zonas externas. El conjunto de estas unidades, y las unidades pertenecientes a los tres complejos de las zonas internas, ha sido denominado dominio de Alborán por Andrieux et al (1971), cuya historia orogénica alpina incluye un desplazamiento

hacia el W durante el paleógeno y colisión con las zonas externas de la Cadena durante el tránsito palógeno-neógeno. Balanyá y García-Dueñas (1987) han indicado que el bloque de Alborán cabalga, una vez estructurado y con vergencia W, a las unidades del Campo de Gibraltar (flyschs) y a unidades asignables a las zonas externas (Penibético) durante el Oligoceno Terminal-Mioceno Inferior. Existen sin embargo evidencias radiométricas, que se discuten más adelante, que no son totalmente concordantes con una estructuración postmetamórfica completa del bloque de Alborán en el Oligoceno terminal.

Las unidades pertenecientes a los tres dominios mayores de las zonas internas están constituidas fundamentalmente por materiales mesozoicos y paleozoicos o más antiguos y se caracterizan por presentar una impronta metamórfica generalizada. El metamorfismo en cada dominio, sin embargo, presenta características diferenciadas. En el dominio Nevado-Filábride, los materiales del grupo del Veleta, constituidos por esquistos grafitosos, se caracterizan por un metamorfismo de presión intermedia a baja en facies de esquistos verdes (Puga, 1971; Puga y Díaz de Federico, 1978; Díaz de Federico et al., 1977; Gómez-Pugnaire, 1981; Gómez-Pugnaire y Franz, 1988; De Jong, 1991). Este metamorfismo ha sido considerado por algunos autores como pre-alpino (Gómez-Pugnaire y Franz, 1988). Los materiales asignables al grupo de unidades del Mulhacén (localizadas estructuralmente sobre el grupo del Veleta) han sufrido condiciones más extremas y variadas, registrándose asociaciones de alta P (eclogíticas, esquistos azules y esquistos blancos o *white schists*) a las que se superponen asociaciones de grado medio y P intermedia en facies de anfibolitas (Nijhuis, 1964; Puga, 1971; Puga y Díaz de Federico, 1978; Gómez-Pugnaire, 1981; Gómez-Pugnaire y Fernández-Soler, 1987; Morten et al., 1987; Gómez-Pugnaire et al., 1989; Bakker et al., 1989; Puga et al. (1989a); Gómez-Pugnaire y Cámara, 1990; De Jong, 1991; Soto, 1991). Asociaciones minerales relictas indicativas de un metamorfismo pre-alpino de grado bajo a medio y baja P en condiciones posiblemente estáticas, y parcial o totalmente pseudomorfizadas por asociaciones de P intermedia a alta, aparecen en los esquistos grafitosos asignables a las unidades del Mulhacén (Puga, 1971; Puga y Díaz de Federico, 1978; Gómez-Pugnaire y Sassi, 1983). La presencia de ortogneises miloníticos de edad Pérmica (Priem et al., 1966) sugiere la existencia de plutonismo (tardi-) hercínico, y por lo tanto de procesos orogénicos pre-alpinos.

Las rocas pertenecientes al dominio alpujárride también muestran evidencias de haber sufrido condiciones metamórficas variables, y presentan asociaciones de fases características de ambientes de alta-P, P-intermedia, y baja P, bajo condiciones de grado muy bajo a alto, esto es, cubriendo gran parte del espectro P-T propio del metamorfismo cortical (ver más adelante). En el dominio Maláguide por el contrario, las condiciones metamórficas son más restringidas, siendo en gran parte no metamórfico (Blumenthal, 1927, 1935) excepto en las zonas más profundas de este dominio (esquistos grafitosos bajo la Formación Morales silúrica, Geel, 1973) que presentan un grado de recristalización significativo que puede llegar al grado medio con St+Bt+Grt+And (abreviaciones minerales según Kretz, 1983). Entre estas rocas se encuentran los *micaschistes a phénoblastes* de Boulin (1970), cuyas texturas y asociaciones de fases son semejantes (por no decir idénticas) a rocas pertenecientes a unidades asignables al dominio Alpujárrides subyacente.

Figura 1.1.1. (Página siguiente) Esquema simplificado de la Córduera Bética, con indicación de los tres dominios o complejos de unidades de las zonas internas. b) Esquema tectónico de la Zona Bética Occidental. 1: Zonas externas, 2: Dorsal Bética, 3: Unidad de Las Nieves, 4: Unidad de Yunquera, 5: Unidades de tipo Casares-Los Reales y peridotitas (cruces), 6: Unidades de tipo Blanca, 7: Maláguides, 8: Flysch, 9: Formaciones sintectónicas miocenas (e.g., La Viñuela), 10: Materiales posttectónicos (neógeno y cuaternario). El área encuadrada en b) corresponde a la zona de estudio de este trabajo.

La estructuración y metamorfismo del dominio Maláguide han sido asignados alternativamente a las orogenias hercínicas y alpina (Foucault y Paquet, 1971; Roep, 1974; Felder, 1978; Mäkel et al., 1984; Mäkel, 1985; Mäkel, 1988), aunque los estudios recientes favorecen la importancia de movimientos tectónicos hercínicos (Balanyá, 1986; Balanyá y García-Dueñas, 1987; Chalouan, 1986; Chalouan y Michard, 1990). La presencia de clastos de rocas graníticas en el conglomerado de Marbella (Blumenthal, 1949), de edad Carbonífero Superior (clastos de calizas del Carbonífero Inferior han sido datadas por Herbig y Mamet, 1983), y de una discordancia evidenciada por una foliación penetrativa (*slaty cleavage*) en rocas pre-Pérmicas no detectada en rocas post-Pérmicas (F. González-Lodeiro, com. pers.), sugieren de hecho una historia pre-alpina significativa. A este respecto, hay que señalar que no existen similitudes entre los cantos de rocas graníticas del conglomerado de Marbella y las rocas anatécicas de unidades alpujárrides subyacentes (Balanyá, 1991). En cualquier caso, el metamorfismo alpino ha afectado localmente con intensidad a rocas pertenecientes al dominio Maláguide localizadas en las cercanías de los complejos ultramáficos de Ronda (Torres-Roldán, 1979a), y Beni-Bouzra donde dataciones radiométricas K/Ar sobre moscovitas indican apertura del sistema isotópico hacia los 25 Ma (unidad de Akaïli, Ouazzani-Touhami, 1986). Estas evidencias son importantes por las implicaciones que pueden derivarse sobre el origen hercínico vs. alpino del metamorfismo de los *micaschistes a phénoblastes* de Boulin (1970), y de materiales de unidades subyacentes asignables al dominio alpujárride (ver más adelante).

1.2. EL DOMINIO ALPUJÁRRIDE

El dominio Alpujárride se caracteriza por un elevado número de unidades tectónicas con un desarrollo lateral y en potencia muy variable, aunque la secuencia estratigráfica alpujárride es bastante uniforme (De Vries y Zwann, 1967; Aldaya et al., 1979; Delgado et al., 1981; Fontboté y Vera, 1983). De muro ha techo, esta secuencia consiste en una potente formación de **metapelitas y metacuarcitas grafitosas**, con esporádicos niveles de metacarbonatos grafitosos hacia la base, de edad asumida pre-Permiana (incluiría las formaciones Montesinos y Morenos de De Vries y Zwann, 1967, si bien se considera que no existen evidencias estratigráficas y/o estructurales para tal subdivisión, Aldaya et al., 1979), una formación de **metapelitas y metacuarcitas pobres en grafito** con intercalaciones de orto- y para-anfibolitas, rocas de silicatos cálcicos y rocas evaporíticas de edad Permo-Triásica (Formación Tonosa de De Vries y Zwann, 1967), y una potente formación **carbonatada** de edad Triásico Medio a Superior (Formación Estancias de De Vries y Zwann, 1967) coronada por escasos niveles carbonáticos Jurásicos (Delgado et al., 1981). La presencia de fósiles del Trias Medio-Superior en la formación carbonatada de unidades no metamórficas (e.g., Gonzalo y Tarín, 1882; Barrois y Offret, 1889; Fallot et al., 1954; De Vries y Zwann, 1967; Delgado et al., 1981; Kozur et al., 1985) es la base para la asignación Triásica de formaciones de metacarbonatos de grado medio y alto de otras unidades alpujárrides.

Dada la inviabilidad de correlaciones laterales basadas en unidades individuales, a menudo de escasa entidad, la subdivisión y correlación de las unidades a lo largo de la cadena presenta dificultades notables. En el sector central de la cadena, Aldaya et al. (1979) definieron los grupos Almjara, Contraviesa, Guadalfeo y Lújar (estos tres últimos en orden descendente en la pila). Aunque de carácter local, esta subdivisión ha sido la base para la clasificación en grupos de mantos, i.e., grupos inferior, medio y superior (Mapa Geológico de Andalucía, Junta de Andalucía, 1985). Estos grupos de unidades se caracterizan por diferencias en el grado metamórfico (muy bajo a bajo en el inferior, y medio a alto en los grupos medio y superior) y en

el desarrollo relativo de los distintos términos de la serie estratigráfica (unidades inferiores sin series pre-Pérmicas, unidades superiores con escaso desarrollo de series carbonatadas Triásicas). Sin embargo, la individualización y distribución actual de la mayoría de las unidades tectónicas alpujárrides parece ser el resultado de los últimos eventos deformacionales tardíos en régimen dúctil-frágil a frágil. Los contactos entre unidades cortan estructuras de plegamiento mayores, son de carácter frágil y ponen en contacto rocas de grado metamórfico distinto (e.g., Cuevas et al., 1986; Balanyá et al., 1987; Simancas y Campos, 1988). Gran parte de estos contactos se han interpretado recientemente como fracturas extensionales de bajo ángulo relacionadas con procesos de extensión cortical durante el Mioceno Medio-Superior (e.g., Aldaya et al., 1984; García-Dueñas y Balanyá, 1991). Por lo tanto, el agrupamiento de unidades Alpujárrides basado en sus posiciones actuales conlleva incertidumbres en lo relativo a sus posiciones relativas en condiciones sinmetamórficas. Dado que es probable que ninguna clasificación de las unidades Alpujárrides pueda dar cuenta de todos (o gran parte de) los procesos tectonometamórficos sufridos, en este trabajo se sugiere una clasificación alternativa que evita la utilización de términos geométricos, basada en la correlación litológica, estructural y metamórfica con unidades tipo. Estas unidades tipo son: la unidad de **Casares-Los Reales** (Dürr, 1967; Didon et al., 1973), caracterizada por un amplio desarrollo de la formación pre-mesozoica de metapelitas grafitosas, una secuencia metamórfica amplia que incluye desde el grado bajo a alto, y posición estructural actual a techo de la pila, la unidad de **Blanca** (Mollat, 1968), caracterizada por un amplio desarrollo de la formación carbonatada, metamorfismo de grado medio a alto y posición estructural intermedia en la pila, y la unidad de **Lújar** (Aldaya, 1969), caracterizada por la ausencia de la formación de metapelitas grafitosas, metamorfismo de grado muy bajo a bajo y posición estructural a muro de la pila. Esta clasificación es aplicable al menos a los sectores central y occidental de la cadena, lo que es interesante en el contexto del presente trabajo. Así, las unidades de Casares-Los Reales y de Blanca, localizadas sobre y bajo los cuerpos ultramáficos de Ronda respectivamente, pueden correlacionarse con unidades del sector central no asociadas directamente con cuerpos peridotíticos, como las unidades de Sayalonga (objeto del presente estudio) y Tejeda (Elorza, 1979; Elorza et al., 1979; Elorza y García-Dueñas, 1981) respectivamente (ver Westerhof, 1977; Balanyá y García-Dueñas, 1991). En las unidades de tipo Lújar es posible encuadrar gran parte de las unidades localizadas sobre el contacto con las unidades Nevado-Filábrides.

Al respecto de esta clasificación debe indicarse que los esquistos grafitosos pertenecientes a la unidad de Casares-Los Reales, que alcanzan en sucesión metamórfica el techo de los cuerpos lertzolíticos de Ronda, fueron asignados inicialmente a la base del Maláguide (i.e. Bético de Málaga, Blumenthal, 1927, 1933; 1935; 1949; Kockel, 1959), posteriormente al alpujárride (Dürr, 1967; Mollat, 1968; Durand-Delga, 1968; Mauthe, 1971; Didon, et al., 1973) y recientemente se han reconsiderado como el zócalo maláguide (Tubía et al., 1991). A juicio del autor de este trabajo, la asignación al complejo Alpujárride parece acertada ya que la unidad de Casares-Los Reales presenta carbonatos a techo de la serie correlacionables con los carbonatos triásicos de otras unidades alpujárride (cf. Torres-Roldán, 1981). No obstante, como se ha señalado más arriba, son innegables las similitudes en las asociaciones de fases y texturas entre los esquistos grafitosos de grado bajo a medio de la base del complejo Maláguide (Copponex, 1958; Boulin, 1970) y de unidades de tipo Casares-Los Reales (e.g., unidad de Sayalonga, Elorza, 1979, 1982). Las implicaciones de este hecho se discutirán más adelante.

1.2.1. EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL DOMINIO ALPUJÁRRIDE

Las unidades alpujárrides muestran una evolución estructural compleja que comprende una serie de eventos dúctiles sin-metamórficos y una sucesión de deformaciones de carácter dúctil-frágil y frágil compresivas y extensionales, con sentidos de movimiento y estilo deformacional variables. Dentro de esta historia se incluye el emplazamiento cortical de los cuerpos lherzolíticos de Ronda (España) y Beni-Bouzera (Marruecos), una de las características más relevantes de las Cordilleras Bético-Rifeñas (Dürr, 1967; Mollat, 1968; Buntfuss, 1970; Didon et al., 1973; Loomis, 1972a; 1972b; 1975a; Kornprobst, 1974, 1976; Lundeen, 1978; Torres-Roldán, 1979b, 1981; Reuber et al., 1982; Kornprobst y Vielzeuf, 1984; Tubía, 1984, 1985a; Tubía y Cuevas, 1986, 1987; Saddiqi et al., 1988; Doblas y Oyarzun, 1989; Van der Wal y Vissers, manuscrito).

En el sector español de la Cadena Bética, la estructura principal sin-metamórfica corresponde a una foliación penetrativa regional, asociada comúnmente a una lineación de estiramiento de dirección ENE-WSW y sentido de movimiento hacia el E (e.g., Loomis, 1972b; Darot, 1974; Tubía, 1984, 1985a y b; Tubía y Cuevas, 1986, 1987; Cuevas, 1988; Cuevas et al., 1986, 1989, 1990; Cuevas y Tubía, 1990; Balanyá, 1991; Balanyá y García-Dueñas, 1987, 1991). Este episodio deformacional no-coaxial (denominado D_2) se ha relacionado con movimientos compresivos generalizados vergentes al E (Cuevas y Tubía, 1990) que, en el sector occidental desarrollarían grandes pliegues recumbentes (Balanyá et al., 1987) y estarían relacionados con el emplazamiento tectónico de los cuerpos peridotíticos de Ronda (Lundeen, 1978; Tubía, 1985a; Tubía y Cuevas, 1986), aunque otros modelos tectónicos extensionales también han sido propuestos (Loomis, 1972b, 1975a; Doblas y Oyarzun, 1989; Platt y Vissers, 1989). En el sector Central de la cadena (unidad de Adra, unidad de Sayalonga), J. Cuevas y colaboradores han descrito estructuras mayores (imbricaciones), pliegues con crenulación penetrativa, pliegues curvos y fábricas de estiramiento y cristalográficas de dirección WSW-ENE y vergencia E que se superponen a las estructuras D_2 , aunque son interpretadas como el resultado de la deformación progresiva D_2 asociada a los cabalgamientos dúctiles vergentes al E (Cuevas et al., 1986; 1989; Cuevas y Tubía, 1990). Sin embargo, la dirección WSW-ENE de las estructuras D_2 - D_3 detectada en el sector español de la cadena contrasta con las direcciones NW-SE y sentido de rotación hacia el NW de la lineación asociada al contacto superior de las peridotitas de Beni-Bouzera en Marruecos (Reuber et al., 1982), lo que implicaría cabalgamientos simultáneos hacia el NW. Balanyá y García-Dueñas (1987) y Frizon de Lamotte et al. (1989) ha propuesto modelos de rotación de las estructuras del dominio Alpujárride/Sébtide alrededor del Arco de Gibraltar para explicar tales variaciones en la dirección y vergencia de las estructuras. Recientemente, Balanyá (1991) ha reconsiderado esta asignación a movimientos compresivos de las estructuras D_2 en la unidad de Casares-Los Reales, que, alternativamente, estarían asociadas a movimientos extensionales sinmetamórficos, aunque sin excluir la existencia de cabalgamientos previos.

Por otra parte, las estructuras pre- D_2 son escasas, particularmente en las rocas de grado medio a alto. En metapelitas de grado bajo a muy bajo, donde S_2 está menos desarrollada, las estructuras pre- D_2 se detectan por la presencia de una foliación crenulada por S_2 . En metapelitas de grado medio a alto, donde el desarrollo de S_2 es importante, las estructuras pre- D_2 se identifican esencialmente por microestructuras como foliaciones internas (S_i) en porfidoblastos oblicuas a la foliación principal externa ($S_e = S_2$), arcos poligonales, y bandeado tectónico en dominios lepidoblásticos y cuarzosos (e.g., Torres-Roldán, 1974, 1981; Elorza, 1979; Alvarez, 1987; Cuevas, 1988). Sin embargo, hasta donde llegan los conocimientos del autor,

hasta la fecha no existen descripciones de estructuras mayores asociadas a esta fase, por lo que la fase principal D_2 es considerada como una fase de transposición que impide establecer el tipo de cinemática de los eventos tectónicos pre- D_2 .

La deformación dúctil post- $D_{2,3}$ es tardimetamórfica, e incluye una secuencia de pliegues y crenulación local de la foliación principal. Entre estos pliegues destacan por su constancia a lo largo de la cadena los de traza axial W-E, a veces de dimensiones kilométricas, que suelen verger al N-NNW y estar cortados por cizallas frágiles vergentes al N (Estévez et al., 1985; Cuevas et al., 1986; Balanyá et al., 1987; Alvarez, 1987; Simancas y Campos, 1988; Balanyá, 1991). Estas estructuras se han relacionado con una etapa de cabalgamientos frágiles vergentes al N que sería la responsable de la individualización de la mayor parte de las unidades tectónicas actuales así como con la superposición del dominio Maláguide sobre el Alpujárride (e.g., Brouwer, 1926; Van Bemmelen, 1927; Westerveld, 1929; Blumenthal, 1927-1935; Fallot, 1948; Aldaya, 1969; Egeler y Simon, 1969; Orozco, 1972; Balanyá et al., 1987; Simancas y Campos, 1988; Cuevas y Tubía, 1990). No obstante, en Sierra Almijara y Sierra Tejada (sector central de la cadena), Sanz de Galdeano (1986, 1989) ha descrito grandes pliegues tumbados vergentes tanto al Norte como al Sur, cortados por fallas inversas igualmente vergentes al Norte y Sur. La generación de estos pliegues es implícitamente considerada sin- a tardi-metamórfica por Sanz de Galdeano (1989).

En el sector oriental español de la cadena, este esquema de evolución estructural no parece aplicable, al menos en lo que respecta a las unidades alpujárrides del contacto con las unidades nevado-filábrides. Frizon de Lamotte et al. (1989), Bakker et al. (1989), y De Jong (1991) han descrito direcciones E-W a ESE-WNW en las estructuras asociadas a la deformación principal (D_2 de De Jong, 1991) en las sierra de los Filábres y Alhamilla, interpretadas como el resultado de movimientos dirigidos al W que afectan a los dominios Alpujárride y Nevado-Filábride. De Jong (1991) distingue además una deformación de cizalla dirigida al N (D_3) relacionada con el emplazamiento de la unidad de Almanzora sobre el complejo del Mulhacén por expansión gravitacional (*gravity spreading*). Esta deformación pliega la foliación principal y desarrolla estructuras con direcciones variables entre N-S y E-W (D_3). Es interesante señalar que De Jong (1991, p. 102) asociada a esta deformación extensional las estructuras de dirección E-W vergentes al E descritas por Cuevas y Tubía (1990) en el manto de Adra, e interpretadas por estos autores como indicativas de movimientos compresivos de componente E. Platt et al. (1983) y Platt y Behrmann (1986) también asocian estructuras vergentes al N a esta etapa de deformación por expansión gravitacional relacionada con el empilamiento de mantos en el sector de Sierra Alhamilla.

Los contactos entre las unidades tectónicas de los dominios Maláguide y Alpujárride están selladas por formaciones clásticas y vulcano-clásticas sintectónicas (e.g., la Formación de la Viñuela, localizada al NW del sector estudiado en el presente trabajo, Boulin et al., 1973; la Brecha de la Nava, localizada en el sector occidental de la cadena en las cercanías de los cuerpos ultramáficos de Ronda, Bourgois, 1978, Martín-Algarra y Estévez, 1984). Estas formaciones, de edad Oligoceno Superior-Mioceno Inferior (i.e., 24-19 Ma, González-Donoso, et al., 1982; Martín-Algarra y Estévez, 1984) continen clastos de rocas metamórficas asignables a las unidades maláguides y alpujárrides selladas, por lo que el límite superior de la tectogénesis y metamorfismo principales alpinos de ambos complejos se localiza en el tránsito Oligoceno-Mioceno. Por otra parte, el conjunto de las unidades han sufrido un despegue (*detachment*) extensional mayor hacia el W-SW durante el Mioceno Inferior a Superior (e.g., Galindo-Zaldívar, et al., 1989; Monié et al., 1991a; García-Dueñas y Balanyá, 1991). Aunque la superficie principal de despegue se localiza en el contacto entre los dominios Alpujárride y Nevado-Filábride, numerosas e importantes fallas extensionales han sido puestas de

manifiesto recientemente en el interior del dominio Alpujárride (Aldaya et al., 1984; García-Dueñas y Balanyá, 1991; Balanyá, 1991). Estos movimientos extensionales se relacionan con la apertura de la cuenca de Alborán (e.g., García-Dueñas y Martínez-Martínez, 1988). En el sector oriental de la cadena, Alvarez et al. (1989) indican una posible edad Mioceno Inferior para el contacto extensional entre los dominios Alpujárride y Nevado-Filábride, mientras que Aldaya et al. (1991) asignan igualmente una edad Oligoceno Superior a Aquitaniense al contacto extensional entre los dominios Alpujárride y Maláguide, que en este caso muestra sentido de movimiento al E, y lo relacionan con la apertura de la cuenca Ligur-Baleár.

Los estudios estructurales ponen de manifiesto que el dominio Alpujárride ha sufrido una compleja historia deformacional que, en la opinión del autor, aún no es del todo comprendida, particularmente en lo referente a la asignación compresiva vs. extensional de las distintas estructuras. Adicionalmente, la integración de esta historia deformacional en modelos geotectónicos generales necesita de la consideración de las constricciones resultantes de las historias térmicas y trayectorias presión-temperatura-tiempo (P-T-t) sufridas por las distintas unidades, lo cual hasta ahora sólo ha sido intentado en contadas ocasiones (e.g., Bakker et al., 1989).

1.2.2. EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DEL DOMINIO ALPUJÁRRIDE

El proceso metamórfico sufrido por las unidades alpujárrides ha sido complejo. Aunque se encuentran fuertes variaciones en la intensidad del metamorfismo entre las distintas unidades, de los estudios realizados hasta la fecha se deduce que el registro metamórfico más ampliamente detectado consiste en asociaciones pre- a sin-D₂ indicativas de condiciones de P intermedia que coexisten con asociaciones sin- a post-D₂ de baja P, tanto en unidades de tipo Casares-Los Reales como de tipo Blanca (Westra, 1969; Loomis, 1972a, 1976, 1979; Kornprobst, 1974; Couturié y Kornprobst, 1977; Lundeen, 1978; Westerhof, 1975, 1977; Torres-Roldán, 1974, 1979a, 1981, 1983; Fontboté-Rubió, 1976; Elorza, 1979; Akkerman et al., 1980; Tubía, 1985a; Pinto, 1986; Cuevas, 1988; Bakker et al., 1989; García-Casco et al., 1992, 1993).

En las unidades de Casares-Los Reales y de Blanca se encuentran asociaciones granulíticas (Ky+Sil+Grt+Bt+Kfs), granitoides anatéticos y migmatitas en los contactos con los cuerpos ultramáficos de Ronda. En ambas unidades estas asociaciones de grado alto presentan una evolución bajo condiciones similares, desde condiciones de alta-P/alta-T (> 10 Kbar y 700-750 °C) hasta a baja P (2 a 4 Kbar) (Loomis, 1972a, 1976, 1979; Westerhoff, 1975; Torres-Roldán, 1981, 1983). No obstante, Tubía y Gil Iburguchi (1991) han descrito recientemente asociaciones eclogíticas (piropo-onfacita) de alta T (>16 Kbar y ca. 730 °C) incluidas en anfibolitas de la unidad de Blanca que registran retrogresión a anfibolitas (5-8 Kbar, 700-750 °C). Asociaciones de similar presión no han sido detectadas hasta la fecha en la unidad de Casares-Los Reales, aunque hay que señalar que las estimaciones barométricas asignadas a las condiciones de P intermedia en las rocas de grado alto de esta unidad son sólo indicativas de presiones mínimas (cf. Torres-Roldán, 1981). Las asociaciones de las metapelitas de grado medio de las unidades de Casares-Los Reales y Blanca, más alejadas de los contactos con los cuerpos ultramáficos, incluyen combinaciones de las fases St-Bt-Grt-And-Ky-Fib(fibrolita)-Crd. La historia metamórfica de estas rocas incluye igualmente una evolución desde condiciones de P intermedia a baja P también similar (referencias anteriores).

La estrecha relación existente entre la zonalidad metamórfica de las unidades de Casares-Los Reales y Blanca y los contactos con los cuerpos lherzolíticos de Ronda, sugiere un efecto térmico de los cuerpos peridotíticos sobre las unidades adyacentes, cualquiera que fuese el modelo tectónico de emplazamiento de

los mismos. Sin embargo, condiciones de grado alto, aunque en ningún caso granulíticas, se encuentran esporádicamente en unidades de tipo Casares-Los Reales y de tipo Blanca del sector central no relacionadas directamente (al menos actualmente) con cuerpos ultramáficos (e.g., Torres-Roldán, 1974; Navarro-Vilá, 1976; Fontboté-Rubió, 1976; Pinto, 1986; Cuevas, 1988; García-Casco et al., 1993), y evoluciones P-T cualitativamente similares se registran en todas las unidades, incluyendo las inferiores en contacto con los materiales Nevado-Filábrides (e.g., García-Casco et al., 1993; Bakker et al., 1989). Por lo tanto, la fuente de la perturbación térmica de la corteza alpujárride no debe implicar necesariamente a las láminas de peridotitas, a pesar de que el emplazamiento sinmetamórfico de las mismas haya podido condicionar la evolución particular de unidades adyacentes.

Por otra parte, asociaciones relictas desarrolladas bajo condiciones de alta-P/baja-T (>7 Kbar, 400-500 °C), que incluyen núcleos de glaucofana y crosita en anfíbol (Kampschuur, 1975; Bakker et al., 1989; Puga y Torres-Roldán, 1989) y pseudomorfos de Fe-carfolita y aragonito (Goffé et al., 1989), aparecen en las unidades alpujárrides inferiores (tipo Lújar) y en las asignadas al complejo Almágride. Estas asociaciones parecen ausentes de las unidades de tipo Casares-Los Reales y de tipo Blanca que han alcanzado condiciones de grado medio a alto, por lo que, o bien no sufrieron tales condiciones, o tales asociaciones han sido obliteradas por recristalizaciones subsecuentes a temperaturas más elevadas. Las asociaciones eclogíticas relictas detectadas en la unidad de Blanca por Tubía y Gil-Ibárguchi (1991) podrían correlacionarse tentativamente con este metamorfismo de alta P, que daría paso al metamorfismo de P intermedia, aunque las relaciones entre estos dos eventos no están claras. En cualquier caso, las condiciones de presión asociadas al desarrollo de paragénesis de P intermedia con Ky debieron ser elevadas, mayores de 10 kbar, tanto en rocas de grado alto (Loomis, 1972a; Westerhof, 1975, 1977; Torres-Roldán, 1979a, 1981; García-Casco et al., 1993) como en rocas de grado medio (García-Casco et al., 1992, y el presente trabajo).

1.2.3. CONSTRICCIONES RADIOMÉTRICAS

Las dataciones radiométricas realizadas en rocas alpujárrides de unidades de tipo Casares-Los Reales y de tipo Blanca, incluyendo rocas máficas de los cuerpos peridotíticos de Ronda, son bastante consistentes en las edades de enfriamiento obtenidas, que se agrupan en torno a los 18-25 Ma, i.e., Chattiense-Aquitaniense tanto en el sector español y como marroquí de la cadena (e.g., Loomis, 1975a; Seidemann, 1976; Priem et al., 1979; Michard et al., 1983; Zindler et al., 1983; Polvé, 1983; Ouazanni-Touhami, 1986; Zeck et al., 1989a y b, 1992; Reisberg et al., 1989; Monié et al., 1991a y b). Excepto una edad de 25 Ma sobre fengitas de grado bajo perteneciente a condiciones de alta-P/baja-T (Monié et al., 1991a), el resto de las edades minerales pueden considerarse edades de bloqueo de los sistemas isotópicos dado que las rocas datadas son, en todos los casos, rocas de grado medio a alto. Sin embargo, sorprende esta concordancia de edades en fases tan distintas isotópicamente (e.g., moscovita, biotita, feldespato-K, anfíbol, piroxeno, granate) y para sistemas isotópicos tan variados con temperaturas de bloqueo distintas (K/Ar, Ar/Ar, Rb/Sr, Sm/Nd). Esta coincidencia de edades es aún más llamativa toda vez que las edades Rb/Sr roca-total de rocas graníticas anatécticas asociadas a los contactos e intruidas en los cuerpos ultramáficos de Ronda y Beni-Bouza oscilan igualmente entre 19 y 22 Ma (i.e., edades de formación a ca. 700 °C, Priem et al., 1979, Polvé y Allègre, 1983). Estos hechos, y el que estas edades coincidan con las edades paleontológicas de formaciones sintectónicas que sellan contactos frágiles (e.g., La Viñuela, ver más arriba) sugiere que altas tasas de enfriamiento (>250 °C/Ma) y surrección (3-7 Km/Ma) han debido tener lugar en todo el dominio Alpujárride durante el Mioceno Inferior (Priem et al.,

1979; Zeck et al., 1989a, 1992; Monié et al., 1991b). Los datos isotópicos son por tanto consistentes con la operatividad de la importante tectónica extensional que ha configurado la distribución actual de la cadena y cuencas adyacentes a partir del Oligoceno Terminal/Mioceno Inferior. En este sentido, parece poco probable que el bloque de Alborán hubiera estado totalmente estructurado, incluyendo los cabalgamientos frágiles hacia el N en los Alpujárrides, en el Oligoceno Terminal como sugieren Balanyá y García-Dueñas (1987) y Balanyá (1991). Según estos datos isotópicos, la estructuración frágil del dominio Alpujárride debió ocurrir al mismo tiempo o con posterioridad al enfriamiento de las secuencias metamórficas, i.e. 22-19 Ma o Mioceno Inferior.

En contraposición con los dominios Maláguide y Nevado-Filábride, en el dominio Alpujárride no existen evidencias petrográficas y/o de campo definitivas acerca de la existencia y características de eventos orogénicos pre-alpinos. Así, no existen diferencias sustanciales en cuanto a las asociaciones de fases presentes y la evolución P-T sufrida por las metapelitas pobres en grafito (sedimentos de edad permo-triásica) y las metapelitas grafitosas subyacentes (sedimentos paleozoicos o más antiguos). No obstante, Kornprobst (1976) consideró un origen pre-alpino para el metamorfismo alpujárride en base a la presencia de granos de espinela, granate y olivino (considerados por Kornprobst como detritus de de las peridotitas) en la serie sébtide de metapelitas grafitosas de Marruecos. Al margen de estas observaciones, las únicas indicaciones al respecto de una historia tectonometamórfica pre-alpina provienen de datos isotópicos Rb/Sr (roca total). Boulín et al. (1969) sugirieron una edad de 280 Ma para el gneiss de Torrox en base a 3 muestras analizadas, y Bernard-Griffiths et al. (1977) obtuvieron una isocrona roca-total de 290 Ma. en los gneises miloníticos anatéticos de Monte Hacho (Ceuta), localizados en una posición correlacionable con la unidad de Blanca al otro lado del Estrecho de Gibraltar. En ambos casos, estas edades se relacionaron con un origen hercínico del metamorfismo alpujárride, lo cual contrasta con las edades alpinas discutidas anteriormente.

1.2.4. EVALUACIÓN DE LAS IDEAS CONCERNIENTES A LA EVOLUCIÓN P-T EN LAS UNIDADES DE TIPO CASARES-LOS REALES

Como se ha indicado más arriba, el presente estudio concierne a la evolución metamórfica de la unidad de Torrox, localizada en el sector central de la Cadena Bética, y cuyas características litológicas, estructurales, y metamórficas de esta unidad permiten considerarla como de tipo Casares-Los Reales. Por esta razón, a continuación se discuten ciertos aspectos concernientes a la evolución metamórfica de este tipo de unidades alpujárrides, aunque al menos parte de ellos pueden ser aplicados también a las unidades de tipo Blanca.

La coexistencia de asociaciones de P intermedia y baja P en muestras individuales de rocas pertenecientes a unidades del tipo Casares-Los Reales sugiere que la evolución P-T sufrida ha estado dominada por una fuerte descompresión asociada al desarrollo de la foliación principal S_2 . No obstante, las ideas relacionadas con la evolución del metamorfismo en los sectores central y occidental de la cadena han sido confusas, posiblemente debido (1) al establecimiento de modelos tectónicos en conflicto con estas características y (2) a que frecuentemente no ha sido reconocido el estado de desequilibrio que presentan la mayoría de las rocas. Este último hecho sorprende toda vez que las evidencias petrográficas al respecto son abundantes, incluyendo la presencia de asociaciones de fases incompatibles y texturas que indican relaciones de reacción no completadas. A modo introductorio, es muy ilustrativo exponer las distintas interpretaciones

a la coexistencia de los tres polimorfos de los silicatos de Al, distena, silimanita (fibrolítica, excepto en el grado alto) y andalucita.

Loomis (1972a, c), en sus trabajos en la serie metamórfica de la unidad de Casares-Los Reales (i.e., sus *gneiss series*), identificó el problema e interpretó la coexistencia de andalucita y silimanita en metapelitas de grado medio en términos de la coexistencia metaestable de andalucita dentro del campo de estabilidad de la silimanita, que habría crecido inicialmente por transformación de andalucita en una secuencia progradada. Esto es, interpretó la secuencia metamórfica en términos progradados, como una serie de baja presión con $\text{And} \rightarrow \text{Sil}$ resultante del efecto térmico del emplazamiento diapírico de las peridotitas de Ronda (Loomis, 1972b), lo cual supone considerar que la silimanita es posterior a la andalucita. Sin embargo, todas las evidencias texturales en muestras individuales apuntan a lo contrario, i.e., $\text{Sil} \rightarrow \text{And}$. El modelo progradado de Loomis (1972a) necesitaba de complicaciones tectónicas adicionales dada la coexistencia en rocas de grado más alto de distena, interpretada como el resultado del "dragado" de las metapelitas del contacto con las peridotitas de Ronda durante su ascenso diapírico en la corteza. Este modelo tectonometamórfico es claramente insatisfactorio, como puede deducirse del hecho de que Loomis no identificó la presencia de distena en rocas de grado bajo y medio (cf. Torres-Roldán, 1981) y de la propia discusión de Loomis.

Así, Loomis (1972a) identificó una de las características petrográficas más generales de las metapelitas de las unidades de tipo Casares-Los Reales, i.e., la presencia de porfidoblastos de estaurolita xenomorfos en el interior de porfidoblastos de andalucita, aunque sugirió que "*staurolite is the developing phase even though apparently originating in the environment inside andalusite crystals*" (op. cit, p. 2455). Esto es, interpretó la estaurolita como una fase progradada desarrollada sobre andalucita, en lugar de interpretar la blastesis de esta última fase como el producto de descomposición de estaurolita, tal y como lo sugiere el análisis textural. Posiblemente, Loomis se vió forzado a tal interpretación por el modelo de metamorfismo progradado en una serie de baja P, y porque observó que la estaurolita aumenta en abundancia en la secuencia progradada (op. cit., p. 2455). En el razonamiento de Loomis (1972a) queda implícito que si la andalucita reemplazase a la estaurolita en el metamorfismo progradado en una serie de facies de $\text{And} \rightarrow \text{Sil}$, el incremento modal y de grano de la estaurolita con el grado metamórfico no podría observarse. Por lo tanto, el modelo metamórfico de Loomis no es satisfactorio ya que no puede conciliar las evidencias de reemplazamiento $\text{St} \rightarrow \text{And}$ con el hecho de que la abundancia y tamaño de la estaurolita no desciende a lo largo de gran parte del grado medio. Sin embargo, las interpretaciones de Loomis (1975b, 1976, 1977, 1979) sobre la evolución metamórfica de las rocas de grado alto en la unidad de Casares-Los Reales sí son consistentes con las evidencias texturales. En estas rocas Loomis identificó la operatividad de procesos reaccionales en desequilibrio, que fueron considerados por este autor como el resultado de una fuerte y rápida descompresión (i.e., por dragado de de estas rocas durante el emplazamiento diapírico de los cuerpos peridotíticos) bajo condiciones de grado alto.

En un trabajo posterior, Torres-Roldán (1979a, 1981) interpretó la coexistencia de los polimorfos de SiAl_2O_5 en términos metaestables, aunque ofreciendo un modelo alternativo al de Loomis (1972a) no basado en un metamorfismo progradado. Para este autor, el metamorfismo de la unidad de Casares-Los Reales puede interpretarse en términos progradados bajo condiciones de P intermedia, bajo condiciones de estabilidad de la distena en toda la serie progradada. Esta secuencia habría sufrido un proceso de descompresión quasi-isotermo, que afecta a la secuencia metamórfica completa, de manera que una zonalidad metamórfica de baja P se superpone a la zonación progradada de P intermedia. Así, la blastesis de los polimorfos es secuencial ($\text{Ky} \rightarrow \text{Sil} \rightarrow \text{And}$) y relacionada con reacciones de descomposición de fases preexistentes (esencialmente granate y

estauroлита) durante la descompresión. Este modelo explica gran parte de las relaciones texturales observadas en todas las zonas minerales, particularmente en la zona de la estauroлита donde la fibrolita y andalucita pseudomorfizan a la estauroлита. Estudios posteriores sobre otras series metamórficas alpujárrides de tipo Casares-Los Reales en el sector occidental de la cadena, han propuesto interpretaciones análogas a las de Torres-Roldán (1979a, 1981). Así, Tubía (1985a) encuentra los tres polimorfos en la zona denominada "silimanita-moscovita" del manto de Los Reales al sur de Sierra Alpujata, especificando claramente el carácter no sincrónico de la blastesis de los tres polimorfos; la distena sería residual (pre-D₂), y la silimanita (sin-D₂) y andalucita (post-D₂) se producirían a partir de reacciones de desestabilización de estauroлита y granate relacionadas con descompresión de la secuencia (Tubía, 1985a, p.125). No obstante, en este modelo no queda explicado el hecho notado por Loomis (1972a) al respecto del aumento modal de estauroлита en gran parte de la secuencia progradada de grado medio, ya que la consumición de estauroлита durante la descompresión desde presiones intermedias hasta baja P implica que el progreso de las reacciones de descomposición habría sido más extenso en las rocas de grado mayor (y consecuentemente la proporción modal de estauroлита debería ser menor).

En otras unidades alpujárrides de tipo Casares-Los Reales del sector central de la cadena, la mayor parte de los autores han interpretado las asociaciones minerales presentes en términos esencialmente progradados. Un caso de especial relevancia en el presente estudio es el de Elorza (1979), quien describe la coexistencia de los tres polimorfos en los esquistos de la unidad de Sayalonga y el gneis de Torrox subyacente (objeto del presente estudio), y considera todas las zonas minerales definidas como el producto de un metamorfismo progrado. Sin embargo, la definición de las zonas carece de base petrológica puesto que, por ejemplo, la estauroлита es abundante en toda su "zona de silimanita-moscovita" y en parte de su "zona de silimanita-feldespato-K", y distena, fibrolita y andalucita coexisten en muestras individuales de estas dos zonas minerales (ver Capítulos 2 y 3). Así, de su discusión sobre la evolución metamórfica (op. cit., p. 151-163) se desprende que para explicar las asociaciones minerales encontradas se necesita un metamorfismo progrado cercano al punto triple (op. cit., p. 157). En su Tabla de relaciones blastesis-deformación (Figura 3-22 de Elorza, 1979, p. 152) indica blastesis contemporánea de andalucita, silimanita y distena en las "zonas de silimanita-moscovita" y "silimanita-feldespato-K" (gneises de Torrox) en condiciones post-D₂. Desde el punto de vista del autor de este trabajo, es imposible que un conjunto de rocas que incluyen rocas de grado medio y alto con desarrollo de procesos de fusión parcial y suponen varias decenas de metros de potencia actual (perpendicularmente a la foliación principal) puedan equilibrarse en las condiciones singulares del punto triple de los polimorfos de los silicatos de Al, cualquiera que sea el punto invariante considerado (e.g., Richardson et al., 1969; Holdaway, 1971).

Dificultades similares presenta la descripción de Cuevas (1988), quien reconoce blastesis de distena y silimanita (fibrolítica) sin-D₂ en las zonas de "silimanita-moscovita" y "silimanita-feldespato-K" del manto de Adra, si bien no reconoce andalucita. De nuevo, ambas zonas están erróneamente definidas ya que en ambas coexiste estauroлита, lo cual no es posible en términos de progradados y de coexistencia estable. Más aún, aunque Cuevas (1988) no ofrece una discusión detallada, se deduce que distena y fibrolita ambas fases crecieron (¿simultáneamente?) durante D₂ (Figura 29 de Cuevas, 1988, p. 88), por lo que propone una trayectoria P-T que pasa cerca del punto invariante para los polimorfos de Al₂SiO₅ seleccionado. Cuevas (1988) seleccionó un punto triple a ca. 600 °C y ca. 6 kbar (una media entre los de Althaus (1967) y Richardson et al. (1969), tomado de Winkler, 1979), muy superior en temperatura y presión al punto triple de Holdaway (1971, 501 °C y 3.76 kbar), que es probablemente el más ajustado (cf. Kerrick, 1990). Es posible

que esta selección del punto triple se deba al hecho de que las rocas donde coexisten los polimorfos son de grado medio y alto (zonas de "silimanita-moscovita" y "silimanita-feldespató-K"). En cualquier caso, la interpretación de Cuevas (1988) necesita de condiciones próximas al equilibrio univariante silimanita-distena y al punto invariante durante el metamorfismo progrado.

En consistencia con los resultados del presente trabajo, la coexistencia de los tres polimorfos en las unidades de tipo Casares-Los Reales es una evidencia de metaestabilidad, resultante de la descompresión de las secuencias metamórficas desde condiciones de P intermedia propias de la estabilidad de distena, hasta condiciones de baja P propias de estabilidad de andalucita. Esto excluye cualquier consideración al respecto de equilibramiento progrado en las cercanías del punto triple de los silicatos de Al, y permite explicar las texturas reaccionales, las asociaciones de fases incompatibles en muestras individuales y la distribución areal de las "zonas metamórficas", que no pueden definirse en términos progradados en base a un único par de polimorfos de los silicatos de Al. Así por ejemplo, puede explicarse la aparente ausencia de una "zona de estauroilita-distena", transicional entre las zonas de "estauroilita" y "silimanita-moscovita" en la unidad de Sayalonga. Este hecho fue justificado por Elorza (1979, p. 107) en base a la tectónica extensional tardía. Sin embargo, como se muestra en este trabajo, esta "zona de estauroilita-distena" de Elorza (1979) aparece de hecho solapada en el espacio con su "zona de silimanita-moscovita", ya que esta última se desarrollada a partir de la anterior durante la descompresión.

Un número de observaciones adicionales, extraídas de los estudios regionales existentes en las unidades de tipo Casares-Los Reales, apuntan igualmente a una interpretación de las secuencias metapelíticas como el resultado de los efectos de un evento descompresivo importante.

De las descripciones disponibles de las asociaciones minerales en las series de metapelitas de las unidades de tipo Casares-Los Reales del sector centro-occidental de la cadena (e.g., Loomis, 1972a; Torres-Roldán, 1974, 1981; Elorza, 1979; Elorza et al., 1979; Elorza y García-Dueñas, 1981; Avidad y García-Dueñas, 1981; Tubía, 1985a; Cuevas, 1988) se deduce que la topología AFM aplicable a la blastesis inicial de estauroilita bajo condiciones de P intermedia pudo suponer la compatibilidad $\text{Chl}+\text{St}+\text{Grt}$ o $\text{Chl}+\text{St}+\text{Bt}$. Sin embargo, de estos estudios destaca el escaso desarrollo espacial existente entre la aparición de granate y la aparición de estauroilita, así como la ausencia, o muy escaso desarrollo, de asociaciones estauroilita-clorita demostradas en equilibrio en el tránsito del grado bajo al medio. Esto implica un aparente salto brusco al pasar del grado bajo al medio, que contrasta con las típicas secuencias de P intermedia (series de facies de distena-silimanita), donde se observa una zona de transición espacialmente significativa en el tránsito entre el grado bajo a medio con asociaciones AFM (excluyendo el cloritoide) $\text{Bt}-\text{Chl}-\text{Grt}$ y $\text{Grt}-\text{Chl}-\text{St}$ que dan paso a $\text{Bt}-\text{St}-\text{Chl}$ y $\text{Grt}-\text{Bt}-\text{St}$ mediante la reacción univariante (sistema KFMASH) $\text{Grt}+\text{Chl}+\text{Ms} = \text{Bt}+\text{St}+\text{Qtz}+\text{H}_2\text{O}$ (ver los casos naturales descritos por Hollister, 1969; Guidotti, 1974; Thompson et al., 1977a y b; Fletcher y Greenwood, 1979; Labotka, 1980; Yardley et al., 1980; Delor et al., 1984; Lang y Rice, 1985a y b; Klaper y Bucher-Nurminen, 1987; Holdaway et al., 1988; y las consideraciones teóricas de A.B. Thompson, 1976a y b; Spear y Cheney, 1989; Powell y Holland, 1990; Symmes y Ferry, 1992). Aunque una composición rica en Fe de estas metapelitas podría excluir la coexistencia de $\text{St}+\text{Chl}+\text{Bt}$, la escasez y escaso desarrollo actual de este tipo de asociaciones demostradas en equilibrio en rocas de grado y composición apropiados puede explicarse por su consumición durante la descompresión por reacciones univariantes (en el sistema KFMASH) como $\text{Ms}+\text{St}+\text{Chl} = \text{Bt}+\text{Als}+\text{Qtz}+\text{H}_2\text{O}$, o divariantes como $\text{Chl}+\text{Ms} = \text{St}+\text{Bt}+\text{Qtz}+\text{H}_2\text{O}$.

Por otra parte, destaca la ya mencionada persistencia de estauroilita en condiciones de grado alto con desarrollo de asociaciones con feldespató-K y migmatización (e.g., en la unidad de Adra, Cuevas, 1988; en las

unidades de Los Guájares y La Herradura, Torres-Roldán, 1974 y Avidad y García-Dueñas, 1981; en la unidad de Casares-Los Reales adyacente a las peridotitas de Ronda donde las condiciones llegan a ser granulíticas, Loomis, 1972a, Torres-Roldán, 1981; Tubía, 1985a). Desde un punto de vista progrado, esta coexistencia es difícilmente explicable si cuarzo y moscovita son fases en exceso en los sistemas considerados (cf. Evans y Guidotti, 1966; Guidotti, 1970; Ashworth, 1975; Carmichael, 1978; Yardley et al., 1980). Así, Loomis (1972a, p. 2459) señala: "*However, the continued abundance and large grain size of staurolite beyond the K-feldspar isograd, until garnet began development, imply that this reaction [St+Ms+Qtz = Als+Bt+H₂O, Hoschek, 1969] is not represented by the second garnet isograd. Richardson's (1968) curve for the reaction of Fe-staurolite to form almandine, sillimanite, and H₂O [St+Qtz = Als+Sil+H₂O], which falls at higher temperature than the K-feldspar or sillimanite isograd around 4 Kb, is more appropriate.*" Independientemente de que en el contexto del modelo favorecido en el presente trabajo las relaciones de *St-out* deben ser evaluadas a presiones mayores de 4 kbar durante el metamorfismo de P intermedia, la explicación de Loomis (1972a) no es aceptable ya que la estaurolita debería reaccionar antes de entrar en grado alto en presencia de cuarzo y moscovita (i.e., antes de producirse asociaciones con feldespato-K), más aún en el campo de estabilidad de distena donde la pendiente dP/dT de la reacción $St+Ms+Qtz = Bt+Grt+Ky+H_2O$ es negativa. Loomis (1972a) encontró "...no conclusive evidence for the dominance of one of..." los factores "...that could delay the staurolite plus muscovite reaction..." (op. cit., p. 2459). En el modelo de Torres-Roldán (1981) la persistencia de estaurolita en rocas de grado alto, con Kfs, puede explicarse ya que según este autor la cartografía de una "isograda del feldespato-K" supone cartografiar la aparición de esta fase en relación con reacciones de desestabilización de Ms+Qtz durante la descompresión de la secuencia, no durante el estadio previo de P intermedia. Así, dentro de la zona de Kfs-Crd-Sil (i.e., grado alto), Torres-Roldán (1981) señala "*Relicts of garnet, staurolite and kyanite are common, and the stability of muscovite in this older assemblage is indicated by the obvious operation of reactions of the type (3) [por inestabilidad de St+Ms+Qtz] previous to (4) (por Ms+Qtz = Kfs+Als+H₂O)*" (op. cit., p. 126). La misma interpretación puede deducirse de las descripciones blastesis-deformación de Tubía (1985).

A juicio del autor de este trabajo, el problema no está resuelto dado que la aparente desaparición de estaurolita en condiciones de P intermedia es muy próxima al desarrollo de asociaciones granulíticas (Grt+Ky+Kfs) para las que se han ofrecido estimaciones P-T cercanas a 750 °C y > 9 Kbar (e.g., Torres-Roldán, 1981). Estas condiciones son extremadamente altas para la desestabilización de estaurolita, que debería haberse completado en rocas donde coexisten con Qtz+Ms a temperaturas menores de 700 °C, a juzgar por los datos experimentales disponibles para la reacción $St+Qtz = Als+Grt+H_2O$ (Richardson, 1968; Ganguly, 1972; Rao y Johannes, 1979; Dutrow y Holdaway, 1989). Por lo tanto, y según las modelizaciones de la historia P y T sufridas por las partes más metamórficas de las unidades de tipo Casares-Los Reales (Loomis, 1972a, 1976, 1979; Torres-Roldán, 1979a, 1981; Tubía, 1985; Cuevas, 1988), la metaestabilidad de la estaurolita parecería aplicar no sólo a su desestabilización durante la descompresión de las secuencias, sino también durante las condiciones progradadas de P intermedia dentro del campo de estabilidad de la distena, involucrando rangos de temperatura de persistencia metaestable entre 50 y 100 °C. El autor de este trabajo considera esta posibilidad bastante improbable, excluyendo relictos de estaurolita en porfidoblastos de granate en las asociaciones granulíticas con $Grt+Bt+Kfs\pm Ky+Sil$ (J. Currás, com. pers).

Una alternativa es que la estaurolita haya crecido durante los estadios iniciales de la descompresión por reacciones que se intersectarían en sentido retrógrado (i.e., rehidratación por -ΔP, no por -ΔT). Los resultados obtenidos en el presente trabajo sugieren que una parte sustancial de la estaurolita en las metapelitas grafitosas de grado medio ha debido crecer durante la descompresión a partir de reacciones como

$\text{Grt} + \text{Ms} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{St} + \text{Bt} + \text{Qtz}$ (sistema KFMASH). Si esto es extensible a la unidad de Casares-Los Reales, la observación de Loomis (1972a) al respecto del aumento en abundancia modal y tamaño de los porfidoblastos de estaurolita en sentido progrado (dentro del grado medio) puede ser explicada, a pesar de que esta fase es reactante durante los estadios finales de la descompresión. Así, el crecimiento de estaurolita en las rocas de grado medio no puede explicarse exclusivamente por desestabilización de clorita, ya sea en condiciones progradas (P intermedia) o durante la descompresión, tal y como ha sido implícita o explícitamente considerado en los trabajos anteriores. El crecimiento de estaurolita durante la descompresión permite explicar su presencia en rocas de grado alto y es consistente con la dada por Ashworth (1975), quien justificó la coexistencia de estaurolita en rocas migmatíticas con $\text{Sil} + \text{Kfs}$ y sin moscovita de Escocia debido al progreso en sentido retrógrado (i.e., rehidratación) de reacciones con Kfs y al efecto de estabilización del Zn.

Otro aspecto destacable es la buena conservación de asociaciones pre-D₂ con distena en las partes más profundas y de más alto grado de la unidad de Los Reales, i.e., las llamadas kinzigitas (cf. Mehnert, 1968) de la zona de Grt-Ky-Kfs de Torres-Roldán (1981). El análisis de Loomis (1976, 1979) demuestra que la causa de tal hecho son las bajas tasas de reacción relativas a los rápidos cambios en las condiciones de presión sufridas. Dado que las temperaturas a las que se verificaron las reacciones irreversibles analizadas por Loomis (1976, 1979) exceden los 700 °C, el estado de desequilibrio en estas rocas sugiere fuerte sobrepaso (i.e., *overstepping*) de las superficies P-T-X de los equilibrios involucrados, y por lo tanto unas tasas de descompresión muy elevadas. Los resultados del presente trabajo también son consistentes con un fuerte sobrepaso de los equilibrios durante la descompresión, toda vez que las rocas de grado más alto estudiadas (gneises con procesos de fusión parcial) presentan claras evidencias de desequilibrio (García-Casco et al., 1993).

Finalmente, cabe volver a considerar el hecho de que los datos radiométricos parecen indicar una historia polimetamórfica en las unidades alpujárrides, aunque es evidente que condiciones metamórficas de grado medio a alto prevalecían en unidades de tipo Casares-Los Reales y de tipo Blanca durante el Mioceno Inferior. A este metamorfismo alpino deben asignarse, al menos, las recristalizaciones que generaron las asociaciones tardías indicativas de condiciones de baja P (i.e., con andalucita), tanto en unidades de tipo Casares-Los Reales como de tipo Blanca. Más aún, si los protolitos sedimentarios de las metapelitas pobres en grafito de unidades alpujárrides como Sierra Tejeda (tipo Blanca) son permo-triásicos y su metamorfismo es alpino, incluyendo las condiciones de P intermedia y de baja P, debe inferirse que las asociaciones de P intermedia de los esquistos grafitosos alpujárrides (incluyendo los de las unidades de tipo Casares-Los Reales) son igualmente de edad alpina. Esto se deduce igualmente de la historia reaccional de las rocas, que implican una rápida evolución temporal desde las condiciones de P intermedia hasta las de baja P. Por lo tanto, la existencia de similitudes en las asociaciones de fases y texturas entre metapelitas grafitosas de grado bajo a medio asignables al complejo Maláguide y metapelitas grafitosas de unidades alpujárrides de tipo Casares-Los Reales no puede tomarse como evidencia de que el metamorfismo de estas últimas es de edad hercínica, como se podría inferir del hecho de que las primeras se localizan por debajo de la discordancia carbonífera del complejo Maláguide (ver más arriba). Al contrario, parece más probable que el metamorfismo que dió lugar a estas asociaciaciones en rocas maláguides es de origen alpino, en consistencia con las evidencias isotópicas (K/Ar) de Ouazzani-Touhami (1986) y el hecho de que en las cercanías de las peridotitas de Ronda el metamorfismo en los materiales maláguides ha sido intenso (Torres-Roldán, 1979a).

1.3. RESUMEN

El objeto del presente estudio es la evolución metamórfica sufrida por las metapelitas grafitosas y leucogneises peraluminicos de la unidad de Torrox, localizada en el macizo cristalino de Sierra-Tejeda (Sector Central de las Cordilleras Béticas). Esta unidad constituye la unidad alpujárride superior del área, denominada unidad de Sayalonga por Elorza (1979) y Aldaya et al. (1979) y es clasificable como del tipo Casares-Los Reales. En el presente trabajo se ha preferido renombrar la unidad como la unidad de Torrox, ya los materiales de grado más bajo que afloran a techo y que Elorza (1979) incluyó en la unidad se han considerado pertenecientes a otra unidad (o escama) despegada (definida como la unidad de Salares, ver Capítulo 2).

El conjunto de rocas de la unidad de Torrox presenta asociaciones de fases consistentes con un metamorfismo progrado durante un estadio precoz de equilibrio bajo condiciones de P intermedia (550-650 °C y > 10 kbar). Las asociaciones AFM asignables a este estadio incluyen St+Grt+Bt, St+Grt+Bt±Ky, Grt+Bt+Ky, en las metapelitas y Bt+Ms+Kfs±Grt±Ky en los leucogneises. La serie metamórfica muestra una polaridad normal, localmente invertida por pliegues tardíos. Asociado a la tectogénesis principal (D₂-D₃), se desarrollan asociaciones de P progresivamente más baja, incluyendo St+Bt+Fib, Fib+Bt+Ilm (la sillimanita es en todos los casos fibrolita), St+Bt+And y And+Bt+Ilm±Crd en las metapelitas, y fibrolita, andalucita y moscovitas débilmente fengíticas en los leucogneises. Estas asociaciones son el producto de descomposición de las paragénesis de P intermedia que, no obstante, persisten en la mayor parte de las rocas. Las condiciones llegan a la descomposición subsólidas de moscovita (Kfs+And+Bt) en los gneises leucocratos, i.e., ca. 600 °C y 2 kbar.

Las metapelitas grafitosas localizadas inmediatamente sobre los gneises leucocratos presentan la asociación St+Bt+Grt+Ky+Fib+And±Crd y sin feldespato-K, aunque son ricas en plagioclasa por lo que presentan un aspecto de gneises pelíticos grafitosos. De hecho, presentan una estructura bandeada propia de migmatitas estromáticas s.l. (cf., Mehnert, 1968; Ashworth, 1985), aunque posiblemente desarrolladas en condiciones subsólidas por procesos de segregación metamórfica (e.g., Yardley, 1978; Sawyer y Robin, 1986; Babcock y Misch, 1989). La abundancia de segregados leucotrondhjemíticos en estas rocas sugiere la circulación de abundante fluido, posiblemente relacionable con infiltración a partir de los gneises leucocratos subyacentes. Por otra parte, en estas rocas adyacentes a los leucogneises existen evidencias para considerar que la estaurolita no coexiste en equilibrio con granate, por lo que la asociación AFM de P intermedia debió estar formada inicialmente Grt+Bt+Ky, i.e., las condiciones P-T habrían alcanzado el límite superior de estabilidad de estaurolita. Esto contrasta con la abundancia de porfidoblastos de esta fase, cuya blasténesis se interpreta como el resultado del progreso de reacciones de rehidratación ($Bt+Grt+Ky+H_2O = St+Ms+Qtz$ y $Grt+Ms+H_2O = St+Bt+Qtz$ en el sistema simple KFMASH) durante los estadios iniciales de la descompresión. Finalmente, la estaurolita también se consumiría por el progreso de la reacción $St+Ms+Qtz = Bt+Fib/And+H_2O$ (divariante en el sistema KFMASH) durante estadios intermedios a avanzados de la descompresión. El hecho de que la estaurolita se produzca y se consuma secuencialmente durante la descompresión es el resultado del efecto que ejercen los distintos polimorfos de Als sobre la pendiente dP/dT de las reacciones implicadas. No obstante, no se llegó a alcanzar el límite máximo de estabilidad de estaurolita (i.e., reacción univariante $St+Ms+Qtz = Bt+Grt+And+H_2O$ en el sistema KFMASH, con pendiente

dP/dT positiva), a pesar de la baja presión que debieron alcanzar estas rocas, lo cual indica enfriamiento durante los estadios finales de la descompresión.

El cuerpo de gneises ha sufrido condiciones de grado alto y fusión parcial, tal y como lo evidencia la presencia de diques y cuerpos de aplo-pegmatitas que cortan a la foliación principal milonítica. Estos mismos cuerpos se presentan más comunmente afectados por la deformación, formando capas centimétricas dentro de los gneises masivos deformados, que a su vez también muestran evidencias de fusión parcial. Las condiciones asociadas a la fusión parcial no pueden ser estimadas con precisión debido a los problemas de equilibrio. Aunque algunos datos sugieren condiciones de ca. 700 °C o mayores, la ubicuidad de moscovita en todos los tipos de gneises sugiere que la fusión parcial no ocurrió por reacciones de fusión por deshidratación de moscovita, sino por reacciones propias del sólido granítico saturado en H₂O en presencia de moscovita. Esto favorece condiciones de fusión cercanas a 650 °C.

Puesto que los datos de Boulin et al (1969) proceden del complejo de gneises anatéticos de Torrox, sujeto de estudio en el presente trabajo, se consideró muy oportuna una investigación isotópica roca-total del mismo. Los datos obtenidos reafirman la errocrona de ca 300 Ma obtenida por Boulin et al (1969), si bien no todas las muestras de gneises analizadas se alinean en tal edad. Así, la mayoría de los gneises aplogematíticos, concordantes y discordantes están fuertemente empobrecidos en ⁸⁷Rb, mientras metapelitas intercaladas están enriquecidas. Los datos sugieren un fuerte desequilibrio isotópico en el complejo de gneises y son inconcluyentes en la interpretación "hercínica" de la errocrona, más aún cuando datos Ar/Ar sobre moscovitas pegmatíticas centimétricas de rocas alineadas en la errocrona presentan evidencias de formación alpina y ⁴⁰Ar atrapado. La evaluación precisa de esta edad no es inmediata, puesto que todos los análisis Rb/Sr disponibles hasta la fecha en rocas miloníticas, gneises y metapelitas de grado alto de los contactos de los cuerpos ultramáficos de Ronda, Ojén y Beni-Bouzera se alinean en una errocrona "regional" de una edad aparente de 315 Ma, y a pesar de estar separadas en algunos casos decenas de kilómetros y pertenecer a unidades distintas (i.e., Los Reales y correlacionables, y Blanca y correlacionables). Interpretaciones alternativas incluyen (1) un metamorfismo hercínico de grado alto (y por lo tanto emplazamiento de las peridotitas en el Hercínico?), en el sentido de Kornprobst (1976) y Bernard-Griffiths et al. (1977), (2) equilibramiento isotópico regional inducido por circulación pervasiva de fluidos durante un episodio de grado bajo a muy bajo, (3) herencia isotópica del área fuente de los sedimentos, o (4) incluso puede carecer de significado temporal alguno.

El conjunto de datos petrográficos (relaciones blatésis-deformación, texturas reaccionales, Capítulo 3), de mineralogía química (heterogeneidades composicionales en las soluciones sólidas, Capítulo 4), de asociaciones de fases (quimiografía, incompatibilidad de fases, modelización algebraica de reacciones, termobarometría, Capítulo 5) e isotópicos (Rb/Sr, Ar/Ar, Capítulo 6), aportados coinciden en una evolución metamórfica dominada por una fuerte descompresión quasi-isoterma que afecta a las rocas una vez equilibradas bajo condiciones de P intermedia a alta (series de distena) y T variable (grado medio a alto). En este trabajo se concluye que las características petrográficas, asociaciones de fase y composiciones de las fases estudiadas corresponden a un único proceso metamórfico dominado por una fuerte descompresión. Se propone que la recristalización alpina ha sido lo suficientemente intensa como para borrar, aparentemente, todas las trazas petrográficas y de composición de las fases asociadas a un posible evento metamórfico hercínico cuya existencia, no obstante, no puede excluirse. Por lo tanto, se propone igualmente que el inicio de la etapa extensional Oligo-Miocena que afectó a las unidades Alpujarrides debe relacionarse con el desarrollo de las estructuras sin-metamórficas principales, i.e., la foliación principal S₂-S₃. Los argumentos

principales para ello son, de una parte, las evidencias encontradas de un estado de desequilibrio textural y composicional muy importante en las asociaciones metamórficas de grado medio a alto analizadas (posiblemente extensible a la mayor parte de las unidades alpujarrides, e.g., Loomis, 1976; 1979; Torres-Roldán, 1974, 1981; García-Casco et al., 1992), únicamente explicable en términos de fuerte sobrepaso de las superficies P-T-X de determinadas reacciones bajo condiciones de rápida descompresión desde las condiciones de equilibrio a P intermedia, y de otra parte, los P-T-t deducidos para muestras individuales a partir de estimaciones termobarométricas y la inexistencia de diferencias (dentro del error analítico) en las edades de enfriamiento Rb/Sr y Ar/Ar para moscovita, biotita y feldespato-K en muestras de gneises de grado alto (i.e., $T > 600$ °C).

Las condiciones extremas sufridas por las rocas estudiadas (e.g., los leucogneises pasan de > 10 Kbar y ca. 650 °C a 2 Kbar y ca. 600 °C) han dado lugar a una serie de características mineralógicas, texturas reaccionales y asociaciones de fases poco comunes en metapelitas de grado medio y gneises de grado alto. De entre éstas, cabe destacar (1) las encontradas en biotitas y moscovitas (particularmente en los gneises leucocratos y gneises pelíticos grafitosos), que muestran fuertes variaciones composicionales y peculiares texturas reaccionales, (2) las inversiones en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate (particularmente en los gneises pelíticos) y (3) el crecimiento de cordierita por el progreso de reacciones metaestables de descomposición de estaurolita y granate. Las inversiones en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate sugiere que el granate y la estaurolita no coexisten en equilibrio, lo cual es un argumento que apoya la blasténesis de estaurolita durante los estadios iniciales de la descompresión. Las heterogeneidades composicionales de las fases estudiadas son bastante complejas debido al fuerte estado de desequilibrio. Su descripción se presentará haciendo uso del análisis algebraico y mediante técnicas estadísticas (Análisis de Componentes Principales), que se han revelado muy prácticas en la identificación y cuantificación de términos extremos y reacciones de sustitución en soluciones sólidas. Por otra parte, el análisis de las asociaciones de fases se presentará usando técnicas algebraicas y termodinámicas, al mismo tiempo que se evaluarán distintos equilibrios comunmente utilizados como estimadores de condiciones de P-T. Dadas las heterogeneidades composicionales de las fases presentes y el evidente estado de desequilibrio que presentan las rocas estudiadas, la estimación de condiciones P-T mediante termobarómetros y/o otras técnicas termodinámicas basadas en el equilibrio (e.g., método de Gibbs basado en la ecuación de Gibbs-Duhem, Spear et al., 1982a; Spear y Selverstone, 1983; ecuación de Gibbs o $\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$, Powell y Holland, 1988; Berman, 1991) presenta un grado de incertidumbre añadido a las incertidumbres propias de estos métodos. Así por ejemplo, en las metapelitas grafitosas adyacentes a los leucogneises (i.e., gneises pelíticos grafitosos) ha sido imposible estimar las condiciones de temperatura sufridas. Por estas razones, se enfatizan los aspectos relativos a los cambios composicionales esperables de una trayectoria de descompresión en las rocas estudiadas, para lo que se hace uso de las técnicas de cálculo de las relaciones P-T-X mencionadas anteriormente.

Parte de los resultados obtenidos en el presente trabajo han sido objeto de publicaciones independientes (Zeck et al., 1989a; García-Casco et al., 1993).

2

La Unidad y el Complejo Gneísico de Torrox

2.1. LA UNIDAD DE TORROX

El área estudiada se localiza en el sector centro-occidental de la Zona Bética, dentro del macizo de Vélez Málaga-Sierra Tejeda (Figuras 1.1.1 y 2.1.1). La región se compone esencialmente de una pila de unidades alpujárrides (Figura 2.1.1) formadas por secuencias metamórficas truncadas o parcialmente aflorantes, aunque interna e individualmente continuas, y que abarcan del grado bajo al grado alto. Descripciones de la geología regional del área pueden encontrarse en Blumenthal (1935), Copponex (1958), Boulin (1970), Aldaya y García-Dueñas (1976), Elorza (1979), Aldaya et al. (1979), Elorza et al. (1979), Torres-Roldán (1980), Elorza y García-Dueñas (1981), Pinto (1986), Sanz de Galdeano (1989), Fernández-Fernández et al. (1992).

La unidad de Torrox constituye la unidad Alpujárride superior del área (Figura 2.1.1). Esta unidad está constituida esencialmente por una monótona secuencia donde alternan capas de potencia variable (del orden del cm a m) de esquistos y cuarzoquistos grafitosos (secuencia pre-Permotriásica) de más de 1 Km de potencia estimada perpendicularmente a la foliación principal. Dentro de esta secuencia afloran muy localmente metacarbonatos grafitosos que no han sido objeto del presente estudio. En las metapelitas, las asociaciones AFM son diagnósticas del grado medio, y están constituidas por combinaciones de St+Bt+Grt+And y St+Bt+Grt+Fib+And (\pm Ky ocasional) en las partes baja y alta de la secuencia, respectivamente (Figuras 2.1.2 y 2.1.3). Elorza (1979) definió a la serie de esquistos sin fibrolita como esquistos de Calaceite y a la serie de esquistos con fibrolita como esquistos de Benthomiz.

Hacia el NW, la serie de metapelitas de Torrox descansa bajo una serie constituida (de muro a techo) por metapelitas grafitosas de grado más bajo (en su mayoría sin estauroлита y con clorita escasa o ausente), filitas de asignación Permo-Triásica, y carbonatos de asignación Triásica (Torres-Roldán, cartografía inédita). El contacto entre ambas es tectónico, de carácter frágil y, aunque no puede trazarse una única superficie de contacto, se observan abundantes fracturas normales de dirección y buzamiento variados (Figuras 2.1.1b, 2.1.2a y 2.1.3; ver también Fernández-Fernández et. al., 1992). En numerosos puntos del tránsito se reconoce un salto en el grado de metamorfismo, particularmente en el sector NW, donde gneises de alto grado (gneises de Rompealbardas, Figura 2.1.2a) se disponen bajo filitas de grado bajo, y el contacto en sí corta la distribución de fases minerales en los esquistos grafitosos suyacentes de la unidad de Torrox (Figuras 2.1.1a y

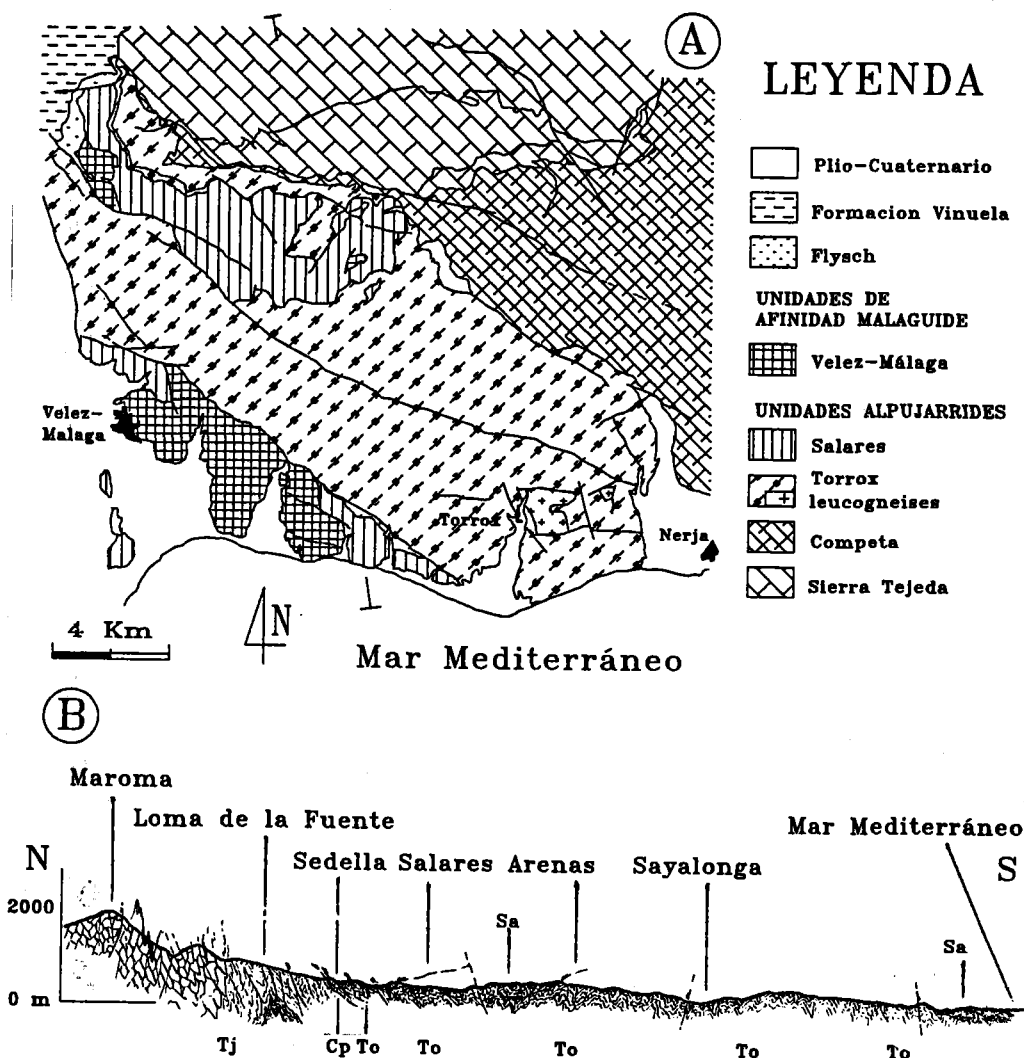


Figura 2.1.1. a) Esquema geológico del macizo de Véz Málaga-Sierra Tejada, en el sector central de la Cordilleras Béticas (ver encuadre en la Figura 1.1.1), con indicación de la localización de la unidad y complejo gneísico de Torrox. Las unidades litológicas de la secuencia alpujárride no están diferenciadas en las distintas unidades. Basado en un mapa inédito de R.L. Torres-Roldán. b) Corte geológico N-S del macizo de Véz Málaga-Sierra Tejada (de Torres-Roldán, 1980). La superficies de corrimiento pueden representar fallas extensionales.

2.1.2a). Esto sugiere la existencia de un contacto extensional post-metamórfico entre ambas series, más que una continuidad formal distorsionada localmente por fallas normales. Por esta razón se ha renombrado y redefinido la unidad de Sayalonga, que en el esquema de Elorza (1979) y Elorza y García-Dueñas (1981) incluía ambas series en continuidad estructural y metamórfica. La unidad inferior la denominamos unidad de Torrox, y la superior unidad de Salares; no obstante, ambas presentan afinidades como para considerarse láminas despegadas de una misma unidad anterior de mayor entidad.

Filitas de tonalidades claras, rojizas y verdosas del Permo-Trías de la unidad de Salares descansa bajo materiales asignables al paleozoico inferior maláguide, faltando comunmente entre ellos materiales carbonatados de la serie Alpujárride tipo. Estos materiales de afinidad maláguide se han incluido en la unidad de Vélez-Málaga (Torres-Roldán, mapa inédito).

La unidad de Torrox está limitada en su mayor parte por fracturas de dirección NW-SE tardías, verticalizadas y con fuerte componente dextroso de salto en dirección, que distorsionan la pila tectónica (Sanz de Galdeano, 1986, 1989). Fernández-Fernández et al. (1992) consideran que estas fallas representan un despegue extensional con movimiento del bloque de techo hacia el WSW. En su borde meridional, aunque limitada esencialmente por este tipo de fracturas, puede definirse un dispositivo similar al anteriormente descrito, i.e., la unidad de Torrox descansa bajo materiales de grado medio a bajo asimilables a la unidad de Salares y bajo materiales asignados por Boulin (1970) al maláguide y por Elorza (1979, 1982) y Elorza y García-Dueñas (1981) a la unidad de Benamocarra de afinidad alpujárride. En los contactos entre estas unidades (esquistos y filitas con clorita y cloritoide) y la unidad de Torrox (esquistos con fibrolita) se detecta una clara discontinuidad en el metamorfismo.

A pesar de las importantes fracturas NW-SE y W-E que limitan la unidad de Torrox en sus bordes N y NE, puede deducirse que ésta descansa sobre unidades alpujárrides de tipo Blanca que afloran hacia el N, en la alineación montañosa de Sierra Tejeda dominada, por potentes tramos de metacarbonatos (Boulin, 1970; Fontboté-Rubió, 1976; Elorza, 1979; Elorza y García-Dueñas, 1981; Sanz de Galdeano, 1989). En orden descendente en la pila, estas unidades son las de Canillas y Tejeda (Elorza et al., 1979), renombradas en este trabajo como de Cómpea y Sierra Tejeda, respectivamente (ver Figura 2.1.1), que pertenecen al grupo de la Almijara de Sanz de Galdeano (1986, 1989), y que están formadas por series de mármoles, esquistos claros, esquistos grafitosos y gneises metamorfizados bajo condiciones de grado medio a alto (Fontboté-Rubió, 1976; Elorza, 1979; García-Casco et al., 1992).

Importantes fracturas verticales de dirección NW-SE y W-E afectan igualmente la unidad de Torrox, y distorsionan la continuidad estructural y metamórfica. Así, las asociaciones minerales cambian de un lado al otro de la gran falla de dirección NW-SE que atraviesa la serie de metapelitas grafitosas, conformando un bloque meridional más elevado en el que afloran extensivamente las metapelitas de más alto grado con fibrolita (Figura 2.1.2a).

2.1.1. EL COMPLEJO GNEÍSICO DE TORROX (CGT) Y LA BANDA DE GNEISES DE ROMPEALBARDAS

A favor de un sistema de fracturas tardías de dirección E-W aflora el complejo gneísico de Torrox (CGT) en la parte meridional de la unidad de Torrox, que constituye la sección expuesta más profunda de la misma (Figuras 2.1.2 y 2.1.3). El CGT está formado por varios afloramientos discontinuos de gneises, siendo el más extenso (ca. 3 Km²) el localizado en las cercanías del pueblo de Torrox (Figura 2.1.2b). En los afloramientos del CGT pueden distinguirse distintos tipos de leucogneises y rocas metapelíticas intercaladas que confieren al complejo una carácter fuertemente heterogéneo.

Entre las metapelitas grafitosas y los gneises leucocratos de Torrox aparecen metapelitas y metaarenitas grafitosas con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(±Crd) y abundante plagioclasa (Figuras 2.1.2b y 2.1.3), cuyo tamaño de grano es mayor que el de los esquistos grafitosos suprayacentes, particularmente en la moscovita que puede observarse a simple vista. Además del bandeado de origen sedimentario, estas rocas presentan un

bandeado centimétrico, con bandas leucocráticas ricas en plagioclasa pero sin feldespato-K (como observaron Boulin, 1970, y Pinto, 1986, y en contra de las observaciones de Elorza, 1979 y Elorza y García-Dueñas 1981), que les confieren un aspecto migmatítico s.l.. Boulin (1970) denominó a estas rocas "*les gneiss rubanés*" y las consideró parte de los gneises leucocratos. Sin embargo, estas rocas presentan una indudable relación petrográfica y composicional con los esquistos grafitosos (e.g., Pinto, 1986, y ver más adelante), por lo que esta zona intermedia se considera en éste trabajo como parte diferenciada de los esquistos grafitosos. En adelante estas rocas serán referidas como gneises pelíticos grafitosos o estromáticos (GP) siguiendo a Pinto (1986), dadas su estructura bandeada y su abundancia de plagioclasa, si bien son mayoritariamente esquistos s.s. La abundancia de plagioclasa y ausencia de feldespato-K en las bandas leucocráticas permite calificar a estos segregados como (leuco-) trondhjemiticos (cf. Ashworth, 1985). El origen de este bandeado es controvertido, incluyendo procesos de segregación metamórfica, con o sin infiltración y modificación metasomática (Misch, 1968; Amit y Eyal, 1976; Yardley, 1977a, 1978, 1979; Barber y Yardley, 1985; Babcock y Misch, 1989), y procesos de fusión parcial (Ashworth, 1976, 1977, 1979a; 1985; Dougan, 1979, 1981; Ashworth y McLellan, 1985; McLellan, 1983, 1989). Este bandeado es generalmente paralelo a la foliación principal, aunque en algunos puntos se pueden observar relaciones de corte con esta foliación (ver más adelante). La potencia de los GP es muy variable, oscilando desde algunos metros al N del CGT hasta 150 metros al SE del mismo donde afloran extensamente (Figura 2.1.2b).

Cuando el contacto primario del complejo de leucogneises leucocratos no está distorsionado por fallas, los GP dan paso rápidamente a unas rocas pelíticas, no muy grafitosas y ricas en moscovita y cuarzo que a su vez dan paso a los gneises leucocratos s.s. A pesar de que la deformación principal ha transpuesto cualquier geometría original, parece que el contacto original entre los GP y estas rocas del techo de los GL tenía un carácter transicional (i.e., no intrusivo). La transición se verifica en unos metros de potencia, y el contacto es paralelo a la foliación principal subhorizontal (Figura 2.1.3). Esto mismo puede deducirse de los afloramientos donde se encuentran gneises graníticos en la banda de gneises de Rompealbardas del sector NW de la unidad de Torrox. Respecto de los GP, estos esquistos moscovíticos muestran una pérdida del carácter pelítico por aumento de la cantidad de cuarzo, importante descenso en la cantidad de grafito y biotita, desaparición de estauroilita, presencia de cantidades menores de feldespato-K y un desarrollo limitado de venas leucocratas de composición granítica que en su mayoría son concordantes con la foliación. El tamaño de grano de estas rocas es menor que el de rocas adyacentes, y presentan evidencias de retrogresión a baja T, tales como la presencia de clorita y filosilicatos de tamaño de grano fino a muy fino, que les confiere un aspecto de filitas. Parece que han sufrido un retrometamorfismo asociado o posterior a una fuerte reducción de tamaño de grano, lo que sugiere una naturaleza tectónica del contacto. Es muy probable que asociado al desarrollo del posible contacto mecánico se haya dado una circulación de fluidos canalizados que facilite la retrogradación.

A lo largo de la transición entre los gneises pelíticos y el cuerpo de leucogneises s.s. de Torrox, las bandas leucocráticas con feldespato-K, de aspecto aplítico, aumentan en cantidad y grosor. Estas capas están deformadas, aunque se encuentran texturas hipidiomorfas de aspecto ígneo. Algunas venas oblicuas a la foliación y cuerpos irregulares sugieren cierto grado de migración de fundidos, aunque no se han encontrado venas graníticas s.s. (i.e., con feldespato-K) discordantes o concordantes en los gneises pelíticos suprayacentes. Esto contrasta con la observación de Cuevas et al. (1989, p. 110), quienes indicaron que algunos filones aplíticos cortan a la foliación principal en los gneises pelíticos.

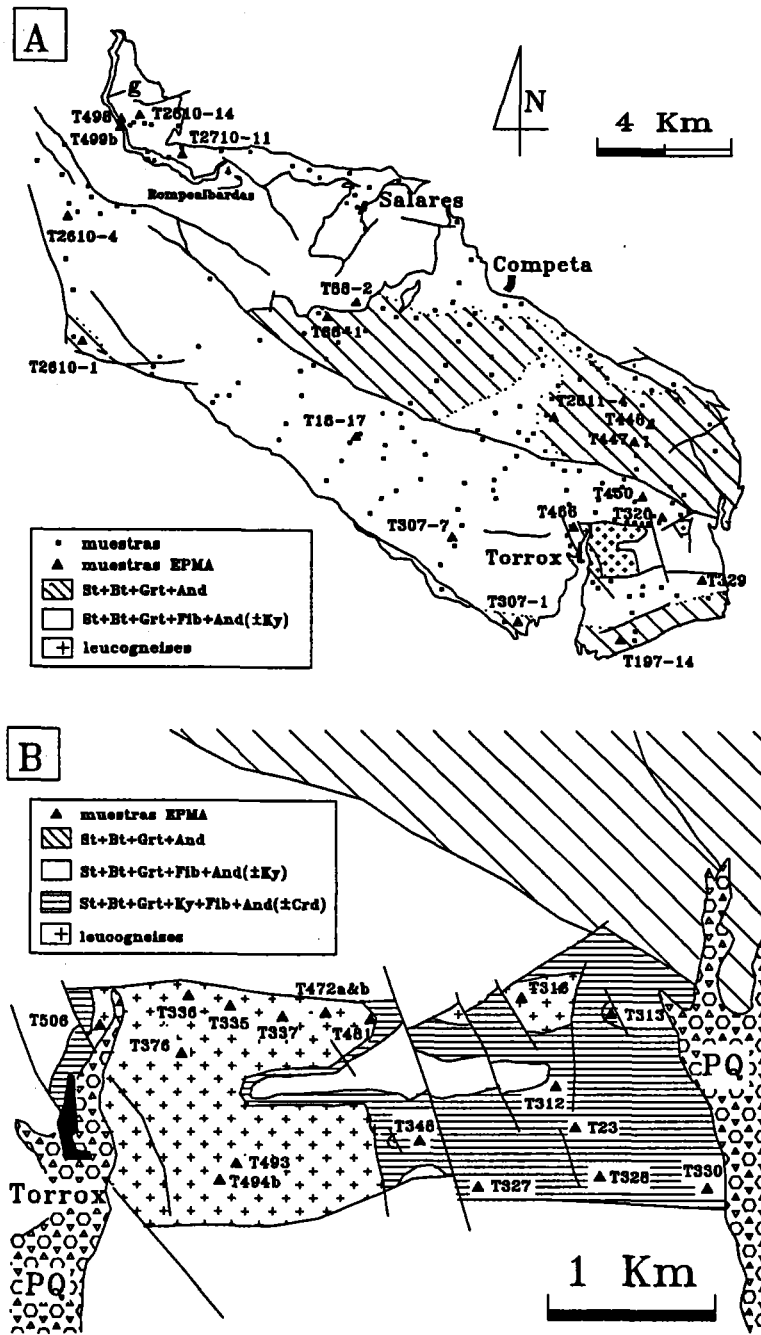


Figura 2.1.2. a) La unidad de Torrox, y localización del complejo gneíssico de Torrox (cruces) y la banda de gneises de Rompealbardas (g). Se distinguen las asociaciones metamórficas de las metapelitas grafitosas, y la localización de muestras con indicación de las seleccionadas para análisis mineral. b) El complejo gneíssico de Torrox, con indicación de las asociaciones metamórficas de las metapelitas grafitosas (incluyendo los gneises pelíticos). Sólo se indican las muestras seleccionadas para análisis mineral debido a la elevada densidad de muestreo en este área.

Unos metros por debajo de la zona de transición (Figura 2.1.3), aparecen bandas de algunas decenas de cm a métricas de leucogneises graníticos miloníticos fuertemente deformados, cuya foliación principal es paralela a contacto y al bandeo composicional definido por bandas centimétricas a métricas de gneises aplíticos y esquistos similares a los presentes en la zona de transición (aunque sin signos de retrogresión). La abundancia de las metapelitas descende respecto de los distintos tipos de leucogneises hacia las partes más profundas del CGT, si bien estas metapelitas se encuentra a lo largo de toda la sección del complejo aflorante. Boulín (1970) denominó a estas rocas "*septas micaschisteux*", y Pinto (1986) "blastitas", dadas sus peculiaridades petrográficas (abundancia de moscovita y cuarzo). Debe indicarse que las particulares características composicionales, asociación de fases, y quimismo mineral (ver Capítulos 3 y 4) permiten deslizar a estas rocas metapelíticas de la serie de metapelitas grafitosas suprayacentes.

Aunque fuertemente heterogéneo desde el punto de vista litológico y estructural, en el CGT pueden distinguirse 4 tipos principales de rocas, que en conjunto se denominarán gneises leucocratos (GL). Estas rocas son gneises bandeados de grano medio con Ms+Bt+Grt, gneises porfiroides con Ms+Bt y megacrístales

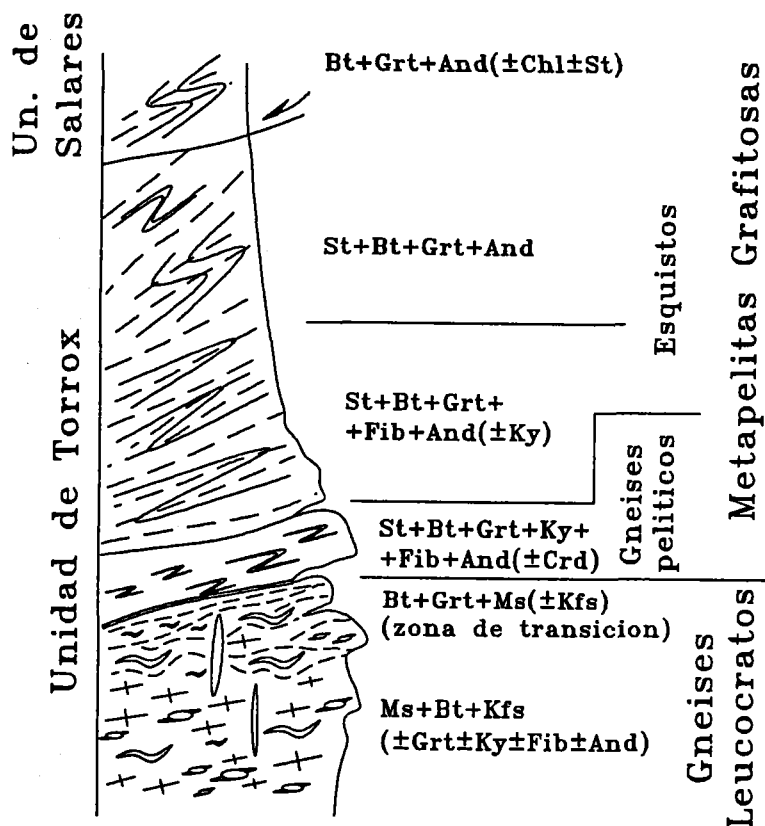


Figura 2.1.3. Columna sintética (no a escala) de la unidad de Torrox con indicación de las asociaciones metamórficas de las metapelitas grafitosas (incluyendo los gneises pelíticos) y del complejo gneísico de Torrox, que se ha representado con símbolos variados para enfatizar su naturaleza heterogénea.

de Kfs, gneises aplíticos y aplopegmatitas con $Ms+Bt\pm Grt$, y esquistos moscovíticos con $Ms+Bt+Grt\pm Kfs$ (o blastitas siguiendo a Pinto, 1986). Los dos primeros tipos de gneises se presentan, en general, fuerte a moderadamente deformados, mientras que los gneises aplíticos forman bandas deformadas paralelas a la foliación principal y bolsadas y diques que cortan a la foliación principal (ver más adelante). La presencia de rocas metapelíticas (con grafito) en el interior del complejo de gneises leucocratos permite inferir una heterogeneidad litológica de origen sedimentario previa al desarrollo de heterogeneidades derivadas de los procesos de fusión parcial y deformación sufridos por el CGT.

Otra banda de gneises anatóxicos, con abundantes metapelitas intercaladas, aflora en el contacto NW de la unidad (gneises de Rompealbaldas), formando una estrecha banda de algunos metros de potencia que descansa sobre esquistos grafitosos, y bajo esquistos de grado bajo asignables a la unidad de Salares (Figura 2.1.2a). Esta distribución de rocas de grado más alto sobre rocas de grado medio indica una inversión de la serie en las inmediaciones de Sierra Tejada, y una edad tardía para las fracturas que limitan la unidad de Salares. Aunque con exposición en superficie muy limitada, en la banda de gneises de Rompealbaldas la disposición de las rocas es similar a la descrita para Torrox. En general dominan gneises pelíticos grafitosos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)$ que presentan bandas y segregados trondhjemiticos ricos en plagioclasa, y que pasan gradualmente a alternancias de gneises graníticos aplíticos y esquistos moscovíticos. En esta banda de gneises no se observan grandes masas de gneises granitoides miloníticos como los presentes en el complejo de gneises de Torrox.

2.2. ESTRUCTURAS

En este apartado se pretende describir las estructuras de las rocas estudiadas con el fin de servir de base para las descripciones petrográficas (Capítulo 3). En ningún momento se ha pretendido realizar un estudio estructural detallado, sino enfatizar los aspectos estructurales relevantes desde el punto de vista petrogenético. En este sentido, es de interés la consideración de (1) el sincronismo en el desarrollo de estructuras particulares a lo largo de la secuencia, (2) de la heterogeneidad de la deformación a media y pequeña escala, y (3) del grado de sincronismo en la blastesis de las fases a lo largo de una secuencia metamórfica. La consideración sincrónica e instantánea de las distintas estructuras y asociaciones minerales observadas en una secuencia puede conducir a un establecimiento de relaciones blastesis-deformación extremadamente complicadas y contradictorias (e.g., Vernon, 1978; Bell, 1986).

2.2.1. ESQUISTOS Y GNEISES PELÍTICOS GRAFITOSOS

Las metapelitas grafitosas de la unidad de Torrox presentan una foliación principal penetrativa (S_2) paralela a la alternancias litológicas de esquistos y cuarzo-esquistos. Esta foliación puede describirse como una foliación de crenulación diferenciada que transpone estructuras previas (Figura 2.2.1a), tal y como se revela microscópicamente por la presencia de pliegues intrafoliares, bandeo composicional tectónico, arcos poligonales definidos por micas, y de una foliación interna (S_1) presente en porfidoblastos precinemáticos de plagioclasa y, en menor medida, granate y estauroлита oblicua y discordante con la foliación principal (ver Capítulo 3). En las metapelitas grafitosas el grado de penetratividad de la foliación aumenta hacia las partes más profundas. Los pliegues mesoscópicos asociados a D_2 en la metapelitas son apretados, de plano axial subhorizontal, observándose las charnelas y crenulación en las alternancias de cuarcitas y esquistos (Figura

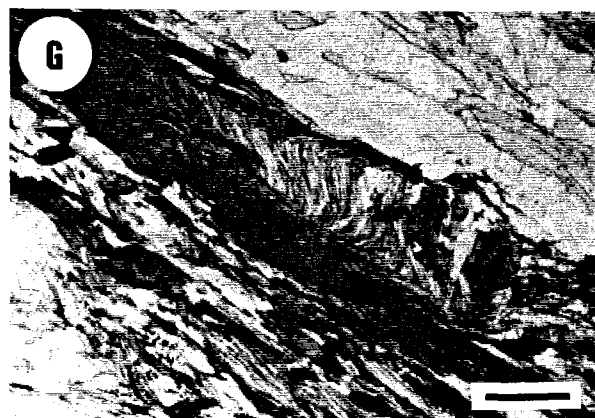
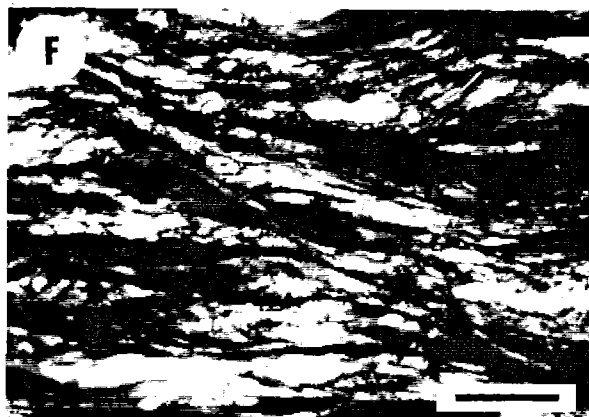
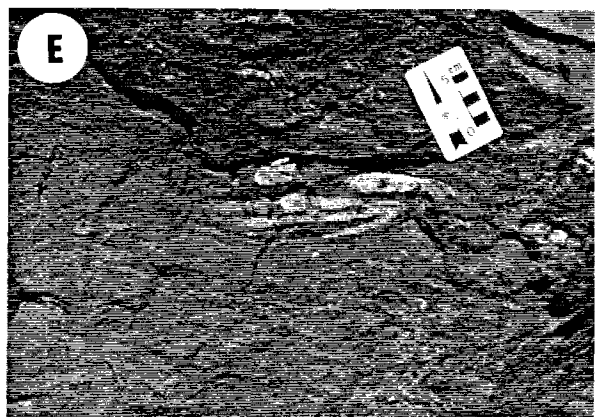
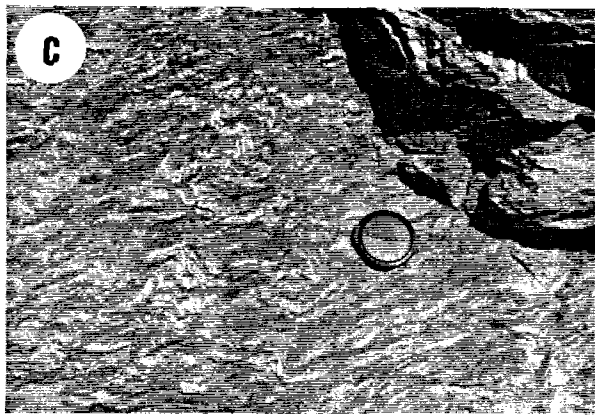
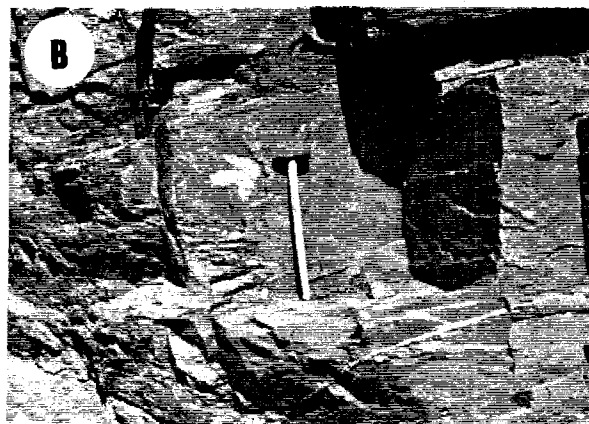
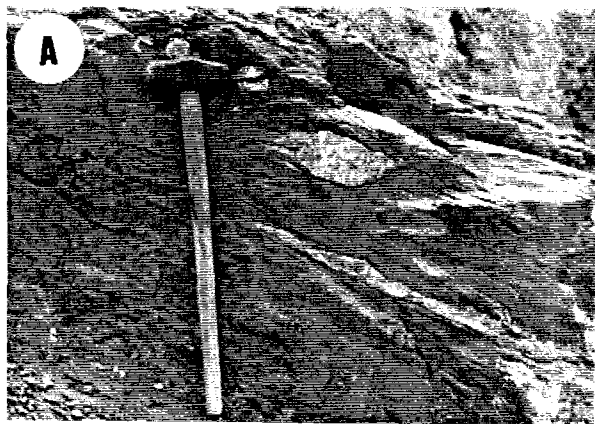
2.2.1b). Estructuras mesoscópicas relacionadas con etapas anteriores a la deformación D_2 no son comunes, aunque se encuentran algunas estructuras en venas de cuarzo precoces que podrían interpretarse como pliegues P_1 plegados y transpuestos por D_2 (Figura 2.2.1e).

La foliación principal está afectada a escala meso y microscópica por una deformación posterior (D_3). En las rocas menos profundas de la secuencia se desarrolla un microplegado sobre el bandeo composicional S_2 y una foliación de crenulación diferenciada S_3 (Figuras 2.2.1c-e). En las metapelitas más profundas se observan a escala microscópica microdominios cuarzosos sigmoidales entre los que se anastomosan las bandas lepidoblásticas que definen la foliación y trazas pseudoparalelas de foliaciones distintas que pueden relacionarse con un desarrollo importante de D_3 . De hecho, las relaciones S_f/S_e de los porfidoblastos (particularmente de plagioclasa) y las relaciones microestructurales entre las distintas foliaciones externas sugieren que S_3 se habría paralelizado con S_2 (o la habría transpuesto) en gran parte de las muestras (Capítulo 3). La importancia del componente no-coaxial en el desarrollo de S_3 puede constatararse por la presencia de estructuras S-C y S_m-C' (Figura 2.2.1f).

Bell y colaboradores (e.g., Bell, 1981, 1986; Bell y Rubenach, 1983; Bell et al., 1986) han propuesto un modelo de desarrollo de crenulación basado en la partición de la deformación por acortamiento progresivo inhomogéneo no-coaxial (*noncoaxial progressive bulk inhomogeneous shortening*). Según este modelo las bandas de filosilicatos acomodan la deformación por acortamiento progresivo y cizalla, en contraposición con las bandas cuarzosas donde la deformación es esencialmente por acortamiento progresivo. Las relaciones entre S_2 y S_3 anteriormente descritas sugieren la operatividad de procesos de partición de la deformación y reactivación de la foliación S_2 (Bell, 1986). Por lo tanto, este modelo se considera apropiado para explicar las características de la fábrica encontrada en estas rocas, incluyendo las complicadas relaciones de blastésis-deformación que son contradictorias si se explican mediante los criterios clásicos de Zwart, (1962) (Vernon, 1978, 1989; Bell, 1985; Bell et al., 1986; Bell y Johnson, 1989; Bell y Hayward, 1991).

Los gneises pelíticos grafitosos presentan características estructurales análogas a las de los esquistos suprayacentes con fibrolita, aunque presentan ciertas peculiaridades interesantes. El bandeo composicional tectónico suele estar bien desarrollado, con pliegues de crenulación desenraizados (estadio 5 de Bell y Rubenach, 1983; Figura 2.2.1g). En estas rocas es común encontrar placas de moscovita desorientadas (aunque deformadas) en los dominios cuarzo-feldespáticos, mientras que en los dominios lepidoblásticos ricos en grafito, las placas de filosilicatos son por el contrario de tamaño de grano fino a muy fino (Figura 2.2.1h). Estas características son consistentes con una partición de la deformación D_2 - D_3 en dominios de deformación por acortamiento progresivo (dominios cuarzosos) y dominios de deformación por cizalla y acortamiento progresivos (dominios lepidoblásticos). En algunas muestras se desarrolla una deformación

Figura 2.2.1. (Página siguiente). a) Pliegues P_2 en un banco cuarcítico y S_2 paralelizada a S_0 en la serie de metapelitas grafitosas. b) Charnelas P_2 y S_2 de plano axial en intercalaciones cuarcíticas dentro de esquistos grafitosos. c) Pliegues P_3 y S_3 de crenulación en esquistos grafitosos con fibrolita. d) Pliegues P_3 tumbados y S_3 de crenulación en gneises pelíticos grafitosos con alternancias de pelítico-areniscosas y segregados trondhjemiticos. e) Vena de cuarzo que registra un posible pliegue P_1 plegado por P_2 con un fuerte desarrollo de S_2 en sus flancos, y pliegues menores P_3 en metapelitas grafitosas. f) Superficies S_3 -C en esquistos grafitosos con fibrolita (nícoles paralelos). g) Micropliegue desenraizado ($\frac{1}{2}P_3$?) en dominio lepidoblástico de un gneis pelítico (nícoles paralelos). h) Placas de moscovita de tamaño de grano medio decusadas (aunque deformadas) en dominio cuarzo y placas finas de moscovita orientadas según S_p (S_2 - S_3) en dominio lepidoblástico de un gneis pelítico (nícoles paralelos) que sugieren la partición de la deformación en el sentido de Bell y Rubenach (1983).



milónítica intensa que deforma a la foliación S_2 con desarrollo de fábricas milóníticas (S_3 -C y S_m -C'), aunque normalmente se detecta crenulación asociada a D_3 que afecta al badeado tectónico y se paraleliza con S_2 . El tamaño de grano medio a grueso de algunos cristales favorece que se encuentren abundantes fábricas rotacionales, especialmente en las placas de moscovita que presentan hábitos fusiformes (Capítulo 3). También se puede observar el desarrollo de finas bandas lepidoblásticas que se anastomosan alrededor de los dominios cuarzo-feldespáticos, lo que sugiere igualmente la partición de la deformación D_3 y la reactivación de las superficies S_2 .

Cuevas et al. (1989) indicaron que la deformación rotacional (D_3) desarrolla crenulación, pliegues de dirección axial WNW-ESE, pliegues en vaina y lineación de estiramiento N70E, superponiéndose y obliterando las estructuras D_2 en los gneises pelíticos grafitosos. Los pliegues P_3 presentan planos axiales tumbados y flancos cortos invertidos con vergencia E (Figura 2.2.1d). Dado el carácter rotacional de las estructuras D_2 y D_3 y su paralelismo en dirección y sentido de movimiento, es razonable considerar que D_3 ha reactivado S_2 , y que ambas deformaciones son asignables a un mismo evento deformacional progresivo de carácter no-coaxial, de manera que las estructuras precoces llegan a estar afectadas por la deformación progresiva. Esta inferencia se mantendrá en la descripción petrográfica del Capítulo 3.

A pesar del aspecto armónico de los pliegues P_3 en gran parte de los GP (Figura 2.2.1d), en algunos afloramientos pueden observarse pliegues con formas contorsionadas y disarmónicas (Figuras 2.2.2a y b) que indican unas condiciones de ductilidad elevadas. Segregados irregulares trondhjemiticos de aspecto pegmatoides cortan la foliación plegada en las bandas cuarzosas más competentes, disponiéndose paralelamente a las superficies axiales de estos pliegues (P_3 ?, Figura 2.2.2a y b). No obstante, la mayoría de los segregados trondhjemiticos son concordantes con la foliación principal, están afectados por la misma y llegan a generar morfologías de tipo *augen*. Estas relaciones indican que el proceso de segregación en los GP tuvo lugar en condiciones sintectónicas (pre- D_2 a sin- D_3 ?), y sugieren una importante circulación de fluidos que podrían haber sido liberados del complejo de gneises leucocratos subyacente. De hecho, la segregación de fundidos parciales graníticos en los gneises leucocratos tuvo lugar igualmente en condiciones sintectónicas respecto de D_2 - D_3 . Por lo tanto, la estrecha relación espacial entre los gneises pelíticos y leucocratos podría interpretarse como el resultado de la infiltración de fluidos en la serie de metapelitas grafitosas.

Las fábricas encontradas en los gneises pelíticos son muy variadas y aparentemente contradictorias. Sorprende el hecho de que las deformaciones D_2 y D_3 han sido intensas, y sin embargo, bastantes muestras foliadas presentan texturas decusadas en dominios cuarzosos, cuarzo-feldespáticos y trondhjemiticos, con granos desorientados de fases como plagioclasa y moscovita que en las zonas lepidoblásticas más deformadas de la misma muestras están afectadas por la deformación. Además, existen gneises pelíticos sin fábrica, particularmente abundantes en el sector meridional del CGT, que además suelen presentar asociaciones con cordierita. El aspecto macroscópico de estas rocas es no obstante estructurado, manteniendo un badeado composicional trondhjemitico de escala centimétrica a milimétrica, aunque el aspecto microscópico es decusado, similar al de corneanas con placas desorientadas de micas. Estas observaciones indican que con posterioridad a la deformación (D_2 - D_3), la secuencia se encontraba a una temperatura suficiente como para sufrir un proceso de recristalización estática importante y borrar prácticamente todas las evidencias de deformación interna en los granos minerales. Por sus características particulares de fábrica y de asociación de fases, estas rocas serán descritas como un subtipo de los gneises pelíticos, i.e., gneises pelíticos cordieríticos.

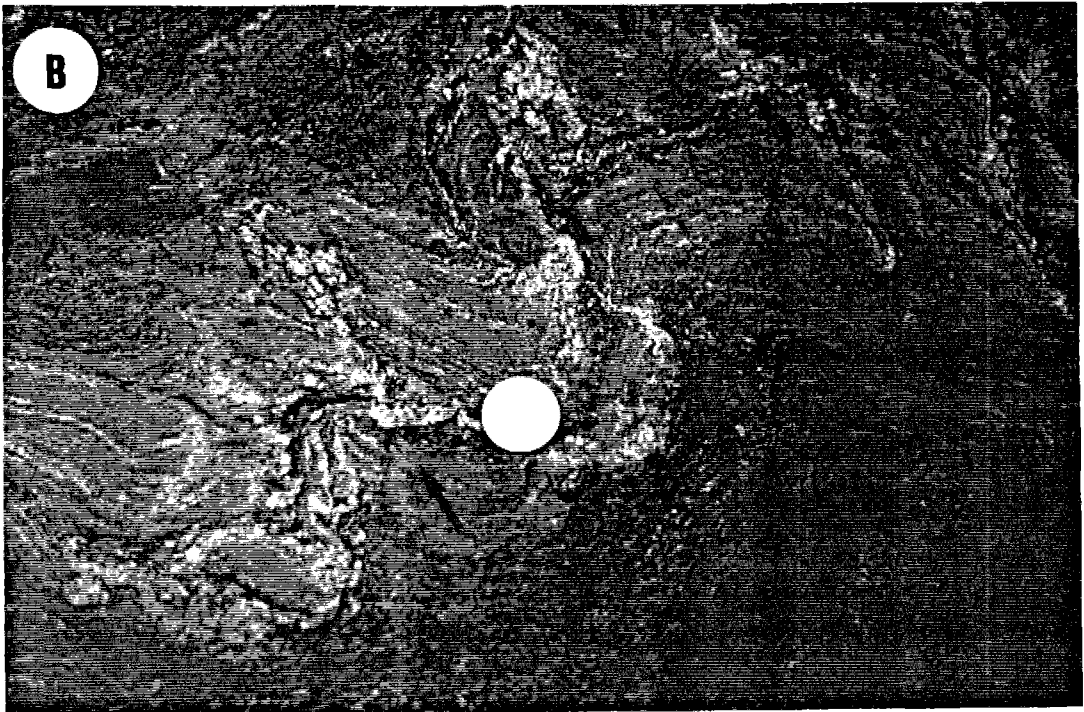
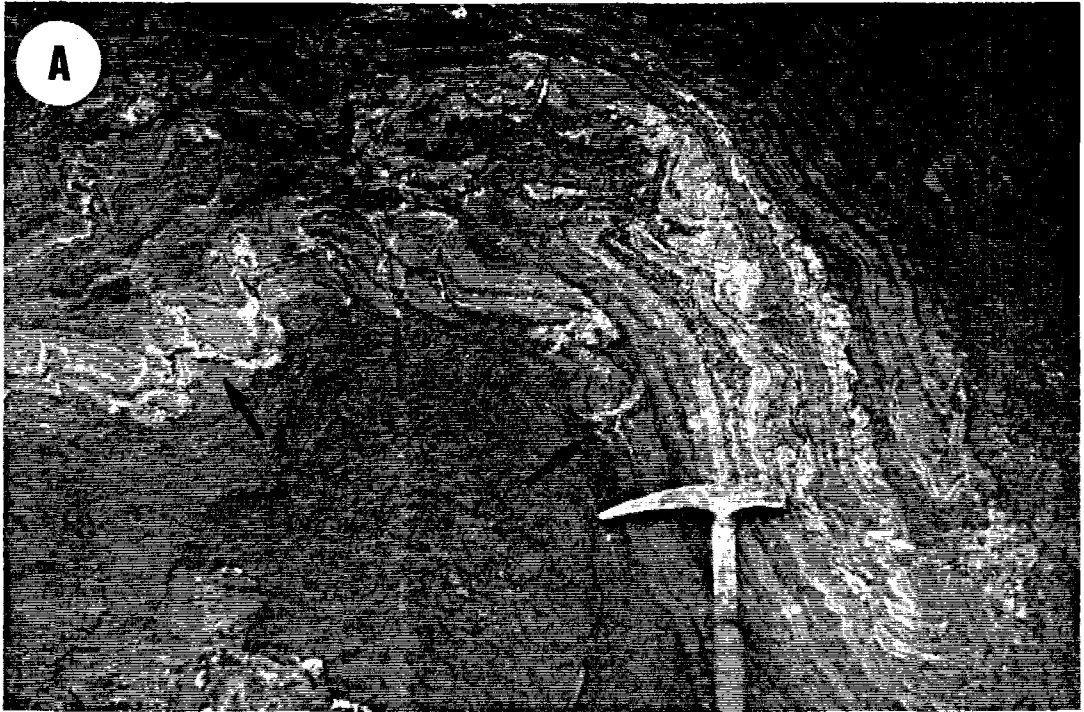
Finalmente, cabe notar la existencia de pliegues abiertos con escaso desarrollo de engrosamiento de chanelas y crenulación (D_4), que indican una deformación dúctil tardía correlacionable a escala regional con pliegues de vergencia N. La débil crenulación asociada a estos pliegues en las partes más profundas de la secuencia metapelítica es posterior a la blastesis mineral de baja P.

2.2.2. GNEISES LEUCOCRATOS

El conjunto de gneises leucocratos de Torrox presenta una gran complejidad estructural, resultado tanto de una secuencia deformacional compleja como del hecho de que los gneises han sido deformados en estado parcialmente fundido. Los gneises más deformados presentan una lineación de estiramiento N70E con sentido de movimiento al E (Cuevas et al., 1989) asociada a una foliación subhorizontal y asignada por estos autores a la deformación D_3 de las metapelitas, que en el caso de los gneises leucocratos habría generado esencialmente tectonitas L-S. En relación con la estructuración e historia del CGT, es interesante señalar algunas de las conclusiones de Cuevas et al (1989): "...la nature massive des protolithes des gneiss, ce qui entraîne que les structures observées sont contrôlées essentiellement par les caractéristiques de la déformation et non par les hétérogénéités des matériaux" (op. cit., p. 108), "La foliation existe dans tous les faciès qui composent le massif gneissique bien que son importance soit variable" (op. cit., p. 110), y "Les Gneiss de Torrox, résultant de la migmatisation synchrone de D_2 ou de la transition D_2 - D_3 , n'ont enregistré que les structures de l'épisode de déformation D_3 " (op. cit., p. 114). Implícitamente, de estas palabras y del conjunto del trabajo de Cuevas et al. (1989), se desprende que el complejo de gneises se comportó como un cuerpo sólido durante la deformación milonítica asignada a D_3 , y que gran parte de las diferencias petrográficas de los distintos tipos gneises se deben a intensidades de milonitización variables sobre un protolito litológicamente bastante homogéneo.

Sin embargo, como se ha indicado más arriba, el complejo de gneísico de Torrox es bastante heterogéneo, resultado de una variedad litológica original independiente del grado de milonitización (ver Capítulo 3). Además, las estructuras observadas sugieren que el complejo estaba parcialmente fundido durante gran parte de la historia deformacional registrada. Dentro de las estructuras típicas de gneises anatécnicos y migmatitas resumidas por Mehnert (1968), se encuentran estructuras nebulíticas (Figura 2.2.3a y b), flebiticas (Figura 2.2.3a), estromáticas (Figuras 2.2.3b y c), plegadas (disarmónicamente, Figura 2.2.3d), ptigmáticas (Figura 2.2.3e), schieren (Figuras 2.2.3f, g y h), oftalmíticas (Figura 2.2.3i) y stictolíticas (Figuras 2.2.3j y k). Estas estructuras están afectadas por la deformación principal D_2 - D_3 , y a su vez cortan estructuras asignables a D_2 - D_3 , encontrándose una secuencia temporal que necesariamente implica un estado parcialmente fundido durante la misma. Así, la mayor parte de las abundantes bandas de gneises aplopegmatíticos son paralelas y están afectas por la deformación, aunque existen bolsadas, venas, y diques que presentan relaciones de corte variables respecto de la foliación en todo el complejo de gneises (Figuras 2.2.3 y 2.2.4), indicando segregación continua de líquidos graníticos. Es interesante resaltar el ejemplo ilustrado en la Figura 2.2.4a, que muestra una vena granítica discordante que no presenta relaciones de corte con una capa leucocrática concordante localizada en el seno de gneises bandeados miloníticos, como se demuestra

Figura 2.2.2. a) Pliegues P_3 disarmónicos en alternancias areniscosas de gneises pelíticos y segregados pegmatoides ricos en plagioclasa localizados en las chanelas de estos pliegues. Nótese que las bandas areniscosas definen también chanelas apretadas de pliegues P_2 (zona inferior derecha). b) Detalle de a) que muestra los segregados pegmatoides en las chanelas P_3 .



por el hecho de que la capa concordante aplítica no se continua a la derecha de la vena discordante. De manera excepcional, también se encuentran masas de gneises graníticos porfídicos con megacrístales de feldespatos-K que presentan relaciones discordantes en capas potentes respecto esquistos moscovíticos, aunque afectados moderadamente por la deformación principal (Figura 2.2.4d).

Las estructuras mesoscópicas asociadas y posteriores al desarrollo de la foliación principal son muy variadas. Aunque en este trabajo no se ha hecho un estudio estructural detallado de las mismas, estas estructuras se han caracterizado de manera general, particularmente en lo que respecta a su relación con la segregación de fundidos parciales en el complejo de gneises.

2.2.2.1. ESTRUCTURAS ASOCIADAS A LA DEFORMACIÓN MILONÍTICA PRINCIPAL

Pliegues métricos a decimétricos afectan a niveles de gneises graníticos con bandeo litológico (Figuras 2.2.5a y b), que tentativamente se asigna a una foliación previa (S_1 o S_2) pero en cualquier caso reflejo de un posible bandeo litológico original que incluye rocas metasedimentarias (i.e., esquistos moscovíticos). Esta foliación milonítica es paralela a los planos axiales subhorizontales de estos pliegues (Figura 2.2.5a y b), aunque pliegues cerrados con foliación asociada también afectan a esta foliación milonítica (Figura 2.2.5c), por lo que se considera que se desarrollan durante la deformación progresiva D_2 - D_3 . Pliegues menores de ejes paralelos a la lineación (Figura 2.2.5d), y pliegues con sección cerrada (en vaina, Figura 2.2.5e y f), afectan a las bandas aplíticas concordantes localizadas en el seno de gneises bandeados y esquistos moscovíticos. Una fuerte transposición de este bandeo es muy común (Figura 2.2.5g), así como el desarrollo de bandas de cizalla donde se concentra la deformación heterogénea (Figura 2.2.5h). El hecho de que las bandas de aplopegmatitas paralelas a la foliación muestren deformaciones internas más atenuadas que los gneises miloníticos bandeados y porfíroides, a pesar de la trasposición tectónica asociada a D_2 - D_3 , es consistente con estados parcialmente fundidos durante la deformación principal D_2 - D_3 .

2.2.2.2. ESTRUCTURAS QUE DEFORMAN LA FOLIACIÓN MILONÍTICA PRINCIPAL

En su mayoría, las estructuras que deforman la foliación milonítica principal sugieren la presencia de un fundido parcial y controlan a la segregación de masas y diques aplopegmatíticos de dimensiones menores. Pueden observarse pliegues abundantes de pequeñas dimensiones que deforman la foliación y bandeo composicional, y donde a veces se localizan aplopegmatitas con importante engrosamiento de charnelas (Figura 2.2.6a). También de escala limitada, pero muy comunes en todo el macizo son bandas de cizalla dúctiles de pequeñas dimensiones y verticalizadas que afectan a la foliación principal y dan un aspecto contorsionado a los gneises (Figura 2.2.6b). Esto es interpretado como evidencia de la alta plasticidad de los materiales. Localmente, estas cizallas llegan a generar superficies discretas muy netas que cortan limpiamente el bandeo composicional gneis-aplita (Figura 2.2.6c). No obstante, en el caso de la Figura 2.2.6d puede apreciarse que las superficies que cortan el bandeo no se propagan dentro del gneis que lo engloba, sino que se pierden rápidamente en unos centímetros. Esto sugiere un comportamiento muy dúctil, y es posiblemente debido a que la deformación se absorbe por flujo de un fundido parcial en las zonas donde las cizallas no se propagan.

En relación con estas cizallas verticalizadas se segregan localmente aplopegmatitas y microgranitos en zonas transtensivas que llegan a cortar al gneis encajante (Figuras 2.2.6e y f). La escala de la segregación de fundidos durante este estadio deformacional es de rango limitado, dadas las pequeñas dimensiones de las

venas y cuerpos leucocráticos y el hecho de que a veces estas venas se conectan con las bandas leucocratas paralelas a la foliación sin relación de corte aparente (Figuras 2.2.4a y 2.2.6e).

Los ejemplos mostrados en la Figura 2.2.6 ilustran como un sistema parcialmente fundido puede milonitizarse, plegarse y fracturarse, probablemente debido a que el complejo de gneises leucocratos era bastante heterógeno en términos litológicos y en cuanto a las tasas de fusión parcial local. En sistemas parcialmente fundidos, entre 5 y 25 % en volumen, sometidos a esfuerzos no hidrostáticos, van der Molen y Paterson (1979) apreciaron redistribución del fundido parcial intergranular en fracturas perpendicularizadas respecto del esfuerzo compresivo principal menor. Estos autores también observaron diferencias significativas en el comportamiento de los sistemas con agua y sin agua añadida (hasta 0.25 % en peso), i.e., con tasas de fusión variables, encontrándose zonas de cizalla localizadas y finas en el primer caso y más amplias y homogéneamente distribuidas en el segundo. El hecho de encontrar segregaciones aplopegmatíticas asociadas a zonas de cizalla y fracturas verticalizadas, y variaciones en la anchura de las bandas de cizalla que deforman la foliación principal, es coherente con una situación de esfuerzos no hidrostática donde los esfuerzos principales menor y mayor serían subhorizontal y subvertical, respectivamente. El estilo contorsionado y disarmónico de algunos pliegues que afectan a aplitas y a gneises con bandeo composicional, con fuerte engrosamiento de charnelas, refuerza la interpretación de estas estructuras como resultado de deformación en estado parcialmente fundido (e.g., Ashworth, 1979b; McLellan, 1984), al tiempo que sugiere que durante los estadios tardíos de la deformación del complejo de gneises de Torrox las cantidades de fundido parcial debieron descender progresivamente. La posibilidad de segregación bajo condiciones de baja fracción de fundido (*low melt-fraction*), i.e., menores de la necesaria para desagregar las partículas sólidas, ha sido también puesta de manifiesto experimentalmente por Jurewicz y Watson (1985), que encontraron en sistemas graníticos secos (sin H₂O presente como fase vapor) ángulos diédricos entre cuarzo, feldespatos y fundido del orden de 44-60 °, lo que supone que el líquido formará una película intergranular, siendo capaz de ser extraído por flujo intergranular (si el ángulo fuese mayor de 60 °, el fundido no estaría interconectado y no podría extraerse). Con tasas de fundido mayores del 4 %vol, Jurewicz y Watson (1985) encontraron formación de bolsadas (*pools*) de fundido.

Las tasas de fusión parcial durante la deformación principal progresiva D₂-D₃ son difíciles de establecer. La cantidad de fundido existente durante la deformación principal debió ser, en general, menor que la necesaria para desagregar las partículas sólidas y producir un cambio en el comportamiento mecánico del sistema de flujo granular controlado a flujo de tipo suspensión, i.e., probablemente menores de ca. 20-35 %vol (*rheological critical melt percentage* de Arzi, 1978; o *critical melt fraction* de van der Molen y Paterson, 1979; ver también Wickham, 1987), ya que la mayor parte de las rocas se encuentran deformadas. No obstante, las abundantes bandas de aplopegmatitas paralelas a la foliación principal sugieren cantidades elevadas de fundidos parciales localmente. En este sentido, hay que tener en cuenta que gneises porfiroides de aspecto granitoide llegan a "intruir" dentro de las bandas gruesas de esquistos moscovíticos (Figura 2.2.4d), por lo que las tasas de fusión debieron llegar a superar en estas rocas la fracción de fundido crítica (i.e., > 20-35 % vol). Esto mismo puede deducirse de los casos en que estos gneises porfiroides presentan fragmentos desagregados de enclaves restíticos (Figura 2.2.3i). Sin embargo, estas inferencias son altamente especulativas debido a la intensidad de la deformación sufrida que ha transpuesto las relaciones primarias. Las estructuras registradas sólo permiten aseverar que el conjunto de gneises sufrió la deformación posterior a D₃ con tasas de fundidos parciales bajas.

Figura 2.23 (Página siguiente). Estructuras relacionadas con la presencia y movilidad de fundidos parciales en el complejo gneísico de Torrox. a) Gneises granitoides nebulíticos y bandeo aplítico con estructura flevítica. b) Estructura de tipo nebulítica con venas aplíticas y vena que no muestra límites netos con el gneis encajante. c) Bandeo estromático definido por gneises aplíticos concordantes en capas potentes de esquistos moscovíticos, donde también se observan venas discordantes.

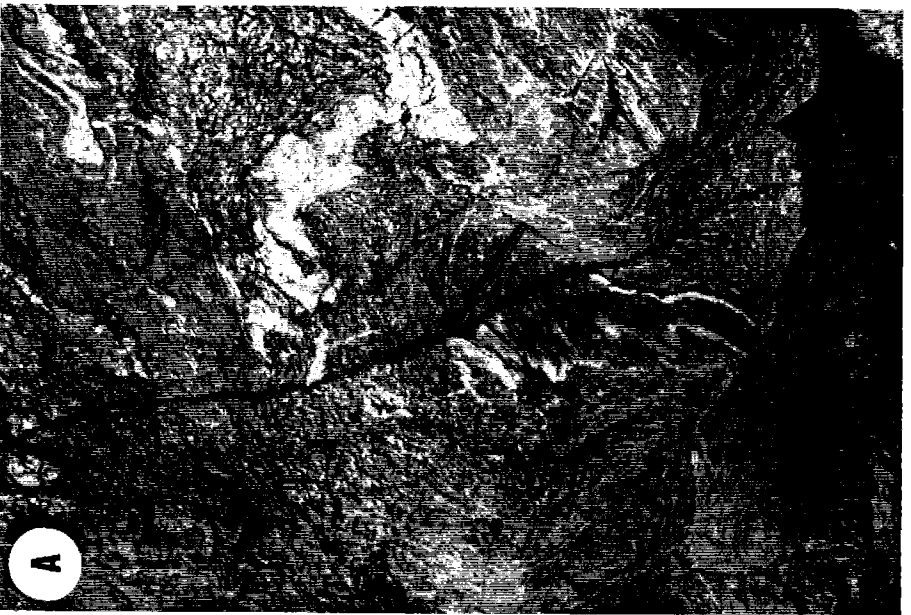


Figura 2.2.3 (continuación; Página siguiente). d) Bandeo estromático definido por capas de gneises aplíticos, gneises bandeados deformados y capas metasedimentarias (tonos oscuros) en este caso constituidas por metacuarcitas. e) Pliegues convolutos y disarmónicos en venas aplíticas y gneises bandeados. f) Vena leucocrática ptigmática en esquistos moscovíticos. g) Concentración melanosómica (con moscovita) de tipo schlieren en el interior de un banco potente de gneis aplítico heterogéneo (nótese el bandeo definido esencialmente por concentración preferencial de moscovita).

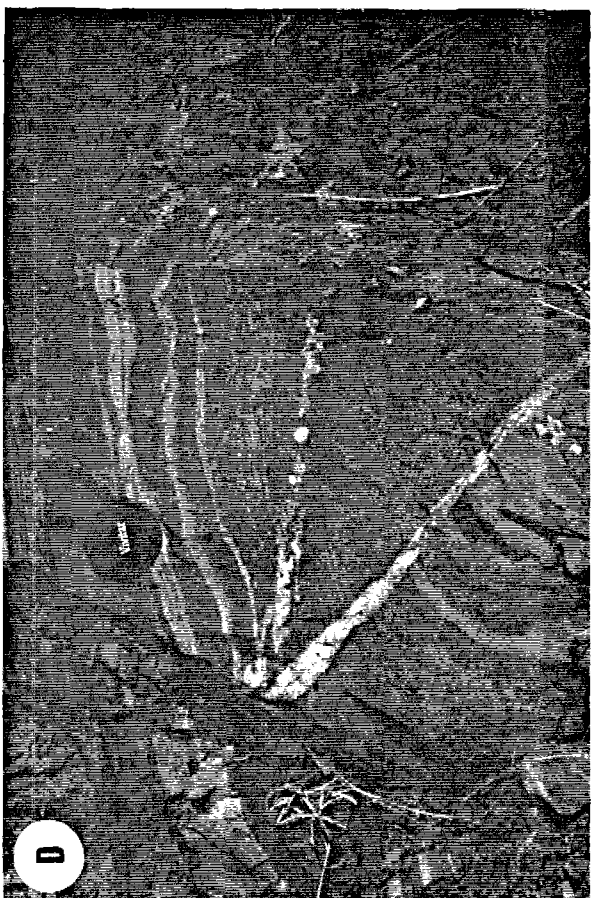


Figura 2.2.3 (continuación; Página siguiente). h) Concentración melanosómica (rica en biotita y escasa moscovita) en gneises porfiríoides con megacrystales de feldespato-K. i) Enclaves restíticos (ricos en biotita y silicatos de Al) en gneises porfiríoides con megacrystales de feldespato-K; nótese que su alineación sugiere que son fragmentos disgregados de un cuerpo mayor posiblemente similar al mostrado en la Figura 2.2.3b. j) Estructura oftalmítica en gneises bandeados, donde los megacrystales de Kfs se asocian a bandas leucocráticas. k) Estructura stictiolítica, definida en este caso por agregados máficos de turmalina rodeados por un manto pegmatóide feldespático en gneises bandeados.



Figura 2.2.4. (Página siguiente) Estructuras intrusivas en el complejo gneísico de Torrox. a) Vena aplítica discordante en gneises bandeados miloníticos que no muestra relaciones de corte con la banda concordante de gneis aplítico localizada en el seno del gneis bandeado. b) y c) Venas pegmatoides discordantes y afectadas por la deformación en gneises miloníticos. d) Cuerpo de gneis porfiroide con megacristales de feldespato-K moderadamente deformado que presenta relaciones intrusivas (parte izquierda) con los esquistos moscovíticos que lo engloba.



Figura 2.2.5. (Página siguiente) Estructuras asociadas a la deformación milonítica D_2 - D_3 en el complejo gneísico de Torrox. a) Pliegues apretados de plano axial sub-horizontal en alternancias de gneises aplíticos y esquistos moscovíticos y transposición del bandeo. b) Pliegue apretado de plano axial subhorizontal en una capa de gneis aplítico en el seno de gneises porfiroides con foliación milonítica subhorizontal. c) Pliegues de plano axial subhorizontal que afectan al bandeo composicional melanocrático y a la foliación milonítica de gneises bandeados con porfiroclastos de feldespato-K. Estos pliegues llevan asociada una nueva foliación milonítica paralela al sus planos axiales. d) Micropliegues en bandas finas de gneises aplíticos cuyos ejes son paralelos a la lineación mineral de los gneises bandeados que los engloban

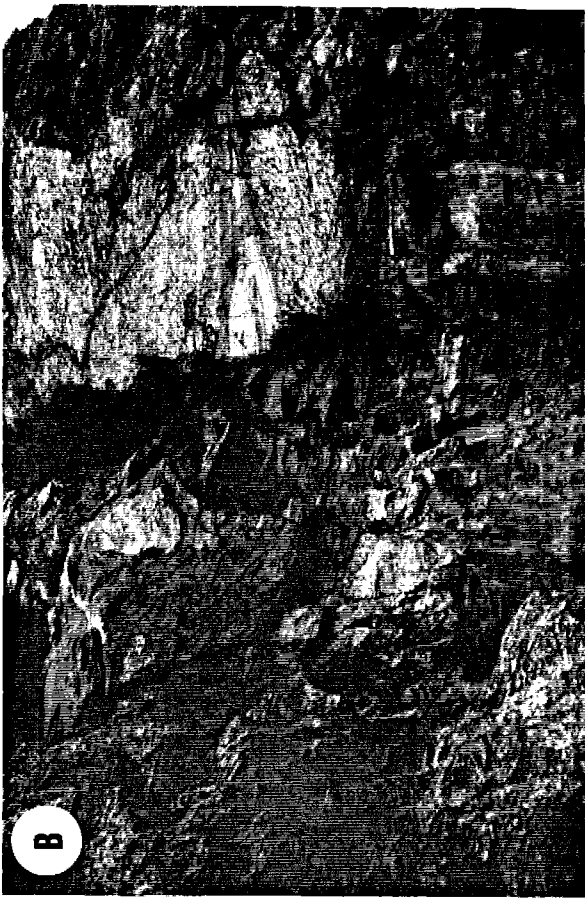


Figura 2.2.5. (continuación; Página siguiente) e) y f) Pliegue cerrado (en vaina) definido por una capa de gneis aplítico incluida en esquistos moscovíticos. g) Transposición tectónica de alternancias de gneises aplíticos y esquistos moscovíticos. h) Desarrollo heterogéneo de la foliación milonítica en gneis porfiroide con fenocristales relativamente desorientados de feldespato-K. Nótese que gran parte del bandeo leucocrático en el gneis milonítico es el resultado de la reducción de tamaño de grano y estiramiento de los cristales de feldespato.

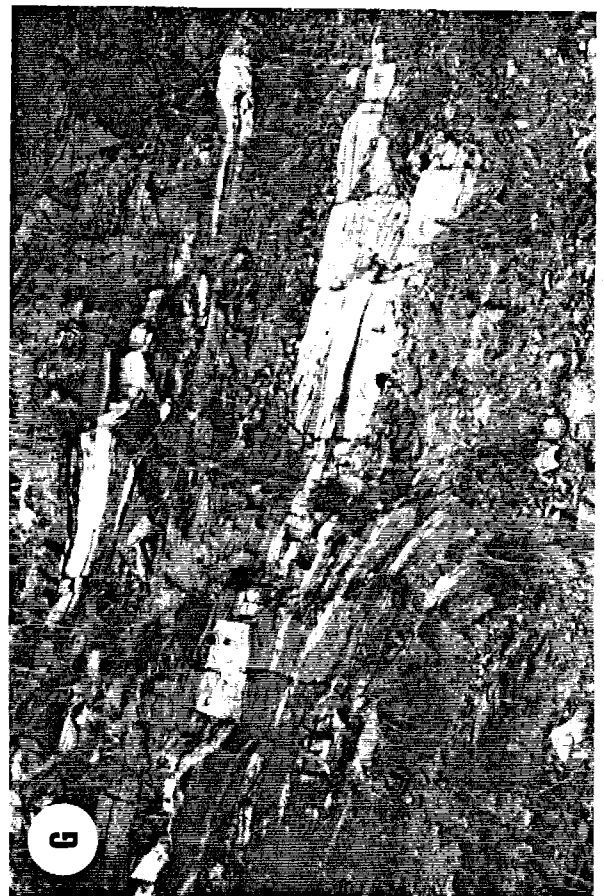


Figura 2.2.6. (Página siguiente). Estructuras que deforman a la foliación milonítica principal y controlan la segregación tardía de fundidos parciales en el complejo gneísico de Torrox. a) Pliegues de plano axial subvertical que afectan a la foliación milonítica, con engrosamiento de charnela donde se localiza gneises aplíticos. b) banda de cizalla tardía oblicua a la foliación milonítica. c) Pliegues de plano axial subvertical sobre gneises bandeados y superficies de crenulación asociadas. d) Pequeñas superficies de cizalla discretas que cortan al bandeo composicional, aunque no se transmiten hacia las partes superior, donde aparecen capas aplíticas contorsionadas, e inferior.

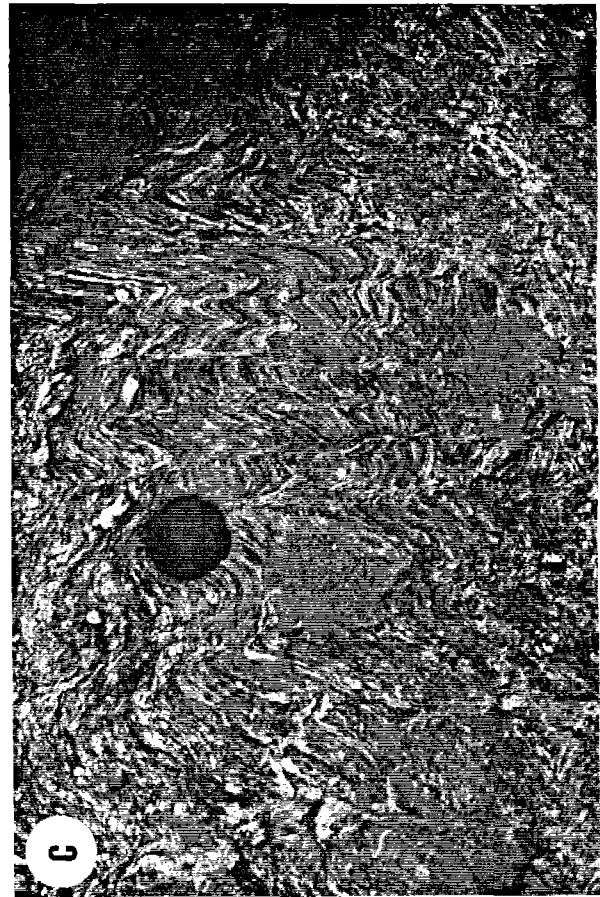
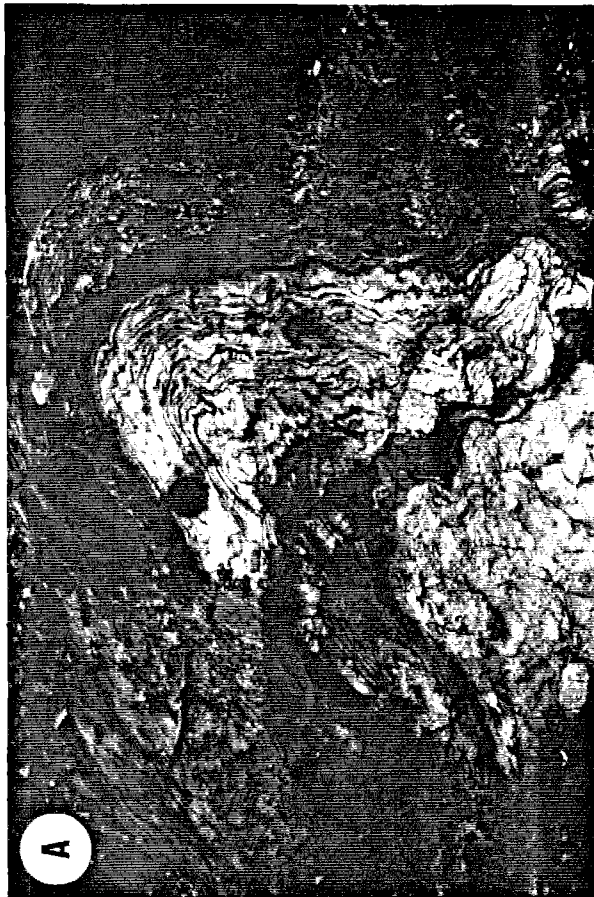
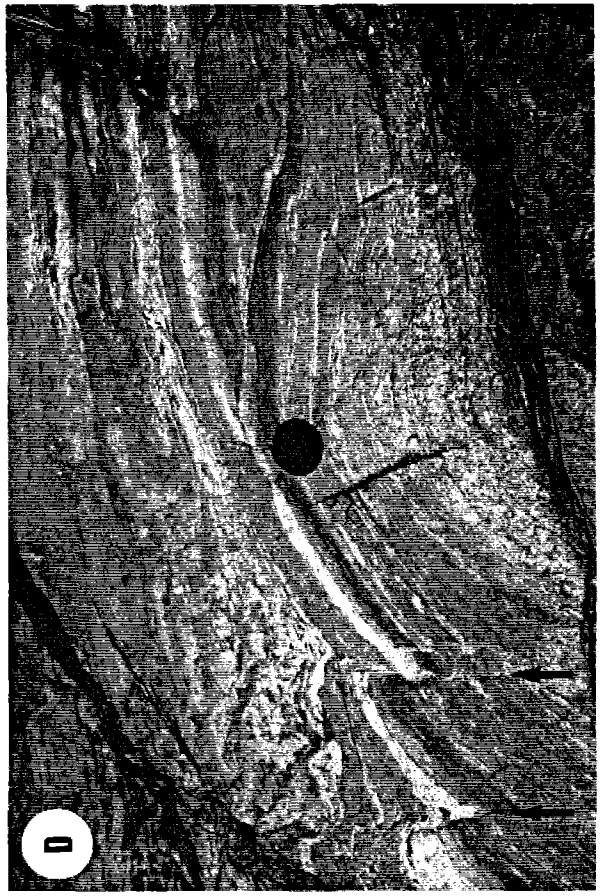
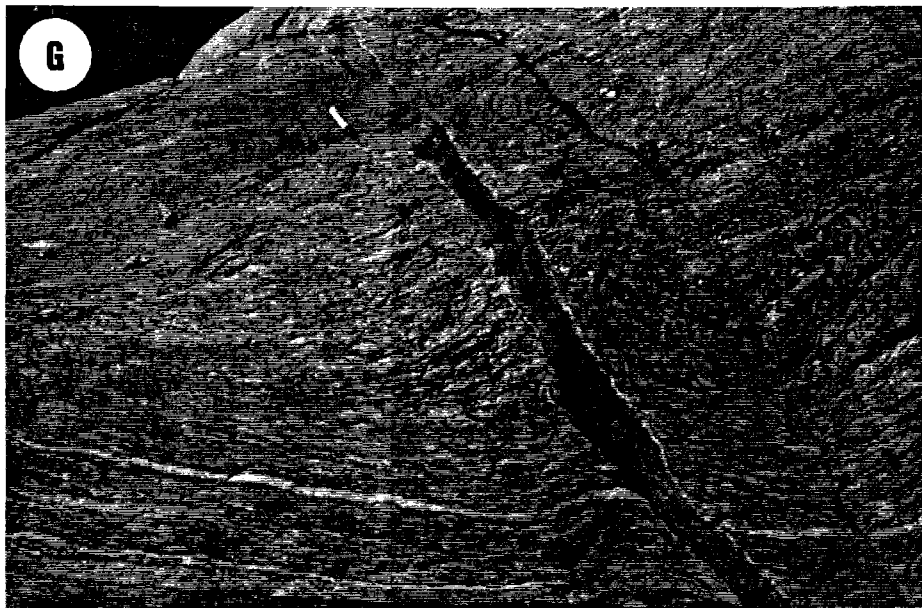
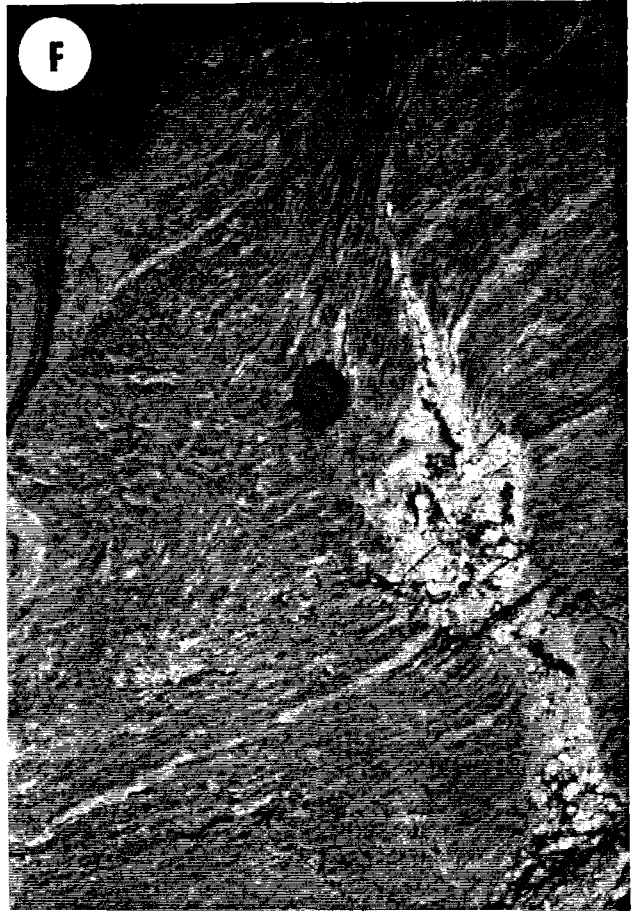


Figura 2.26. (continuación; Página siguiente). e) Detalle de d). f) Cuerpo irregular pegmatóide localizado en una zona de cizalla verticalizada que afecta a gneises bandeados. La segregación de este cuerpo parece local, asociada a la formación de la zona de cizalla. g) Vena microgranítica emplazada en una cizalla verticalizada que afecta a gneises bandeados miloníticos. La vena presenta una zonación definida por concentración de material leucocrático en los bordes, y presenta textura pegmatítica irregularmente distribuida en la masa microgranítica de grano más fino.



3

Tipologías Rocosas, Asociaciones Minerales y Texturas

Prácticamente todas las rocas estudiadas en la unidad de Torrox presentan un estado de desequilibrio textural muy acusado, definido por la coexistencia de asociaciones de fases incompatibles y la presencia de texturas que indican relaciones de reacción no completas entre las asociaciones de P intermedia y baja. En este Capítulo se describen los aspectos petrográficos más relevantes relativos a estas texturas reaccionales, y se relaciona la blastesis mineral en las distintas rocas con el desarrollo de la foliación principal en las metapelitas grafitosas y gneises leucocratos (D_2 - D_3).

3.1. METAPELITAS GRAFITOSAS

3.1.1. TIPOLOGIAS ROCOSAS Y TEXTURAS

Dentro de este tipo de rocas se incluyen la secuencia de esquistos, cuarzoesquistos y cuarcitas pelíticas grafitosas, que forma la mayor parte de la unidad, y los gneises pelíticos grafitosos adyacentes a los gneises leucocratos de Torrox y Rompealbardas (Figura 2.1.3). Las metapelitas que forman la mayor parte de la secuencia de los gneises pelíticos son composicional y petrográficamente similares a las metapelitas suprayacentes, si bien las capas metaareníticas son más ricas en plagioclasa que las alternancias cuarzoesquistosas de la serie anterior.

Considerando exclusivamente las rocas pelíticas (i.e., excluyendo los cuarzo-esquistos, cuarcitas y segregados trondhjemíticos) las asociaciones de fases encontradas son muy constantes, aunque las proporciones modales de las fases son variables. Además de cuarzo, plagioclasa sódica, moscovita, y grafito, como fases siempre presentes y abundantes; de turmalina, apatito, circón y pirrotina (en venas tardías) como fases ocasionales y accesorias; y de clorita y hematites como fases retrógradas, las asociaciones AFMTi más completas son (abreviaturas de minerales según Kretz, 1983, excepto Fib: fibrolita; en este trabajo se distinguen la fibrolita y silimanita como fases distintas siguiendo la sugerencia de Kerrick, 1990, p.245, por las importantes implicaciones petrológicas que supone la metaestabilidad de fibrolita):

- St+Bt+Grt+And+Rt+Ilm → Esquistos sin fibrolita
- St+Bt+Grt+(±Ky)+Fib+And+Rt+Ilm → Esquistos con fibrolita
- St+Bt+Grt+Ky+Fib+And+(±Crd)+Rt+Ilm → Gneises pelíticos

Debido a la presencia generalizada de texturas de reacción que implican a las fases AFM y particularmente los silicatos de Al (ver Capítulo 1), las asociaciones anteriores no pueden considerarse indicativas de "zonas metamórficas" en sentido progrado ya que no representan condiciones de equilibrio, como es fácil deducir de la presencia de tres polimorfos de Al_2SiO_5 en rocas individuales y a lo largo de toda la secuencia. Por lo tanto, la incorporación de fibrolita en estos esquistos no ha sido utilizada para definir la zonalidad metamórfica en términos progradados s.s., (e.g., zona de la estauroлита-silimanita o moscovita-silimanita de otros autores, Torres-Roldán, 1974, 1981; Elorza, 1979; Tubía, 1985a, Cuevas, 1988) como sería el caso si el metamorfismo del área estudiada representase una sección estructural coherente, i.e., resultante de una evolución P-T-t simple que condujese al registro de picos metamórficos en las distintas zonas minerales, que a su vez definirían un determinado gradiente metamórfico de campo (*metamorphic field gradient*, England y Richardson, 1977; Royden y Hodges, 1984; Spear et al., 1984; England y Thompson, 1984, 1986; Thompson y England, 1984). No obstante, las asociaciones anteriores reflejan condiciones metamórficas más extremas al pasar de los esquistos con St+Bt+Grt+And a los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And.

No se ha encontrado distena en ninguna de las muestras estudiadas de esquistos con St+Bt+Grt+And (ver puntos de muestreo en Figura 2.1.2a), si bien Elorza (1979) describe la presencia de esta fase en una sólo de las muestras estudiadas por él. Tampoco se ha observado en ningún caso clorita estable con el resto de las fases AFM. La clorita aparece en desequilibrio textural, como intercrecimientos en biotita y localmente asociada a granate, lo que indica su naturaleza retrógrada. Dado que el rango de composiciones de las metapelitas grafitosas es limitado y rico en Fe (Elorza, 1979, Pinto, 1986, y más adelante), la ausencia de clorita no puede interpretarse estrictamente como evidencia de su inestabilidad para las condiciones sufridas por estas rocas. Es posible que en sistemas más magnésicos la clorita fuera estable, al menos para las condiciones de los esquistos con St+Bt+Grt+And. Por otra parte, a pesar de que Elorza (1979) y Elorza y García-Dueñas (1981) describen la presencia de feldespato-K en los gneises pelíticos (que son incluidos por estos autores como el inicio de la zona de silimanita-feldespato-K), esta fase no se ha detectado en ninguna de las muestras analizadas petrográficamente de rocas metapelíticas, metaareniscas y segregados trondhjémíticos (ca. 100 muestras, en gran parte teñidas), ni en los análisis realizados con la microsonda, tanto en el área de Torrox como en los gneises de Rompealbardas. Esta observación concuerda con las observaciones de Boulin (1970) y Pinto (1986). De hecho, la composición de los segregados leucocráticos es muy pobre en K (Pinto, 1986, Apéndice I), que esencialmente está presente como componente de la moscovita. La ausencia de feldespato-K es importante ya que constriñe las interpretaciones concernientes al origen de los segregados trondjemíticos.

Las asociaciones de fases y texturas de crecimiento y reaccionales presentes en los gneises pelíticos indican que las diferencias más sustanciales respecto de los esquistos con fibrolita provienen de características asignables a las condiciones de P intermedia. En estas destaca el desarrollo de abundantes prismas de distena, aunque también debe incluirse la mayor abundancia modal de porfidoblastos de granate que presentan texturas de crecimiento y disolución precoz ausentes en los esquistos con fibrolita. Las asociaciones y texturas asignables a procesos reaccionales de desestabilización de las asociaciones precoces, que involucran el desarrollo de fibrolita y andalucita, son del todo similares a los encontrados en los esquistos con fibrolita. Este es uno de los argumentos para considerar el desarrollo de fibrolita en los esquistos suprayacentes como producto de la descompresión y no de un metamorfismo progrado en series de distena-silimanita.

Los gneises pelíticos con cordierita están pobremente foliados y deformados, y contienen un micro- y mesobandeado composicional rico en plagioclasa y cuarzo. Sus asociaciones minerales son similares a las de los gneises pelíticos s.s., aunque presentan ciertas particularidades texturales y mineralógicas. Entre ellas, las más distintivas son su textura decusada "corneánica" y la presencia de cordierita que no había sido descrita en estas rocas hasta el presente trabajo. Los blastos de biotita, moscovita, andalucita, turmalina (particularmente abundante en estas rocas) y plagioclasa son decusados. Estauroлита y granate son escasos y muestran texturas de reacción abundantes. De manera distintiva, en estas rocas suele aparecer blastos y agregados de clorita (verdosa y colores de interferencia anómalos azulados) retrógrada asociados a biotita y moscovita.

Las asociaciones anteriores se encuentran también en los cuarzo-esquistos y cuarcitas pelíticas intercaladas con las metapelitas s.s., si bien en los primeros la abundancia y tamaño de grano de las fases, exceptuando lógicamente el cuarzo, son menores que en las metapelitas. Las descripciones que siguen se han realizado en términos de fases, y no en términos de las tres asociaciones de fases distinguidas, para no caer en repeticiones innecesarias. Esto es así ya que el análisis textural está dirigido a las texturas que ofrecen información sobre la historia metamórfica y estructural del área (cf. Jamieson, 1988), que en su mayor parte son texturas reaccionales ligadas a la descompresión de la secuencia, y son similares en las tres zonas de rocas pelíticas distinguidas. Las descripciones se referirán casi exclusivamente a las metapelitas s.s.

3.1.1.1. GRANATE

A lo largo de la secuencia de metapelitas grafitosas, el granate aparece bajo una gran variedad de texturas que, desde el punto de vista descriptivo, pueden dividirse en dos grupos (Tabla 3.1.1):

Grupo I (Figura 3.1.1). Porfidoblastos de tamaño de grano fino a medio (radio = 0.25-1 mm). Este tipo de granate se encuentra en las tres asociaciones de fases distinguidas, aunque es muy escaso e incluso falta en un gran número de muestras de esquistos con fibrolita. No suelen contener inclusiones, excepto de cuarzo, ilmenita, grafito, y rutilo (este último en los gneises pelíticos), y pueden o no presentar texturas de crecimiento y relaciones S_i/S_e variables, generalmente indicativas de crecimiento pre-cinématico respecto de la foliación principal (Figura 3.1.1a). Rara vez desarrollan texturas idioblásticas, presentándose más bien con formas xenoblásticas redondeadas, que en algunos casos llegan a ser elipsoidales sugiriendo disolución de los blastos (Figura 3.1.1b y c). En muchos casos aparecen con golfos de corrosión y fuertemente pseudomorfizados por agregados orientados y/o decusados de $Bt+Ms\pm Pl\pm Qtz$ (Figura 3.1.1c) y a veces por hematites ('psd' en la Tabla 3.1.1). Otras veces se localiza andalucita \pm fibrolita en sus bordes (Figura 3.1.1a y e). Este hecho, y su presencia como inclusiones dentro de porfidoblastos de andalucita (ver más adelante) indica que las reacciones de descomposición de granate están asociadas a la descompresión de la secuencia.

Como puede observarse en la Tabla 3.1.1, los porfidoblastos de granate forman el tipo más común en los esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+And$, donde desarrollan halos de aplastamiento (*flattening*) respecto de la foliación principal S_2 y no suelen presentar inclusiones orientadas, aunque a veces presentan S_1 sigmoidales (grafito + ilmenita) y microestructuras de tipo "bola de nieve" que sugieren crecimiento sin-cinématico (Figura 3.1.1a). Aunque pueden observarse algunos granos con bordes de tendencia dodecaédrica, el grado de disolución y reemplazamiento por micas decusadas es elevado. Así, suelen presentar bordes xenoblásticos (Figura 3.1.1a) y formas alargadas según la foliación principal, lo que sugiere disolución en las caras perpendiculares al esfuerzo compresivo principal mayor asociado a D_2 (e.g., Vernon, 1978; Bell et al., 1986). Las texturas de reemplazamiento son claras incluso en granos donde el hábito sub-idioblástico se

mantiene y donde no se observan placas decusadas de micas. Esto se aprecia en la Figura 3.1.1.b, donde el manto de Ms+Bt (de unas 10 μm) que reemplaza al granate respeta el hábito sub-idioblástico (borde derecho del porfidoblasto de granate). En el caso ilustrado en esta Figura, parece claro que el proceso de reemplazamiento es sin- a post-cinemático respecto de la foliación principal (S_2) ya que las micas del manto de Ms+Bt se encuentran orientadas según la foliación. Sólo cuando se forman engolfamientos de corrosión y el proceso de reemplazamiento es más avanzado (borde izquierdo del porfidoblasto), las micas aparecen decusadas. Si estos porfidoblastos sufrieron disolución durante D_2 , es posible concluir que las microestructuras rotacionales como la ilustrada en la figura 3.1.1a representen un evento deformacional pre- D_2 .

Tabla 3.1.1. Grupos texturales de granates observados en las metapelitas de la unidad de Torrox en función de las asociaciones de fases diferenciadas.

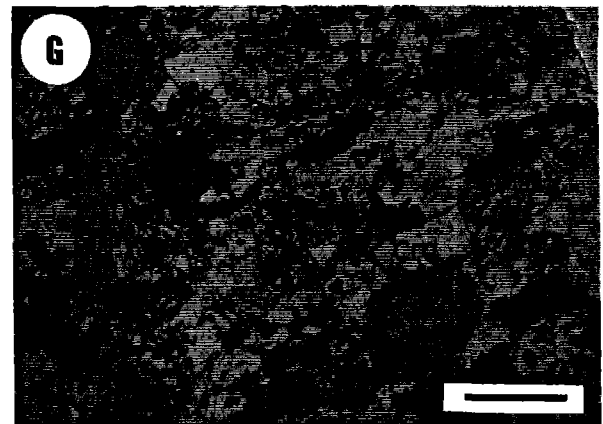
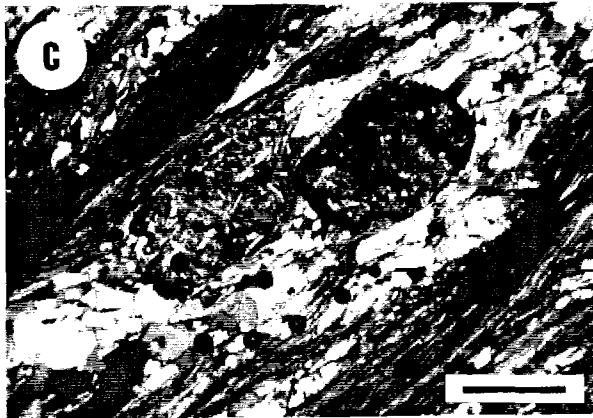
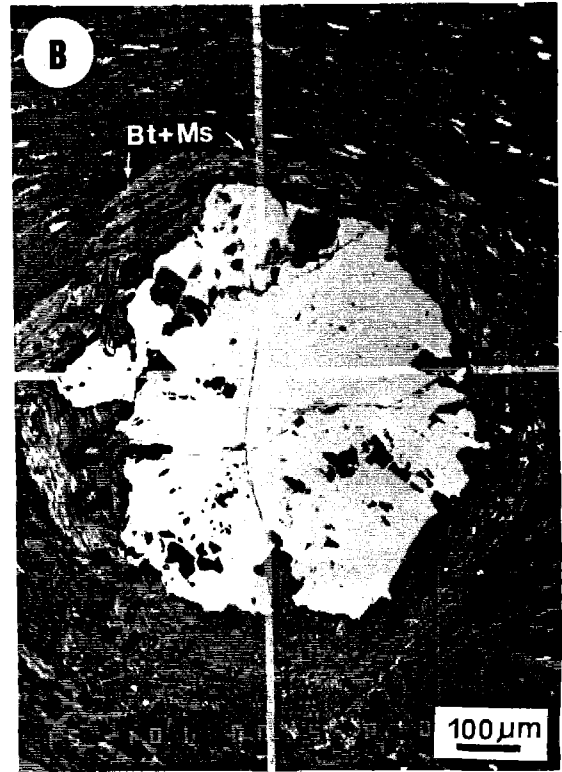
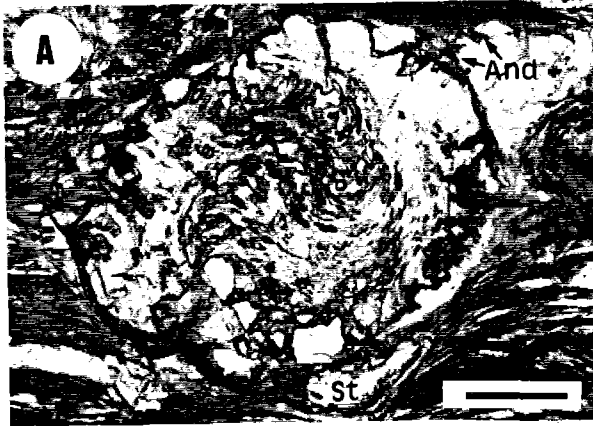
	Grupo I		Grupo II					
	pfd	psd	mtrx	inc Pl	inc St	inc Ms	inc Tur	inc And
Esquistos con St+Bt+Grt+And	x	x	x	-	-	-	-	x
Esquistos con St+Bt+Grt+(\pm Ky)+Fib+And	(x)	(x)	(x)	x	x	-	-	x
Gn. pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)	x	x	x	x	x	x	x	x

Nota: pfd = porfidoblastos; psd = pseudomorfizados; mtrx = matriz; inc Pl, inc St, inc Ms, inc Tur, inc And = incluidos en plagioclasa, estauroлита, moscovita, turmalina, y andalucita, respectivamente. x = Común; (x) = Escaso; - = No observado.

En los esquistos con St+Bt+Grt+(\pm Ky)+Fib+And, este tipo de granate es muy escaso, falta en un gran número de muestras, y generalmente presenta un fuerte grado pseudomorfismo por micas decusadas. Las texturas que presenta el granate en estas rocas son muy similares a las descritas anteriormente, e indican que los porfidoblastos de granate han sufrido procesos de disolución sin-cinemática en las caras perpendiculares a la dirección del esfuerzo compresivo principal mayor y han sido reemplazados en condiciones sin- a post-cinemáticas respecto de la foliación principal S_2+S_3 (Figura 3.1.1c).

En los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd) los porfidoblastos de granate son de tamaño de grano mayor que en los esquistos sin y con fibrolita y pueden aparecer texturalmente zonados (Figuras 3.1.1e y f). En estas rocas el grado de reemplazamiento de los distintos tipos de granates es muy

Figura 3.1.1. (Página siguiente). Texturas de granates porfidoblásticos (Grupo I) en la serie de metapelitas grafitosas. a) Granate con foliación interna sigmoidal (δS_1 ?) en un esquisto con St+Bt+Grt+And. Nótese la presencia de andalucita (borde superior) y estauroлита (borde inferior) crecidas sobre la foliación principal S_2 (nícoles paralelos). b) Imagen de electrones retrodispersados (BSE) que muestra el reemplazamiento de granate (blanco) por un manto de Ms (gris) + Bt (placas blancas) en gran parte orientadas según la foliación principal en un esquisto con St+Bt+Grt+And. El límite original del porfidoblastos se nota por la mayor concentración de biotita. c) Porfidoblastos de granate en estado de reemplazamiento muy avanzado por agregados de Ms+Bt+Pl+Qtz en un esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And. Nótese la forma algo alargada de los granos según la foliación principal (nícoles curzados). d) Porfidoblasto de granate con formas sub-idiomorfas y sin signos de resorción en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles paralelos). e) Porfidoblasto de granate que muestra dos estadios texturales de crecimiento, con un borde de crecimiento intercrecido con cuarzo, en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And. Nótese la presencia de Fib+Bt y And+Bt en el borde inferior del grano (nícoles paralelos). f) Porfidoblasto de granate con borde textural de crecimiento que ha sido parcialmente reabsorbido en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And. Nótese la presencia de distena en el borde inferior derecho donde el granate no presenta borde de crecimiento (nícoles paralelos). f) Granate parcialmente reemplazado por una corona de material criptocristalino de tipo pinita en un gneis pelítico cordierítico con St+Bt+Grt+And+Crd (nícoles paralelos). Excepto donde se indica, las barras de escala marcan 0.5 mm.



variable, por lo general más avanzado en gneises pelíticos con cordierita. No obstante, las texturas de reemplazamiento son distintivas respecto de los esquistos ya que, además de reemplazamientos por Bt+Ms y Fib/And+Bt (Figura 3.1.1e), algunos granos muestran evidencias de descomposición precoz asociada a blastesis de distena (Figura 3.1.1f). En los gneises pelíticos con cordierita los porfidoblastos de granate están pseudomorfizados por agregados de moscovita + biotita, y por un agregado criptocristalino marrón-verdoso de tipo pinítico, entre los que quedan restos de granate (Figura 3.1.1g).

Grupo II (Figura 3.1.2). En este grupo se incluye una variedad de tipos de granate de tamaño de grano fino a muy fino (radio < 0.25 mm), generalmente incluidos en porfidoblastos de otras fases como estaurolita, plagioclasa, andalucita, moscovita, y turmalina, aunque también se encuentran en la matriz cuarzosa o lepidoblástica. Existe una relación entre las asociaciones de fases y el tipo de porfidoblasto que incluye a este grupo de granates (Tabla 3.1.1). En los esquistos con St+Bt+Grt+And se encuentran incluidos localmente en porfidoblastos de andalucita. En los esquistos con St+Bt+Grt(\pm Ky)+Fib+And este tipo de granate es el más abundante y se encuentra mayoritariamente incluido en estaurolita y plagioclasa, y de manera irregular en andalucita. En los gneises pelíticos se encuentran incluidos en estaurolita, plagioclasa, moscovita (ocasional), turmalina (ocasional) y andalucita. En los incluidos en plagioclasa, estaurolita y andalucita y los de la matriz, es común que den texturas de reemplazamiento de tipo atolón por disolución y reemplazamiento del núcleo, o que presenten núcleos con abundantes inclusiones extremadamente finas que les dan un aspecto borroso (o "cloudy") que no se observan en los bordes. Inclusiones de la fase que hospeda al granate suelen estar presentes junto con Bt \pm Ms en el interior de estos granates, lo cual indica que el reemplazamiento de estos granates tuvo lugar durante la blastesis de aquellas. Este hecho supone que estas texturas de reemplazamiento son diacrónicas y no pueden relacionarse directamente con las texturas de reemplazamiento a baja P de los porfidoblastos del grupo I (excepto para el caso de los granates incluidos en andalucita), aunque más adelante se mostrará que pueden relacionarse con los estadios iniciales (a presión intermedia) de la descompresión.

Las descripciones anteriores sugieren que los procesos de descomposición de granate no han sido sincrónicos en muestras individuales de las metapelitas grafitosas. Como se ha mostrado, parte de la fibrolita y andalucita de las tres zonas definidas procede de este proceso de descomposición de granate. Sin embargo, las evidencias texturales y composicionales presentadas en el Capítulo 4 indican que los procesos de crecimiento de los distintos tipos de granate fueron complejos. En los esquistos sin fibrolita y con fibrolita los porfidoblastos de granates presentan las típicas características composicionales de zonación de crecimiento encontradas en metapelitas de grado medio. Sin embargo, en los gneises pelíticos la zonación de crecimiento es más complicada, y sugiere estadios distintivos de crecimiento en concordancia con la zonación textural. Estos estadios son anteriores a D_2 . Por otra parte, los granates del grupo II presentan composiciones diversas a pesar de sus similitudes texturales que no son fáciles de correlacionar con el crecimiento de los porfidoblastos de las mismas muestras. Además, estos granates del grupo II muestran patrones de zonación que sugieren procesos de difusión intracristalina, posiblemente relacionables con los procesos de reemplazamiento precoces que dan lugar a las texturas en atolón en los granates incluidos en plagioclasa y estaurolita. En resumen, para explicar las texturas y composiciones de los granates de estas rocas debe implicarse una complicada historia reaccional con procesos de crecimiento pre- D_2 y disolución sin- a post- D_2 .

3.1.1.2. ESTAUROLITA

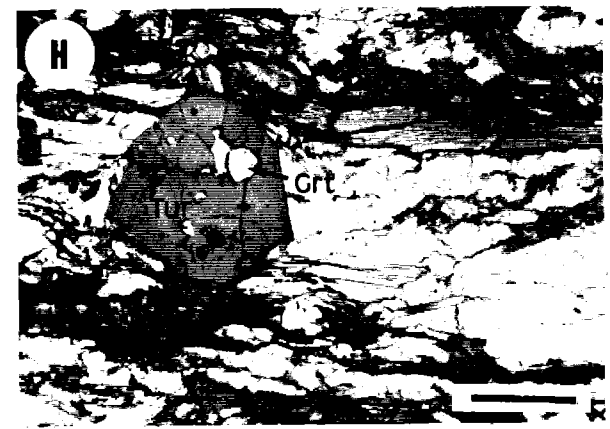
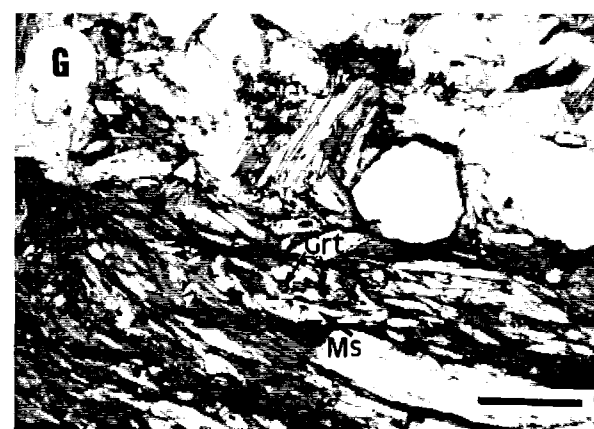
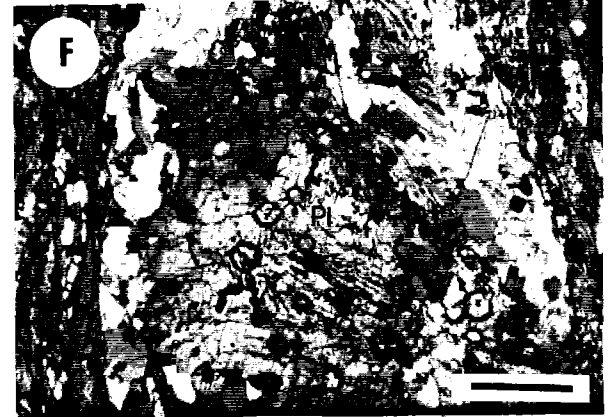
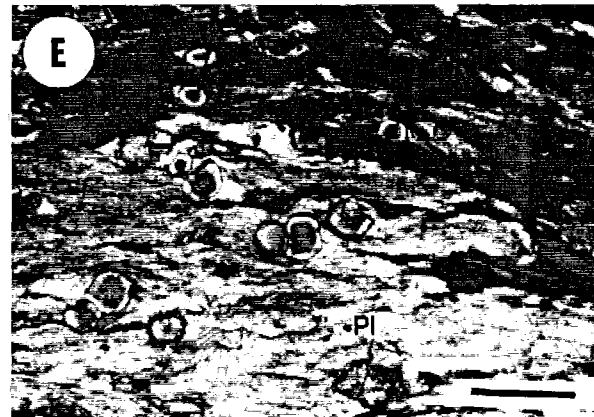
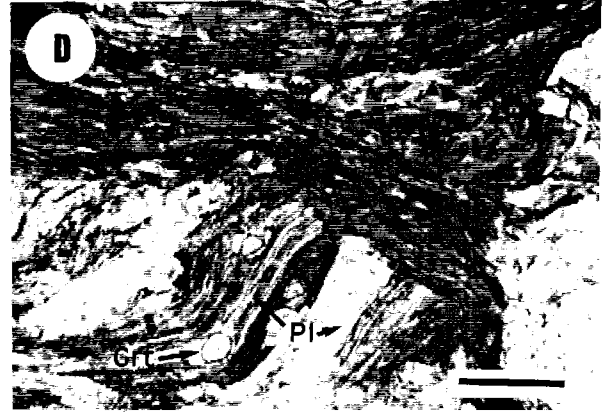
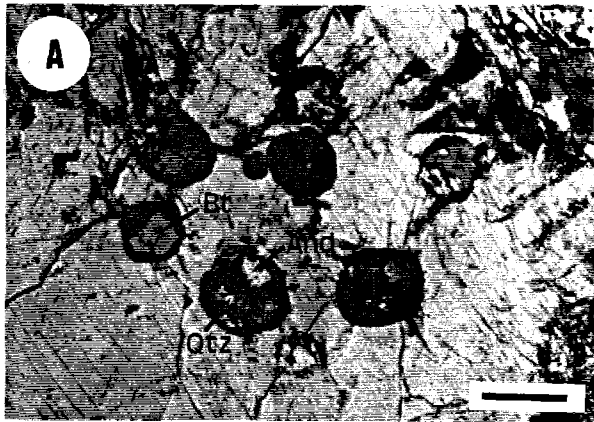
La estaurolita está presente en la mayoría de las muestras estudiadas petrográficamente, y sus relaciones texturales y microestructurales son, con mucho, las más complejas de entre fases estudiadas. Forma porfidoblastos de tamaño de grano fino a medio, generalmente del orden del mm, que incluyen grafito, ilmenita, a veces rutilo, y más raramente biotita (Figuras 3.1.2b y c, y 3.1.3). En los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos, algunos porfidoblastos de estaurolita presentan inclusiones de granate de tamaño de grano fino, que pueden estar parcialmente pseudomorfizados por la propia estaurolita ($\pm Bt \pm Ms$) (Figura 3.1.3b y c). Como se ha indicado anteriormente, esta característica es distintiva respecto de los esquistos con $St+Bt+Grt+And$, y es importante en la interpretación de la historia reaccional sufrida por estas rocas.

Los porfidoblastos de estaurolita presentan comúnmente trazas de inclusiones orientadas de grafito, y a veces ilmenita, cuyas relaciones S_i/S_e sugerirían crecimiento pre-, sin- y post-cinemático respecto de la foliación principal S_2+S_3 (Figura 3.1.3) siguiendo los criterios clásicos de Zwart (1962). Así, se encuentran cristales perpendiculares a S_p (Figuras 3.1.3a y b), cristales con S_i perpendicular y en discontinuidad con S_e , cristales rotacionales con S_i sigmoidales en continuidad con S_e (Figura 3.1.3c), cristales con patrones de S_i con formas de "V" parcialmente en continuidad con, y parcialmente en discontinuidad con S_e (Figuras 3.1.3e y f), que difícilmente pueden interpretarse como resultado de rotación simple, y, finalmente, blastos y sobrecrecimientos helicíticos con S_i paralela y en continuidad con S_e (Figura 3.1.2b). Estas texturas se encuentra incluso dentro de la misma muestra en todos los tipos de metapelitas distinguidos.

En los esquistos sin fibrolita, el crecimiento de estaurolita se observa comúnmente sobre el bandeo composicional lepidoblástico (S_2) rico en moscovita, donde resaltan granos de cuarzo y placas decusadas de biotita asociados a sus bordes. Granos de tamaño fino se asocian a porfidoblastos de granate de estas rocas (Figura 3.1.1a). En algunos casos, estos granos se disponen en las sombras de presión y desarrollan texturas de crecimiento con inclusiones orientadas paralelas a los bordes de los cristales (Figura 3.1.3d). Esto sugiere que, al menos en parte, el crecimiento de estaurolita es el resultado de descomposición de $Grt+Ms$. Este proceso es tardío, esto es, sin- a post- D_2 . No obstante, también se encuentran porfidoblastos "preoces" de estaurolita anteriores a D_2 (Figura 3.1.3a).

En los esquistos con fibrolita y en los gneises pelíticos, la presencia de inclusiones de granate parcialmente pseudomorfizados por la propia estaurolita (Figura 3.1.2c) sugiere que parte de la blasténesis de estaurolita se debe a descomposición de granate bajo condiciones sin- D_2 ya que inclusiones de granate se encuentran en porfidoblastos rotacionales de estaurolita (Figura 3.1.3c). Un hecho interesante es que los

Figura 3.1.2. (Página siguiente). Texturas de granates del grupo II en la serie de metapelitas grafitosas. a) Granates con texturas en atolón, parcialmente reemplazados por $Bt+And+Qtz+Pl$, incluidos en porfidoblastos de andalucita de un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ (nícoles cruzados). b) Inclusiones de granate no reemplazados en un porfidoblasto de estaurolita y en la matriz lepidoblástica rica en moscovita de un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles paralelos). c) Granate en atolón, parcialmente reemplazado por $Bt+St$, incluido en un porfidoblasto de estaurolita de un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles paralelos). d) Inclusiones de granate sin signos de resorción en un porfidoblasto de plagioclasa con $S_i \neq S_e$ de un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ (nícoles paralelos). e) Granates con núcleos borrosos y bordes limpios incluidos en un porfidoblasto de plagioclasa ($S_i=S_e$) de un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ (nícoles paralelos). f) Granates en atolón, parcialmente reemplazados por $Bt+Ms+Qtz+Pl$, incluidos en porfidoblastos de plagioclasa de un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles cruzados). g) Granates incluidos en placas de moscovita de un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles paralelos). h) Granates incluidos en un porfidoblasto de turmalina de un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And+Crd$ (nícoles paralelos). Las barras de escala marcan 0.5 mm.



granos de rutilo incluidos en porfidoblastos de estaurolita de los esquistos con fibrolita y de los gneises pelíticos se encuentran a veces parcialmente reemplazados por ilmenita, lo cual sugiere que la blastesis de estaurolita debió ser, al menos en parte, posterior o sincrónica con el proceso de transformación $Rt \rightarrow Ilm$.

En los tres tipos de asociaciones de fases distinguidas en las metapelitas grafitosas, la estaurolita presenta texturas reaccionales que involucran a los tres polimorfos del silicato de Al. En algunas venas cuarzosas de segregación hidrotermal precoces de los gneises pelíticos, la estaurolita se encuentra con texturas de crecimiento epitaxial con distena. Crecimientos epitaxiales, cristalográficamente coherentes, de estaurolita-distena no son raros en la naturaleza (e.g., Wenk, 1980) dado que la estructura de la estaurolita incluye "capas" con la estructura y composición de distena alternantes con monocapas de composición aproximada $[^{IV}Al_{0.7}Fe_2O_2(OH)_2]$ a lo largo de [010] (e.g., Griffen y Ribbe, 1973; Ribbe, 1982). Estas texturas en venas hidrotermales son importantes ya que indican un crecimiento simultáneo, y por lo tanto una coexistencia en equilibrio de ambas fases durante las condiciones de P intermedia. Esta es una de las evidencias para rechazar una zonalidad metamórfica basada en un metamorfismo progrado bajo series de facies de distena-silimanita, y apoya la generación de fibrolita en relación con procesos de descompresión.

Por otra parte, la estaurolita se encuentra en todos los casos parcial o totalmente pseudomorfizada por $And+Bt+Ilm$ (Figuras 3.1.4e, g y h). Esta textura es más común que los pseudomorfos decusados de $Ms\pm Bt$, y que los agregados de $Fib+Bt+Ilm$ en los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos (Figura 3.1.5b). En los gneises pelíticos con cordierita la estaurolita aparece, además, como granos aislados en la matriz, parcialmente pseudomorfizada por agregados de $Crd+Bt+Ilm\pm Ms$ o pinita + biotita (Figuras 3.1.7c y e). Todas estas texturas de reemplazamiento afectan a los granos aparentemente pre-, sin- y post-cinemáticos respecto de la foliación principal. Los reemplazamientos con fibrolita son sin-cinemáticos respecto de D_2 y los que involucran andalucita son tardi- a post-cinemáticos respecto D_3 . Puede inferirse que gran parte de la andalucita y fibrolita presente en todas las rocas es el resultado de reacciones de descomposición de estaurolita que progresaron en condiciones sin- D_2 y post- D_3 durante la descompresión de la secuencia. Esto se demuestra no sólo por las texturas reaccionales, sino por el hecho de que la abundancia modal y el tamaño de grano de la estaurolita varían fuertemente en estas rocas en relación inversa a las abundancias modales de fibrolita, andalucita y biotita. Por lo tanto, estas texturas no pueden interpretarse en términos de que la estaurolita es la fase producto, como sugirió Loomis (1972a; ver Capítulo 1.2.4), toda vez que además la estaurolita se encuentra también pseudomorfizada por $Ms\pm Bt$. Texturas de reemplazamiento similares han sido descritas en muchas áreas, tanto de metamorfismo regional como de contacto (e.g., Guidotti, 1968; Fletcher y Greenwood, 1979; Jamieson, 1988; Rubenach y Bell, 1988; Lang y Dunn, 1990), aunque se han interpretado generalmente en términos progradados. No obstante, en estas rocas se confirma la apreciación de Loomis (1972a) al respecto de que el volumen modal y tamaño de grano de la estaurolita no desciende al pasar de los esquistos sin fibrolita a los esquistos con fibrolita, pudiendo incluso llegar a aumentar en bastantes muestras, aunque en los gneises pelíticos la abundancia y tamaño de estaurolita es, en general, menor que en los esquistos. Esto es debido a que el grado de pseudomorfosis sufrido por la estaurolita no se relaciona con el incremento en el grado a lo largo de la secuencia de metapelitas, ya que el mismo es extremadamente variable dentro de muestras individuales de las tres asociaciones de fases distinguidas, oscilando desde porfidoblastos idiomorfos no reemplazados a pequeños relictos menores de 0.1 mm incluidos en andalucita.

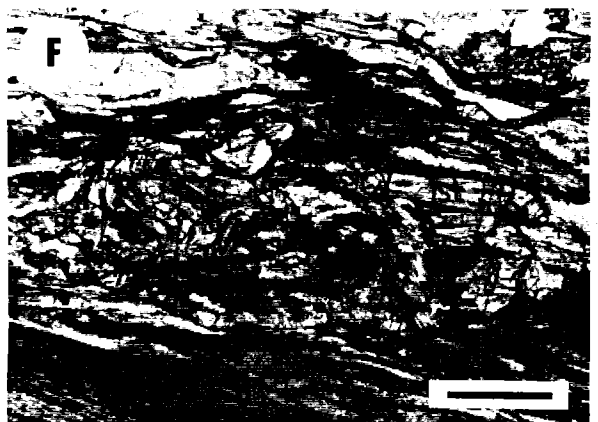
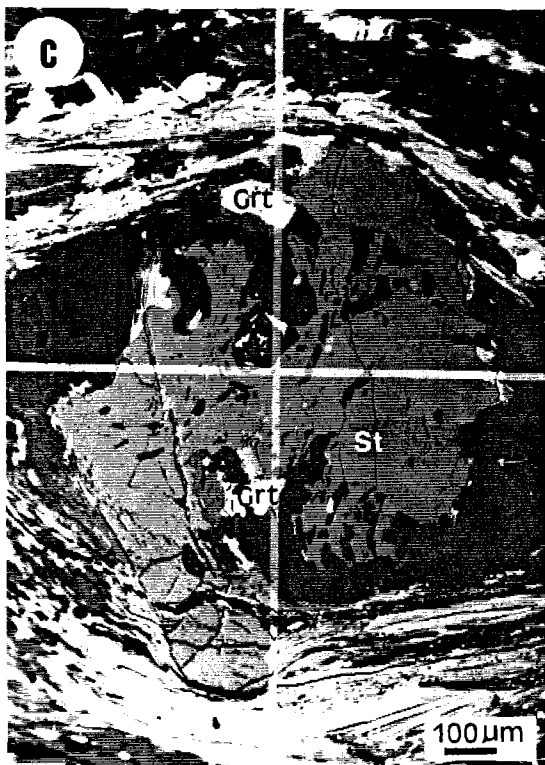
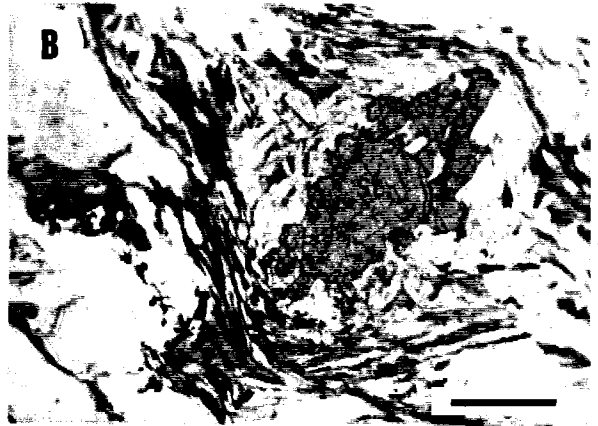
Las descripciones anteriores evidencian que las relaciones blastesis-deformación-reemplazamiento de la estaurolita no parecen explicarse mediante los criterios de Zwart (1962). Por ejemplo, un crecimiento sin- a

post-cinemático de estaurolita en las tres zonas consideradas no puede ser coetáneo con un reemplazamiento simultáneo de estaurolita por fibrolita y andalucita, i.e., también sin- a post-cinemático, que indicaría su inestabilidad durante ese mismo periodo. Esta inconsistencia es aún más evidente toda vez que (1) los propios porfidoblastos aparentemente post-cinemáticos de estaurolita están reemplazados por andalucita, y (2) los procesos reaccionales de descomposición de estaurolita observados son consistentes con las predicciones de sistemas modelo bajo condiciones de descompresión (Capítulo 5). Es por lo tanto necesario concluir que la blastesis aparentemente sin- a post-cinemática de la estaurolita es anterior a la blastesis sin- D_2 de fibrolita y tardi- a post- D_3 de andalucita. Esto puede explicarse si la estaurolita creció bajo una situación de partición de la deformación de crenulación D_2 y, además, la deformación de crenulación D_3 afectó a estas rocas estudiadas en grado variable. Si las relaciones S_1/S_c de la estaurolita asignable a D_2 son el resultado de un sólo evento deformacional, este ha sido obviamente heterogéneo a la escala de la lámina delgada, y por ende, a escalas mayores. Así, en las rocas de grado más bajo de la unidad de Torrox, los esquistos con $St+Bt+Grt+And$, el menor progreso de la diferenciación de S_3 ha resultado en un mayor número de porfidoblastos con texturas de crecimiento aparentemente tardío (i.e., post-foliación principal S_2), aunque este crecimiento sería sin- D según los criterios de Bell y Rubenach (1983) y Bell et al. (1986). En los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos la situación es más complicada por la mayor transposición de S_2 por D_3 . Si S_2 ha sido reactivada en el sentido de Bell (1986), esto supone encontrar más raramente cristales de estaurolita aparentemente post-cinemáticos toda vez que han debido rotar en los microlitones lepidoblásticos donde la deformación se acomodaría esencialmente por cizalla simple, y no haber rotado y mantener apariencia pre-cinemática en áreas cuarzosas, o donde la deformación se acomodara por aplastamiento (Bell et al., 1986). En los casos en que la estaurolita sobrecrece a la foliación principal externa sin generarse S_1 sinusoidal (e.g., Figura 3.1.2b) su blastesis debe asignarse igualmente a condiciones sin- D_2 . A pesar de que la blastesis sin- D_2 puede explicar la coexistencia de blastos aparentemente pre-, sin- y post-cinemáticos, algunos granos deben considerarse pre- D_2 . Esto puede inferirse por el hecho de que la estaurolita se encuentra en venas hidrotermales de cuarzo precoces intercrecida con distena, que se supone paragenética con granate.

3.1.1.3. SILICATOS DE AL

Como se ha indicado más arriba, la distribución de los polimorfos de los silicatos de Al es la base para la definición de las tres zonas definidas en las metapelitas grafitosas. En las tres zonas distinguidas aparece andalucita. La fibrolita, y ocasionalmente, la distena, se une a la asociación de los esquistos con $St+Bt+Grt+And$ sin que se pierda ninguna otra fase. Finalmente la distena se une a la asociación de los esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ de la misma manera.

Figura 3.1.3. (Página siguiente). Texturas estaurolita en la serie de metapelitas grafitosas. a) Porfidoblasto pre- S_2 con halos de aplastamiento en un esquistos con $St+Bt+Grt+And$. b) Porfidoblasto pre- $S_{p(2)}$ con halos de aplastamiento en un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ (nícoles paralelos). c) Imagen de electrones retrodispersados de un porfidoblasto rotacional sin- S_2 en un esquistos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$. Nótese el borde de crecimiento final donde S_1 (grafito)= S_2 y la presencia de inclusiones de granate. d) Imagen de electrones retrodispersados de un grano de estaurolita con inclusiones orientadas de ilmenita (blanco) paralelamente a los bordes del cristal en un esquistos con $St+Bt+Grt+And$. El grano se localiza en una sombra de presión de un porfidoblasto de granate pre- S_2 . e) y f) Granos de estaurolita con trazas convolutas y en forma de V de la foliación interna definida por grafito en esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$. Nótese que la foliación interna se continua parcialmente con la externa (nícoles paralelos). Excepto donde se indica, las barras de escala marcan 0.5 mm.



La **andalucita** (Figura 3.1.4) es muy abundante y se encuentra prácticamente todas las muestras examinadas. Grandes porfidoblastos prismáticos de andalucita (> 1 cm de diámetro) se localizan generalmente en dominios lepidoblásticos ricos en grafito (Figura 3.1.4a). Estos porfidoblastos incluyen comúnmente Bt+Ilm (Figuras 3.1.4b y c), y más esporádicamente relictos de St, Grt (Figura 3.1.2a), Fib y Ky, y desarrollan patrones de inclusión de tipo quiastolítico (Figura 3.1.4b). Los bordes son a veces esqueletales, con inclusiones alargadas de cuarzo (Figura 3.1.4b). En el contacto con la matriz se localizan neoblastos de biotita decusados, acumulaciones de grafito, y se pueden detectar halos de empobrecimiento en moscovita que ha sido reemplazada por biotita. En los dominios ricos en cuarzo la andalucita es menos abundante, generalmente en granos esqueletales y parches xenoblásticos.

Las texturas reaccionales donde está implicada la andalucita representan estadios variables de reemplazamiento directo de estauroilita (Figuras 3.1.4e, g y h), moscovita (Figura 3.1.4f), y, en menor medida, granate (Figuras 3.1.1a y e, y 3.1.2a). Es muy común que la andalucita (+biotita+ilmenita) reemplace directamente a los porfidoblastos de estauroilita, respetando a veces los bordes idioblásticos de los prismas de estauroilita (Figuras 3.1.4g y h). Por otra parte, en algunas muestras de gneises pelíticos con abundante distena existen granos de andalucita que son el resultado de la inversión polimórfica directa $Ky \rightarrow And$ (ver más adelante).

Su crecimiento es esencialmente postcinemático. Los bordes de los porfidoblastos idiomorfos cortan limpiamente la foliación definida por el bandeo tectónico (Figuras 3.1.4a y b), y desarrollan texturas helicíticas (en el sentido de Spry, 1969) con $S_1 = S_c$ (S_2 en los esquistos sin fibrolita y S_3 en los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos). Sin embargo, no es raro que estos porfidoblastos presenten S_1 sigmoidal y micropliegues de crenulación con plano axial paralelo a la crenulación externa S_3 (Figura 3.1.4a). Localmente la foliación de crenulación S_3 se acomoda a los bordes de los porfidoblastos, tanto en los esquistos sin fibrolita en zonas donde el acortamiento desarrolla crenulación diferenciada (estadios 3-4 de Bell y Rubenach, 1983), como en los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos donde S_3 transpone S_2 (estadios 5-6 de Bell y Rubenach, 1983, Figura 3.1.4c). Se encuentran además blastos con hábitos sigmoidales que indican rotación y blastésis durante D_3 (Figura 3.1.4d). La débil crenulación asociada a las charnelas de pliegues P_4 afecta igualmente a estos porfidoblastos. Estas relaciones indican que la blastésis de andalucita comenzó en condiciones sin- D_3 , aunque mayoritariamente progresó en condiciones estáticas post- D_3 y pre- D_4 .

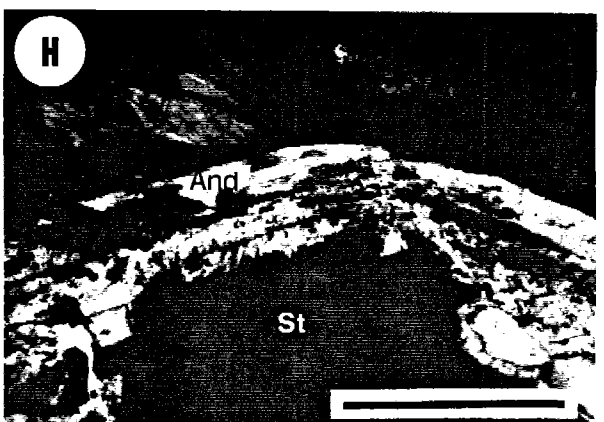
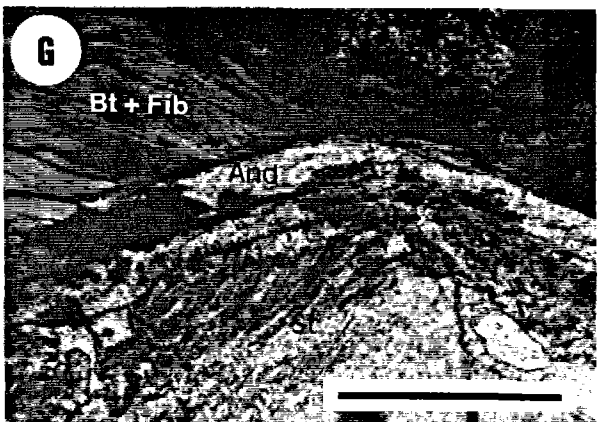
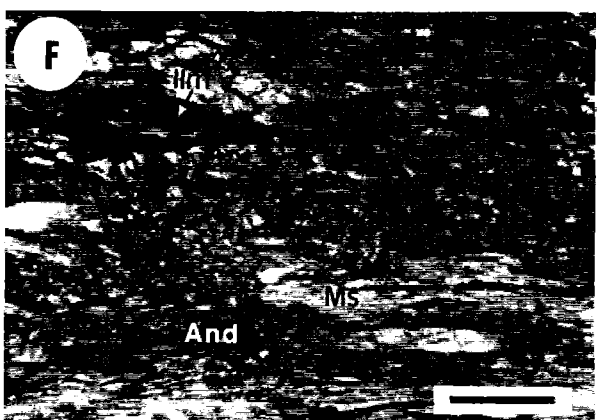
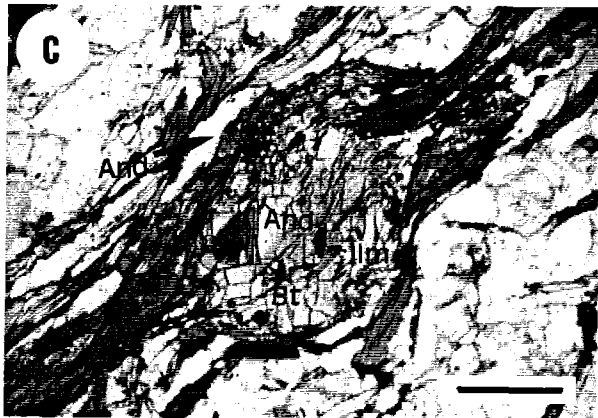
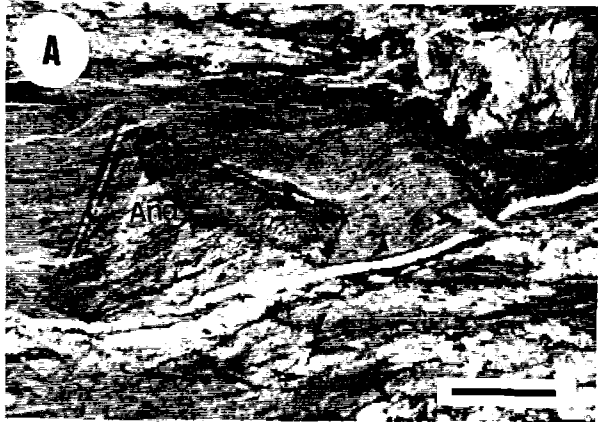
La **silimanita** (Figura 3.1.4) aparece en los esquistos con fibrolita y en los gneises pelíticos exclusivamente en su variedad **fibrolita**. Esta distinción es importante dada la más que probable nucleación y crecimiento de fibrolita fuera del campo de estabilidad de la silimanita y de la fibrolita misma (ver Kerrick, 1990). En la mayoría de los casos las madejas de prismas aciculares están intercrecidas con biotita (Figuras 3.1.4i, j y k), y a veces se asocian a ilmenita, aunque en algunos casos las madejas son casi puras (Figura 3.1.4l). Cuando su abundancia modal es alta y forma matas gruesas, aumenta el tamaño de grano de los cristales aciculares. Ocasionalmente, la fibrolita se encuentra reemplazando parcialmente a distena y porfidoblastos de granate, e incluida en porfidoblastos andalucita y plagioclasa. En los gneises pelíticos con cordierita la fibrolita es poco común.

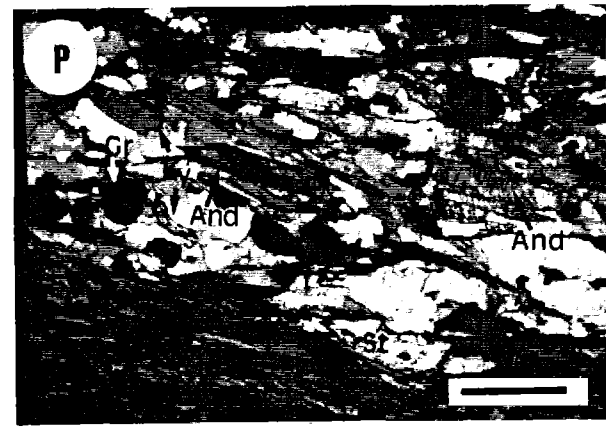
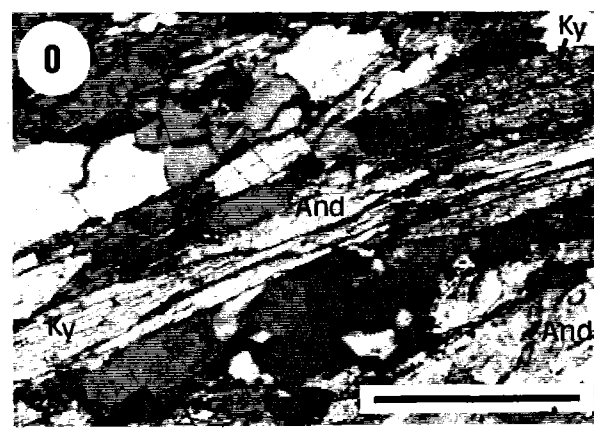
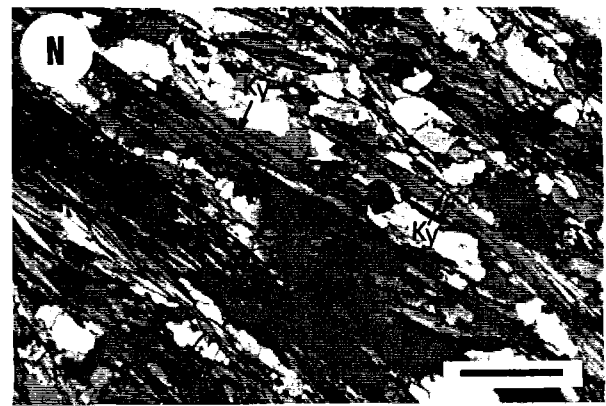
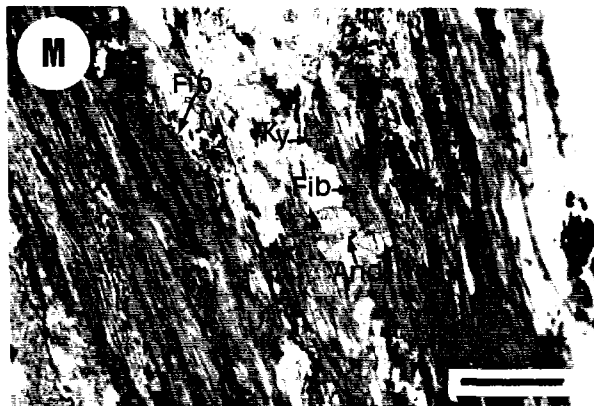
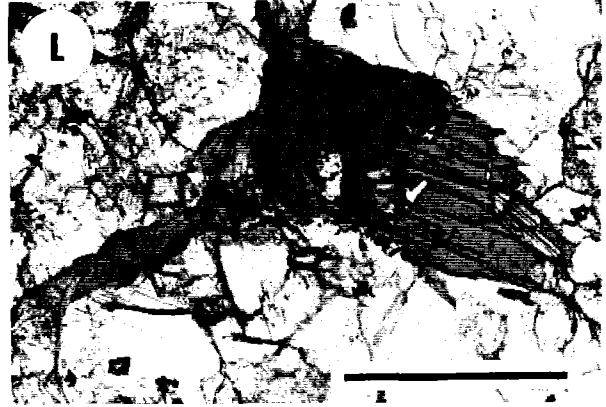
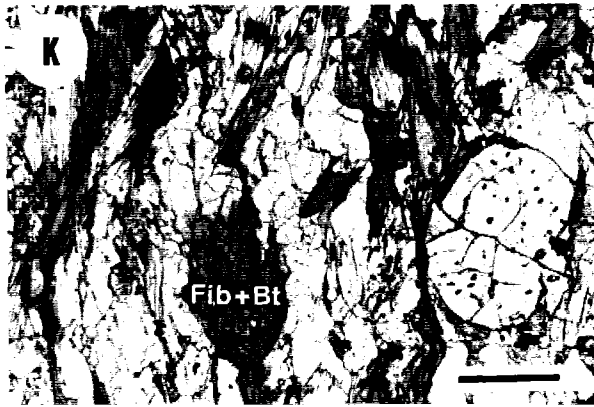
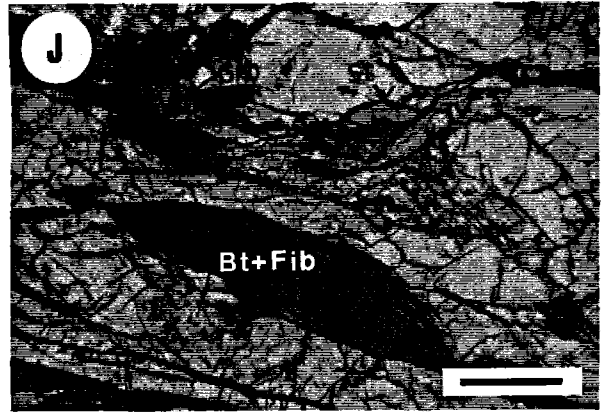
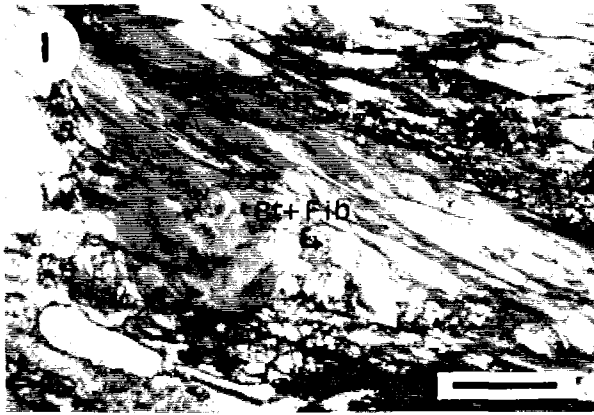
En general las madejas están alargadas paralelamente a la foliación S_2 , y a veces desarrolla micropliegues intrafoliares y formas fuertemente convolutas asociados a D_3 . En muestras donde la transposición de S_2 por D_3 es evidente, puede observarse definiendo la foliación S_3 , y a veces localizada en sombras de deformación asociadas a porfidoblastos precinemáticos respecto de D_3 . Los bordes de otros blastos se adaptan a gran parte de estas matas de fibrolita, por lo que pueden caracterizarse como del tipo

armónico (i.e., *harmonious*) de Vernon y Flood, (1977), lo que implica un cierto equilibrio textural. Sin embargo, las matas de fibrolita presentan a veces en sus partes externas cristales alargados a modo de agujas desmadejadas que forman ángulos elevados con la foliación definida por el cuerpo principal de la mata, y penetran los contactos de grano con cuarzo y porfidoblastos de plagioclasa. Este tipo de texturas representan desequilibrio textural (tipo disarmónico, i.e., *disharmonious*, de Vernon y Flood, 1977) y pueden interpretarse como el resultado de un crecimiento post-cinemático respecto de D_3 (cf. Vernon, 1975; Vernon y Flood, 1977; Vernon, 1987). Es decir, este tipo de fibrolita ha debido crecer probablemente fuera del campo de estabilidad de la silimanita dado que en condiciones post- D_3 crece abundante andalucita. Por lo tanto, la blastesis principal de fibrolita ha sido continua en condiciones sin-cinemáticas respecto de D_2 y D_3 , y de manera esporádica en condiciones metaestables respecto de andalucita post- D_3 .

La **distena** (Figura 3.1.4) aparece sólo de manera esporádica en los esquistos con fibrolita, en 16 muestras de un total de cerca de 350 muestras examinadas petrográficamente (Figura 2.1.2a). Por el contrario, en los gneises pelíticos es muy común y abundante (hasta 5-10 % en vol estimado visualmente), y llega a ser el polimorfo más abundante de algunas muestras. En general se presenta en blastos de tamaño de grano fino, comúnmente < 1 mm en su dimensión mayor, aunque en algunos casos pueden desarrollar prismas muy alargados con relaciones c/a mayores de 10, particularmente en los gneises pelíticos donde llegan a $c/a = 30$ (Figura 3.1.4n). Suele aparecer orientada paralelamente a la foliación principal, y a veces llega a desarrollar formas curvas microplegadas (Figuras 3.1.4n y p). Puede encontrarse incluida en plagioclasa, andalucita, y placas de moscovita y biotita, y en los gneises pelíticos suele incluir granos de rutilo. A veces puede estar parcialmente reemplazada por moscovita y fibrolita, y en algunas muestras de gneises pelíticos aparece invertida total o parcialmente a andalucita (Figuras 3.1.4o y p). No se han observado relaciones texturales que permitan deducir las reacciones responsables de la blastesis de distena, ya que presenta contactos limpios con granate (Figuras 3.1.1d y f) y estaurolita. No obstante, se puede sugerir que la distena procede de descomposición de estaurolita, lo cual es consistente con modelos teóricos (Capítulo 5), aunque no puede

Figura 3.1.4. (Página siguiente). Texturas silicatos de Al en la serie de metapelitas grafitosas. a) Porfidoblasto sin- D_3 de andalucita crecido sobre el bandeado lepidoblástico (S_2) rico en moscovita débilmente microplegado en un esquistos con $St+Bt+Grt+And$ (nícoles paralelos). b) Blasto de andalucita de tendencia quiasistólica en un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles paralelos). Aunque no se aprecia bien en la imagen, las trazas perpendiculares a los bordes del cristal son intercrecimientos alargados de cuarzo. c) Blasto de andalucita con inclusiones de biotita e ilmenita en un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$. La foliación externa (S_3) se adapta a los bordes del cristal (nícoles paralelos). d) Blasto alargado de andalucita (zona en extinción) que forma un micropliegue con plano axial oblicuo a la foliación principal en un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ (nícoles cruzados). e) Agregado xenoblástico de andalucita que reemplaza a estaurolita en un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles paralelos). f) Agregado esquelético de andalucita + $Bt+Ilm$ que reemplaza moscovita en un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$ (nícoles paralelos). g) y h) Pseudomorfo parcial de andalucita sobre estaurolita que mantiene la forma idioblástica de esta última en un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$. Nótese la presencia de fibrolita intercrecida con biotita en la matriz foliada (g) nícoles paralelos y h) nícoles cruzados). i, j) y k) Madejas de fibrolita intercrecidas con biotita y paralelas a la foliación principal en i) un esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$, j) un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nótese la presencia de estaurolita parcialmente pseudomorfizada por andalucita), y k) un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And+Crd$. (nícoles paralelos). l) Madeja de fibrolita casi pura en un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$. Nótese la presencia de distena (nícoles paralelos). m) Coexistencia de los tres polimorfos de Al en un esquistos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$. La andalucita crece sobre la fibrolita, y ésta última crece sobre distena. (nícoles paralelos). n) Cristales alargados y deformados de distena en un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ (nícoles cruzados). o) Cristal de distena del mismo gneis pelítico que la Figura anterior parcialmente invertido a andalucita (nícoles cruzados). p) Cristales de distena sin invertir (algunos de ellos deformados) y totalmente invertidos a andalucita en el mismo gneis pelítico que la Figura anterior (nícoles cruzados). Nótese la extinción ondulante y en lamelas de los cristales de andalucita. Las barras de escala marcan 0.5 mm.





asegurarse petrográficamente. En los gneises pelíticos con cordierita la distena es escasa o inexistente, y puede encontrarse incluida dentro de porfidoblastos de andalucita. En las muestras en que está ausente, no está claro si no llegó a desarrollarse durante las condiciones de P intermedia o fué consumida por reacciones asociadas a la descompresión.

3.1.1.4. PLAGIOCLASA

La plagioclasa aparece en granos de tamaño fino en la matriz, y más típicamente como porfidoblastos de hasta 5 mm de diámetro (Figura 3.1.5). Forma parte (junto a $Ms+Bt\pm Qtz$) de la asociación que pseudomorfiza los porfidoblastos de granate, y los porfidoblastos suelen incluir granate de grano fino en los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos (Figuras 3.1.2d, e y f). Las microestructuras encontradas en los porfidoblastos de plagioclasa registran estadios de crecimiento múltiples, y sus relaciones S_i/S_e son abundantes y claras en las rocas estudiadas.

En los esquistos presentan normalmente relaciones S_i/S_e que indican crecimiento pre- a sincinemático respecto de la deformación D_2 . En estos porfidoblastos queda registrado claramente el carácter de crenulación de la foliación S_2 , encontrándose estadios variables del desarrollo de la misma (Figura 3.1.5a). En los esquistos con fibrolita, la presencia trazas de S_i secante respecto de S_e (S_3 que se acomoda a los porfidoblastos de andalucita) en estas rocas indica crecimiento precinemático respecto de D_3 (Figura 3.1.2d), tal y como lo sugiere el desarrollo de lamelas de deformación en muestras con deformación milonítica (D_3) (Figura 3.1.5b). Sin embargo, un crecimiento más limitado post-cinemático respecto de D_3 también viene indicado por blastos y sobrecrecimientos que incluyen a la foliación (Figura 3.1.5c).

En los gneises pelíticos se pueden identificar varios tipos de porfidoblastos de plagioclasa coexistentes:

a) Porfidoblastos xenomorfos tabulares no zonados o con zonación inversa que incluyen granate de tamaño de grano fino (Figura 3.1.2f). Estos porfidoblastos presentan una S_i oblicua y en discontinuidad con S_e , lo cual sugiere un crecimiento pre- a sin- D_2 . Este tipo de plagioclasas es similar textural y composicionalmente a los porfidoblastos con inclusiones de granate de los esquistos con fibrolita.

b) Porfidoblastos de tendencia idiomorfa con zonados complejos oscilantes y sin inclusiones (Figuras 3.1.5d y e). Estos blastos no incluyen granate ni presentan S_i , y la foliación principal se adapta a sus bordes. Los patrones de zonación suelen incluir un núcleo xenomórfo y bandas oscilantes cuyos límites son a veces idiomorfos, aunque los límites de los cristales son xenoblásticos. Cristales similares se encuentran en las capas más cuarzo-feldespáticas de los gneises pelíticos y en los segregados trondhjemíticos mas impuros (que pueden incluir en pequeñas proporciones todas las fases encontradas en la roca de caja). Sin embargo, en los casos en que las bandas trondhjemíticas están formadas casi exclusivamente por plagioclasa y cuarzo, la textura general es hipidiomorfa de tamaño de grano medio (ca. 1 mm), dominada por cristales tabulares de plagioclasa con zonación oscilatoria compleja y bordes de tendencia idiomorfa (Figura 3.1.5e). En estos segregados el cuarzo ocupa posiciones intersticiales o forma granos redondeados con extinción ondulante, y puede encontrarse con tendencia idiomorfa bipiramidal incluido en las plagioclasas, aunque no llegan a desarrollar hábitos cristalográficos s.s. y se presenta más bien a modo de "gotas". La blastésis de este tipo de plagioclasas, y por lo tanto la segregación trondhjemítica, ha debido proceder desde condiciones sin- D_2 , como lo sugieren las macroestructuras (Capítulo 2) y su compleja zonación.

c) Porfidoblastos tabulares sin zonación concéntrica pero con zonado irregular en parches localizado en los contactos con intercrecimientos dendríticos de cuarzo (Figura 3.1.5f). Este tipo de plagioclasa tampoco presenta S_i ni incluye granate, está débilmente deformada, y se encuentra sobre todo en los gneises

pelíticos con cordierita donde pueden incluir blastos recristalizados de moscovita. Su textura blástica intercrecida con cuarzo, la ausencia de zonado concéntrico y el hecho de que nunca incluye fases excepto blastos tardíos de moscovita, sugiere que este tipo de plagioclasas creció (o recristalizó) en las etapas finales de la evolución metamórfica de estas rocas. Se les considera por tanto los más tardíos, post-D₂ y sin- a post-D₃, posiblemente relacionables con los blastos tardíos que sobrecrecen la foliación en los esquistos.

3.1.1.5. MICAS

En las descripciones precedentes se han incluido las texturas más interesantes de las micas por su relación con el resto de las fases. En este apartado simplemente serán listadas y se señalarán algunas no descritas.

El paso de los esquistos con St+Bt+Grt+And a los esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And(±Ky) supone un aumento y descenso paralelos en las cantidades modales de biotita y moscovita, respectivamente, lo cual hace que las rocas con fibrolita adquieran un aspecto más oscuro. Una parte sustancial de estos cambios modales en las micas deben interpretarse en términos del efecto del progreso de reacciones que involucran a estas fases, moscovita como reactante y biotita como producto, más que en términos de un cambio en la composición global de los sistemas (i.e., cambios composicionales originales de las rocas sedimentarias).

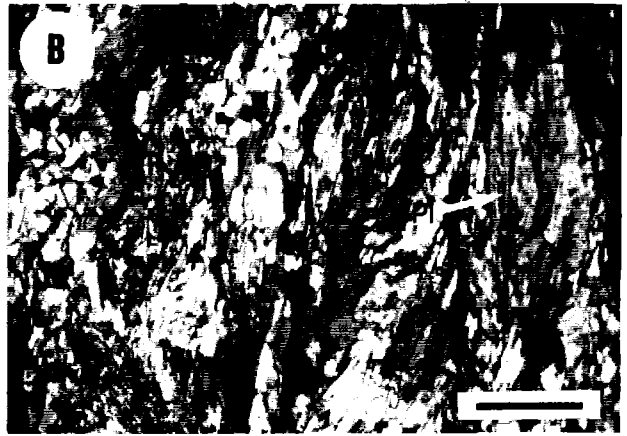
La biotita se presenta:

- orientada según las foliaciones S₂ y S₃ e intercrecida con fibrolita,
- asociada a Ms, Fib/And+Ilm y Crd+Ilm en pseudomorfos de estauroлита y granate (Figura 3.1.6a),
- en los pseudomorfos parciales de granates en atolón incluidos en otros porfidoblastos,
- formando blastos decusados dispersos post-D₃ en los dominios lepidoblásticos y de tamaño de grano mayor que el resto de las placas (Figura 3.1.6b).

Este último tipo de biotita desarrolla hábito tabular no deformado y mimetiza la foliación. En bastantes casos los blastos miméticos presentan los planos de exfoliación (001) perpendiculares a la foliación de la roca, pero están alargados perpendicularmente a los planos (001) y paralelamente a la foliación (Figura 3.1.6b). Aunque aislados en los dominios lepidoblásticos, estos blastos pueden relacionarse con la blastéesis de tardi- a post-D₃ de andalucita, y por lo tanto con la descomposición de estauroлита y granate.

En los gneises pelíticos la biotita presenta un tamaño de grano mayor que en los esquistos, aunque presenta texturas similares. A veces se observa intercrecida según los planos (001) en placas de moscovita (Figuras 3.1.6e y f). En los gneises pelíticos con cordierita la biotita es muy abundante en la matriz y aparece como blastos decusados y xenomórfos de tamaño fino a medio (< 1 mm), con fuerte pleocroísmo rojizo, y sin signos de deformación. Sólo en estas rocas es relativamente común encontrar blastos de la matriz

Figura 3.1.5. (Página siguiente) Texturas de plagioclasa en la serie de metapelitas grafitosas. a) Porfidoblasto cuya traza S_i (grafito) define pliegues P₂ con plano axial paralelo a la foliación S_e=S₂ en un esquisto con St+Bt+Grt+And (nícoles paralelos). b) Cristales de plagioclasa con lamelas de deformación y subgranos alargados producto de deformación de cizalla (¿D₃?) en un esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And (nícoles cruzados). c) Porfidoblasto de plagioclasa zonado y blastos crecidos sobre la foliación principal en un esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And (nícoles cruzados). d) Cristal con zonación oscilante en un gneís pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles cruzados). e) Cristal con zonación oscilante y cristal idiomorfo sin zonación en un gneís pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles cruzados). f) Cristal con zonación en parches e intercrecimientos de cuarzo en un gneís pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles cruzados). Las barras de escala marcan 0.5 mm.



parcialmente reemplazados por clorita. Cuando está intercrecida con pinita y moscovita en los pseudomorfos de granate, forma agregados redondeados sin límites precisos de varios mm de diámetro. Es de destacar que no se encuentra intercrecida con fibrolita en este tipo de gneises.

La **moscovita** se presenta generalmente con tamaño de grano fino y forma parte de los microlitones lepidoblásticos que definen la foliación S_2 , aunque en los gneises pelíticos forma también blastos aislados de hasta 2 mm de tamaño (Figuras 3.1.6c, d y e). Estos blastos de tamaño de grano mayor presentan estados de deformación variable, desde fuertemente deformados con fábricas en huso o pez (Figura 3.1.6c) indicativas de componente rotacional de la deformación (e.g., Lister y Snoke, 1984), hasta decusados con deformación interna menos intensa (Figuras 3.1.6d y e). Independientemente del estado de deformación, a veces presentan finos (aunque escasos) intercrecimientos de biotita (\pm cuarzo) paralelos a los planos (001) (Figura 3.1.6f). El tamaño de grano mayor de la moscovita de los gneises pelíticos indica que estas rocas han sufrido un proceso de recristalización que no se detecta en los esquistos grafitosos. La recristalización de moscovita ha sido impedida en los dominios lepidoblásticos posiblemente debido a la presencia de abundante grafito, que es considerado un inhibidor del movimiento de límites de grano (e.g., Spry, 1969).

En los gneises pelíticos con cordierita, la moscovita aparece con una mayor variedad de texturas y tamaños de grano. Porfidoblastos aislados en la matriz (1-3 mm), que aparecen corroídos por blastos de plagioclasa y presentan evidencias de deformación interna, constituyen probablemente relictos no recristalizados de una fábrica anterior. Estos porfidoblastos presentan típicamente inclusiones de biotita, pinita, cuarzo, e ilmenita orientadas paralelamente a los planos (001) (Figura 3.1.6g, y ver Capítulo 4.4.5.1). Estas texturas indican descomposición de moscovita, aunque no se han detectado intercrecimientos de silicatos de aluminio y/o feldespato-K. Las moscovitas de la matriz son de tamaño más fino (0.1-0.5 mm) y decusadas sin evidencias de deformación interna. Además, placas de moscovita (+biotita+pinita) de tamaño fino se asocian a los reemplazamientos de granate y estaurolita (Figura 3.1.7c).

3.1.1.6. OXIDOS DE FE-TI

En la mayor parte de las muestras coexisten **rutilo** e **ilmenita** en las tres asociaciones de fases distinguidas en las metapelitas grafitosas. Aunque la ilmenita es más abundante que el rutilo, las cantidades de rutilo aumentan desde los esquistos con $St+Bt+Grt+And$ a los gneises pelíticos, sin que por ello sea aparente una disminución de las cantidades de ilmenita. El tamaño de grano de ambas fases también aumenta desde los esquistos con $St+Bt+Grt+And$ a los gneises pelíticos, donde llegan a encontrarse pequeños "porfidoblastos" de rutilo (< 0.5 mm) e ilmenita (< 1 mm). Ambas fases suelen encontrarse en la matriz foliada lepidoblástica, donde la ilmenita suele presentarse orientada paralelamente a la foliación principal. La ilmenita se encuentra como inclusiones dentro de porfidoblastos de estaurolita, granate y andalucita. El rutilo aparece más raramente como inclusiones, excepto en los gneises pelíticos donde se encuentra comúnmente en estaurolita, distena, y más rara vez, en granate. Estos óxidos exhiben texturas reaccionales que indican pseudomorfosis de rutilo por ilmenita, que a veces se encuentran congeladas en los porfidoblastos de estaurolita. La asociación de ilmenita con $Fib/And+Bt$ en los pseudomorfos de St y Grt indica que el rutilo es fase reactante en las reacciones de descomposición de estaurolita y granate. En los esquistos con fibrolita es común encontrar mantos de biotita decusada sobre granos de ilmenita cuando esta fase se localiza en dominios lepidoblásticos. En los gneises pelíticos con cordierita sólo se ha detectado ilmenita, que aparece como granos aislados en la matriz, incluida en porfidoblastos de andalucita, y asociada a las coronas de $Bt+pinita/cordierita$ que reemplazan granate y estaurolita. En estas rocas es destacable la

presencia de ilmenita como inclusiones orientadas en las placas deformadas de moscovita descompuestas (ver más arriba), lo que sugiere su implicación como fase producto en las reacciones de descomposición de este tipo de moscovita.

3.1.1.7. CORDIERITA

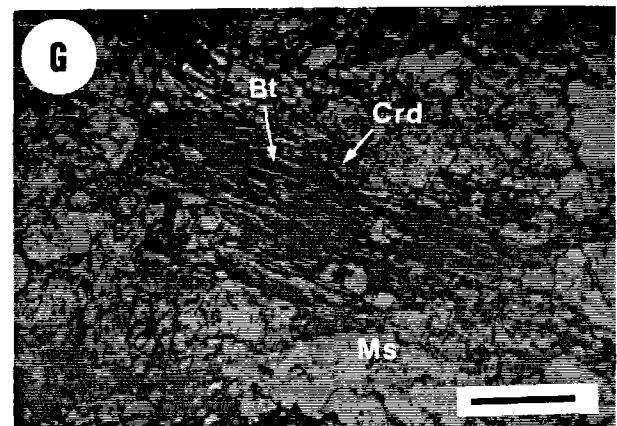
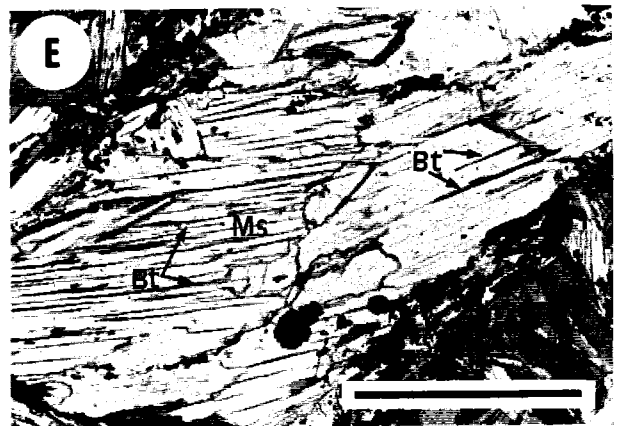
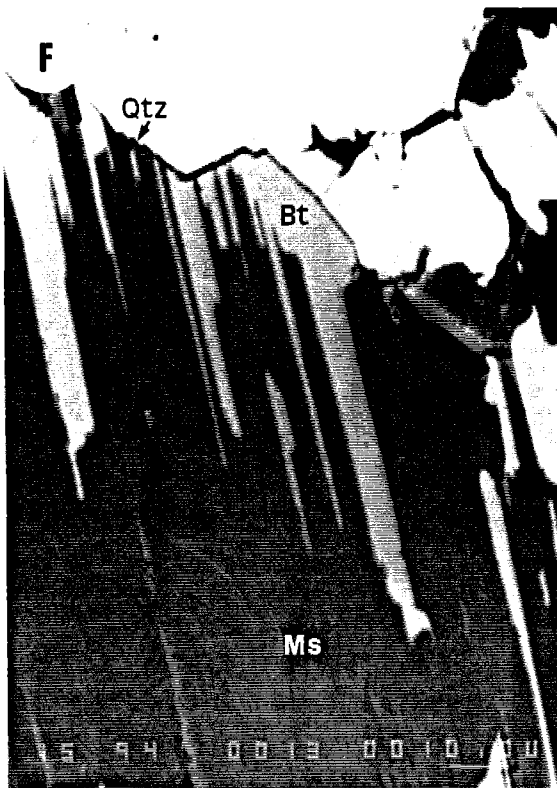
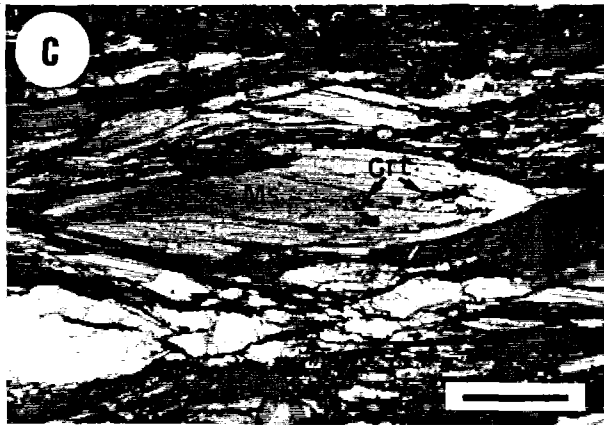
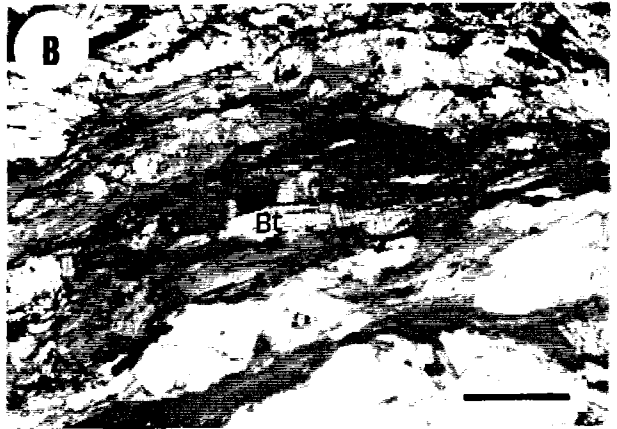
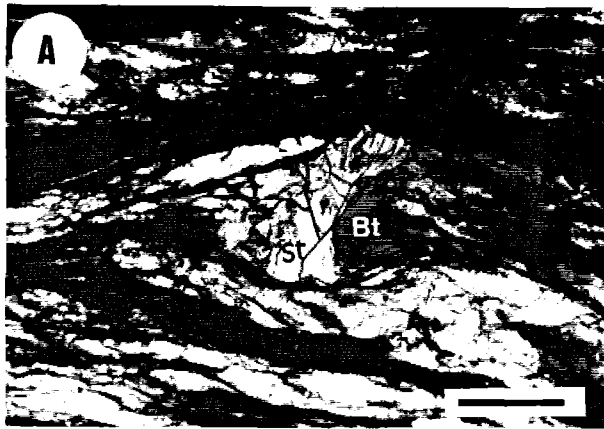
Blastos de cordierita no alterados sólo se han encontrado en los gneises pelíticos, donde se asocian junto con Bt+Ilm a pseudomorfos de estauroлита (Figura 3.1.7c y e). No obstante, en estas rocas el material de pinitico (Deer et al., 1962), que también pseudomorfiza granate (Figuras 3.1.1g y 3.1.7d), es más abundantes que los cristales de cordierita no alterados. Este material es ópticamente isótropo, aunque bajo altas magnificaciones (x400) se puede apreciar un cierto parcheado muy débilmente anisótropo. Imágenes de TEM realizadas por el Dr. A. Sánchez-Navas en el contexto de un trabajo más detallado actualmente en progreso, revelan que los agregados son de muy baja cristalinidad, y contienen cristalitas de cordierita y micas de tamaño de grano del orden del Å que coexisten con áreas no cristalinas donde no se obtiene difracción de electrones. Este tipo de texturas ha sido encontrada en otros agregados pseudo-isótropos similares (e.g., Nédélec y Paquet, 1981). La descripción detallada de estos agregados está fuera del alcance del presente trabajo, aunque se considera que este material es cordierita alterada; una hipótesis alternativa es que representen material amorfo primario, ya sea un fundido o una fase que falló en su nucleación (ver Nédélec y Paquet, 1981, 1982; Clemens y McMillan, 1982; Marchand et al., 1982, para una discusión al respecto de texturas hasta cierto punto similares en gneises de grado alto).

En los esquistos no se ha detectado cordierita fresca en ninguna de las muestras estudiadas. Sin embargo, se encuentran ocasionalmente agregados irregulares de aspecto isótropo y baja cristalinidad (donde se distinguen filosilicatos) que se disponen generalmente sobre los dominios lepidoblásticos ricos en moscovita y a veces pseudomorfizan granate y estauroлита (Figuras 3.1.7a y b). Los análisis de microsonda efectuados sobre estas zonas indican una composición heterogénea rica en Al y con una importante deficiencia de masa (10-20 % en peso), posiblemente resultado de la presencia de fases hidratadas y la naturaleza policristalina de los agregados. Por correlación con productos similares encontrados en los gneises pelíticos con cordierita, se considera que estas zonas son producto de alteración de cordierita o de asociaciones de Crd+Bt±And de baja cristalinidad.

3.1.1.8. TURMALINA

Blastos de turmalina idiomorfos se presentan ocasionalmente en los esquistos sin fibrolita y con fibrolita. Suelen estar orientados según la foliación y presentar zonación de color de pleocroísmo. Esta fase

Figura 3.1.6. (Página siguiente) Texturas de micas en la serie de metapelitas grafitosas. a) Biotita post-S_{2,3} que reemplaza parcialmente a un grano de estauroлита en un esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And (nícoles paralelos). b) Cristal de biotita mimético, alargado según la foliación principal pero con los planos (001) perpendiculares a S_p en un esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And (nícoles paralelos). c) Cristal deformado de moscovita con forma de pez (e inclusiones de granate) en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles paralelos). d) Placas relativamente desorientadas de moscovita en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles paralelos). e) Placa de moscovita con finas inclusiones de biotita en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (nícoles paralelos). f) Imagen de electrones retrodispersados de una placa de moscovita (gris) con inclusiones orientadas de biotita (lamelas blancas) en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And. g) Placa de moscovita reemplazada por Bt+pinita+Ilm+Qtz+Pl en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd. Excepto donde se indica, las barras de escala marcan 0.5 mm.



no presenta texturas reaccionales de ningún tipo. En los gneises pelíticos la turmalina es más común, especialmente en los gneises pelíticos con cordierita, donde aparece en cantidades y con tamaño de grano apreciables, sin orientación preferente, ópticamente zonada, y con inclusiones de pequeños granos de granate del grupo II (Figura 3.1.2h). La abundancia de turmalina en estas rocas sugiere la infiltración de fluidos, posiblemente liberados de los gneises leucocratos, donde la turmalina es abundante.

3.1.2. COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS Y REACCIONES DEDUCIDAS TEXTURALMENTE

Como se deduce de las descripciones anteriores, las metapelitas grafitosas bajo consideración se caracterizan por presentar una notable abundancia y variedad de texturas reaccionales. De entre estas texturas, las más abundantes son las que involucran esturolita, granate y los silicatos de Al. Antes de presentar las reacciones implicadas, es ilustrativo considerar la composición de las rocas estudiadas y su proyección en diagramas de fases.

3.1.2.1. PROYECCIÓN DE LOS SISTEMAS EN LOS DIAGRAMAS AFM Y AKF

Independientemente de los problemas derivados del estado de desequilibrio encontrado en las metapelitas grafitosas, las asociaciones de fases encontradas no pueden usarse estrictamente como descriptoras de "facies minerales" indicativas de grado, en el sentido de Bowen (1940) y J.B. Thompson (1957). Esto se debe a que no se encuentran combinaciones de fases suficientes para definir una topología completa para unas P-T- μ_i determinadas en diagramas de compatibilidad (e.g., Greenwood, 1975; Guidotti, 1983). Esto es lógicamente una evidencia de que la composición de los sistemas metapelíticos estudiados es relativamente constante.

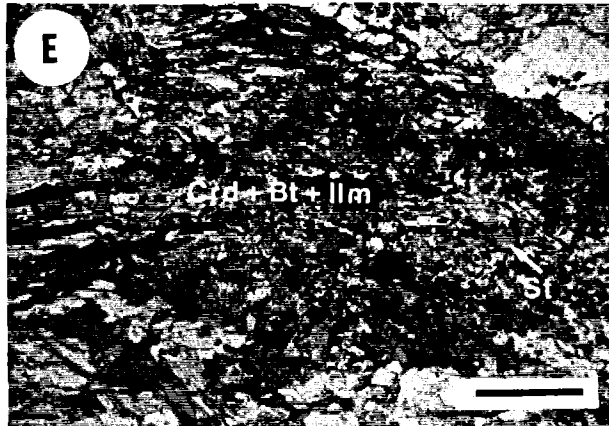
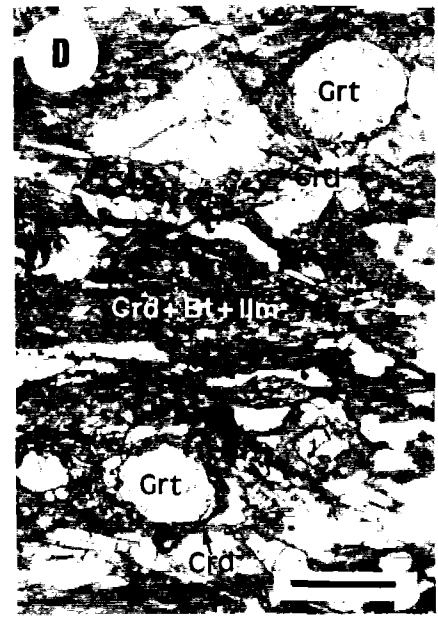
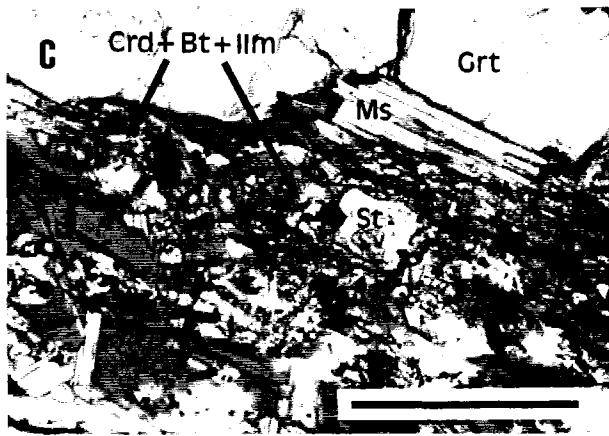
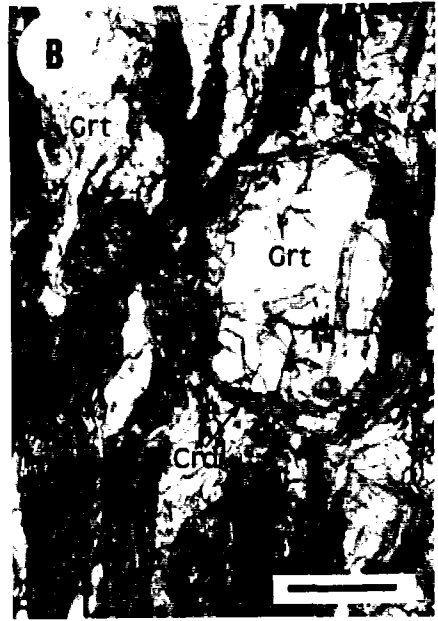
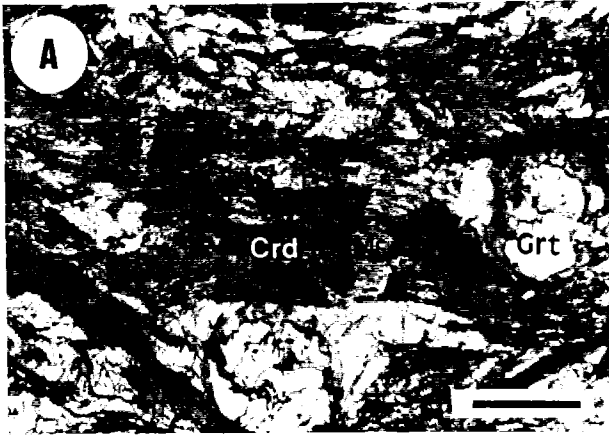
Los diagramas elegidos para proyectar las composiciones de rocas totales son el diagrama AFM de J. B. Thompson (1957) y el diagrama AKF (modificado) de Eskola (1939) (Figura 3.1.8). Los análisis de roca total proyectados incluyen los análisis de Pinto (1986) más algunos análisis adicionales efectuados en este trabajo que se presentan en el Apéndice I. Los componentes mayores analizados han sido Si, Ti, Al, $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, y H_2O (pérdida por calcinación). El efecto de los componentes extra respecto del sistema simple KFMASH sobre la proyección AFM ha sido tenido en cuenta proyectando las composiciones siguiendo la metodología de Greenwood (1975, ver Capítulo 5.3 para detalles). Los puntos de proyección son cuarzo (SiO_2), moscovita ($\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), H_2O , albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ilmenita (FeTiO_3) y apatito, ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), que son componentes de fases saturados en las muestras (i.e., $\mu_i =$ máximo a P y T fijas) excepto para el caso del H_2O ya que en estas rocas coexiste grafito y la asociaciones minerales pueden tamponar la composición del fluido (Capítulo 5.4). El vértice F está formado por los componentes moleculares $\text{FeO}_{\text{total}} + \text{MnO}$. Para el diagrama AKF modificado los puntos de proyección son cuarzo, H_2O , albita, anortita, ilmenita y apatito. El vértice K representa el componente molecular KAlO_2 y el vértice F los componentes $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO}$, por lo que este diagrama no puede considerarse termodinámicamente válido ya que los componentes significativos FeO y MgO no se consideran independientemente (cf., Greenwood, 1975; Guidotti, 1983). De hecho, el cruce de *tie-lines* en el diagrama AKF es evidente, por lo que este diagrama no es útil desde el punto de vista del análisis de las relaciones de fases.

Es importante señalar que los diagramas de la Figura 3.1.8 no representan diagramas de fases en sentido estricto ya que las composiciones de las fases proyectadas no representan composiciones reales. No obstante, las relaciones entre St-Grt-Bt-Ky a P intermedia y Bt-And-Crd a baja P en el diagrama AFM son representativas de condiciones de grado medio y reflejan las relaciones de partición Mg-Fe usualmente registradas en otras áreas, i.e., $X_{Mg}^{Crd} > X_{Mg}^{Bt} > X_{Mg}^{St} > X_{Mg}^{Grt}$ (A. B. Thompson, 1976a). Estas relaciones no se encuentran en algunas de las rocas estudiadas, particularmente en los gneises pelíticos, donde $X_{Mg}^{St} < X_{Mg}^{Grt}$ (ver Capítulo 5.4). En el diagrama AKF se ha incluido el efecto de la sustitución tschermak ((Fe,Mg)SiAl₂) sobre la composición de las micas (e.g., J. B. Thompson, 1979; A.B. Thompson, 1982).

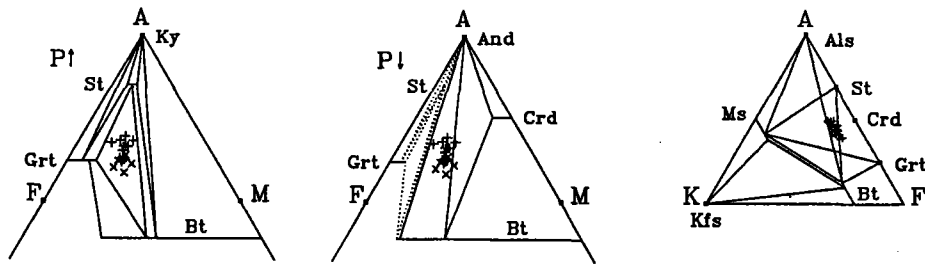
Todas las muestras de **esquistos y cuarzo-esquistos con fibrolita** son muy homogéneas, ricas en Fe y moderadamente aluminicas (Figura 3.1.8). El efecto de cantidades variables de cuarzo es mínimo en estos diagramas debido a su proyección desde cuarzo, aunque puede observarse una composición algo menos aluminica en los cuarzo-esquistos. Esta homogeneidad tiene expresión real en las asociaciones de fases observadas, donde son raras aquellas que no contienen estauroлита o granate. Esto se representa en el diagrama AFM de la Figura 3.1.8 por su proyección en el campo trifásico St+Bt+Grt a P intermedia. La presencia ocasional de distena en estas rocas podría interpretarse debida al efecto de componentes extra (e.g., Mn y/o Ca en el granate, Ti en la biotita, Zn en la estauroлита), ya que variaciones en la razón MgO/FeO molecular no son esperables de cantidades variables de Fe₂O₃ dada presencia de grafito en toda la serie. No se dispone de análisis de roca total de los esquistos y cuarzo esquistos sin fibrolita. Sin embargo, de los análisis de Elorza (1979, 1982), y sobre todo por la homogeneidad en las asociaciones minerales observadas, puede deducirse con bastante seguridad que las variaciones composicionales de estas metapelitas tampoco son importantes en términos de componentes significativos del sistema. Su proyección en el diagrama AFM debe corresponder con el campo trifásico St+Bt+Grt durante las condiciones de P intermedia, y por lo tanto deben ser rocas ricas en Fe y moderadamente aluminicas. Esto es igualmente consistente con la ausencia de clorita en estas asociaciones, aunque es bastante probable que pudiera coexistir en rocas más magnésicas para las condiciones sufridas por estas rocas.

La proyección de los **gneises pelíticos** indica por el contrario que existen variaciones significativas en los contenidos moleculares de Al (Figura 3.1.8). Las muestras de carácter pelítico son homogéneas, no obstante, y se proyectan esencialmente en el campo trifásico St+Bt+Grt bajo condiciones de P intermedia. La presencia de distena en todas estas muestras no puede por lo tanto relacionarse con cambios en las proporciones de los componentes AFM respecto de los esquistos con fibrolita. Variaciones en otros componentes, como los aumentos de albita tampoco pueden relacionarse con la estabilización de distena ya que las capas de origen sedimentario de carácter más cuarzo-feldespático son menos aluminicas, proyectándose más alejadas del vértice Al₂O₃ y manteniendo la razón MgO/FeO molecular aproximadamente constante. Estas rocas cuarzo-feldespáticas se proyectan en el campo difásico Bt+Grt,

Figura 3.1.7. (Página siguiente) Texturas de cordierita y agregados piniticos en la serie de metapelitas grafitosas. a) Agregado criptocristalino de tipo pinita desarrollado sobre el bandeado lepidoblástico rico en moscovita en un esquisto con St+Bt+Grt+And (nícoles paralelos). b) Agregado criptocristalino de tipo pinita localizado a modo de corona sobre un porfidoblasto de granate en un esquisto con St+Bt+Grt+And (nícoles paralelos). c) Agregado de cordierita fresca + biotita + ilmenita + moscovita que pseudomorfiza estauroлита en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd (nícoles paralelos). d) Agregados piniticos que pseudomorfizan porfidoblastos de granate en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd (nícoles paralelos). e) Agregado de cordierita fresca + biotita + ilmenita + moscovita que pseudomorfiza estauroлита en un gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd (nícoles paralelos). Las barras de escala marcan 0.5 mm.



Esquistos grafitosos



Gneises pelíticos

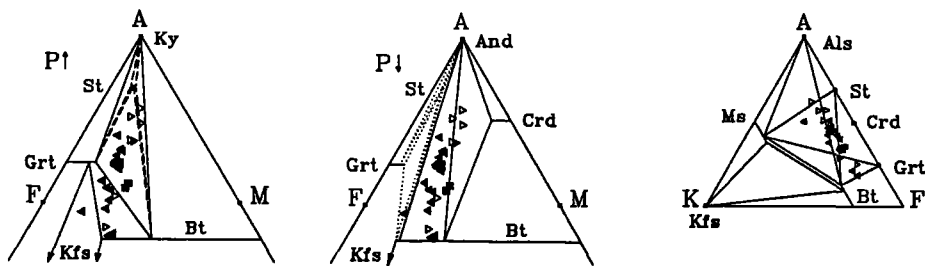


Figura 3.1.8. Diagramas AFM (proyección desde Qtz, Ms, H₂O, Ab, An, Ilm, Ap) y AKF (proyección desde Qtz, H₂O, Ab, An, Ilm, Ap) para los análisis de roca total de metapelitas grafitosas con fibrolita (Cruces: muestras con SiO₂ < 70 % en peso; Aspas: muestras con SiO₂ > 70 % en peso), y gneises pelíticos (Triángulos rellenos: muestras pelíticas y cuarzo-feldespáticas indiferenciadas; Cuadrados rellenos: gneises pelíticos con cordierita; Triángulos vacíos: segregados trondhjemíticos) (análisis del Apéndice I y Pinto, 1986). Las topologías representadas son esquemáticas. Los diagramas AFM reflejan las condiciones de P intermedia y P baja. Las tie-lines que unen St con el resto de las fases en el diagrama AFM representativo de condiciones de P intermedia para los gneises pelíticos son discontinuas debido a su posible ausencia en las asociaciones para estas condiciones (ver texto). Nótese la necesidad de rotación de las tie-lines St-Bt y Als-Bt hacia composiciones más ricas en Fe en la biotita desde las condiciones de P intermedia a baja.

aunque suelen presentar granos de estauroлита posiblemente debido al efecto de componentes extra. Los segregados trondhjemíticos presentan valores de Al₂O₃ molecular en la proyecciones seleccionadas muy elevados y muy bajos, lo cual refleja el hecho de que pequeñas variaciones modales en las fases AFM accesorias inducen fuertes cambios en la proyecciones desde cuarzo y albita.

Las semejanzas composicionales entre los esquistos grafitosos y las muestras más pelíticas de los gneises pelíticos (la abundancia de otros componentes como el Ti o Mn es similar en ambos tipos de rocas, Apéndice I) sugiere que la estabilización de abundante distena en los gneises pelíticos puede haberse debido a relaciones de reacción entre St-Gr_t-Bt-Ky. Existen evidencias, introducidas más adelante y discutidas ampliamente en el Capítulo 5.4, para considerar que los gneises pelíticos experimentaron condiciones P-T superiores a la estabilidad de estauroлита durante las condiciones de P intermedia en el campo de estabilidad de distena. Por esta razón se ha representado con líneas de trazos las *tie-lines* que unen estauroлита con el resto de las fases.

Dado que la evolución final a baja P de toda la serie metapelítica conlleva la estabilización de And+Bt(±Crd), deben darse cambios importantes en las topologías AFM respecto de las representativas de P intermedia (Figura 3.1.8). Independientemente de la aparición de fases nuevas como cordierita, puede

predecirse que el campo difásico And-Bt debe ampliarse en el diagrama AFM, y que debe producirse una rotación de las *tie-lines* que unen a la biotita con el resto de las fases hacia el vértice FeO. Esta predicción es el resultado de asumir un comportamiento cerrado (excepto para el H₂O) de los sistemas durante el metamorfismo, lo cual es bastante ajustado para los esquistos grafitosos, aunque no está claro hasta que punto ésto puede haber aplicado para los gneises pelíticos. En cualquier caso, la rotación de las *tie-lines* implica que la biotita debe cambiar sustancialmente su composición durante los procesos reaccionales ligados a la descompresión, disminuyendo la razón MgO/FeO molar en la proyección. Esto no implica necesariamente que la relación MgO/FeO molar total de la biotita descienda, ya que su relación MgO/FeO en la proyección AFM depende de las variaciones en Al_{total} y de las variaciones de otros componentes tales como el Ti (como ilustraron Fletcher y Greenwood, 1979, no es igual que el punto de proyección del Ti sea ilmenita que rutilo). Por otra parte, dado que la mayoría de las asociaciones de baja P se proyectarían en el campo difásico And+Bt, la composición de la biotita en equilibrio con andalucita no estaría fijada a P y T constantes. Todo lo anterior hace que se puedan predecir composiciones ricas en Fe, aunque heterogéneas, en las biotitas de las muestras estudiadas, como de hecho así ocurre (Capítulos 4.5 y 5.4).

Debido a la rotación de las *tie-lines* que unen biotita con el resto de las fases hacia composiciones ricas en Fe, algunas muestras algo más magnésicas y/o aluminicas podrían proyectarse en el campo trifásico Crd+Bt+And a baja P. Esto puede observarse en el caso de los gneises pelíticos con cordierita (T348 y T498 en el Apéndice I), que presentan composiciones algo más ricas en Mg que el resto de las rocas pelíticas de los gneises pelíticos (Figura 3.1.8). En estas rocas, la composición de la biotita en equilibrio con andalucita y cordierita debería ser constante y con relaciones MgO/FeO molares en la proyección mayores que las de las asociaciones sin cordierita. Sin embargo, como se muestra en el Capítulo 5.4, esto no es así. Por ejemplo, la composición de la biotita de la muestra T348 es extremadamente variable, superando la heterogeneidad composicional de las biotitas de los gneises pelíticos sin cordierita a pesar de que todos los tipos texturales distinguidos en la muestra T348 son tardíos (ver Capítulo 4.5).

3.1.2.2. REACCIONES PRECOCES

Las escasas texturas donde los porfidoblastos de granate aparecen aparentemente corroidos por biotita y distena en los gneises pelíticos pueden probablemente relacionarse con estadios precoces de la evolución metamórfica de estas rocas. Esta inferencia resulta del modelo de evolución supuesto, que implica estadios precoces en el campo de estabilidad de la distena, aunque dado que no existen criterios microestructurales que la confirmen, es muy especulativa. En términos del sistema simple KFMASH, la inestabilidad de granate para generar Ky+Bt puede modelizarse mediante la reacción divariante:



que procede hacia la derecha por descensos de P y aumentos de T (A. B. Thompson, 1976a) o descenso de P y T (Spear y Selverstone, 1983). En el sistema KFMASH la reacción (3.1) es metaestable bajo las condiciones de estabilidad de estaurolita. Sin embargo, existen evidencias para considerar que esta reacción (o su equivalente en un sistema complejo como KNaCaFMnMATiSHC) pudo haber operado en los gneises pelíticos bajo condiciones P-T superiores a la estabilidad de estaurolita durante los estadios iniciales de la descompresión a P intermedia (Capítulo 5.4).

Las texturas encontradas en las inclusiones de granate de los porfidoblastos de plagioclasa y estaurolita de los esquistos con fibrolita y los gneises pelíticos permiten deducir claramente reacciones anteriores a la fábrica actual de las metapelitas estudiadas. Entre éstas texturas destacan los granates en atolón, que registran la inestabilidad de granate durante la blastesis de las fases que los incluyen, ya que estaurolita y plagioclasa ($\pm Bt \pm Ms$) se encuentran dentro de sus núcleos reabsorbidos. En el caso de los granates incluidos en porfidoblastos de plagioclasa no es problema asignar un carácter precoz al proceso reaccional, dado que la blastesis de estos porfidoblastos de plagioclasa es, al menos en parte, pre-cinemática respecto de la foliación principal. Más incertidumbre hay en el caso de los granates incluidos en estaurolita, debido a las evidencias de crecimiento sin- D_2 de esta fase. En cualquier caso, las texturas encontradas permiten deducir la inestabilidad de granate en ese período, que podría descomponerse mediante una reacción como (no balanceada):



Aunque no se encuentran óxidos de Ti asociados a los reemplazamientos de estos granates, la presencia de pseudomorfos de rutilo por ilmenita incluidos en porfidoblastos de estaurolita sugiere la inclusión de estas fases en la reacción (3.2):



Estas reacciones pueden dar cuenta de parte de la blastesis de estaurolita en las rocas estudiadas, lo cual supone incluir a los granates porfidoblásticos como fases reactantes dada la abundancia modal de estaurolita. Esto es consistente con la presencia de biotita y estaurolita sin- a tardi- D_2 asociadas a los bordes de granates porfidoblásticos en los esquistos con $\text{St} + \text{Grt} + \text{Bt} + \text{And}$. No obstante, en los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos no se han observado texturas que permitan deducir la descomposición de granates porfidoblásticos para dar estaurolita.

En el sistema simple KFMASH, la inestabilidad de $\text{Grt} + \text{Ms}$ para generar estaurolita puede modelizarse por la reacción:



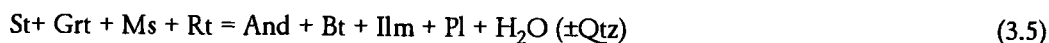
que progresa hacia la derecha por descensos de T y/o descenso de P (A. B. Thompson, 1976a y b). Esta reacción describe las relaciones del campo trifásico $\text{St} + \text{Bt} + \text{Grt}$ en el diagrama AFM (Figura 3.1.8). Por tanto, estas texturas de descomposición de granate pueden relacionarse con los estadios iniciales de la descompresión, lo cual no contradice la blastesis sin- D_2 de estaurolita en todos los tipos de rocas.

3.1.2.3. REACCIONES TARDÍAS

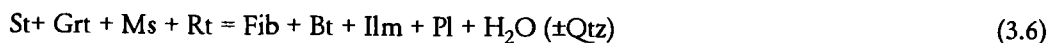
Bajo este epígrafe se incluyen aquellas reacciones generadas durante o con posterioridad al desarrollo de la fábrica de las rocas (S_2 y S_3). Estas reacciones se deducen a partir de texturas en las que está implicada la generación de fibrolita, andalucita y cordierita, y la desestabilización de estaurolita y granate preexistentes.

En muestras individuales de los tres tipos de rocas metapelíticas distinguidas es muy común encontrar desde porfidoblastos de estaurolita sin signos de reemplazamiento, hasta pequeños relictos de estaurolita en continuidad óptica incluidos dentro de porfidoblastos de andalucita. En todos los casos la asociación

neoformada incluye And+Bt+Ilm . En los esquistos sin fibrolita, que presentan abundante moscovita, la andalucita (+Bt+Ilm) crece además claramente a expensas de moscovita en los dominios lepidoblásticos. En los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos, donde los microlitones lepidoblásticos son más ricos en biotita (+Fib), el crecimiento de andalucita (+Bt+Ilm) a expensas de moscovita es también claro, aunque es posible que la biotita haya sido disuelta ya que en algunos casos no hay moscovita en los alrededores próximos de los porfidoblastos de andalucita. Las texturas de reemplazamiento de granate por andalucita, particularmente evidenciadas en los relictos de granate incluidos en los porfidoblastos de andalucita, indican igualmente la inestabilidad de granate a baja P. El hecho de que estos granates presenten texturas en atolón con Bt+Ms+And en los núcleos reemplazados no tiene porqué relacionarse con las reacciones deducidas anteriormente a partir de las texturas similares encontradas en los porfidoblastos de estauroлита y plagioclasa. Esto es así porque el granate, porfidoblástico o como granos de tamaño de grano fino, persiste en la matriz durante la blastesis de andalucita, como se demuestra por su existencia actual en las láminas delgadas estudiadas. Por lo tanto, es concebible que parte del granate que no hubiese reaccionado previamente lo hiciera durante la blastesis de andalucita. Además, los porfidoblastos de granate se encuentran pseudomorfizados por agregados de And+Bt y agregados decusados de Bt+Ms+Pl+Qtz , que pueden relacionarse también con la blastesis de andalucita. Todas estas texturas de reemplazamiento permiten afirmar que el proceso reaccional macroscópico que dió lugar a la blastesis de andalucita implicó la inestabilidad de St+Ms(+Rt)+Grt y generó la asociación And+Bt+Ilm , mediante la reacción (no balanceada):



Las texturas reaccionales más comunes que involucran fibrolita son igualmente corrosiones de estauroлита por agregados orientados y no orientados de Fib+Bt+Ilm . Texturas reaccionales que implican granate y fibrolita no son tan comunes, aunque pueden observarse algunas matas de fibrolita reemplazando los bordes de los granates. Sin embargo, la disolución de los porfidoblastos de granate paralelamente a las superficies de foliación sugiere que una parte significativa de la fibrolita procede de la descomposición de granate. Estas texturas, y el hecho de que las cantidades de fibrolita sean inversamente proporcionales a las de estauroлита y granate, permiten relacionar la blastesis principal de fibrolita con reacciones de descomposición del granate y estauroлита similares a las asociadas a la blastesis de andalucita:



Este proceso reaccional tendría lugar antes que el asociado a la blastesis de andalucita, dado el carácter sin- D_2 de la fibrolita. Las relaciones texturales indican además que el granate comenzó a desestabilizarse antes que la estauroлита, y ambos comenzaron a inestabilizarse durante el desarrollo de D_2 y claramente durante D_3 , lo cual es consistente con el progreso de la reacción (3.3) antes que la reacción (3.6) y ésta antes que la reacción (3.5).

Considerando el sistema simple KFMASH, las reacciones modelo que describen la inestabilidad de St+Ms y Grt+Ms para generar silicatos de Al y biotita son los equilibrios divariantes:



que progresan hacia la derecha con aumentos de T y/o descenso de P (A.B. Thompson, 1976a; ver Capítulo 5.4). Las reacciones (3.7) y (3.9) describen las relaciones del campo trifásico St+Bt+Als en el diagrama AFM (Figura 3.1.8), y su operatividad con posterioridad a la reacción (3.4) es consistente con la rotación de las *tie-lines* en el diagrama AFM hacia composiciones más ricas en Fe durante la descompresión. Debe tenerse en cuenta que las reacciones (3.7) y (3.8) no son realmente operativas en las rocas estudiadas tal y como se han escrito ya que involucran silimanita, cuyas propiedades termodinámicas son diferentes a las de fibrolita (ver Kerrick, 1990). Además, las reacciones (3.8) y (3.10) son metaestables en el sistema KFMASH bajo condiciones de estabilidad de estauroлита, por lo que no pueden usarse como equilibrios de fases en sentido estricto en el sistema simple KFMASH. No obstante, cualquier reacción que pueda escribirse entre parte de los componentes de fase de un sistema puede utilizarse con fines estimativos de las condiciones P-T sufridas, y en cualquier caso, el uso de las reacciones (3.8) y (3.10) es útil desde el punto de vista cinético, esto es a efectos descriptivos de procesos reaccionales más simples implicados en el progreso de las reacciones (3.5) y (3.6), y que explican el desarrollo de pseudomorfos de granate.

Las reacciones de producción de cordierita sólo pueden evaluarse en los gneises pelíticos con cordierita, donde esta fase aparece en abundancia y en bastantes casos sin alterar. En estas rocas, la clorita es claramente retrógrada por lo que no puede implicarse en la generación de cordierita. Feldespato-K tampoco se ha observado, por lo que deben excluirse reacciones con esta fase. De hecho, las texturas observadas indican que la blastesis de esta fase tuvo lugar por descomposición de estauroлита, granate y moscovita, pudiendo escribirse la reacción (no balanceada):



De las descripciones anteriores queda claro que los gneises pelíticos con cordierita presentan asociaciones minerales similares, aunque más evolucionadas textural y mineralógicamente, que el resto de los gneises pelíticos sin cordierita. Su textura blástica indica que sufrieron una importante recristalización a baja P, lo que sugiere que el origen de las asociaciones con And+Crd+Bt+Ilm puede relacionarse con constricciones cinéticas (e.g., circulación de fluidos) que facilitasen el progreso de reacciones no detectadas en otras rocas durante la descompresión en combinación con el efecto composicional del sistema, de manera que la cordierita se encuentra en rocas con razones Mg/Fe algo mayores (Figura 3.1.8). Como se discute en el Capítulo 5.4, la modelización de las reacciones de crecimiento de cordierita en términos de los sistemas KFMASH y KNaCaFMnMATiSH entra en conflicto con las texturas reaccionales observadas, lo que sugiere que la blastesis de cordierita es el resultado de la operatividad de reacciones metaestables. En cualquier caso, estas rocas registran la misma evolución reaccional, i.e., una desestabilización progresiva de la asociación de P intermedia St+Grt+Bt+Ky para dar And+Bt, y finalmente And+Crd+Bt. Por lo tanto, el análisis de las reacciones de generación de cordierita debe tener en cuenta la historia reaccional previa registrada en otros gneises pelíticos.

3.2. GNEISES LEUCOCRATOS Y METAPELITAS ASOCIADAS

3.2.1. TIPOLOGÍAS ROCOSAS Y TEXTURAS

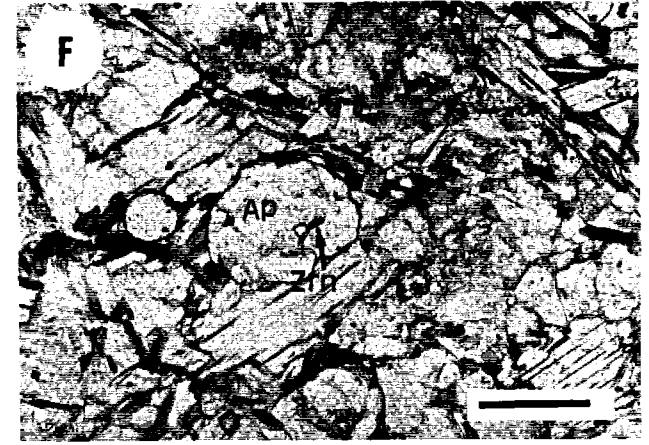
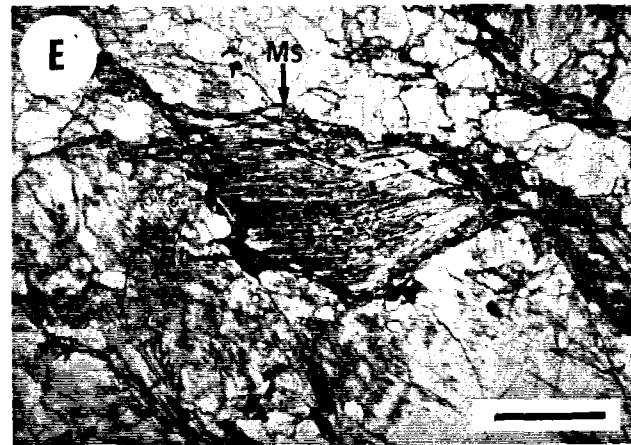
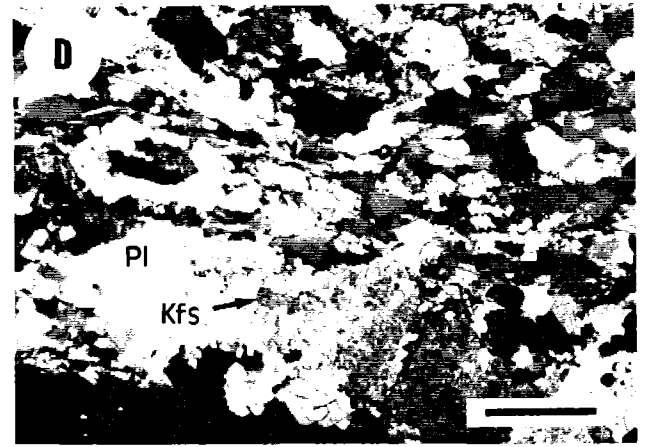
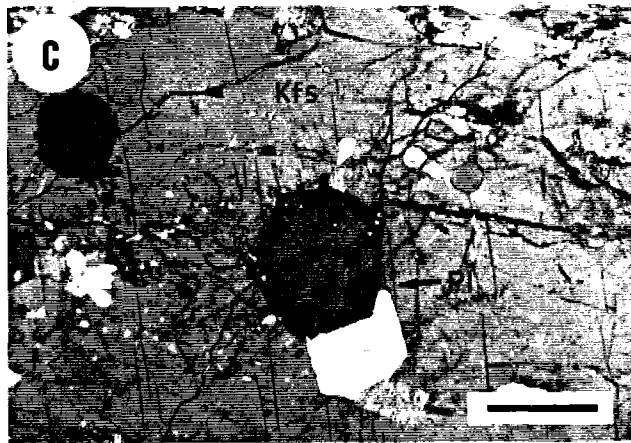
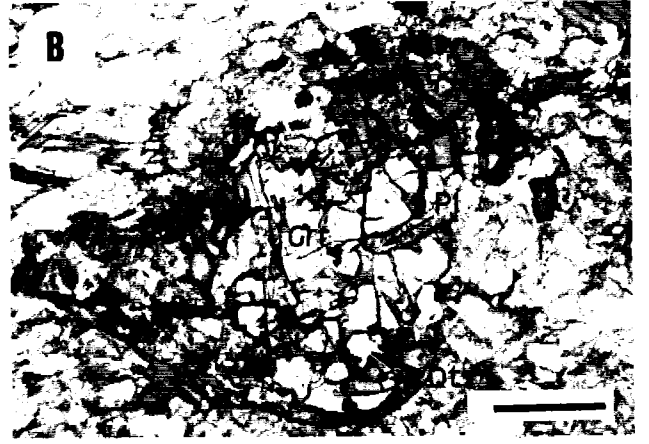
En este apartado se presentan las descripciones petrográficas de los gneises leucocratos y las metapelitas intercaladas. Como ya se ha indicado en el Capítulo 2, las evidencias de campo indican un estado parcialmente fundido en el complejo gneísico de Torrox, al menos durante el progreso de las deformaciones D_2 y D_3 , con desarrollo de venas y bolsadas graníticas y aplopegmatíticas que muestran relaciones de corte con el bandeo y foliación principales. Condiciones de alta T son consistentes con la no-coexistencia de estaurólita en las rocas pelíticas intercaladas. A pesar de la elevada temperatura sufrida, las texturas reaccionales son abundantes, tanto en rocas fuertemente deformadas y con escasos indicios de fusión parcial como en las aplitas y segregados granitoides tardíos. Estas texturas son indicativas de una fuerte descompresión sin- $D_{2,3}$ desde condiciones de estabilidad de distena hasta andalucita al igual que en las metapelitas grafitosas. Esto es importante ya que indica que la mayor parte de las asociaciones minerales, composiciones minerales y texturas, deben considerarse el resultado de la recristalización alpina, aunque es probable que el complejo de gneises de Torrox represente un complejo gneísico prealpino re-fundido.

Dada la heterogeneidad litológica que presenta el complejo de gneises de Torrox, las descripciones que siguen se harán por tipos litológicos, aunque todos los litotipos presentan transiciones texturales y composicionales debido en parte, a la fuerte deformación y procesos de fusión parcial sufridos. Esto hace que la distinción de variedades que sigue pueda ser subjetiva, si bien estos tipos "extremos", que se corresponden con los introducidos en el Capítulo 2, se han diferenciado en términos de criterios texturales, asociaciones minerales, composición global, y estructura.

3.2.1.1. GNEISES BANDEADOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE

Este es el tipo de gneis más abundante en el complejo de Torrox. La asociación mineral está constituida por cuarzo y feldespatos en proporciones graníticas, moscovita en mayor proporción que biotita, granate, y apatito, además turmalina y silicatos de Al como fases accesorias y ocasionales. Se encuentran formadas capas continuas de hasta algunos m de potencia, fuertemente deformados y con abundantes estructuras de deformación no coaxial tales como colas de deformación en los feldespatos y granos de moscovitas con forma fusiforme, y reducción del tamaño de grano. Gran parte de sus variaciones estructurales y texturales son debidas a variaciones en la intensidad de la deformación, aunque presentan características minerales que impiden considerarlos como el producto de deformación de los gneises graníticos porfirioideos descritos más adelante tal, y como sugieren Cuevas et al. (1989).

Figura 3.2.1. (Página siguiente) Texturas en gneises bandeados con Ms+Bt+Grt. a) Granate parcialmente pseudomorfizado por agregados de Ms+Bt (nícoles paralelos). b) Fenocristal de granate parcialmente reemplazado por Pl+Qtz, y biotita retrógrada en los bordes. Nótese la forma redondeada de los golfos de corrosión donde se aloja Pl+Qtz. (nícoles paralelos). c) Inclusiones de cristales de plagioclasa idiomorfos y zonados (con núcleo xenomorfo) dentro de un fenocristal de feldespato-K. (nícoles paralelos). d) Cristal mixto de feldespato-K y plagioclasa (nícoles cruzados). e) Cristal de moscovita primaria deformado con abundantes intercrecimientos de biotita y cuarzo (nícoles paralelos). f) Cristales de apatito con inclusiones de circón y moscovitas con intercrecimientos de biotita. Las barras de escala marcan 0.5 mm.



Estas rocas son de tamaño de grano medio, aunque pueden contener cristales de tamaño muy grueso de feldespato K, posiblemente por rotura de fenoclastos anteriores. Los porfiroclastos presentan colas de deformación sigmoidales y simétricas, en todos los casos aplastadas y con formación de agregados policristalinos. Su estructura es bandeada, observándose a la escala de la lámina delgada alternancias ricas en moscovita y en cuarzo+feldespatos. Si bien este bandeo es de origen tectónico, el hecho de encontrar a escala de afloramiento alternancias de bandas leucocráticas aplopegmatíticas y esquistos moscovíticos de grosor variable sugiere la existencia de un bandeo litológico previo y/o desarrollado por procesos de fusión parcial antes o durante la deformación principal. De hecho, los segregados aplopegmatíticos descritos en el Capítulo 2 se localizan preferentemente en este tipo de gneises.

Los porfidoclastos de **feldespato-K** pueden estar débilmente exsuetos, sin apenas maclas de inversión, e incluyen moscovita, cuarzo, granate y cristales idiomorfos de plagioclasa (Figura 3.2.1c). La **plagioclasa** no suele ser porfidica, y se presenta en la matriz como pequeños cristales de tendencia idiomorfa no zonados. Las inclusiones de plagioclasa en feldespato-K presentan zonaciones inversas y núcleos xenomorfos (Figura 3.2.1c). En algunos casos se observan intercrecimientos esqueletales de feldespato-K y plagioclasa (Figura 3.2.1d). La matriz de feldespatos y cuarzo muestra deformación interna limitada, con desarrollo de cristales alargados, contactos serrados y recristalización de subgranos.

La **moscovita** aparece como cristales de tamaño de grano medio (hasta 1 mm) que definen la foliación, aunque su grado de deformación y orientación es variable (Figura 3.2.1e y f). Los granos mayores más deformados se encuentran asociados a agregados decusados de grano más fino y con menor deformación interna que son el producto de la recristalización los granos mayores rotos. Por oposición a las moscovitas recristalizadas, estos cristales de moscovita de tamaño de grano medio se denominarán primarias, en el sentido de que no presentan relaciones texturales con los feldespatos u otras fases aluminicas que sugieran un origen retrógrado, tienen tendencia al idiomorfismo (aunque deformadas), y han podido estar en equilibrio con un fundido (e.g., Miller et al., 1981). Las texturas de las micas sugieren que la deformación tuvo lugar a alta T, existiendo toda una gradación en las características texturales de granos primarios y recristalizados de la matriz; de hecho, algunos granos primarios se encuentra frecuentemente decusados y a veces con escasas evidencias de deformación interna. Las moscovitas primarias presentan abundantes intercrecimientos constituidos por biotita, cuarzo y, en muy escasa cantidad, rutilo, cristalográficamente orientados según los planos (001) de la moscovita. Estos intercrecimientos, son mucho menos abundantes en las moscovitas recristalizadas, son observables a escala óptica y de TEM (decenas de micras a decenas de Å). Su generación está relacionada con la descomposición de moscovitas primarias fengíticas durante la deformación y descompresión de los gneises (ver Capítulo 4.4.4.1, y García-Casco et al., 1993). Localmente pueden observarse algunos agregados de grano fino secundarios sobre los feldespatos, que incluso llegan a recrecer a cristales de moscovita primarios.

Ocasionalmente, estos gneises contienen también grandes cristales de moscovita de tamaño de grano pegmatítico (hasta 5 cm de largo). Estos cristales están deformados y orientados según la foliación, y se presentan en una estructura concéntrica de tipo augen compuesta en los bordes por agregados de feldespato-K, albita y cuarzo de tamaño de grano fino y por un único cristal de moscovita (\pm turmalina) en el núcleo. Esta misma estructura existe sin núcleos de moscovita. Estos cristales pegmatíticos de moscovita son importantes desde el punto de vista petrogenético ya que tienen una composición distinta de las moscovitas de los gneises bandeados que las engloban y se encuentran parcialmente reemplazados por Fib+And+Kfs+Bt, indicativo de inestabilidad de Ms+Qtz a baja presión (Figura 3.2.2). La silimanita fibrolítica se asocia a

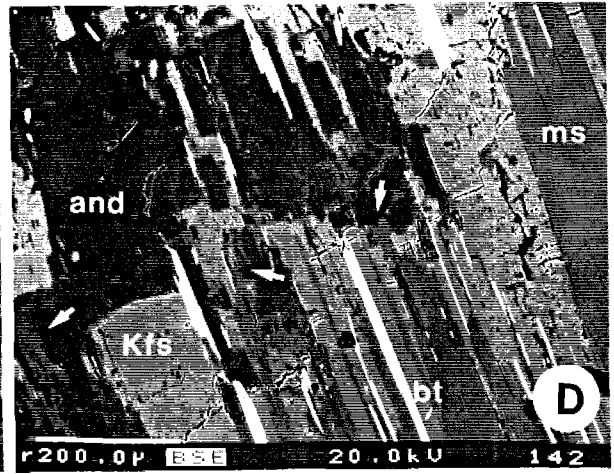
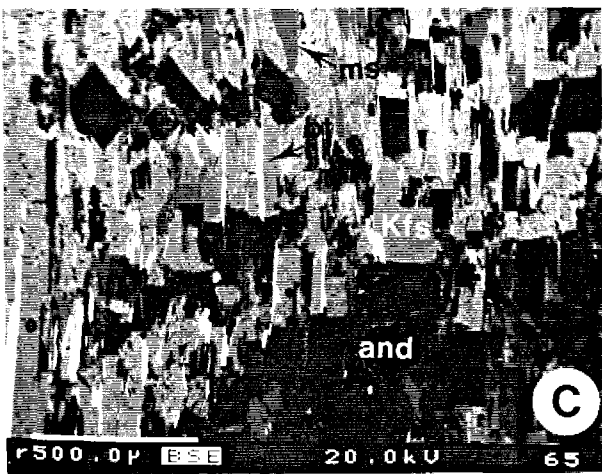
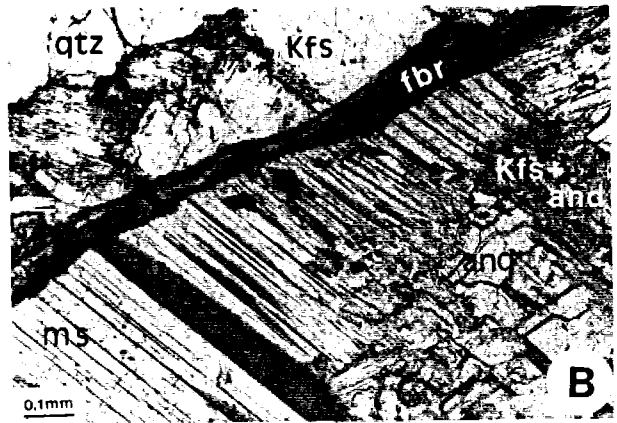
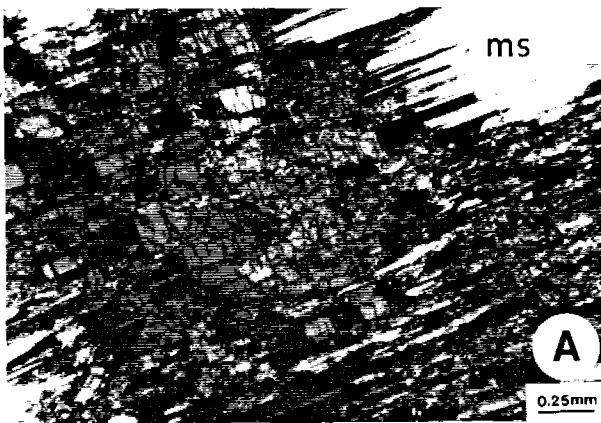
feldepató-K en bordes de reacción finos alrededor de los cristales de moscovita (Figura 3.2.2b), mientras que la andalucita forma intercrecimientos en damero junto con feldepató-K (+biotita) desarrollados en el interior de los cristales (Figuras 3.2.21a y c). Estos intercrecimientos de $\text{And}+\text{Kfs}+\text{Bt}$ cortan los planos (001) de los cristales pegmatíticos de moscovitas, aunque el crecimiento de los productos de reacción sigue estos planos en los bordes de los agregados, lo que es particularmente evidente en el caso de las escasas lamelas de biotita (Figuras 3.2.2c y d). Es importante subrayar que estas texturas no se encuentran en las moscovitas de la matriz gneísica.

La **biotita** es escasa (< 5 %). Además de los intercrecimientos con moscovita, se presenta en cristales de tamaño de grano fino aislados o en pequeños agregados que siguen la foliación. Cristales de biotitas retrógrados, con pleocroismo en tonos de verde, se asocian a los bordes de algunos cristales de granate. El **granate** aparece como cristales aislados de tamaño de grano fino a medio (0.1-1 mm), con frecuencia pseudomorfizados parcialmente por agregados de $\text{Pl}+\text{Qtz}$, $\text{Ms}+\text{Bt}$, y biotita retrógrada (Figura 3.2.1a y b). En los casos en que el reemplazamiento tiene lugar por agregados de $\text{Pl}+\text{Qtz}$, se desarrollan golfos de corrosión redondeados que podrían sugerir una desestabilización precoz del granate en estado parcialmente fundido, como también lo sugiere el hecho de que la biotita no se asocia a estas texturas (Figura 3.2.1b). El **apatito** es abundante y de tamaño de grano medio (hasta 1 mm de diámetro), y contiene abundantes inclusiones de prismas alargados de circón (Figura 3.2.1f). Los **polimorfos de los silicatos de Al** son escasos, y además de la presencia ocasional de distena incluida en feldespatos y de andalucita asociada a los pseudomorfos de moscovitas pegmatíticas, aparecen como agregados esqueléticos de $\text{And}+\text{Qtz}$ y fibrolita tardíos reemplazando a los feldespatos o en la matriz. La **turmalina** aparece como fase accesoria. **Circones** tetragonales (neoformados), **ilménita**, y **dumortierita**, han sido observados en algunas muestras. La ilménita se presenta en las bandas de composición pelítica (moscovita-biotita-cuarzo-apatito) intercaladas.

3.2.1.2. GNEISES PORFIRÍTICOS DE GRANO GRUESO CON MOSCOVITA+BIOTITA

Estas rocas se presentan en bandas y lentejones de tamaño métrico, y presentan un desarrollo variable de fábrica planar. Las rocas menos deformadas tienen aspecto granítico, con megacristales de feldepató-K de hasta 10 cm de elongación mayor según *c*. En ocasiones, sin embargo, desarrollan fábricas planares definidas por agregados orientados de biotita + moscovita, con evidencias de fuerte deformación (e.g., agregados de fibrolita orientados, porfidoclastos de feldespatos rotos). Como ya se ha indicado en el Capítulo 2, estos gneises se encuentran a veces aparentemente intruidos en capas potentes de esquistos moscovíticos, y

Figura 3.2.2. (Página siguiente) Imágenes ópticas y de electrones retrodispersados (BSE) de las texturas de descomposición de moscovitas pegmatíticas en los gneises bandeados con $\text{Ms}+\text{Bt}+\text{Grt}$ (muestra T506). (a): Imagen óptica (nícoles cruzados) de los intercrecimientos de intercrecimientos esqueléticos de feldepató-K (negro y gris oscuro) y andalucita (gris y gris claro) localizados en el interior del cristal pegmatítico de moscovita (blanco). La continuidad óptica parcial se detecta por la extinción simultánea de distintas áreas de feldepató-K. (b): Imagen óptica (nícoles paralelos) que muestra el desarrollo de fibrolita + feldepató-K en los contactos del cristal pegmatítico de moscovita con los agregados de cuarzo exteriores. Nótese como el intercrecimiento de $\text{And}+\text{Kfs}$ localizado dentro del cristal no se relaciona espacialmente con la envoltura de $\text{Fib}+\text{Kfs}$. (c) y (d): Imágenes BSE de los intercrecimientos esqueléticos mostrados en (a). La andalucita (negro) esquelética aparece en "bloques" prismáticos intercrecidos con feldepató-K (gris claro) y localmente biotita (blanco) en las áreas centrales del intercrecimiento (c). Hacia los bordes del mismo (d), las lamelas de biotita y de feldepató-K se orientan paralelamente a los planos (001) de la moscovita (gris oscuro), lo que causa una imagen fuertemente quebrada de los límites entre la moscovita reactante y los productos de reacción. Nótese la presencia de parches irregulares de moscovita no consumida dentro de los agregados producto de reacción que se asocian a "bloques" de andalucita (flechas blancas más gruesas).



contienen enclaves aluminosos de origen restítico que serán descritos con detalle más adelante. Estas rocas contienen igualmente segregados pegmatíticos constituídos por cuarzo, feldespatos (con intercrecimientos gráficos), moscovita y turmalina de tamaño centimétrico a decimétrico. Estos segregados forman bolsadas pequeñas e irregulares con límites difusos con el gneis encajante, y no aparecen tan deformadas e incluso cortan a la foliación de estas rocas. Su segregación es sin- a tardi-cinemática respecto de la deformación principal. Estas relaciones apuntan, no sólo a la naturaleza heterogénea de la deformación, sino también a un registro variable de la misma en función de la tasa de fusión parcial de las rocas.

Además de esta textura granitoide porfídica, las características distintivas de este tipo de gneises desde el punto de vista de las asociaciones de fases y texturas presentes son la presencia de agregados de biotita+apatito±circón (Figura 3.2.3a y b) y la ausencia de granate, excepto como relictos incluidos en feldespatos. La textura porfírica de estas rocas la definen fenocristales de feldespato-K y plagioclasa. El **feldespato-K** de tamaño de grano grueso a muy grueso (> 0.5 cm) es de tendencia idiomorfa y puede estar recrecido por albita. Está orientado paralelamente a la foliación y presenta fracturación perpendicular a la misma donde se localizan productos de transformación constituídos por agregados de plagioclasa, moscovita ± fibrolita ± andalucita. Pertitas y maclas polisintéticas (de inversión y/o deformación) son escasas, aunque sí es frecuente el maclado según la ley de Carlsbad. Suelen contener inclusiones de granos cuarzo, moscovita, plagioclasa, biotita, granate, distena, silimanita, andalucita (Figura 3.2.3d). La **plagioclasa** forma fenocristales sin zonación apreciable y sin desarrollo abundante de maclas polisintéticas. Puede incluir distena y silimanita (Figura 3.2.3h). El grado de recrecimiento de plagioclasa albítica sobre fenocristales de feldespato-K puede ser a veces tan grande que la mayor parte del fenocristal mixto está formado por la primera. Cuando la plagioclasa recrece a, o se encuentra incluida en feldespato-K es frecuente que presente texturas mirmequíticas.

Es muy característica la presencia de inclusiones orientadas de cristales de moscovita de tamaño de grano muy fino y alargados dentro de fenocristales de feldespato-K y plagioclasa (Figura 3.2.3c). La orientación preferente de estos cristales de moscovita suele ser bimodal o de mayor orden, y aunque no sigue estrictamente planos de exfoliación o de macla, puede decirse que en gran parte está controlada por direcciones cristalográficas de los feldespatos (Figura 3.2.3c), por lo que estas texturas se interpretan como reemplazamientos tardíos subsólidos controlados por la estructura de los feldespatos. Las texturas de reemplazamiento también incluyen agregados desorientados de moscovita de tamaño de grano muy fino (±Fib±And) tardías que siguen fracturas irregulares en los feldespatos o se localizan en sus bordes.

El resto de fases mayoritarias, i.e., **cuarzo**, **biotita**, **moscovita**, y **apatito** forman la matriz de estas rocas, junto con los feldespatos. Las texturas presentes indican que, incluso en las muestras menos deformadas, la tasa de deformación ha sido suficiente para inducir recristalizaciones de los granos deformados y rotos. Así, se encuentran agregados policristalinos de feldespatos de tamaño de grano muy fino interpretados como el resultado de reducción del tamaño de grano por deformación interna y recristalización de granos mayores, agregados alargados de subgranos de cuarzo, y agregados de placas decusadas de biotita recristalizada (0.1-0.5 mm) paralelos a la foliación principal, que incluyen placas de tamaño grueso a muy grueso deformadas (Figura 3.2.3b). Estos agregados de biotita son ricos en apatito (± circón ± ilmenita ± rutilo) y presentan moscovitas recristalizadas y deformadas predominantemente en sus bordes. Las moscovitas recristalizadas son de tamaño de grano fino a muy fino, presentan un hábito bastante alargado, y están sobrecrecidas por finas placas de biotita. Las placas de moscovitas de tamaño de grano

medio (i.e., primarias) presentan intercrecimientos orientados de biotita y cuarzo según sus planos (001) similares a los de las moscovitas primarias de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt.

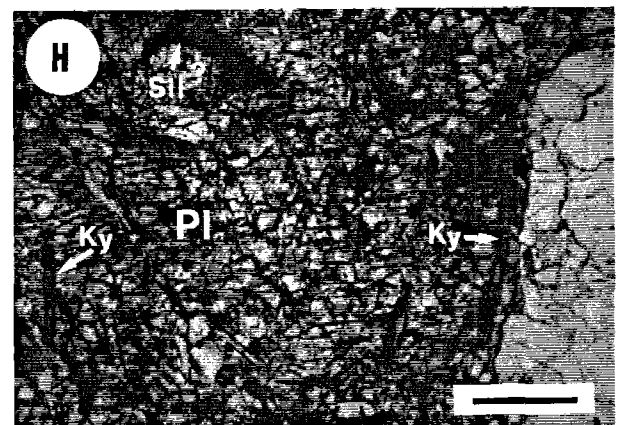
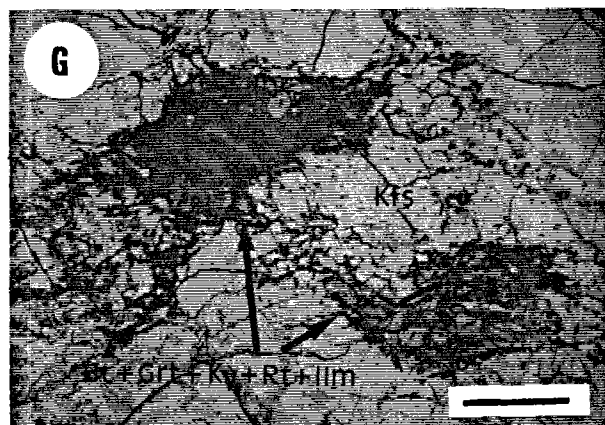
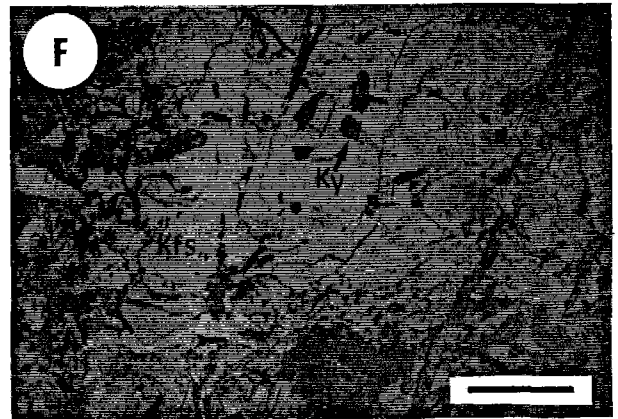
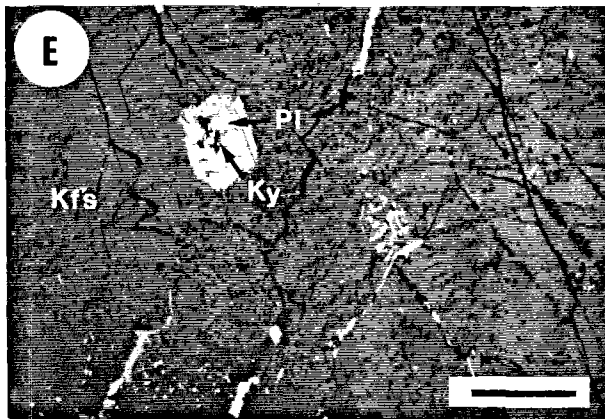
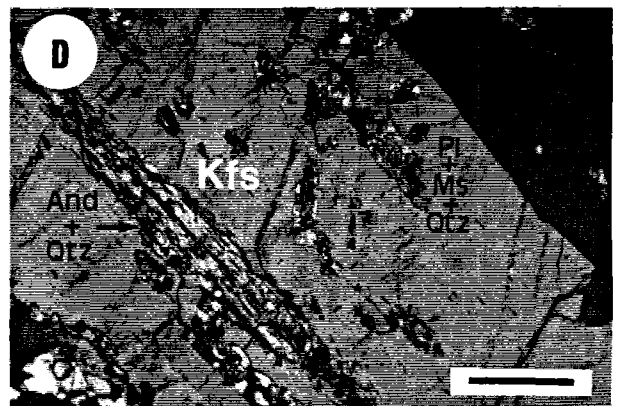
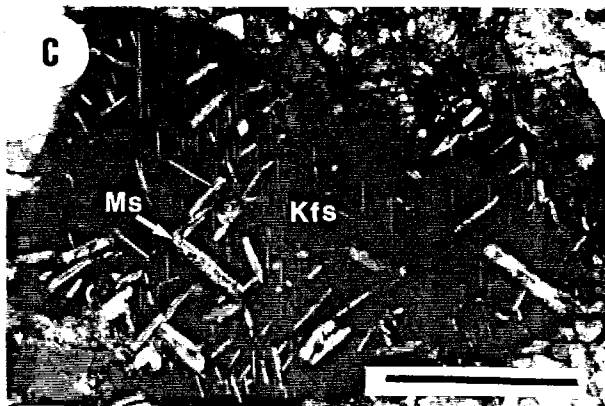
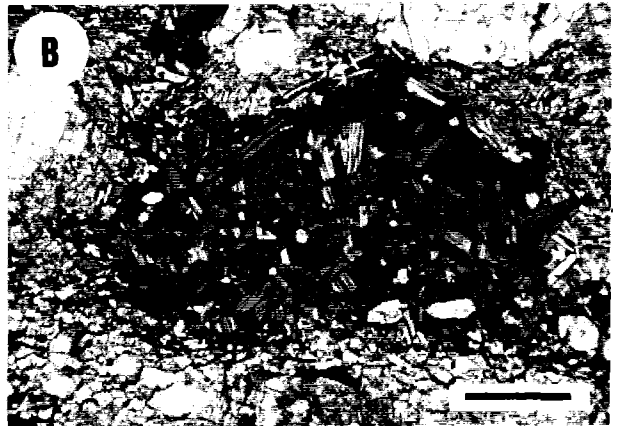
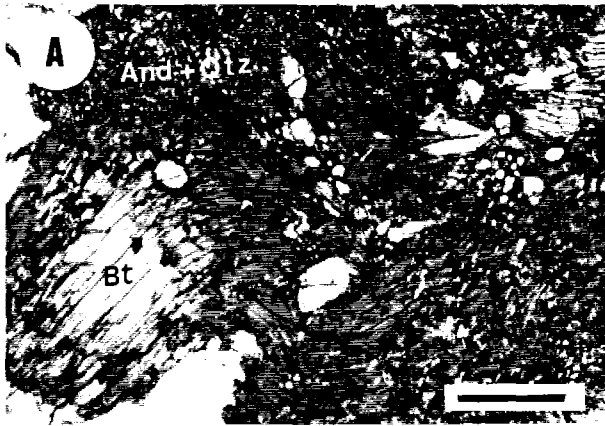
Turmalina (en la matriz), **circón** (generalmente como inclusiones en apatito), **distena**, **fibrolita**, **silimanita**, **andalucita**, **granate** (incluidos en feldespatos y en los agregados de biotita), **rutilo** e **ilménita** (en los agregados de biotita) son fases accesorias y no siempre presentes. De ellas, las más interesantes desde el punto de vista textural y petrogenético son los polimorfos de los silicatos de Al, que, aunque en general son escasos, pueden llegar a ser muy abundantes en algunas muestras.

La **distena** se ha encontrado como prismas incluidos en fenocristales de feldespato-K y plagioclasa (Figuras 3.2.3e-h) y como prismas cortos de tamaño fino asociados a agregados policristalinos de plagioclasa. Cuando la distena está incluida en fenocristales, pueden observarse también inclusiones de granate y biotita aislados o en agregados (Figura 3.2.3g), con texturas similares a los encontrados en enclaves restíticos que se describen más adelante. Las texturas sugieren en algunos casos un origen primario, i.e., de inclusión por crecimiento en estado parcialmente fundido, destacando las inclusiones de prismas de distena en plagioclasas idiomorfas que a su vez están incluidas en megacristales de feldespato-K que también incluyen distena (Figura 3.2.3e y f). Así mismo, puede destacarse la presencia de madejas de cristales aciculares de silicatos de Al (determinación con la microsonda) incluidas en los feldespatos (Figura 3.2.3h), que podrían ser de distena o silimanita (la determinación óptica ha sido imposible por su tamaño de grano). La distribución de las madejas es aleatoria, concentrándose en algunas áreas, y las texturas no parecen indicar reemplazamiento sino inclusión (Figura 3.2.3h).

En estas rocas existe **silimanita prismática** como inclusiones en fenocristales de feldespato-K y plagioclasa. Sin embargo, la forma más común de la silimanita es como típicas matas de **fibrolita**, orientadas según la foliación y adaptándose a los bordes de los fenocristales de feldespatos (el tipo armónico de Vernon y Flood, 1977). También se localizan en fracturas de tensión dentro de fenocristales de feldespato-K y como agregados de agujas desmadejadas que cortan los contactos de grano entre el cuarzo y los feldespatos de la matriz (tipo disarmónico, de Vernon y Flood, 1977) resultantes de descomposición de feldespatos.

La **andalucita** se encuentra (1) como megacristales centimétricos de tendencia idiomorfa, (2) en la matriz con formas esqueléticas e intercrecida con cuarzo, frecuentemente reemplazando a los feldespatos, (3) como agregados esqueléticos muy compactos intercrecidos con cuarzo±biotita localizados en la matriz y asociados a los agregados de biotita (Figura 3.2.3a), (4) y como inclusiones xenomórficas orientadas intercrecidas con cuarzo dentro de megacristales de feldespato-K (Figura 3.2.3d). Los megacristales de andalucita se asocian a turmalina, y están afectados por la deformación puesto que la foliación definida por las micas se adapta a sus bordes. Desarrollan hábito sectorial de tipo quiastolítico en secciones (001), y podrían interpretarse como cristales de origen pegmatítico. Sin embargo, los sectores están formados por una miríada de subgranos alargados en discontinuidad óptica que producen una textura palmeada difícilmente interpretable como producto de cristalización directa, sino más bien por deformación interna de los cristales

Figura 3.2.3. (Página siguiente) Texturas en gneises porfiróides con Ms+Bt. a) Agregado de biotita y apatito al que se asocian agregados compactos de andalucita+cuarzo (nícoles paralelos). b) Agregado de placas decusadas (recristalizadas) de biotita y apatito (nícoles paralelos). c) Inclusiones orientadas de finas lamelas de moscovita retrógrada en un cristal de feldespato-K (nícoles cruzados). d) Agregados de And+Qtz y Pl+Qtz+Ms incluidos en un megacristal de feldespato-K y orientados paralelamente a sus bordes (nícoles cruzados). e) Inclusiones de distena en un cristal de plagioclasa incluido a su vez en un megacristal de feldespato-K (nícoles cruzados). f) Inclusiones de distena en un megacristal de feldespato-K (nícoles paralelos). g) Agregados de Bt+Grt+Rt+Ilm+Ky en un megacristal del feldespato-K (nícoles paralelos). h) Madejas de distena o silimanita incluidas en un megacristal de plagioclasa (nícoles paralelos). Las barras de escala marcan 0.5 mm.



pegmatoides.

Los agregados esqueléticos intercrecidos con cuarzo pueden considerarse producto de crecimiento blástico relacionados con descomposición de feldespatos y biotita, como lo sugieren los agregados de andalucita ± moscovita en fracturas tensionales de fenocristales de feldespato-K. Las texturas blásticas de andalucita pueden por lo tanto relacionarse claramente con las de fibrolita. Más problemática resulta la interpretación de los intercrecimientos de andalucita y cuarzo orientados dentro de megacristales de feldespato-K (Figura 3.2.3d). En estos casos, los intercrecimientos, junto con plagioclasa, cuarzo y moscovita de grano muy fino, se orientan según las caras de crecimiento del feldespato-K, lo que sugiere relaciones de inclusión durante el crecimiento primario de aquél (e.g., Vernon, 1986). Sin embargo, este tipo de andalucita no se ha encontrado en la matriz, donde es esquelético o no existe, lo cual plantea la posibilidad de un origen blástico por reemplazamiento del propio feldespato-K, o más probablemente de las inclusiones de plagioclasa+cuarzo dado que éstas se encuentran alteradas por moscovitas de grano muy fino.

El análisis petrográfico sugiere que la fibrolita, y parte de la andalucita, encontradas en estas rocas son de origen secundario, posiblemente resultantes de la desestabilización de los feldespatos por procesos de (auto)metasomatismo ácido o *base cation-leaching* (Wintsch, 1975; Wintsch y Andrews, 1988; Vernon, 1979; Vernon et al., 1987). Al mismo tiempo, las texturas de los prismas de distena, silimanita y andalucita sugieren su estabilidad en coexistencia con un fundido, dadas sus relaciones de inclusión con los fenocristales de feldespatos. Si esto es así, la presencia de un fundido parcial en estas rocas debe extenderse hasta condiciones de P intermedia. En cualquier caso, las texturas de los polimorfos de Al_2SiO_5 sugieren una trayectoria P-T consistente con la de las metapelitas grafitosas suprayacentes, i.e., una descompresión desde el campo de la distena hasta el de la andalucita.

3.2.1.3. ENCLAVES RESTÍTICOS CON BIOTITA+RUTILO+DISTENA+GRANATE

Los gneises porfiríticos con Ms+Bt contienen pequeños enclaves cognatos muy aluminicos, alargados según la foliación y deformados (Figura 2.2.3i). La asociación mineral completa consiste en Bt+Ky+Sil+And+Ms+Grt+Rt+Ilm+Ap+Circón+Grafito(±Turmalina), y se interpretan como enclaves de origen restítico.

Es importante indicar que no se han encontrado masas apreciables de este material, ni englobadas en los gneises ni como bandas metapelíticas, lo que sugiere una alta movilidad (i.e., fracción de fundido) de los gneises porfiríticos que los engloban. Las texturas y asociación de fases de estos enclaves indican condiciones de grado alto, al mismo tiempo que una evolución dominada por descompresión desde el campo de estabilidad de la distena.

Estos enclaves están formados esencialmente por grandes placas de biotita de hasta 2-3 mm de elongación mayor, que están deformadas y paralelizadas a la foliación del gneis encajante (Figura 3.2.4a). Su pleocroísmo es rojizo y son muy ricas en Ti (ver Capítulo 4.5). El resto de las fases están incluidas en estas placas. La distena aparece como prismas discretos idiomorfos que contienen inclusiones de rutilo, y a su vez pueden estar incluidos en granos gruesos de rutilo (Figura 3.2.4e). Existen igualmente agregados de cristales prismáticos de tamaño muy fino y alto relieve de difícil determinación óptica, si bien es muy probable que sean de distena (Figuras 3.2.4b, i, j y k). Análisis de XRD sobre muestras pulidas indican la presencia de abundante distena, lo que difícilmente puede explicarse por la abundancia de los prismas más gruesos, aunque también se encuentran picos de menor intensidad que podrían ser asignados a silimanita. La andalucita presenta una gran variedad de texturas. Cristales hipidiomorfos de tamaño de grano medio

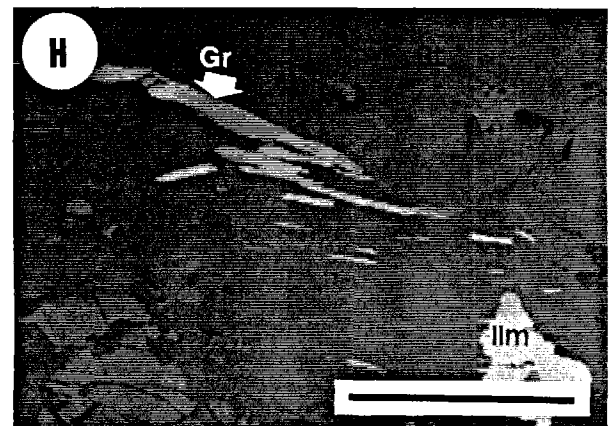
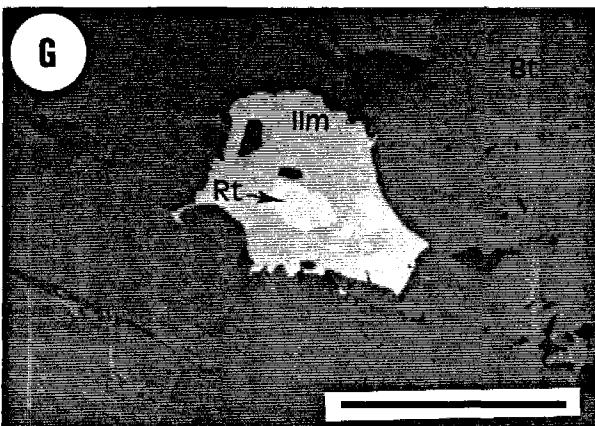
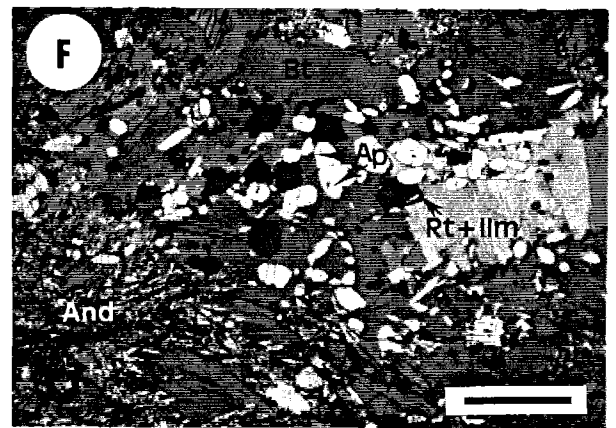
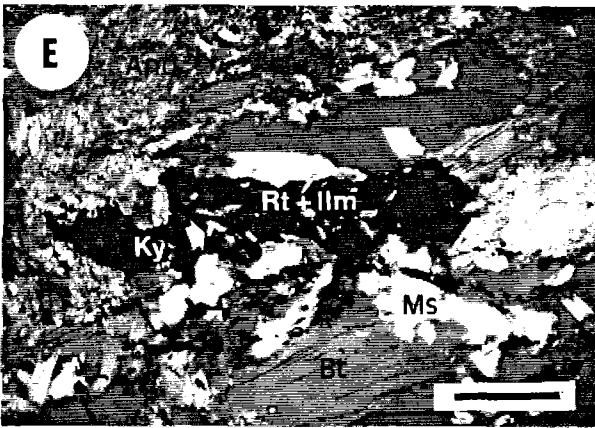
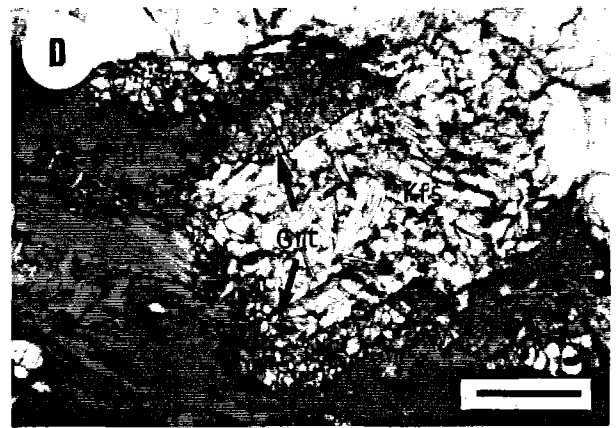
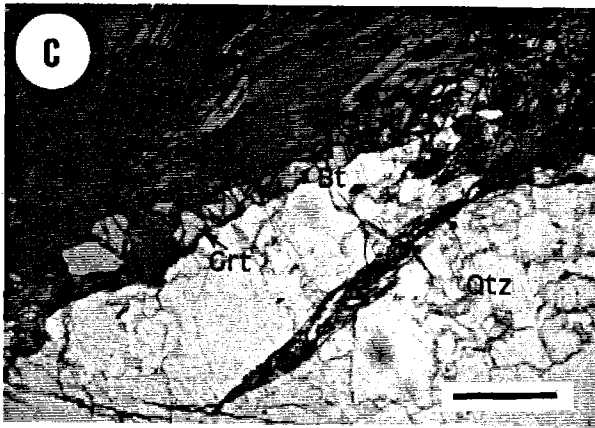
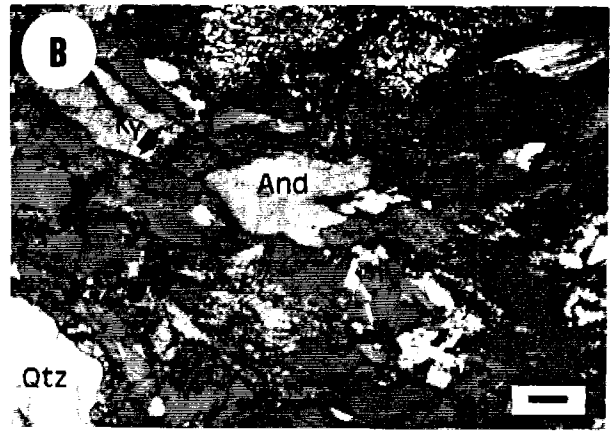
englobados dentro de las placas de biotita están sobrecrecidos por intercrecimientos mirmequíticos de andalucita + cuarzo que reemplazan a la biotita (Figuras 3.2.4f, l, m y n). Se considera que ambos tipos de andalucita son producto de desestabilización de biotita ya que se encuentran relictos de biotita y neoblastos de ilmenita de tamaño de grano muy fino incluidos en los cristales de andalucita de grano medio. Existen además agregados palmeados y agregados de tamaño de grano muy fino de andalucita asociados a los agregados de distena (Figuras 3.2.4b, i, y j) cuyas relaciones texturales sugieren el reemplazamiento de distena por andalucita. Este reemplazamiento puede ser el resultado de procesos de disolución de los agregados de tamaño de grano fino de distena y recrecimiento de andalucita, y de procesos de inversión polimórfica, aunque los prismas gruesos de distena no están invertidos.

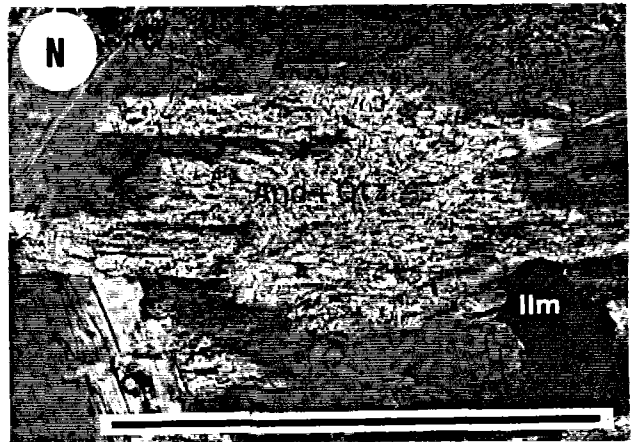
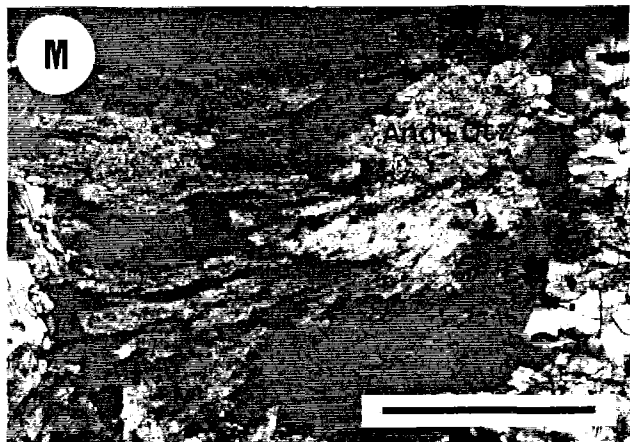
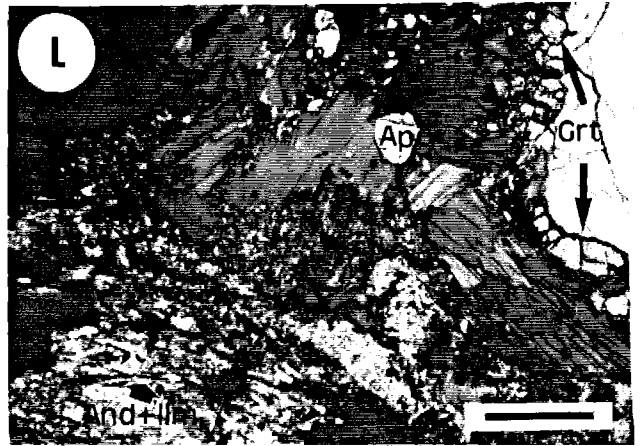
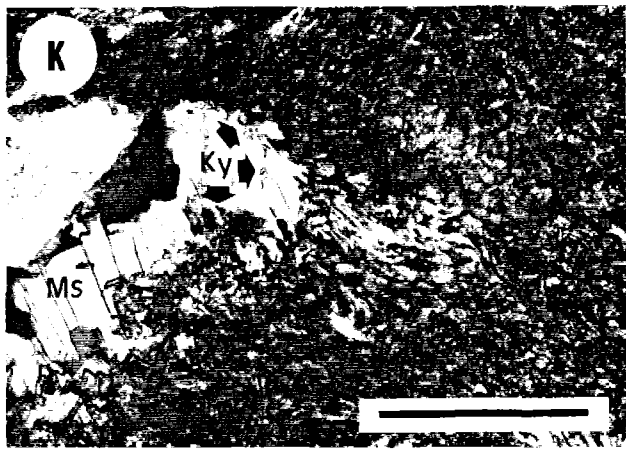
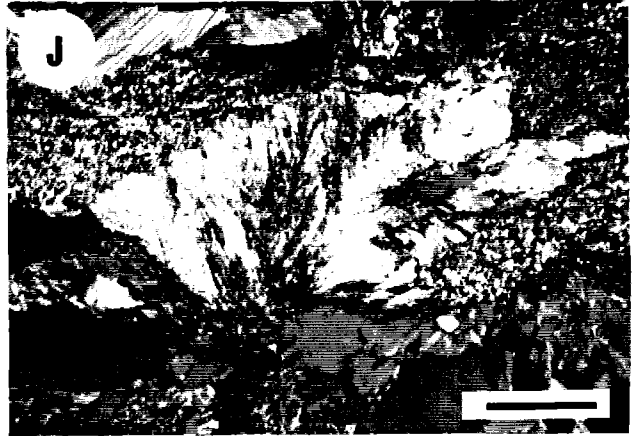
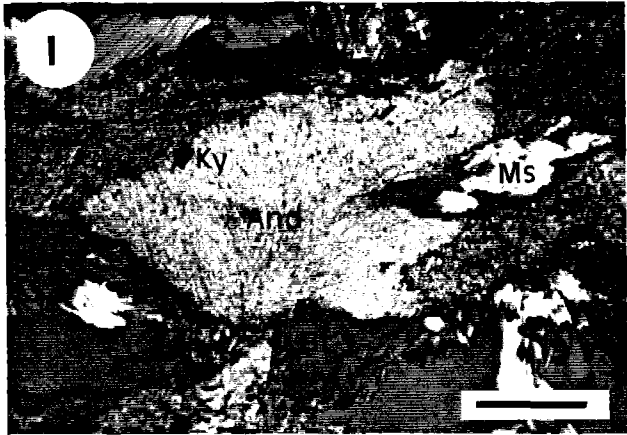
La **moscovita** se presenta como cristales blásticos escasamente deformados, asociados a biotita y a los agregados de silicatos de Al (Figuras 3.2.4 i, j y k). Si bien su origen secundario es claro, la composición de estas moscovitas es tan rica en Ti (Capítulo 4.4.4.3) que deben suponerse condiciones de temperatura elevada. El **rutilo** aparece como cristales relativamente gruesos (hasta más de 1 mm) englobados en la matriz de biotita (Figuras 3.2.4e, f y g). Los granos de rutilo están parcialmente pseudomorfizados por **ilmenita**, que se localiza en los bordes en contacto con la biotita, y desarrollan una textura reaccional de la que puede deducirse una reacción entre rutilo+biotita (Figuras 3.2.4g). La ilmenita también aparece asociada a los blastos de andalucita que pseudomorfizan biotita (Figuras 3.2.4l, m y n). El **granate** se presenta en cristales de tamaño de grano fino que tienden a disponerse en el contacto entre el enclave y el gneis encajante a modo de borde de reacción (Figuras 3.2.4a, b, c y d). Su localización en el borde de los enclaves en contacto con feldespatos y cuarzo sugiere que en la reacción podría estar involucrada una fase fundida. El **apatito** es abundante, de tamaño de grano fino a medio y hábito xenomórfico redondeado (Figura 3.2.4f), e incluye pequeños cristalitos prismáticos alargados de una fase de alto relieve y birrefringencia que podría ser circón. El **circón** es también abundante, y forma granos gruesos redondeados no recrecidos que desarrollan amplios halos metamícticos sobre biotita. El **grafito** se presenta en placas cristalinas (Figura 3.2.4h).

3.2.1.4. GNEISES APLÍTICOS Y SEGREGADOS GRANITOIDES CON MOSCOVITA±BIOTITA±GRANATE

Bajo este epígrafe se incluyen los gneises aplíticos que mayoritariamente siguen la foliación principal y están deformados, y las bolsadas y cuerpos discordantes de material granítico que generalmente presenta texturas pegmatíticas. Los gneises aplíticos están comúnmente asociados a bandas de esquistos moscovíticos (descritos más adelante). Esta relación es clara en la zona de transición del complejo de gneises leucocratos con los gneises pelíticos, donde los esquistos moscovíticos son abundantes. Hacia el interior del complejo gneísico de Torrox, asociaciones de ambos tipos de rocas aparecen intercaladas en los gneises graníticos,

Figura 3.2.4. (Página siguiente) Texturas en enclaves restíticos con $Bt+Rt+Ky+Grt$. a) y b) Imágenes de bajo aumento que muestran la abundancia de biotita y silicatos de Al (nícoles paralelos). c) y d) Coronas de granate sobre enclaves biotíticos en contacto con c) cuarzo y d) feldespato-K del gneis porfirítico que los engloba (nícoles paralelos). e) Grano mixto de rutilo+ilmenita con inclusiones de distena (nícoles paralelos) f) Granos de rutilo+ilmenita y apatito (nícoles paralelos) g) Imagen de luz reflejada que muestra el reemplazamiento de rutilo por ilmenita. h) Placas de grafito (luz reflejada). i) y j) Agregados de prismas finos de distena y andalucita palmeada (i) nícoles paralelos, j) nícoles cruzados. k) Detalle de i) que muestra los agregados de prismas de grano fino de distena y placas de moscovita blásticas crecidas sobre estos agregados (nícoles paralelos). l) Cristales de andalucita y agregados simplectíticos de andalucita+cuarzo que reemplazan a las placas de biotita (nícoles paralelos). m) y n) Detalles de los agregados simplectíticos de andalucita+cuarzo. Las barras de escala marcan 0.5 mm.





particularmente en los gneises bandeados. En la banda de gneises de Rompealbaldas, los gneises aplíticos concordantes constituyen el tipo de gneis más abundante.

Los gneises aplíticos presentan un color blanco muy distintivo y son rocas muy leucocráticas que pueden llegar a no contener fases ferromagnesianas. Con frecuencia, presentan cristales pegmatíticos de moscovita, turmalina y granate. La composición en términos de proporción de feldespatos oscila desde granítica a tronhjemítica (ver más adelante), pudiendo llegar a faltar el feldespato potásico aunque no la moscovita. Presentan un estado de deformación muy variable a pesar de estar paralelizados con la foliación del complejo. En algunos casos la foliación está poco definida y los granos minerales no presentan deformación interna ópticamente. En otros casos, desarrollan micro y meso bandedo tectónico como resultado de la reducción del tamaño de grano y redistribución de clastos a lo largo de las bandas, lo cual afecta también a los cristales pegmatíticos de turmalina y granate.

La matriz es de tamaño de grano fino a medio, de tendencia hipidiomorfa a xenomorfa, y está compuesta por **cuarzo**, **plagioclasa sódica** no zonada, **feldespato-K** y placas subidiomorfas de **moscovita**. En los tipos más graníticos el feldespato-K puede llegar a formar fenocristales que incluyen plagioclasa y están débilmente o no exsueitos. Fases accesorias y no siempre presentes de la matriz son **turmalina**, **granate**, **dumortierita**, **biotita**, **andalucita**, **apatito** redondeado y **circón** idiomorfo (neoformado). En las muestras menos deformadas pueden encontrarse texturas graníticas ígneas, tales como cristales idiomorfos de albita y moscovita, y subsólidas, como mirmequitas en los feldespatos. La **turmalina** de la matriz y pegmatítica está óptica y composicionalmente zonada. Los **granates** de la matriz son redondeados de tamaño de grano fino a medio (<0.5 mm), y están débilmente pseudomorfizados por placas muy finas de biotita. Estos granates son almandínicos y ricos en grosularia, lo que contrasta con los granates pegmatíticos que son espesartínicos (Capítulo 4.6.4). La **andalucita** es escasa, aunque se encuentra en pseudomorfos de moscovitas primarias junto con feldespato-K y biotita similares a los descritos en las moscovitas pegmatíticas de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt, y en la matriz con texturas esqueletales indicativas de crecimiento subsólidas. No se han encontrado cristales idiomorfos de ninguno de los polimorfos de Al_2SiO_5 que puedan ser interpretables como resultado de cristalización a partir de un fundido.

Parte de los diques discordantes que cortan a la foliación son rocas graníticas pegmatíticas, que contienen cristales pegmatíticos de cuarzo, feldespatos, moscovita, y a veces de biotita. Es común que en las zonas internas de los diques se encuentren zonas irregulares muy alteradas de tamaño de grano fino ricas en moscovita y cuarzo. Su aspecto sugiere que estas zonas son el resultado de alteración hidrotermal, ya sea de la propia pegmatita o de fragmentos de gneises englobados en las fracturas abiertas. De hecho, algunas fracturas verticales tardías que se encuentran dentro de los gneises están constituidas por moscovita y cuarzo que se interpretan como material de alteración hidrotermal de los gneises debido a su similitud con asociaciones de tipo *greisen*. En otros casos las venas pegmatíticas son heterogéneas, y presentan texturas micrograníticas mezcladas irregularmente con zonas pegmatoides. Las zonas micrograníticas presentan fenocristales de cuarzo redondeado y feldespatos en una matriz granítica de grano fino con biotita y moscovita idiomorfos.

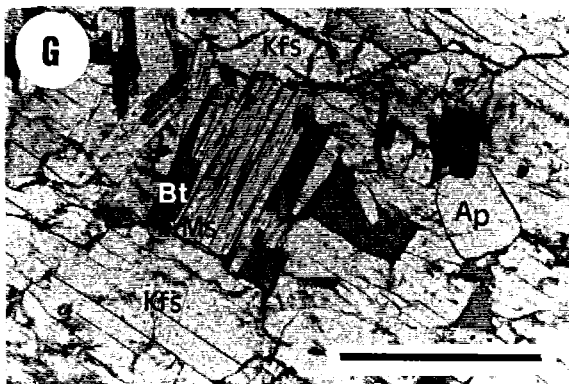
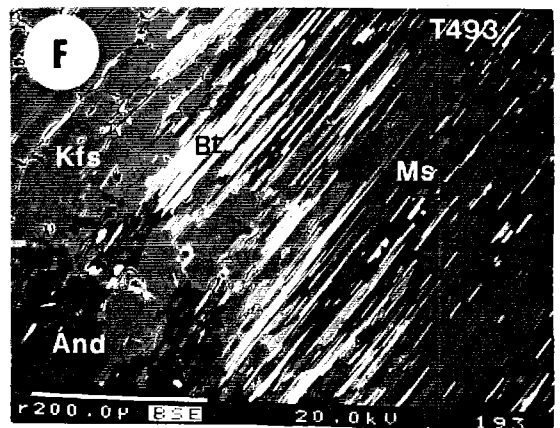
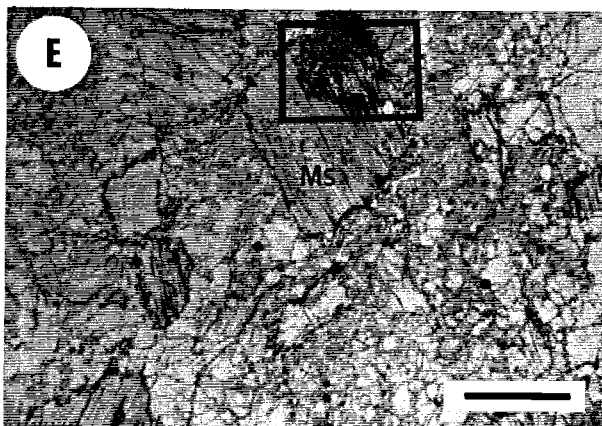
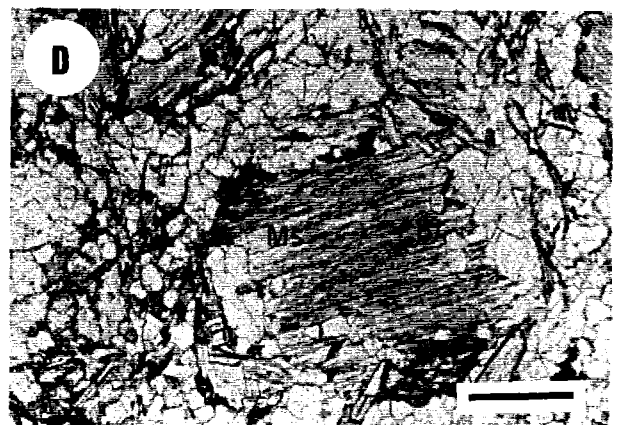
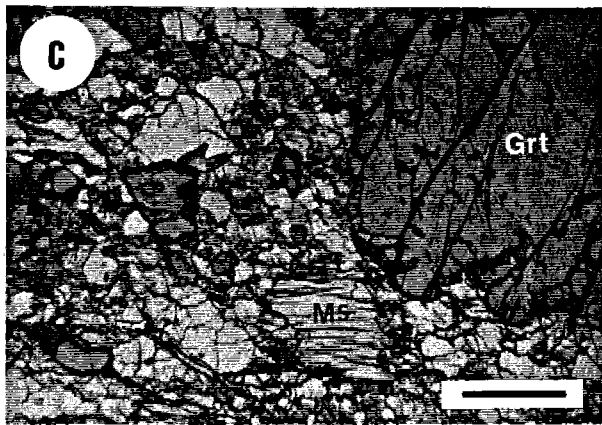
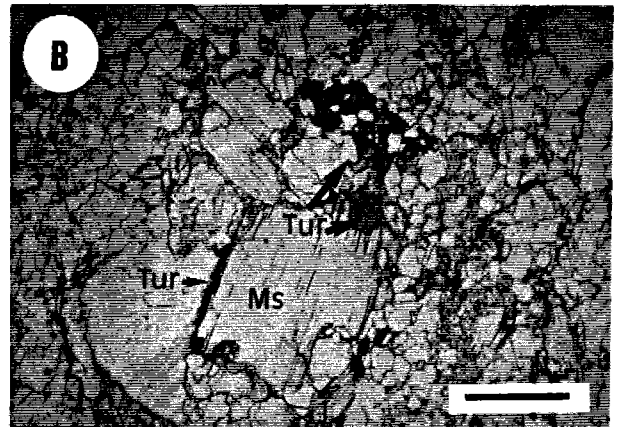
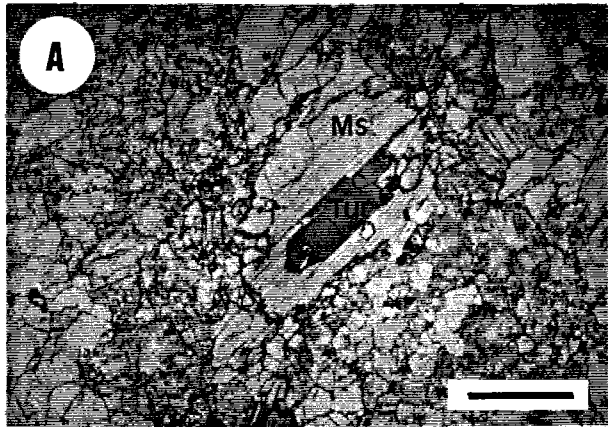
El criterio de selección de muestras para el estudio de las fases minerales de este tipo de rocas estuvo condicionado por la variedad de estructuras de campo y texturas que presentan. Las cuatro muestras seleccionadas corresponden a (ver Capítulo 4): (1) finas bandas aplíticas (menos de 20 cm de potencia) concordantes de tamaño de grano fino a medio localizadas en gneises bandeados masivos y alternantes con bandas de esquistos moscovíticos (muestra T472a), (2) bandas aplo-pegmatíticas concordantes de mayores dimensiones (0.5-1 mt de potencia), que en el caso seleccionado presenta fuerte transposición tectónica con

bandas de esquistos moscovíticos (T335), (3) masas aplo-pegmatíticas más irregulares y escasa deformación, aunque de tendencia concordante, y con placas de moscovita pegmatóide (T493), y (4) un dique de microgranito subvertical discordante respecto de la foliación milonítica principal (aunque asociado a zonas de cizalla subverticales, Capítulo 2; Figura 2.2.6), de unos 20 cm de potencia máxima y con áreas pegmatóides difusas (T494).

Respecto de la asociación mineral y texturas, las tres muestras de aplopegmatitas concordantes presentan un cierto número de características diferenciables. Son rocas de composición leucogranítica en las que coexisten dos feldespatos y cuarzo. La moscovita es abundante en todas ellas (ca. 10-15% modal), presenta tamaños de grano fino a medio en la matriz, hábitos de tendencia idiomorfa, escasa deformación interna, y, en las muestras T335 y T493 tamaños pegmatóides centimétricos. En la muestra T335 la moscovita presenta texturas de intercrecimiento con turmalina, indicativas de crecimiento simultáneo y/o reemplazamiento parcial (moscovita por turmalina y viceversa), lo que sugiere un origen ígneo tardío (Figura 3.2.5a y b). En todas las muestras coexiste biotita en cantidades muy bajas, menores del 1% modal. En la muestra T335 la abundancia de biotita llega incluso a menos de alguna decena de placas muy finas. Esta muestra contiene abundante turmalina y granate espesartínico con tamaños pegmatítico (Figura 3.2.5c), y cristales de grano fino de dumortierita. La muestra T493 contiene turmalina con tamaño pegmatítico, pero el granate es de grano fino, almandínico y rico en Ca y pobre en Mn y Mg (ver Capítulo 4.6.4). En la muestra T472a no hay fases con tamaño de grano pegmatítico, y tampoco presenta granate.

En todos los casos, las características texturales y composicionales de las moscovitas de este tipo de gneises aplopegmatíticos concordantes coinciden con las de moscovitas primarias, i.e., de origen ígneo o en equilibrio con un fundido (Miller et al., 1981). En las placas primarias de las muestras T472a y T493 se encuentran intercrecimientos de lamelas finas de biotita (Figura 3.2.5d), similares a los descritos en las moscovitas primarias de los gneises bandeados. Las placas de la muestra T493 presentan además pseudomorfos parciales o totales constituidos por agregados de andalucita + feldespato-K + biotita (Figuras 3.2.5e y f), similares a los descritos en las moscovitas pegmatíticas de los gneises bandeados. Las texturas con intercrecimientos de $Bt+Qtz$ y $And+Kfs+Bt$ indican procesos de descomposición de moscovita distintos ya que la presencia de intercrecimientos de finas lamelas de biotitas dispersas es independiente de la presencia de pseudomorfos de $And+Kfs+Bt$. Esto es consistente con las evidencias composicionales de estas moscovitas descritas en el Capítulo 4.4.4.4, y con las texturas y procesos reaccionales que afectan a las moscovitas de los

Figura 3.2.5. Texturas en gneises aplíticos con $Mst\pm Bt\pm Grt$ (Página Siguiente). a) y b) Placas de moscovita primaria intercrecidas con turmalina en la muestra T335 (nícoles paralelos). c) Granates pegmatíticos (ricos en espesartina) de la muestra T335 (nícoles paralelos). d) Placa de moscovita primaria de tendencia idiomorfa con abundantes intercrecimientos de biotita (T472a; nícoles paralelos). e) Placa de moscovita primaria con intercrecimientos de biotita y parcialmente pseudomorfizada por $And+Kfs+Bt$ (T493; nícoles paralelos). f) Imagen de electrones retrodispersados del área enmarcada en e) que muestra las texturas de descomposición de moscovitas primarias del gneis aplítico T493. Puede apreciarse la abundancia de finas lamelas de biotita (blanco brillante) dispersas dentro del cristal de moscovita primaria (gris oscuro), y el pseudomorfo parcial (zona inferior izquierda) constituido por intercrecimientos de andalucita (negro), feldespato-K (gris claro) y placas mayores de biotita. Nótese que el agregado de $And+Kfs+Bt$ está zonado: las placas de biotita se localizan en contacto con la moscovita, el feldespato en posición intermedia, y la andalucita en las zonas más alejadas de la moscovita. Las finas lamelas de biotita intercrecidas a lo largo de todo el cristal de moscovita se consideran desligadas de los agregados de reemplazamiento formados por $And+Kfs+Bt$. g) Cristal de moscovita con lamelas de biotita sobrecrecidas e intercrecidas (dique de microgranito T494). La moscovita se encuentra incluida en un fenocristal de feldespato-K (nícoles paralelos). h) Cristal de moscovita primaria del dique de microgranito T494 sin lamelas de biotita sobrecrecidas pero con abundantes intercrecimientos de biotita (nícoles paralelos). Excepto donde se indica, las barras de escala marcan 0.5 mm.



gneises bandeados. Sin embargo, y a pesar de sus similitudes globales con las respectivas texturas de reacción encontradas en moscovitas primarias y pegmatíticas de gneises bandeados, existen diferencias texturales significativas. Así, los finos intercrecimientos dispersos consisten casi exclusivamente de biotita (las lamelas de cuarzo son muy escasas), y, por otra parte, la abundancia de placas de biotita en los pseudomorfos de $\text{And}+\text{Kfs}+\text{Bt}$ es mucho mayor en este caso. Ambas características son explicables por la composición de estas moscovitas primarias, que como se verá en el Capítulo 4.4.4.4, presentan composiciones ricas en Si, Fe, y Mg (y Ti) a pesar de su aparente origen primario en equilibrio con un fundido. En contraste con estas texturas, las placas idiomorfas de la muestra T335 están limpias de todo tipo de intercrecimientos de $\text{Bt}\pm\text{Qtz}$, lo cual es explicable por su composición más pobre en Si, Fe y Mg, y tampoco presentan pseudomorfos de $\text{And}+\text{Kfs}+\text{Bt}$.

La asociación mineral del dique de microgranito analizado está formada por $\text{Qtz}+\text{Pl}+\text{Kfs}+\text{Ms}+\text{Bt}+\text{Apt}$. El hecho de que no esta roca no presente óxidos de Fe-Ti (tampoco en los gneises aplíticos) es importante dadas las características composicionales de la moscovita de esta muestra, muy rica en Ti (Capítulo 4.4.4.5). Las moscovitas forman cristales aislados de grano fino a medio (0.1-0.5 mm), a veces incluidos en feldespatos, y con formas hipidiomorfas a idiomorfas bien desarrolladas que sugieren un origen por cristalización a partir del fundido granítico (Figuras 3.2.5g y f). Existen agregados de placas de similar tamaño y tendencia idiomorfa, más o menos decusadas y concentradas alrededor de finos agregados de biotita + apatito. La deformación interna de los cristales es muy escasa. Por otra parte, el dique presenta zonas pegmatoides irregulares adyacentes a las paredes del mismo. En estas zonas se encuentran placas pegmatíticas de biotita que se disponen perpendicularmente a estos bordes.

Las moscovitas primarias presentan finos intercrecimientos orientados constituidos por lamelas de biotita y escaso cuarzo, similares a los descritos en las moscovitas de aplopegmatitas concordantes (Figuras 3.2.5g y f). Sin embargo, y como característica distintiva, estas moscovitas presentan sobrecrecimientos bien desarrollados y cristalográficamente orientados de biotita que corroen y pseudomorfizan los cristales idiomorfos de moscovita desde su periferia (Figura 3.2.5g). Estas texturas de reemplazamiento se encuentran también en las placas de moscovitas aisladas incluidas en feldespatos (Figura 3.2.5g), lo que sugiere un origen supersólido para estas texturas. Los reemplazamientos tienen lugar con un fuerte control estructural, y no parecen implicar crecimiento de biotita más allá de los límites originales de los cristales de moscovita, cuyos granos oscilan desde casi completamente pseudomorfizados (Figura 3.2.5g) a granos en los que no se observan este tipo de reemplazamientos aunque sí los intercrecimientos finos de biotita (Figura 3.2.5f). Como en el caso anterior de aplopegmatitas concordantes, se encuentran también finas placas idiomorfas (<0.1 mm) asociadas a los cristales primarios que de nuevo pueden ser consideradas moscovitas secundarias que no presenta texturas reaccionales.

3.2.1.5. ESQUISTOS MOSCOVITICOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE \pm FELDESPATO-K

Bandas de composición pelítica se encuentran en toda la sección expuesta del complejo gneísico de Torrox, si bien parece que disminuyen en abundancia en profundidad. El tipo más abundante, tanto en Torrox como en la banda de gneises de Rompealbardas, lo constituyen esquistos moscovíticos (o blastitas) de grano fino a medio, cuya composición es rica en cuarzo y moscovita y pobre en feldespatos (particularmente en feldespato-K). Este tipo de roca forma la transición a los gneises pelíticos suprayacentes y se encuentra en todo el macizo intercalada en gneises bandeados, generalmente asociado los gneises aplíticos. La moscovita se presenta en placas de tamaño de grano medio a fino, con intercrecimientos de biotita \pm cuarzo similares a

los de moscovitas primarias de los gneises (Figuras 3.2.6a y b). Otras fases en cantidades apreciables son **biotita**, **granate**, **ilmenita**, **apatito** (con inclusiones de circón), **circón**, **grafito**, **turmalina** (a veces muy abundante, Figura 3.2.6c), **fibrolita** y **andalucita** esquelética. No se ha detectado la presencia de distena, y a veces aparece un agregado criptocristalino similar al ya descrito en las metapelitas grafitosas que podría ser **cordierita** alterada. Es bastante común encontrar pequeñas venas y bandas leucocráticas de tamaño centimétrico a veces muy ricas en plagioclasa y sin feldespato-K. Estas observaciones, y la abundancia de composiciones trondhjemíticas en los gneises aplíticos, sugieren una posible relación genética entre los gneises aplíticos y los esquistos moscovíticos.

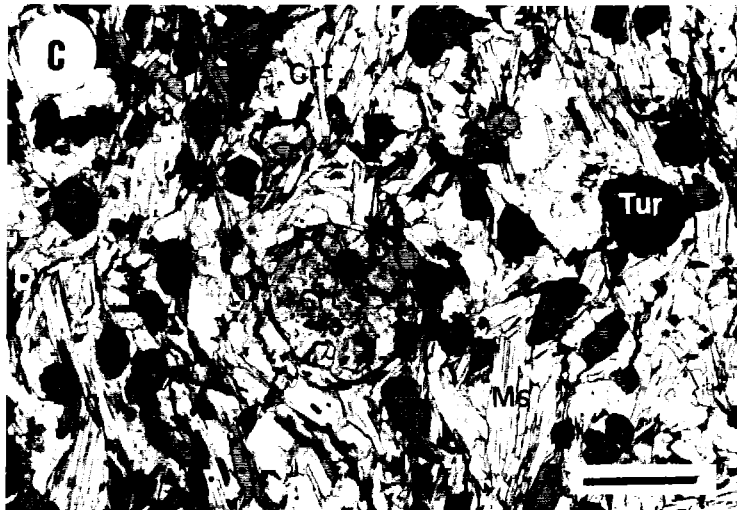
Otros tipos de rocas pelíticas minoritarias son metapelitas y gneises pelíticos pobres en moscovita y feldespatos, y con cantidades variables de granate, biotita, distena, fibrolita, andalucita, ilmenita, grafito, turmalina, apatito y circón. Aunque similares a los esquistos moscovíticos, en estas rocas existe una mayor proporción de biotita y silicatos de Al. Su escasez y estado de alteración ha impedido un estudio detallado de las mismas, si bien pueden interpretarse como rocas metapelíticas originales de la serie que han podido sufrir procesos de fusión parcial y representar residuos de fusión (ver Pinto, 1986).

3.2.2. COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS Y REACCIONES DEDUCIDAS TEXTURALMENTE

3.2.2.1. COMPOSICIÓN DE LOS GNEISES LEUCOCRATOS EN TÉRMINOS DEL SISTEMA GRANÍTICO Qtz-Ab-An-Or-H₂O

En este trabajo no se pretende abordar el estudio de los procesos de fusión parcial en los gneises leucocratos. Sin embargo, es interesante presentar algunos diagramas que permiten relacionar las características composicionales de estas rocas con los datos experimentales de fusión húmeda en el sistema granítico, i.e., definido por los componentes Qtz-Ab-An-Or-H₂O (e.g., Tuttle y Bowen, 1958; Luth, 1976; Winkler, 1979). En la Figura 3.2.7 se presentan las composiciones de los gneises leucocratos y esquistos moscovíticos del complejo de gneises de Torrox y gneises de Rompealbardas proyectadas en los diagramas Qtz-Ab-Or (% en peso) y An-Ab-Or (% molecular). Los análisis utilizados se presentan en el Apéndice I, excepto tres análisis de metapelitas intercaladas entre los gneises de Torrox que se han tomado de Pinto (1986). Para la construcción de estos diagramas se ha procedido a recalcular las composiciones por métodos algebraicos, transformando la base en % en peso de óxidos en la base molecular constituida por Qtz, Kfs, Ab, An, Ilm, Al₂O₃, FeO, MnO, MgO, Apt y H₂O (ver Capítulo 4.3 para el procedimiento). El diagrama Qtz-Ab-Or se ha construido recalculando la composición molecular Qtz-Kfs-Ab en términos de % en peso usando las moléculas Si₄O₈ (peso molecular = 240.34), NaAlSi₃O₈ (262.225) y KAlSi₃O₈ (278.337) (cf. A. B. Thompson, 1988a). En este diagrama se han proyectado también las líneas cotéticas y puntos eutécticos ternarios a distintas presiones que definen la composición del líquido granítico resultante de fusión en el sistema Qtz-Ab-Or saturado en H₂O (Luth, 1976; Wyllie, 1977). El diagrama An-Ab-Or se ha construido proyectando directamente las composiciones en términos de porcentajes moleculares. En este diagrama se

Figura 3.2.6. Texturas en esquistos moscovíticos con Ms+Bt+Grt±Kfs. (Página Siguiente) a) Placas de moscovita deformadas con abundantes intercrecimientos de biotita y pequeños granates de la matriz (nícoles paralelos). b) Aspecto general de un esquisto moscovítico que muestra la abundancia de Ms+Qtz, y en menor medida, Bt+Grt (nícoles paralelos). c) Blastos de granate que incluyen turmalina en un esquisto moscovítico rico en turmalina (nícoles paralelos). Las barras de escala marcan 0.5 mm.



UNIVERSITY OF CANADA
12 APR. 1963
TORONTO

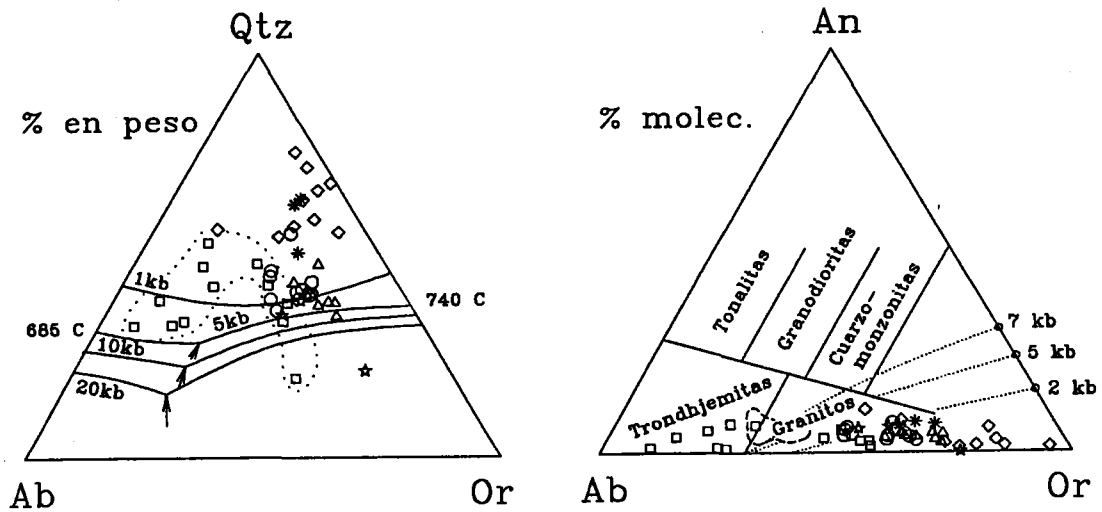


Figura 3.2.7. Diagramas Qtz-Ab-An (% en peso) y An-Ab-Or (% molecular) para los análisis de roca total de gneises leucocratos (Círculos: gneises bandeados con $Ms+Bt+Grt$, Triángulos: gneises porfiroides con $Ms+Bt$, Cuadrados: gneises aplíticos con $Ms+Bt+Grt$, Estrellas: diques pegmatíticos con $Ms+Bt$) y metapelitas intercaladas (Diamantes: esquistos moscovíticos con $Ms+Bt+Grt+Kfs$, Doble cruces: Esquistos melanocratos de Pinto, 1986). (Análisis en el Apéndice I y Pinto, 1986). Ver el texto para el método de cálculo de los componentes. Las líneas cotecticas a distintas presiones son de Wyllie (1977) para el sistema Qtz-Ab-Or saturado en H_2O y de Winkler (1979) para el sistema Qtz-Ab-An-Or- H_2O . La subdivisión del diagrama An-Ab-Or es de Kilinc (1972). Nótese la dispersión de los gneises aplíticos y el carácter trondhjemítico de bastantes muestras de este tipo de rocas.

incluyen los campos de algunas rocas graníticas tomados de Kilinc (1972) y las determinaciones experimentales de las líneas cotecticas a distintas presiones de Winkler (1979) y recopiladas por A. B. Thompson (1988a).

En ambos diagramas es claro que la composición de los gneises bandeados y porfiroides es similar y característica de granitos en sentido amplio. Aunque su composición no se corresponde aparentemente con fundidos "mínimos", sí puede considerarse cotectica a baja P. Esto mismo puede decirse de dos de las muestras de pegmatitas discordantes (la tercera presenta una composición muy rica en Kfs que puede deberse a la heterogeneidad inducida por el tamaño de grano). Pero quizás más interesante es la fuerte heterogeneidad composicional de los gneises aplíticos, que muestran composiciones desde graníticas a trondhjemíticas, en consonancia con sus características petrográficas. Puede sorprender además el hecho de que estas composiciones no se corresponden con fundidos mínimos ni cotecticos, a pesar de ser rocas muy leucocráticas. En el diagrama Qtz-Ab-Or las desviaciones mayores de las líneas cotecticas se deben a altos contenidos en Qtz. Aunque no se dispone de una justificación irrefutable, puede argumentarse que el cálculo efectuado es impreciso, ya que todo el P_2O_5 se ha asignado al apatito (y en consecuencia la cantidad de anortita es menor) y los componentes FeO, MnO y MgO no han sido incluidos en composiciones de silicatos (e.g., biotita, granate, turmalina), dejando una cierta cantidad de SiO_2 en exceso. También es posible que el componente SiO_2 haya sido introducido en los sistemas por procesos hidrotermales, o que estas rocas representen líquidos resultantes de fusión seca de composiciones no graníticas (¿metapelitas intercaladas en

los gneises leucocratos?). No obstante, la abundancia de composiciones ricas en Ab es consistente con procesos de fusión parcial húmeda de composiciones graníticas a altas presiones, puesto que los puntos eutécticos y líneas cotécticas se desplazan hacia composiciones más ricas en Na al aumentar la presión (e.g., Wyllie, 1977). Aunque las desviaciones composicionales de los gneises aplíticos de las líneas cotécticas en el sistema Qtz-Ab-Or saturado en H₂O son problemáticas, estas rocas se consideran el resultado de la cristalización de líquidos parciales o totales dadas las evidencias de campo y texturales a este respecto.

3.2.2.2. REACCIONES DEDUCIDAS TEXTURALMENTE

Las texturas reaccionales encontradas en los distintos tipos de rocas gneísicas, graníticas y metapelíticas de los gneises de Torrox y Rompealbardas, descritas en los apartados anteriores, permiten deducir tres tipos de reacciones:

- Reacciones que necesitan de la participación de un fundido parcial. Además de las texturas de cristalización ígnea, las evidencias al respecto incluyen el reemplazamiento de moscovitas primarias por biotita en el dique de microgranito T494, y posiblemente las "coronas" de granate en los bordes de reacción de los enclaves restíticos de gneises porfiróides y los granates con golfos de corrosión reemplazados por Pl+Qtz en gneises bandeados.
- Reacciones que pueden describirse como procesos reaccionales entre especies moleculares sin necesidad de incluir una fase fundida. Dentro de este tipo de reacciones se incluyen las inferidas de texturas como las inclusiones de Bt+Qtz orientadas paralelamente a los planos (001) de moscovitas de gneises y esquistos moscovíticos, reemplazamientos de And+Bt+Kfs en moscovitas pegmatíticas de gneises bandeados, moscovitas primarias de gneises aplíticos y moscovitas de la matriz de esquistos moscovíticos, inversión o reemplazamiento Ky → Sil y Ky → And en gneises porfiróides y enclaves restíticos, y el reemplazamiento de granate por Ms±Bt en gneises y esquistos moscovíticos.
- Reacciones que pueden describirse como procesos reaccionales entre especies moleculares e iónicas en disolución en un fluido. Entre estas deben considerarse las responsables del desarrollo de mirmequitas, los reemplazamientos controlados estructuralmente de feldspatos por moscovita, los reemplazamientos en los bordes o fracturas de feldspatos por moscovita, fibrolita y andalucita+cuarzo esqueletales, los reemplazamientos de biotita por andalucita+cuarzo (+ilmenita) esqueletales en enclaves restíticos y posiblemente también el reemplazamiento de rutilo por ilmenita en enclaves restíticos.

Es posible que las reacciones moleculares puedan ser descritas con mayor precisión en términos de reacciones iónicas. En cualquier caso, la introducción de estos procesos en los gneises leucocratos y metapelitas asociadas se postpone hasta el Capítulo 5.5, dado que es necesario tener en cuenta las variaciones composicionales de las fases implicadas (Capítulo 4), diagramas de fases que relacionen las actividades de especies iónicas en el fluido, y la distribución de reacciones de fusión y subsólidas apropiadas en el espacio P-T. En la Figura 3.2.8 se presentan las composiciones de los gneises leucocratos y metapelitas intercaladas proyectadas en diagramas AFM y AKF cuyas topologías son representativas de las compatibilidades de fases apropiadas para estas rocas. En esta figura se ofrecen dos diagramas AFM, donde las composiciones se han proyectado desde moscovita (Figura 3.2.8a) y desde feldespato-K (Figura 3.2.8b), respectivamente, mas Qtz, H₂O, Ab, An, Ilm y Apt en ambos casos. Aunque no es termodinámicamente válido (cf. Greenwood, 1975;

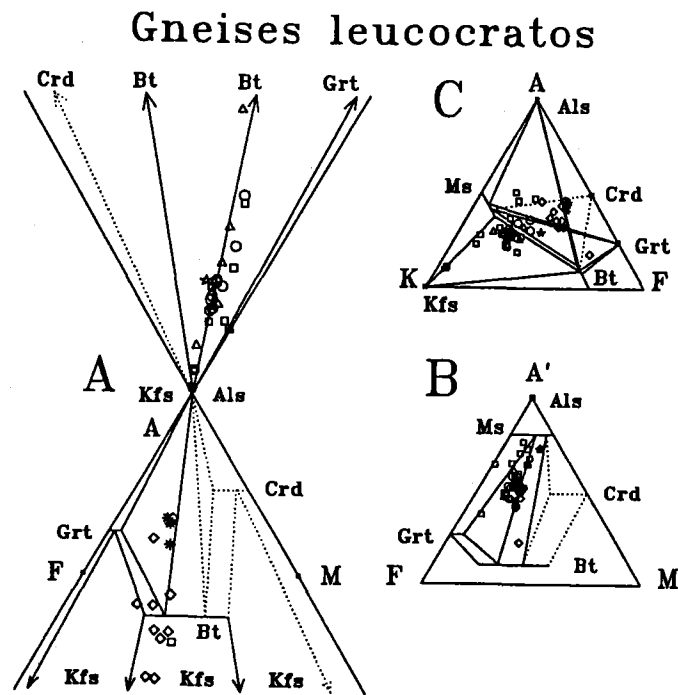


Figura 3.2.8. Diagramas AFM (proyección desde Qtz , Ms , H_2O , Ab , An , Ilm , Apt), A'FM (proyección desde Qtz , Kfs , H_2O , Ab , An , Ilm , Apt) y AKF (proyección desde Qtz , H_2O , Ab , An , Ilm , Apt) para los análisis de roca total gneises leucocratos y metapelitas intercaladas (símbolos como en la Figura 3.2.7). Las topologías representadas son esquemáticas. Ver el texto.

Guidotti, 1983), el diagrama AKF es interesante para los gneises leucocratos ya que permite la visualización de las relaciones de fase entre moscovita féngítica, feldespato-K, Al_2SiO_5 , biotita y granate.

El diagrama AFM proyectado desde moscovita no es satisfactorio para los leucogneises y diques granitoides dado que no pueden apreciarse correctamente las relaciones entre el feldespato-K (proyección en el infinito) y moscovita (punto de proyección). En el tetrahedro AKFM, estas rocas graníticas se proyectan en el espacio definido por el punto de proyección feldespato-K y el plano paralelo al plano AFM que pasa por el punto de proyección de moscovita (cf. J.B. Thompson, 1957, su Figura 1), lo cual indica su carácter peraluminico, no hiperaluminico. La proyección desde moscovita supone que estas rocas se proyectan a través del infinito (i.e., negativamente) sobre el plano AFM (ver Capítulo 5.3). Por lo tanto, estas rocas se proyectan en el campo definido por Al_2O_3 positivo y FeO y MgO negativos en coordenadas baricéntricas, aunque en coordenadas cartesianas el signo de Al_2O_3 es negativo y los de FeO y MgO son positivos (cf. J.B. Thompson, 1982a; Spear et al., 1982a; ver Capítulo 4.3). En esta proyección las metapelitas intercaladas, donde el Kfs no coexiste o es muy escaso, se proyectan directamente sobre el plano AFM. Aunque en los diagramas de la Figura 3.2.8 las composiciones de las fases que definen las topologías son aproximadas, puede observarse como el diagrama AFM predice que en algunas de las muestras de esquistos moscovíticos el feldespato-K puede ser una fase coexistente, tal y como de hecho se observa. En todas las muestras de

esquistos moscovíticos el granate es una fase presente, a pesar de que la topología presentada puede no predecir su coexistencia. Esto es debido al carácter cualitativo de la topología y, posiblemente también, al efecto de componentes extra, particularmente el Ca (Capítulo 4.6.4). Pero el hecho más relevante desde el punto de vista petrogenético es que la estaurolita no es una fase presente, ni siquiera en aquellas muestras con composición factible para su coexistencia, lo que puede indicar que el campo de estabilidad de la misma ha sido superado en estas rocas.

El diagrama AFM proyectado desde el feldespato-K ilustra mejor las relaciones de fase en los gneises leucocratos y rocas graníticas. En el diagrama de la Figura 3.2.8b se han incluido las relaciones de fases de moscovita, que no se proyecta sobre el vértice A' debido a su predecible composición fengítica (e.g., Zen, 1988) por coexistir con feldespato-K (e.g., Velde, 1965, 1967, J. B. Thompson, 1979; Miyashiro y Shido, 1985; Massonne y Schreyer, 1987). En este diagrama puede observarse como los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt y los gneises porfíricos con Bt+Ms son muy homogéneos composicionalmente, mientras que los gneises aplíticos con Ms±Bt±Grt son algo más aluminicos, y presentan razones MgO/FeO molares más variadas, incluyendo valores muy bajos. A pesar de las limitaciones impuestas por el hecho de que la topología es esquemática (i.e., la composición de las fases no es real), puede apreciarse como el diagrama A'FM predice bastante bien las asociaciones presentes. Así, los gneises aplíticos se proyectan en campos sin biotita y campos sin granate, como de hecho ocurre en las muestras estudiadas. Sin embargo, el solape de las composiciones de gneises bandeados con Ms+Bt+Grt y porfíricos con Ms+Bt sugiere que no existe un efecto composicional de los sistemas que justifique la diferencia en las asociaciones de fases presentes. El efecto de componentes extra, tales como Ca, Mn y Ti no puede invocarse para explicar esta diferencia ya que sus abundancias son similares en ambos tipos de gneises (Apéndice I). Las causas de este contraste en las asociaciones de fases encontradas podrían ser muy variadas, aunque pueden sugerirse dos:

- Ambas rocas contenían granate, aunque su presencia en los gneises bandeados se debe a su persistencia metaestable mientras que los gneises porfíricos lo habrían perdido por reacciones relacionadas con la descompresión. De ser esto así, hay que considerar el problema en términos cinéticos, lo cual sugiere que los gneises porfíricos presentaron menos problemas para la desaparición del granate que los bandeados. Esto podría relacionarse con el hecho de que los gneises porfíricos con Ms+Bt pudieron presentar porcentajes significativos de fundidos parciales durante la descompresión (Capítulo 2.2.2).
- Sólo los gneises bandeados contenían granate originalmente, que persistiría (metaestablemente) durante la descompresión. Esto implica que los gneises porfíricos se formaron a menor presión, i.e., representan fundidos parciales alpinos segregados durante la descompresión.

El hecho de que los fenocristales de feldespato de los gneises porfiroides con Ms+Bt incluyan localmente granate y distena sugiere que estas rocas han sufrido condiciones de alta P, por lo que la segunda hipótesis no parece válida. Además, los enclaves restíticos englobados en estos gneises porfiroides contienen Bt+Ky como asociación AFM estable a alta P, y el granate se desarrolla a modo de borde de reacción en los contactos con el gneis porfiroide encajante. Todo ello sugiere que el granate debió ser estable en los gneises porfíricos con biotita coexistiendo con un fundido granítico, y por lo tanto la primera hipótesis parece más factible.

El diagrama AKF ilustra las relaciones de fases de moscovita y biotita incluyendo sus variaciones de Al (i.e., desviaciones composicionales por la sustitución tschermak, $(\text{Fe,Mg})\text{SiAl}_2$). En este diagrama, la mayoría de gneises leucocratos s.s. se proyecta en el campo trifásico Kfs+Ms+Bt (Figura 3.2.8c) aunque algunas

variedades, particularmente de gneises aplíticos, se proyectan por encima de las *tie-lines* entre moscovita y biotita, lo cual es reflejo de su escasez en feldespato-K (i.e., carácter trondhjemítico). Los efectos de la descompresión sobre la topología en el diagrama AKF incluyen una restricción de la solubilidad del componente tschermak (i.e., fengítico en sentido amplio) en la moscovita, lo cual supone un aumento de su contenido en Al y descenso de Fe y Mg (e.g., Massonne y Scheryer, 1987). De hecho, las texturas de intercrecimiento de Bt+Qtz que presentan las moscovitas primarias de todos los tipos de gneises y metapelitas intercaladas se relaciona con este descenso en la solubilidad de los componentes fengíticos (Capítulo 4.4 y García-Casco et al., 1993). Además, puesto que las moscovitas pegmatíticas de gneises bandeados y gneises aplíticos presentan pseudomorfos de Kfs+Bt+And, las topologías finales a baja P en los diagramas A'FM y AKF deberían incluir la desaparición de moscovita, permitiendo la coexistencia de feldespato-K, biotita y andalucita.

4

Mineralogía Química

4.1. INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se presentan los datos y resultados analíticos obtenidos sobre fases minerales en muestras seleccionadas que cubren todos los tipos litológicos de la unidad de Torrox excepto los carbonatos. Los criterios para la selección de las muestras de metapelitas fueron la presencia del mayor número de fases no retrógradas posibles (i.e., baja varianza), y la representatividad de la variedad textural de las fases significativas como granate y micas. La selección de los gneises leucocratos se basó esencialmente en la necesidad de tener representados los distintos tipos de gneises y metapelitas del complejo gneísico de Torrox, y en las texturas reaccionales encontradas. En total se han estudiado 37 muestras de pertenecientes a la unidad de Torrox (Figura 2.1.2), listadas a continuación en base a la asociación mineral presente:

16 muestras de metapelitas grafitosas:

7 esquistos con St+Grt+Bt+And	T88-1, T2611-4, T447, T448, T197-14, T307-1, T2610-1
7 esquistos con St+Grt+Bt+Fib+And	T2610-4, T2710-11, T307-7, T320, T329, T450, T466
2 esquistos con St+Grt+Bt+Ky+Fib+And...	T2610-14, T18-17

7 muestras de gneises pelíticos:

5 gneises pelíticos con St+Grt+Bt+Ky+Fib+And.....	T23, T312, T327, T328, T330
2 gneises pelíticos con St+Grt+Bt+Ky+Fib+And+Crđ.....	T348, T498@

14 muestras de gneises leucocratos y metapelitas intercaladas:

4 gneises bandeados con Ms+Grt+Bt.....	T313, T316, T336, T506
2 gneises porfiríticos con Ms+Bt.....	T337, T376#
1 enclave restítico con Bt+Ky+Grt+Rt.....	T376#
3 gneises aplíticos concordantes con Ms±Bt±Grt....	T335, T493, T472a
1 microgranito discordante con Ms+Bt.....	T494
4 esquistos moscovíticos con Ms+Bt+Grt+Pl±Kfs..	T471d, T472b, T481, T499b@

@ Muestras de la banda de gneises de Rompealbardas. # La lámina delgada incluye el enclave y el gneis pofiroide que lo engloba.

No se han analizado específicamente segregados trondhjemiticos, aunque en algunas muestras existen dominios de estas características a la escala de la lámina delgada, donde la composición de las fases no difiere sustancialmente de las de las zonas pelíticas. Además, se ha analizado una filita grafitosa sin estaurolita (con Grt+Bt, sin clorita progradada) de la unidad de Salares cercana a los esquistos con estaurolita de la unidad de Torrox (muestra T88-2, Fig 2.1.2).

Todas las fases presentes en las muestras seleccionadas han sido analizadas, excepto el cuarzo, apatito, circón y, en algunas muestras, los polimorfos de los silicatos de Al. Los análisis tratados en este trabajo se presentan en el Apéndice II. En todos los casos, los análisis se obtuvieron teniendo en cuenta la variedad de texturas de crecimiento, disolución, reemplazamiento y/o recristalización que desarrollan las fases presentes. Dado el estado de desequilibrio textural y composicional que presentan las muestras estudiadas, es importante distinguir la escala a la que se dan las heterogeneidades composicionales. Como se apreciará más adelante, determinadas fases presentan heterogeneidades a la escala de la lámina delgada e incluso dentro de cristales individuales (i.e., debidas a procesos reaccionales) del mismo orden de magnitud que las encontradas en un conjunto de muestras con la misma asociación mineral y que las encontradas en el conjunto de todas las muestras (i.e., debidas a efectos composicionales de los sistemas y a variaciones en el grado metamórfico). Esto supone que las variaciones composicionales debidas a las variaciones en el grado no pueden ser evaluadas de manera precisa.

4.2. MÉTODOS INSTRUMENTALES

La mayor parte de las composiciones minerales se han obtenido mediante una Microsonda electrónica automática CAMEBAX SX50 en el Servicio de Análisis Elemental por Microsonda Electrónica, Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. En este aparato, la reducción de los datos y las correcciones de fluorescencia, número atómico y absorción se realizan en línea mediante el programa PAP proporcionado por el fabricante (ver Pouchou y Pichoir, 1985) en un microordenador PDP 11/53. Las condiciones instrumentales más comúnmente usadas fueron 20 keV de potencial de aceleración y 20 nA de corriente de sonda y 2-5 μm de diámetro de sonda. Los análisis se realizaron con rutinas analíticas distintas según el mineral analizado con el fin de evitar complicaciones derivadas de las variables intensidades de los picos y de posibles interferencias, difiriendo esencialmente en los tiempos de contaje, tamaño de la sonda, y posiciones de medida del fondo. En el caso de las micas y feldspatos se optimizaron los tiempos de contaje para evitar o minimizar las pérdidas de elementos alcalinos, que no fueron observadas después de varios análisis sobre el mismo punto (Figura 4.2.1). Los tiempos de contaje oscilaron entre 15-20 segundos para los elementos mayoritarios y 40-60 segundos para los elementos minoritarios. Los estándares utilizados fueron óxidos sintéticos simples (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnTiO_4 , MgO) y silicatos (albita, orthoclasa, wollastonita). En los casos de placas de moscovitas de gneises leucocratos y pelíticos con abundantes intercrecimientos de biotita y cuarzo (y localmente cordierita) se utilizaron sondas con un diámetro nominal de 0.25 μm y 5 nA de corriente de sonda para el análisis de los intercrecimientos y zonas discretas de los cristales de moscovita que los albergan. En estos casos, se detectó cierta pérdida de elementos alcalinos (y presumiblemente volátiles), tal y como podrá comprobarse más adelante (Figura 4.2.1 y García-Casco et al., 1993). Los elementos analizados en cada fase corresponden a aquellos detectados mediante barridos detallados de longitud de onda, aunque el F y P no han podido ser analizados con suficiente precisión (de ahí la ausencia de análisis de apatito y de F en micas). Otros detalles, limitaciones, y/o precauciones, incluyendo las estimaciones de las

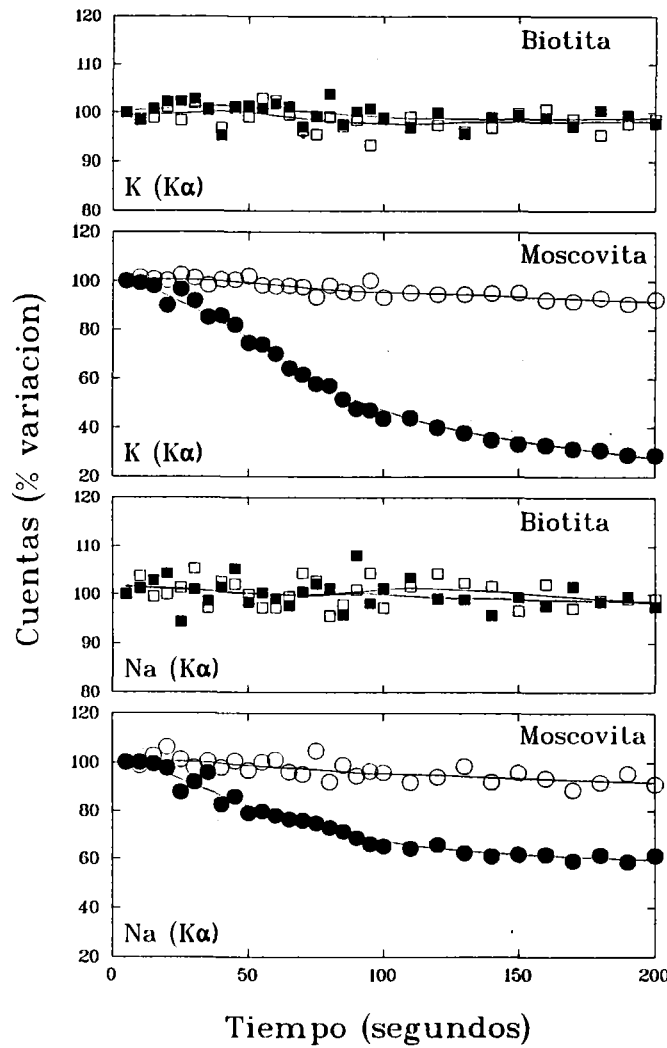


Figura 4.2.1. Diagramas que muestran el efecto de la duración del bombardeo de electrones sobre las intensidades de rayos-X medidas para el Na y K en micas. Los diagramas representan el porcentaje de variación en el conteo (cuentas/segundo) durante intervalos sucesivos de 10 y 20 segundos respecto del conteo en los 10 primeros segundos. Los datos se obtuvieron durante un análisis continuo único sobre el mismo punto para cada mica (muestra T313, gneis bandeado con Ms+Bt+Grt) usando un potencial de aceleración de 20 keV. En los diagramas se comparan los resultados obtenidos usando densidades de corriente de $0.8 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ (i.e., 20 nA y $5 \mu\text{m}$ de tamaño de sonda, símbolos vacíos) y $20 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ (i.e., 5 nA y $0.5 \mu\text{m}$ de tamaño de sonda, símbolos rellenos). Los resultados obtenidos indican que no se detecta volatilización de cationes alcalinos durante los primeros 50 segundos cuando se usan densidades de corriente moderadas. Para la biotita esto aplica hasta densidades de corriente mucho mayores, lo que permite utilizar sondas pequeñas para analizar cristales muy finos, como los intercrecimientos orientados en placas de moscovita primarias de gneises leucocratos.

razones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y de las cantidades de H_2O en las fases hidratadas, se discutirán específicamente para cada mineral.

Dadas las heterogeneidades composicionales encontradas en muestras y cristales individuales de ciertas fases, es importante tener en cuenta la precisión analítica, la cual ha sido estimada a partir de las

desviaciones estándar sobre los análisis de fases y/o cristales homogéneos. En todos los casos la precisión de aparato es muy buena. Por ejemplo, en el caso de las micas, que pueden considerarse las fases analíticamente más problemáticas entre las estudiadas, se han obtenido precisiones cercanas al 1 % en peso relativo para los óxidos de Si y Al, entre 1-5 % en peso relativo para K, Ti, Fe, Mg, y Na y entre 10-50 % en peso relativo para Cr, Mn y Ca. En casos de fases anhidras como el granate, la repetitividad de los análisis puede calificarse de excelente. La calidad de los análisis también se ha evaluado contrastando análisis realizados sobre granos individuales homogéneos y sobre los mismos puntos utilizando rutinas distintas (e.g., rutina de micas sobre granate y estauroлита). En todos los casos, las desviaciones estándar de los elementos mayores son inferiores a 5 % en peso relativo. La exactitud analítica, estimada en base a análisis efectuados sobre patrones internos (utilizados o no en los calibrados) es similar en términos absolutos a los valores obtenidos para la precisión.

Parte de las muestras se analizaron en una Microsonda electrónica semiautomática JEOL JCSA733 en la Universidad de St Andrews (Escocia). Las condiciones analíticas fueron 15 keV y 20 nA, usando una combinación de metales puros, óxidos y minerales como patrones y aplicando las correcciones de fluorescencia, número atómico y absorción (ZAF) (Bence y Albee, 1968). Se utilizó una única rutina analítica para todas las fases, y aunque se tuvo especial precaución al respecto de la pérdida de alcalinos, en este caso no se realizaron experimentos para estimarla. Por comparación con los análisis realizados con la CAMEBAX SX50 de la Universidad de Granada, es probable que los análisis de micas obtenidos en St. Andrews sean de menor calidad.

Las imágenes de electrones retrodispersados (*backscattered electron images*, o imágenes BSE) y las transversales elementales cualitativas a lo largo de fases zonadas se realizaron con los mismos aparatos y bajo condiciones analíticas similares.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron images*, o imágenes TEM) presentadas en este trabajo han sido obtenidas por el Dr. Antonio Sánchez-Navas (Universidad de Granada) con un microscopio ZEISS EM10C en la Universidad de Granada. Las condiciones analíticas fueron 100 keV y una apertura de objetivo de 40 μm para conseguir un compromiso entre el contraste de fase y contraste de amplitud en las imágenes. Las muestras de TEM fueron seleccionadas de láminas delgadas preparadas con resinas termoplásticas y adelgazadas usando técnicas de bombardeo con Ar para obtener bordes transparentes a la sonda electrónica.

4.3. EL ESPACIO COMPOSICIONAL: VECTORES DE INTERCAMBIO Y TÉRMINOS EXTREMOS. TRATAMIENTO ALGEBRAICO Y ESTADÍSTICO

Un gran número de problemas petrológicos y mineralógicos que tratan con variables composicionales de sistemas fisico-químicos homogéneos y heterogéneos son, en la práctica, problemas matemáticos que pueden ser resueltos mediante el uso de los métodos del álgebra lineal. Las transformaciones de la composición global de una roca a una norma o de la composición de una fase a su fórmula estructural, el tratamiento gráfico de la composición de fases y sistemas heterogéneos, el cálculo de términos extremos de soluciones sólidas, o el análisis de los procesos reaccionales que pueden tener lugar en un sistema, pueden abordarse de manera rigurosa por métodos algebraicos, esto es, en términos de sistemas de ecuaciones (e.g., Korzhinskii, 1959; Greenwood, 1967, 1968, 1975; Brady y Stout, 1980; J.B. Thompson, 1982a y b; Spear et al., 1982a y b). No se pretende en este apartado discutir con detalle los procedimientos de casos particulares, sino introducir la metodología, enfatizando su aplicabilidad al estudio y representación gráfica de las soluciones sólidas complejas. El lector familiarizado con estos aspectos puede pasar directamente al Capítulo 4.4. El problema del balance de reacciones químicas se trata en el Capítulo 5.3.

4.3.1. EL ESPACIO COMPOSICIONAL

El problema es la manipulación numérica y gráfica de un número de componentes químicos en términos de los cuales son expresadas las composiciones de fases y sistemas rocosos. En la casuística más común, estos componentes deben ser **linealmente independientes**, i.e., ningún componente puede ser descrito por combinaciones lineales de los restantes. La definición de los componentes (i.e., su fórmula química y su unidad de medida) dependerá del problema a resolver (Brady y Stout, 1980). La utilización de óxidos expresados en unidades de masa normalizadas a la masa total (i.e., % en peso) no suele ser útil para los propósitos más comunes, utilizándose unidades molares, atómicas, equivalentes de oxígeno o de otro elemento, etc (Brady y Stout, 1980; J.B. Thompson, 1982a). La expresión numérica de una composición cualquiera en términos de n componentes es equivalente a decir que la composición está contenida en el hiperespacio definido por un sistema de n coordenadas, o espacio composicional (J.B. Thompson, 1982a). El sistema de coordenadas puede ser cartesiano, i.e., de ejes ortogonales en el espacio, o baricéntrico, i.e., tal que la suma de los componentes de cualquier composición sea igual a 1 ($\sum X_i = 1$, donde X_i es la concentración normalizada del componente i ; ver Spear et al., 1982a). En éste último caso, la composición del sistema necesita ser normalizada, por lo que se pierde la información concerniente a las cantidades absolutas de los componentes, aunque manteniéndose las proporciones de los mismos. Así, todas las composiciones que se proyectan sobre una misma línea que pase por el origen de coordenadas en un sistema cartesiano se proyectan en un mismo punto en un sistema baricéntrico. Un sistema de tres componentes se representa por tres ejes ortogonales en un sistema de coordenadas cartesiano, y por un triángulo en un sistema de coordenadas baricéntrico. Por lo tanto, la representación baricéntrica de n componentes implica que la dimensión del espacio donde son representadas las composiciones será $n-1$ dimensional (debido a la restricción $\sum X_i = 1$). Gráficamente, no pueden ser tratados sistemas químicos con más de 4 componentes (i.e., proyección baricéntrica en un tetraedro, o espacio de 3 dimensiones). No obstante, esta limitación no lo es tal ya que el tratamiento algebraico de n componentes aplicado con criterios termodinámicos, provee de medios de proyección legales en subespacios del mismo (Greenwood, 1975).

La transformación del sistema de coordenadas cartesiano a baricéntrico puede considerarse como una proyección geométrica sobre un plano (o línea) desde el origen de coordenadas cartesianas, y se realiza simplemente mediante la normalización de los componentes (i.e., haciendo $\sum X_i = 1$). Las restricciones geométricas de la proyección, sin embargo, implican ciertas complicaciones gráficas puesto que determinadas composiciones pueden no encontrar proyección directa sobre el plano en cuestión, lo cual se da en los casos en que algún componente tenga valor negativo y la suma de las coordenadas cartesianas sea menor de cero (ver Figura 3 y Tabla 1 de Spear et al., 1982a). En estos casos la proyección sobre el plano se realiza a través del infinito, lo cual supone que las coordenadas baricéntricas cambian de signo respecto de las cartesianas en esa proyección. Un ejemplo de esta casuística ha sido ya presentado en la proyección AFM de las composiciones de los gneises leucocratos de la Figura 3.2.8. Cuando las coordenadas cartesianas suman cero, la proyección en el sistema baricéntrico se encuentra en el infinito.

En el tratamiento de fases cristalinas en las que existen restricciones estequiométricas, los componentes seleccionados deben ser, además de linealmente independientes, **variables independientemente** (J.B. Thompson, 1982a). Según la definición de J.B. Thompson, c componentes serán variables independientemente si están conectados entre sí en el sistema homogéneo que describen por cambios continuos en composición y propiedades físicas del sistema (i.e., fase). Por ejemplo, el olivino pueden describirse por el sistema de componentes linealmente independiente $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$, aunque dada la estequiometría de la fase ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), sólo dos componentes linealmente independientes y variables independientemente se necesitan para definirlos (e.g., Mg_2SiO_4 y Fe_2SiO_4), que están conectados entre sí y con cualquier olivino definible por este sistema por cambios continuos en composición y propiedades físicas de la fase. Una forsterita pura sólo necesita un componente, puesto que las variaciones son sólo posibles en una dirección (e.g., Mg_2SiO_4 , Mg_4SiO_8 ,...). Los c componentes variables independientemente así definidos, o **componentes de fase**, describen la parte del espacio composicional aplicable a la fase en cuestión, o su **región de fase**. Debido a la restricción de mantener la estequiometría de una fase, cualquier región de fase necesita $c-1$ componentes para ser definida completamente.

Por otra parte, un sistema heterogéneo se define por variables composicionales linealmente independientes o componentes del sistema (i.e., *system components*, J.B. Thompson, 1982a; Spear et al., 1982a) cuyo número es el considerado en la regla de las fases. Puesto que los componentes de fase variables independientemente lo son también de un sistema heterogéneo en el que la fase en cuestión esté presente, en los casos más generales en que al menos una fase del sistema

heterogéneo sea solución sólida, el número de componentes de fase c es mayor que el número de componentes del sistema n . Dado que los componentes del sistema son los componentes aplicables a la regla de las fases, el uso de componentes de fase permite definir el espacio reaccional del sistema mediante $c-n$ reacciones linealmente independientes entre los componentes de fase (J.B. Thompson, 1982b; Spear et al., 1982b; Fisher, 1989).

4.3.2. VECTORES DE INTERCAMBIO Y COMPONENTES ADITIVOS

El ejemplo del olivino sugiere que los componentes de fase coinciden con los términos extremos de soluciones sólidas. Sin embargo, esto no siempre es así, ya que pueden definirse componentes físicamente no realizables (e.g., moléculas con subíndices negativos) o inexistentes (e.g., molécula Tschermak en los anfíboles). Por otra parte, aunque la definición de componentes de fase puede hacerse de manera que abarquen el espacio composicional físicamente accesible de la fase en cuestión, en casos complejos puede no ser así, con lo que al menos un componente presentará valores negativos.

Bragg (1937) señaló las ventajas de la descripción de fases minerales complejas en términos de un componente molecular físicamente realizable y un conjunto de componentes moleculares linealmente independientes que describen intercambios iónicos y presentan uno o más subíndices negativos en su fórmula, tales como FeMg_{-1} o $\text{Al}_2\text{Si}_{-1}\text{Mg}_{-1}$. Estas moléculas tienen representación en el espacio composicional cartesiano por lo que pueden definirse sin problema alguno como componentes de fase variables independientemente. En los espacios baricéntricos también encuentran representación, aunque muchas veces se proyectan en el infinito. Por ejemplo, en el caso anterior del olivino se puede definir el sistema mediante la molécula de forsterita y el componente FeMg_{-1} , que se proyecta en el infinito en el diagrama $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ si se usan unidades moleculares (ver Figura 2 de J.B. Thompson, 1982a). Estos componentes explican igualmente el sistema de los olivinos ya que:



Fórmulas físicamente posibles, realizables o no, se denominan componentes aditivos, mientras que fórmulas como FeMg_{-1} se denominan componentes de intercambio o vectores de intercambio (cualquier componente es un vector en el espacio composicional). Los vectores de intercambio son componentes de fase variables independientemente ya que explican variaciones continuas en composición y propiedades físicas sin modificar el número de celdillas unidad consideradas. La operatividad de un vector de intercambio (o sustitución) en una fase puede describirse como una reacción homogénea. Como es lógico, la aplicación de un vector de intercambio en una cantidad determinada sobre un componente aditivo genera otro componente aditivo de la región de fase (e.g., en el ejemplo anterior, aplicando dos moles de FeMg_{-1} sobre un mol de forsterita se genera un mol de fayalita). Por lo tanto, cualquier fase con c componentes variables independientemente, por complicada que sea, puede ser descrita por un mol de componente aditivo que contiene un número determinado de celdillas unidad, más $c-1$ vectores de intercambio que no modifiquen tal número de celdillas unidad. Las cantidades de los vectores de intercambio para una composición dada serán, en términos molares, el número de moles del componente de intercambio por mol de componente aditivo.

La definición de un vector de intercambio no tiene por que ser tan simple como la anterior, ya que puede involucrar sustituciones acopladas complejas. Por ejemplo, el vector $\text{Al}_2\text{Si}_{-1}\text{Mg}_{-1}$ explica las desviaciones composicionales de anfíboles del componente aditivo $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ hacia la molécula tschermak $\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, o el vector $\text{SiK}_{-1}\text{Al}_{-1}$ en moscovitas explica las desviaciones de moscovitas de la molécula de moscovita ($\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) hacia la de pirofilita ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) (nótese que estos vectores no modifican el número de celdillas unidad consideradas). Estas sustituciones pueden describirse de manera más compleja, teniendo en cuenta las diferentes posiciones estructurales de iones y vacantes. En este caso, los vectores anteriores serían $^{[\text{IV}]}_{\text{Si}}^{[\text{VI}]}_{\text{Mg}}^{[\text{IV}]}_{\text{Al}_{-1}}^{[\text{VI}]}_{\text{Al}_{-1}}$ y $^{[\text{IV}]}_{\text{Si}}^{[\text{XII}]}_{(\text{o})}^{[\text{IV}]}_{\text{Al}_{-1}}^{[\text{XII}]}_{\text{K}_{-1}}$, donde los números romanos [IV], [VI] y [XII] representan las posiciones estructurales tetraédricas, octaédricas y de coordinación 12, respectivamente (en todos los casos se localizan a la izquierda del componente al que aplican), y (o) es posición vacante. El uso de este tipo de vectores es irrelevante desde el punto de vista algebraico, ya que se incrementan los componentes que definen una composición, pero también se incrementan en igual número las constricciones estequiométricas y de balance de masa en la fase. Aunque el uso de vectores de intercambio es similar al uso de componentes aditivos (i.e., términos extremos), en el primer caso la suma de componentes no tiene que ser igual a 1, mientras que en el segundo caso la suma de componentes es igual a 1 si no se modifica el número de celdillas unidad.

El uso vectores de intercambio como componentes de fases es igualmente aplicable en el estudio del espacio reaccional de sistemas heterogéneos. Como se ha indicado antes, el número de reacciones heterogéneas linealmente independientes queda determinado una vez que se han fijado los componentes del sistema y los componentes de fase. Si parte de estos últimos son vectores de intercambio que afectan a más de una fase (e.g., $MgFe_{-1}$ en fases ferromagnesianas), las reacciones pueden escribirse en términos de componentes aditivos de las fases que sufren desplazamientos composicionales con el progreso de la reacción, lo cual es muy útil para describir reacciones heterogéneas, i.e., reacciones de intercambio y reacciones de transferencia neta (o *net transfer reactions*, J.B. Thompson, 1979; 1982b). Las reacciones de intercambio suelen involucrar un componente de intercambio simple o complejo, pero no implican cambios significativos en las cantidades de las fases reactante y producto, mientras las reacciones de transferencia neta suelen involucrar uno o más componentes complejos y sí modifican significativamente las cantidades de las fases reactante y producto.

El análisis de los datos composicionales de los minerales en términos de componentes aditivos y de intercambio (o componentes aditivos generados por ellos) permite abordar el estudio del espacio reaccional del sistema con criterios relativos al impacto que ejercen determinadas reacciones sobre las asociaciones de fases durante el metamorfismo. Esto es importante en el presente caso ya que todas las rocas analizadas presentan estadios variables de descomposición de las asociaciones precoces de presión intermedia durante la descompresión de la secuencia, por lo que es necesario detectar las sustituciones acopladas que definen los vectores de intercambio y las variaciones composicionales mayores.

4.3.3. RESOLUCIÓN ALGEBRAICA: TRANSFORMACIONES DE BASES

La manipulación de componentes necesita de transformaciones de unos sistemas de coordenadas a otros. En el caso más común, la metodología se reduce a establecer n ecuaciones linealmente independientes que relacionen n componentes "nuevos" con n componentes "antiguos". Por lo tanto, la transformación de los sistemas de coordenadas implica resolver un sistema de n ecuaciones con n incógnitas. Para el caso del olivino (con Si constante por restricción estequiométrica):

$$\begin{aligned} 1 \text{ Fo} &= 2\text{Mg} + 0\text{Fe} \\ 1 \text{ Fa} &= 0\text{Mg} + 2\text{Fe} \end{aligned} \quad (4.2)$$

o en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \text{Fo} \\ \text{Fa} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \text{Mg} \\ \text{Fe} \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Para cualquier caso general puede escribirse en forma abreviada (ver ecuaciones 8 y 8a de J.B. Thompson, 1982a):

$$[U'] = [A] \cdot [U] \quad (4.4)$$

donde $[U']$ y $[U]$ son las matrices columna que contienen los componentes nuevos (variables dependientes, e.g., forsterita y fayalita) y antiguos (variables independientes, e.g., Mg y Fe en el olivino), respectivamente, y $[A]$ es la matriz de coeficientes de transformación que definen los nuevos componentes en términos de los antiguos. La transformación de una composición cualquiera de su expresión en el sistema de coordenadas "antiguo" al "nuevo", puede escribirse mediante el siguiente sistema de ecuaciones (ecuación 10 de J.B. Thompson 1982a):

$$\begin{aligned} n_1 &= v_{11'} n_{1'} + v_{12'} n_{2'} + \dots + v_{1i'} n_{i'} \\ n_2 &= v_{21'} n_{1'} + v_{22'} n_{2'} + \dots + v_{2i'} n_{i'} \\ &\vdots \\ n_i &= v_{i1'} n_{1'} + v_{i2'} n_{2'} + \dots + v_{ii'} n_{i'} \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde n_i representa el número de unidades de los componentes antiguos en la composición investigada, $n_{i'}$ el número de unidades de los componentes nuevos en la composición investigada, y $v_{ii'}$ los coeficientes de transformación, i.e., las

unidades del componente i antiguo necesarias para generar una unidad de i' nuevo. Este sistema de ecuaciones puede escribirse en notación matricial:

$$[N] = [A]^T \cdot [N'] \quad (4.6)$$

donde $[N]$ y $[N']$ son las matrices columna de n_i y $n_{i'}$, respectivamente, y $[A]^T$ es la matriz de coeficientes (v_{ij}) tal y como se han escrito en la ecuación (4.5). Esta matriz $[A]^T$ es la matriz transpuesta de la matriz de coeficientes de transformación en la ecuación (4.4) que relaciona los componentes nuevos con los antiguos (ver Greenwood, 1975 y J.B. Thompson, 1982a para más detalles). Puesto que las incógnitas (valor del análisis en el sistema de coordenadas nuevo) están contenidas en la matriz columna N' , el sistema puede resolverse mediante la ecuación:

$$[N'] = [A]^{-T} \cdot [N] \quad (4.7)$$

donde $[A]^{-T}$ es la matriz inversa de la transpuesta de A .

En el caso de que existan dependencias lineales entre los componentes, la matriz de componentes será singular (i.e., determinante igual a cero), por lo que no puede invertirse y no puede resolverse el sistema de ecuaciones (4.7). En estas circunstancias, el sistema de coordenadas es degenerado, lo cual puede constituir una información valiosa acerca del sistema investigado o puede querer decir simplemente que no se han seleccionado los componentes nuevos adecuadamente. Si es sistema es realmente degenerado, debe reducirse el número de componentes "nuevos", y el sistema de ecuaciones tendrá más ecuaciones que incógnitas, por lo que la ecuación (4.7) no puede ser aplicada ya que la matriz de coeficientes no es cuadrada, y se debe recurrir a otros métodos matriciales. De hecho existen otros métodos de resolución del sistema de ecuaciones (ver Spear et al., 1982a), tanto para sistemas no degenerados como degenerados, aunque en éste trabajo se ha utilizado exclusivamente la ecuación (4.7) para evaluar los sistemas homogéneos (fases) ya que en la casuística más común, el número de componentes nuevos y antiguos es el mismo, y no deben existir dependencias lineales. En los distintos apartados que siguen se especifican las matrices de transformación utilizadas.

Las transformaciones de componentes pueden generar valores negativos en los componentes "nuevos". Esto es común en el caso de la descripción soluciones sólidas complejas como anfíboles y micas, lo cual significa que (1) el espacio composicional accesible para esas fases no puede ser abarcado por el conjunto de términos extremos linealmente independiente seleccionado ((e.g., Perry, 1968, Spear et al., 1982a) o (2) que el espacio composicional de la fase no ha sido correctamente definido, debido, entre otros, a problemas analíticos tales como la ausencia de estimaciones independientes de Fe^{2+} y Fe^{3+} (García-Casco et al., 1993). El tratamiento de valores negativos de componentes (incluyendo vectores de intercambio) no presenta problema interpretativo alguno, como puede ejemplificarse con el cálculo de una norma CIPW (una transformación de componentes fácilmente realizable), donde valores negativos de SiO_2 simplemente indicarían que la composición de la roca está subsaturada en sílice (i.e., dióxido normativa).

En sistemas heterogéneos los métodos algebraicos son utilizados para investigar el espacio reaccional. El problema es similar al descrito anteriormente para sistemas homogéneos ya que una fase se expresa como combinación lineal del resto de las fases, lo cual es en sí mismo una reacción. No obstante, en sistemas naturales el sistema de ecuaciones puede estar infraestimado o sobreestimado, por lo que los métodos de resolución difieren de la ecuación (4.7). En el Capítulo 5 se introducirán con más detalles estos aspectos junto con el análisis proyectivo de sistemas heterogéneos, en el que la necesaria transformación de componentes debe además cumplir ciertos requisitos adicionales.

4.3.3.1. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS ALGEBRAICOS EN LA DESCRIPCIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS

En este trabajo, y para los propósitos de describir las variaciones composicionales de algunas de las fases estudiadas (particularmente las micas), los sistemas de coordenadas originales se expresan en términos de cantidades atómicas normalizadas a una celdilla unidad determinada, esto es, en términos de las fórmulas estructurales. Esta elección es conveniente ya que permite operar guiados por criterios cristalquímicos de manera que las variaciones en la composición química puedan ser explicadas por sustituciones iónicas coherentes con las estructuras cristalinas, sin modificar el número de celdillas unidad consideradas. De esta manera pueden evaluarse efectos cristalquímicos y efectos fisico-químicos sobre las variaciones composicionales. Para la identificación de sustituciones operativas y definición de vectores de intercambio ha sido necesario tener en cuenta las distintas posiciones estructurales que puede ocupar un mismo elemento químico (e.g.,

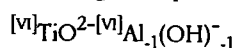
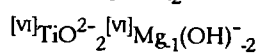
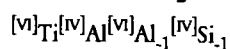
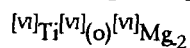
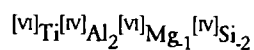
$^{[IV]}Al$ vs. $^{[VI]}Al$) y las posibilidades de que las sustituciones involucren vacantes en algunas fases, particularmente las micas. Este tipo de análisis se ha demostrado especialmente aplicable para el caso de fases complejas como anfíboles (e.g., Thompson, 1981) o micas (Labotka, 1983; Hewitt and Abrecht, 1986; Garcia-Casco et al., 1993), donde el número de sustituciones y términos extremos posibles son elevados, y no siempre "fácilmente" calculables directamente a partir de la fórmula estructural.

Un primer problema que resulta inmediato de lo anteriormente expuesto es que la normalización estructural seleccionada condiciona totalmente los resultados. Así, la evaluación de hipotéticos cambios en las vacantes octaédricas de las biotitas no podría llevarse a cabo si los análisis se normalizan a 14 cationes tetraédricos+octaédricos (como recomienda, por ejemplo, Essenne, 1989, p. 7, para usos termobarométricos). Sin embargo, y aunque es muy probable que existan vacantes octaédricas en las biotitas, es posible que una normalización estructural en base a 20 átomos de oxígeno y 4 (OH) infraestime la ocupancia octaédrica (e.g., Dymek, 1983). Este problema es insoslayable cuando se dispone exclusivamente de datos analíticos, particularmente si son de microsonda electrónica, y sólo puede resolverse si además se dispone de refinados de estructuras. Por lo tanto, en todas las descripciones que siguen de las fases analizadas se hará especial referencia al impacto de la normalización estructural elegida sobre los resultados obtenidos.

En la evaluación de una sustitución sólida por métodos algebraicos se deben considerar dos vías distintas, aunque no excluyentes. Por una parte, se puede cuantificar cada análisis individualmente, i.e., transformando la base catiónica en una base de vectores de intercambio simples o de términos extremos con los métodos algebraicos introducidos anteriormente. Esta aproximación permite evaluar cuantitativamente cada análisis. Por otra parte, se puede evaluar la base de datos en su conjunto, de manera que se cuantifiquen las cantidades de cada vector de intercambio necesarias para generar la heterogeneidad composicional observada, lo que es independiente de las cantidades absolutas de los componentes. Dicho de otro modo, en este último caso no se evalúa la posición de los análisis en el espacio composicional, sino incrementos composicionales relativos de los componentes vectoriales. Comenzaremos con el primer caso.

Siguiendo a Labotka (1983) y Hewitt y Abrecht (1986), por analogía con la regla de las fases la varianza del sistema (i.e., de la fase) es igual al número de variables composicionales (i.e., n componentes "antiguos", definidos por todos los tipos de iones y vacantes presente) menos el número de ecuaciones linealmente independientes que relacionan tales variables, entre las cuales hay que incluir las derivadas de las constricciones estequiométricas de la fase además de las que sirven para definir el nuevo sistema de coordenadas. La definición del componente aditivo seleccionado lleva implícito todas las constricciones estequiométricas, por lo que la elección de los vectores de intercambio que definen el sistema de ecuaciones para la transformación del sistema de coordenadas es arbitraria, siempre que (1) todos los componentes iniciales estén incluidos, (2) los vectores sean linealmente independientes, y (3) se mantenga el balance de cargas. El conjunto de vectores podría estar definido, total o parcialmente, por intercambios de elementos con la misma carga y posición estructural (e.g., $FeMg_{-1}$, $MnMg_{-1}$, $ZnMg_{-1}$, NaK_{-1}), aunque en algunos casos hará falta definir vectores heterovalentes más complejos como $Al_2Si_{-1}Mg_{-1}$.

Una vez elegido un componente aditivo, la elección de los vectores de intercambio en base a un punto analítico aislado o una nube de puntos isotropa en el espacio composicional resulta difícil, puesto que no puede demostrarse que las sustituciones elegidas sean petrogenéticamente representativas, si bien no existe limitación alguna desde el punto de vista del análisis del espacio composicional siempre que se mantenga la independencia lineal de conjunto de vectores (J.B. Thompson, 1982). Por ejemplo, para describir la desviación composicional en términos de Ti de un determinado análisis de biotita a partir del componente aditivo flogopita, pueden aplicarse cualquiera de los siguientes vectores de intercambio (e.g., Dymek, 1983; Labotka, 1983; Hewitt y Abrecht, 1986; Abrecht y Hewitt, 1988, y ver más adelante):



Sin embargo, no está garantizado que la elección se corresponda a una sustitución realmente operativa, y por lo tanto las conclusiones al respecto pueden ser inexactas en términos cristalquímicos (e.g., sustitución del Mg, y/o Fe y/o ^{VI}Al por Ti, introduciendo o no vacantes en las posiciones octaédricas). La elección de una reacción de sustitución determinada es importante por sus implicaciones en la consideración de la estabilidad de una fase en sistemas naturales. Por lo tanto, es deseable una elección lo más ajustada posible del conjunto de vectores que definan las variaciones dentro espacio composicional de la fase en cuestión. Hewitt y Abrecht (1986) ofrecen tres tipos de criterios aplicables a la elección de un determinado conjunto de reacciones de sustitución significativas:

- La existencia natural de composiciones extremas relacionadas con el componente aditivo por un vector de intercambio simple y único.
- Lo existencia de cambios de composición en fases zonadas o en secuencia petrogenética describibles mediante vectores de intercambio que relacionen composiciones iniciales y finales.
- La demostración experimental de la operatividad de determinadas sustituciones, i.e., de la persistencia de la fase dentro del espacio composicional definido por un determinado vector de intercambio.

Estos criterios son los que se utilizarán más adelante para seleccionar el conjunto de vectores. De entre ellos, el segundo es particularmente interesante puesto que la operatividad de determinadas reacciones de sustitución puede deducirse en ciertos casos a través del análisis de una población heterogénea resultante de cambios en las variables intensivas del sistema (e.g., por ejemplo en una secuencia metamórfica), o de heterogeneidades composicionales del sistema (e.g., en una serie cogenética de rocas ígneas). Este punto permite introducir el segundo de los problemas mencionados más arriba: la evaluación de cambios en las composiciones, y no de posiciones absolutas en el espacio composicional.

Si se encuentran espectros composicionales amplios y buenas correlaciones entre los componentes de las fórmulas estructurales, el espectro composicional puede cuantificarse mediante uno o varios vectores de intercambio múltiple (VIM) que serán función (i.e., combinación lineal) de los vectores de intercambio simples anteriores. Los coeficientes que multiplican a cada vector más simple representan las proporciones de los mismos necesarias para pasar de un extremo del espectro composicional al otro. Para encontrar el VIM, las bases de datos se pueden someter a la técnica estadística del Análisis de Componentes Principales (Harman, 1976; Davis, 1986; Wilkinson, 1990).

No se van a considerar con detalle las bases teóricas del análisis factorial y la técnica del Análisis de Componentes Principales. Brevemente, esta técnica se basa en el cálculo de los valores propios de una matriz cuadrada simétrica [A] y de la base de vectores propios asociados. Esta matriz cuadrada es la matriz de correlación o, más comúnmente, la matriz de covarianza. Los valores propios de una matriz son aquellos que satisfacen la relación:

$$[A] \cdot [X] = \lambda \cdot [X]. \quad (4.8)$$

Esta expresión describe un sistema de ecuaciones, de manera que la matriz de coeficientes [A] por el vector propio [X] es igual valor propio λ por el vector de propio asociado. Reescribiendo la ecuación (4.8) tenemos:

$$([A] - \lambda \cdot [I]) \cdot [X] = [0] \quad (4.9)$$

donde [I] es una matriz identidad de la misma dimensión que [A]. Para que esta ecuación tenga solución, $[X] \neq 0$, por lo que:

$$|([A] - \lambda \cdot [I])| = 0 \quad (4.10)$$

Dado que se conocen los coeficientes de [A], esta relación puede utilizarse para conocer los valores de λ . El número de valores de λ que satisfacen esta relación es igual a la dimensión de la matriz de coeficientes [A]. De los n valores de λ , algunos pueden ser cero, y, para el caso de matrices simétricas (como es el caso que nos ocupa), todos serán reales. Además, la suma de los valores de λ es siempre igual a la suma de la diagonal de la matriz de coeficientes [A].

Los valores propios de una matriz cuadrada simétrica de dimensión n pueden considerarse como las magnitudes de los ejes principales de una superficie cuadrática. Sustituyendo los n valores de λ en la igualdad (4.9) y resolviendo para [X] en cada caso, por ejemplo, por inversión de matrices, los n vectores de coeficientes resultantes se denominan vectores

propios. Por lo tanto, se dispondrá de tantos vectores propios como valores propios, esto es, de un número igual a la dimensión de la matriz de coeficientes original [A]. Por ser [A] simétrica puede encontrarse una base formada por n vectores propios ortonormales. Si se forma una matriz con los componentes de los n vectores propios como vectores columna se obtiene una matriz [P] que resulta ser la matriz de cambio de base de la base de los vectores propios en la base canónica. Esta matriz de cambio de base se puede considerar por tanto como una matriz de cosenos directores que da la orientación para la cual el sistema de coordenadas de referencia coincide con los ejes principales de la superficie cuadrática asociada a la matriz [A]. Los Componentes Principales son los n vectores propios de una matriz de covarianza de una base de datos con n variables.

La suma de las varianzas individuales de las variables de una base de datos puede considerarse como la varianza total del sistema, por lo que cada variable explicará cierta proporción de la varianza total. Dado que la varianza total se obtiene de sumar los elementos de la diagonal de la matriz de covarianza, que es igual a la suma de valores propios de la matriz de covarianza, es también posible asignar una proporción de la varianza total del sistema a cada vector propio en función de la magnitud del valor propio asociado. Se obtiene por lo tanto una relación clara entre la varianza de un sistema y magnitud de los ejes de la superficie cuadrática asociada a la matriz de covarianza. Necesariamente, al menos uno de los vectores propios explica una proporción mayor de la varianza total que cualquier variable original, y, correspondientemente, al menos uno de los vectores propios explican una proporción menor de la varianza total que cualquier variable original. El Análisis de Componentes Principales se basa por lo tanto en transformar las n variables originales de un sistema en otras n variables compuestas (vectores propios) que explicarán la misma varianza total del sistema. Estas nuevas variables serán ortonormales, al igual que las antiguas. La transformación se realiza proyectando las observaciones (i.e., casos) sobre los ejes (o componentes) principales, o en notación matricial:

$$[X] \cdot [U] = [S^R] \quad (4.11)$$

donde [X] es la matriz n(casos)*m(variables antiguas) de observaciones originales, [U] es la matriz cuadrada que contiene los m vectores propios ordenados en m columnas y definidos por coeficientes (*loadings*) sobre las m variables originales, y [S^R] es la matriz n(casos)*m(variables nuevas) de coeficientes en la nueva base de componentes principales (*scores*). Este método permite evaluar una base de datos mediante variables que son combinaciones de las antiguas variables y, si en una base de datos se dispone de un número elevado de variables antiguas, este procedimiento permite además excluir parte de las variables nuevas sin perder una parte importante de la información (i.e., aquellas que explican una escasa proporción de la varianza total).

Sin embargo, a mi entender, la aplicación más potente de este método en la evaluación de las variaciones composicionales de soluciones sólidas no es la transformación de variables en sí, sino en la identificación misma de los componentes. Hay que tener en cuenta que las nuevas variables son construidas con la matriz de covarianza de n variables, que no son totalmente independientes debido a las constricciones estequiométricas. Por lo tanto, los vectores (propios) pueden interpretarse como definidores de cambios composicionales complejos, de manera que sus elementos individuales (i.e., coordenadas en el espacio composicional antiguo) representarían incrementos concretos en las variables antiguas (i.e., elementos de las fórmulas estructurales) a lo largo del vector, y explicarían una parte sustancial de la varianza total (i.e., variaciones composicionales). Cuando se trata de composiciones minerales, los vectores (propios) identificados en el espacio composicional antiguo son en sí mismos vectores de intercambio múltiples (VIM) que describen la variabilidad de los datos analíticos en términos de significación estadística. Más aún, estos vectores de intercambio múltiple pueden utilizarse para deducir la importancia relativa de sustituciones simples si se descomponen cuantitativamente en vectores de intercambio más simples. La significación de esta descomposición dependerá lógicamente de la varianza explicada por el componente principal pertinente, que en todos los casos debe ser el primer componente principal. De hecho, para encontrar un VIM significativo cristalquímicamente, es necesario que represente balances de masa y carga, lo cual sólo se consigue si el mismo explica gran parte de la varianza total de los datos (por ejemplo, si explica más del 90% de la varianza total). Obviamente, el balance de carga y masa debe encontrarse dentro de los límites de error y redondeo, ya que las bases de datos no son analíticamente exactas (i.e., errores analíticos, normalizaciones estructurales simplificadas, no consideración de elementos menores, etc).

Finalmente, debe indicarse que en el caso del estudio de fases minerales no es conveniente incluir todas las variables (i.e., cationes y vacantes) en el Análisis de Componentes Principales. Esto se debe a las dependencias lineales existentes entre las variables resultantes de la estequiometría de la fase, lo cual implica que existirá un valor propio = 0 por cada restricción

estequiométrica (e.g., $\text{Si}^{[\text{VI}]} \text{Al} = 8$ en las micas). Esto permite reducir la dimensión de la matriz de covarianza, aunque los resultados dependen de las variables excluidas. De esta manera se asegura el balance de masa cualquiera que sea la significación estadística del componente principal, pero no necesariamente el balance de cargas que sí depende de la selección de variables originales. En algunos casos esto no ha sido tenido en cuenta (ver el primer vector dado por Labotka, 1983, para biotitas donde se presenta balance de masa, pero no de carga) y puede significar que la normalización estructural elegida es deficiente (e.g., por problemas de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). En casos donde se consiguen balances de cargas y masas puede concluirse que los errores de la normalización estructural son de importancia menor o se encuentran balanceados. Por otra parte, en algunos casos, la significación estadística del segundo componente también puede ser suficiente como para ser tenido en cuenta. En tales casos, la cuantificación de las sustituciones simples se complica ya que debe tenerse en cuenta los valores propios asociados a cada componente. Algunos usos de esta técnica en Mineralogía y Petrología pueden encontrarse en Webb y Briggs, (1967), Saxena (1969b), Saxena y Ekström (1970), Griffen y Ribbe (1973), y Labotka (1983).

En las descripciones que siguen se podrá comprobar la utilidad de los métodos de cuantificación de las soluciones sólidas complejas introducidos más arriba, sobre todo si se tiene en cuenta el estado de desequilibrio composicional encontrado. Esto ofrece la oportunidad de describir no sólo la evolución composicional de las fases en relación con los cambios de grado de metamorfismo y de composición de los sistemas (i.e., pelíticos vs. gneísicos), sino que además se puede describir la evolución composicional dentro de una misma muestra en relación con los procesos reaccionales ocurridos en las rocas estudiadas durante la descompresión de la secuencia.

4.4. MOSCOVITA

4.4.1. INTRODUCCIÓN

Debido a su amplia presencia en muchas rocas ígneas y metamórficas, la solución sólida de la moscovita es importante en la descripción e interpretación de los sistemas naturales. Las mayores desviaciones de la moscovita de su composición ideal, $\text{K}_2^{[\text{VI}]} \text{Al}_4^{[\text{VI}]} \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$, se deben generalmente a dos series de solución sólida, la serie de la paragonita-moscovita, descrita por el intercambio NaK_1 en las posiciones interlaminares de coordinación 12, y la serie de la celadonita o fengita, descrita por el intercambio acoplado tschermak $\text{SiMg}^{[\text{VI}]} \text{Al}_1^{[\text{VI}]} \text{Al}_1$ junto con los vectores de intercambio simples FeMg_1 y $\text{Fe}^{3+[\text{VI}]} \text{Al}_1$. Ambas series de solución sólida están fuertemente influenciadas por los parámetros intensivos (P - T - $a_{\text{H}_2\text{O}}$), y presentan un comportamiento antipático en muestras naturales (e.g., Guidotti y Sassi, 1976). Dicho de otra manera, los componentes de intercambio que definen ambas series de solución están implicados en reacciones heterogéneas de intercambio y/o reacciones de transferencia neta fuertemente influenciadas por las variables intensivas, por lo que la composición de la moscovita puede utilizarse en la evaluación de las condiciones P - T sufridas. Existen expresiones analíticas que permiten estimar las variables P - T - $a_{\text{H}_2\text{O}}$ en base a la composición de la moscovita y el resto de fases participantes en estas reacciones que describen la asociación limitante (i.e., *limiting assemblage* o asociación divariante en sistemas modelo), e.g., Ghent (1975); Cheney y Guidotti (1979); Fletcher y Greenwood (1979); Pigage y Greenwood (1982), para Na en moscovita coexistente con $\text{Pl} + \text{Als} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}$, Powell y Evans (1983); Bucher-Nurminen (1987), para el llamado barómetro de la fengita en la asociación $\text{Qtz} + \text{Kfs} + \text{Ms} + \text{Bt} + \text{H}_2\text{O}$.

Los estudios experimentales, teóricos y las evidencias naturales han señalado un consistente descenso de los componentes celadoníticos al aumentar la temperatura y/o descender la presión bajo condiciones de grado bajo a alto. En rocas metamórficas de grado alto, las cantidades de componentes fengíticos en la moscovita son muy bajas (e.g., Guidotti, 1978b), de acuerdo con los datos experimentales (Velde, 1967; Massonne y Schreyer, 1987). Variaciones en las cantidades de componentes celadoníticos se detectan comúnmente en moscovitas de rocas anatéticas y granitoides peraluminicos de "tipo-S", incluso dentro de

muestras individuales (Miller et al., 1981; Anderson y Rowley, 1981; Speer, 1984, Monier et al., 1984). Generalmente se involucran historias de equilibramiento complejas para explicar estas heterogeneidades composicionales que, lejos de ser una inconveniencia, resultan muy útiles para deducir la evolución P-T de las muestras, tal y como enfatizan Massonne y Schreyer (1987). Así, en rocas anatécicas y granitoides las moscovitas primarias de alta T presentan cantidades menores de componentes celadónicos que las moscovitas secundarias o subsólidas.

Desviaciones adicionales significativas de la solución sólida moscovita en muestras naturales incluyen componentes de Ti, trioctaédricos, componentes que involucran vacantes en las posiciones interlaminares, y variaciones en las cantidades de H y O. Todos estos componentes pueden describirse mediante reacciones de sustitución acopladas y heterovalentes que modifican las relaciones en los sistemas simples moscovita-paragonita y moscovita-celadonita. Los análisis de sistemas naturales y experimentales han demostrado una dependencia de T de estas sustituciones (ver más adelante), particularmente evidentes en el caso del Ti que aumenta con el grado metamórfico. El efecto de P ha sido sugerido sólo para las sustitución trioctaédrica (e.g., Massonne y Schreyer, 1987), que haría aumentar la ocupancia octaédrica al aumentar P.

Los análisis de moscovita disponibles en todos los tipos de rocas investigados en este trabajo muestran un espectro composicional extremadamente amplio, tanto a escala de grupos de rocas como de muestras individuales, como se muestra en la Figura 4.4.1 en términos de Si y Ti, dos elementos sensitivos a las variaciones de P y T en las moscovitas. Las causas de esta heterogeneidad composicional son (1) los efectos debidos a condiciones P-T de equilibramiento progradas, (2) los efectos composicionales de los sistemas y (3) las modificaciones composicionales inducidas por procesos reaccionales activados durante la descompresión. Esta última causa es la más importante en la explicación de las heterogeneidades encontradas, como lo demuestra el hecho de que espectros composicionales amplios, similares a los mostrados por todas las muestras, se encuentran en muestras individuales de algunos tipos de rocas, y, en algunos casos, incluso en un solo crystal individual. Puede establecerse una estrecha relación entre los tipos texturales y la composición de la moscovita en muestras individuales, por lo que puede deducirse que su equilibramiento tuvo lugar bajo distintas condiciones P-T. Además, los cristales texturalmente precoces de un gran número de muestras, particularmente de gneises leucocratos, presentan heterogeneidades composicionales relacionadas directamente con el desarrollo de texturas reaccionales que, como se ha indicado en el Capítulo 3, se caracterizan por la presencia de intercrecimientos formados por biotita, cuarzo, feldespato-K, fibrolita, andalucita, rutilo, y en algunos casos, cordierita, lo que indica su inestabilidad durante el cambio de condiciones intensivas sufridas.

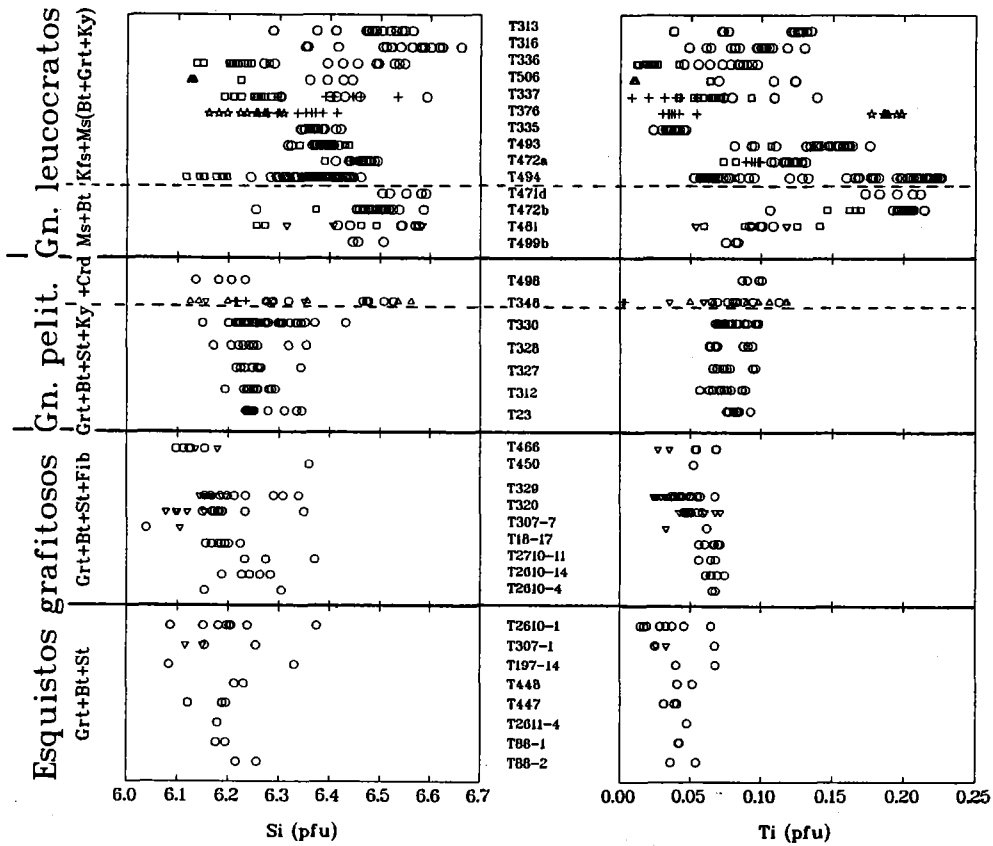


Figura 4.4.1. Espectro composicional de la moscovita en las muestras estudiadas en términos de átomos de Si y Ti pfu (normalizadas a 20 O y 4(OH)). Círculos: moscovitas de la matriz (en metapelitas) y primarias (en gneises leucocratos); triángulos: blastos decusados de la matriz (en metapelitas) y moscovitas pegmatíticas (en gneises leucocratos); triángulos invertidos: moscovitas de pseudomorfo de granate y estaurolita; cuadrados: granos recristalizados (en los gneises leucocratos); cruces: granos incluidos en plagioclasa y/o feldespato K; estrellas: moscovitas del enclave restítico T376. Nótese la fuerte heterogeneidad composicional en los gneises leucocratos.

En base a estas heterogeneidades composicionales y texturas puede inferirse que los procesos reaccionales implican la descomposición de ciertos componentes de la solución sólida, y demostrarse sin ambigüedades el estado de desequilibrio textural y químico de las rocas analizadas. Se mostrará que la inestabilidad de la moscovita en distintos sistemas y condiciones de P-T se debe esencialmente a cambios de P, dadas las cantidades de componentes celadoníticos que presentan las áreas relictas de los cristales precoces. Este hecho ofrece la oportunidad de evaluar el efecto de P en la composición de la moscovita en el contexto de condiciones de T media a alta. Los datos disponibles sugieren que las reacciones de descomposición tuvieron lugar bajo condiciones alejadas del equilibrio. De hecho, las heterogeneidades composicionales y texturas reaccionales asociadas encontradas en las rocas estudiadas (particularmente los gneises leucocratos)

son únicas en la literatura relativa a la petrogénesis de metapelitas y gneises de grado medio a alto. Por esta razón, el estudio de detalle de las mismas constituye una parte importante de la presente memoria, y han sido objeto ya de publicaciones independientes (García-Casco et al., 1993).

Las moscovitas de los gneises bandeados con Ms+Bt+Gr del complejo de gneises leucocratos de Torrox (García-Casco et al., 1993) ilustran bien el tipo de procesos reaccionales sufridos, por lo que las heterogeneidades composicionales encontradas en estas moscovitas se han tomado como patrón de comparación con el resto de las muestras de metapelitas grafitosas y gneises leucocratos.

4.4.2. FÓRMULA ESTRUCTURAL Y LIMITACIONES ANALÍTICAS

En este trabajo, las composiciones de moscovita se han normalizado a una fórmula estructural basada en 20 oxígenos y 4 (OH,F), expresando todo el Fe como Fe^{2+} (Apéndice II Tabla M). Los elementos analizados han sido Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Ba, Na, K y F. Las concentraciones de los elementos Cr, Mn, Ca y Ba son muy bajas y los errores analíticos asociados son correspondientemente altos, por lo que estos elementos no se tendrán en cuenta en las descripciones que siguen. Los análisis de F presentan errores analíticos altos tanto de precisión como exactitud, por lo que tampoco se usarán. Por lo tanto, los componentes a considerar son:

- componentes en posiciones de coordinación 12 interlaminares: K, Na y $^{[xii]}(O)$,
- componentes en posiciones de coordinación 6 octaédricas: $^{[VI]}Al$, Fe^{2+}_{total} , Mg, Ti, y $^{[VI]}exc$,
- componentes en posiciones de coordinación 4 tetraédricas: Si, $^{[IV]}Al$,
- aniones: O y OH,

donde $^{[VI]}exc$ ($= \Sigma^{[VI]}cationes - 4$) es el exceso de ocupancia octaédrica sobre 4 átomos pfu, y $^{[xii]}(O)$ ($= 2-K-Na$) es la vacancia interlaminar. El número de componentes es 12, y deben encontrarse otras 12 ecuaciones linealmente independientes que relacionan tales componentes para definir completamente la composición del sistema (i.e., varianza = 0; Labotka, 1983; Hewitt y Abretch, 1986).

Una inspección rápida del conjunto de análisis indica que existen importantes variaciones en todos los cationes y posiciones estructurales, incluyendo la ocupancia octaédrica en exceso y las vacantes interlaminares (Apéndice II Tabla M). Como se ha indicado anteriormente, se tuvo especial cuidado de localizar la sonda en zonas "limpias", donde los intercrecimientos de otras fases aparecían ausentes en imágenes ópticas y de BSE, particularmente en las moscovitas de los gneises leucocratos donde existen abundantes intercrecimientos de biotita y cuarzo. Dado que también existen intercrecimientos submicroscópicos a escala de imágenes de TEM que no pueden ser obviados (García-Casco et al., 1993; Capítulo 5.6.2.2), los análisis fueron ulteriormente y seleccionados en base a criterios de consistencia cristalquímica interna. En función de estos criterios, algunos análisis con cantidades excesivamente elevadas de Fe, Mg, Ti y, consecuentemente, de ocupancia octaédrica, fueron rechazados dado que representan análisis mezcla de moscovita más biotita. En la base de datos restante las fórmulas estructurales muestran buena concordancia con la fórmula teórica dioctaédrica, presentando contenidos en la ocupancia octaédrica de $\text{Sum VI} < 4.1$ átomos por fórmula unidad (pfu) en la mayor parte de los casos (Apéndice II Tabla M). Estos valores de ocupancia son consistentes con las estimaciones de "valores normales" en otras moscovitas (Guidotti, 1984, p.373), y demuestran que los análisis seleccionados representan composiciones libres de

intercrecimientos de biotitas (más aún si se tiene en cuenta que todo el Fe ha sido expresado como Fe^{2+} , ver más adelante). Se considera que otras fuentes de incertidumbre son de mayor magnitud que los efectos de intercrecimientos no reconocidos en los análisis usados (555 análisis puntuales), como lo sugiere el hecho de que análisis comparables (excepto en los cationes alcalinos) se obtienen con sondas de $0.5 \mu\text{m}$. En consecuencia, la base de datos seleccionada puede utilizarse con bastante grado de seguridad en el estudio de las variaciones composicionales, mecanismos de sustitución y procesos reaccionales sufridos por estas moscovitas.

Existen evidencias de que parte del Fe debe estar presente como Fe^{3+} , particularmente en los gneises leucocratos donde no coexiste grafito. Este hecho introduce ciertas incertidumbres al respecto de la generalización de los resultados obtenidos ya que las relaciones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ no pueden ser estimadas, y además es muy probable que varíen con la composición de la moscovita, por lo que las fórmulas estructurales presentan una imprecisión no sistemática. La normalización estructural considerando $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ supone sobreestimar todos los cationes (excepto $^{[\text{VI}]}\text{Al}$). No obstante, los errores inducidos son de escasa importancia en todos los componentes excepto Fe^{2+} y $^{[\text{VI}]}\text{exc}$ (ver García-Casco et al., 1993, para más detalles), por lo que gran parte de las características composicionales descritas a continuación son consideradas muy próximas a las reales. Sin embargo, la incertidumbre asociada a la significación de los valores absolutos y variaciones de la ocupancia octaédrica es elevada puesto que todos los cationes están sobreestimados. En el contexto del presente trabajo este hecho es importante ya que se observan fuertes variaciones en la ocupancia octaédrica (i.e., componente trioctaédrico) que podrían implicar variaciones en la razón $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ al variar las cantidades de Fe_{total} de las moscovitas o variaciones en el componente trioctaédrico. Por otra parte, la no consideración de cantidades variables de los componentes H y O induce ulteriores incertidumbres en las fórmulas estructurales ya que las variaciones de estos componentes tienen especial efecto sobre la ocupancia interlamina (e.g., Dyar et al., 1991; Louks, 1991). Por lo tanto, las fuertes variaciones en la ocupancia interlamina observadas en las micas analizadas podrían ser en parte "ficticias", i.e., corresponder a variaciones en las cantidades de H. Esto supone que el mecanismo de sustitución que explica las variaciones en la ocupancia interlamina tampoco puede resolverse con certidumbre (ver más adelante y García-Casco et al., 1993).

4.4.3. VARIACIONES COMPOSICIONALES Y VECTORES DE INTERCAMBIO

4.4.3.1. ESPECTRO COMPOSICIONAL

Los aspectos generales de la composición de las moscovitas analizadas pueden apreciarse en las Figuras 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3, y en las Tablas 4.4.1 y 4.4.2. En el diagrama multicationico R2-R3 (Tracy, 1978; Guidotti, 1984) de las Figuras 4.4.2 y 4.4.3 se han proyectado los análisis de metapelitas grafitosas (esquistos y gneises pelíticos) y gneises leucocratos y rocas asociadas, respectivamente, junto con algunos componentes moleculares dioctaédricos y trioctaédricos significativos. Este diagrama ilustra el grado de desviación dioctaédrica y trioctaédrica de la solución sólida moscovita de los términos extremos trisilícicos moscovita (ms, $\text{K}_2^{[\text{VI}]} \text{Al}_4^{[\text{VI}]} \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$) más, implícitamente, paragonita (pa, $\text{Na}_2^{[\text{VI}]} \text{Al}_4^{[\text{VI}]} \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$), en función de los cationes octaédricos y tetraédricos. Dado que las cantidades de Ti y Sum VI suelen ser bajas en moscovitas metamórficas de grado medio a alto, Tracy (1978) y Guidotti (1984) utilizaron este diagrama para ilustrar cualitativamente las desviaciones de moscovitas hacia términos extremos celadoníticos

(representados por la molécula tetrasilicada de leucofilita, lcp, $K_2^{[VI]}(Fe,Mg)_2^{[VI]}Al_2Si_8O_{20}(OH)_4$), Figuras 4.4.2a 4.3a). Puede observarse que la fuerte heterogeneidad composicional de las moscovitas analizadas implica mayoritariamente componentes dioctaédricos, aunque la ocupancia octaédrica aumenta a medida que las desviaciones dioctaédricas del término moscovita son mayores. El conjunto de muestras de gneises leucocratos presenta mayores desviaciones del componente moscovita, aunque en ambos grupos se encuentran composiciones cercanas a este término extremo. En las Figuras 4.4.2c y 4.4.3c se evidencia que determinadas rocas y grupos de rocas muestran espectros composicionales del mismo rango que los espectros globales.

Tabla 4.4.1. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de los esquistos y gneises pelíticos de la unidad de Torrox. Número de observaciones=196.

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{VI}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.038	6.562	6.239	0.090										
[^{IV}]Al	1.438	1.962	1.761	0.090										
[^{VI}]Al	3.319	3.941	3.724	0.108	-0.879									
Ti	0.002	0.118	0.064	0.022	0.443	-0.739								
Fe	0.062	0.232	0.121	0.030	0.747	-0.875	0.540							
Mg	0.056	0.455	0.152	0.073	0.917	-0.949	0.559	0.856						
Sum VI	4.020	4.174	4.065	0.022	0.200	-0.197	0.012	0.462	0.398					
Na	0.082	0.251	0.166	0.041	-0.223	0.129	0.040	-0.215	-0.228	-0.390				
K	1.435	1.723	1.607	0.052	-0.276	0.138	-0.132	-0.155	-0.248	-0.494	-0.351			
Sum XII	1.597	1.866	1.775	0.053	-0.445	0.241	-0.106	-0.320	-0.422	-0.775	0.414	0.707		
Mg/Fe	0.506	2.067	1.214	0.336	0.827	-0.768	0.457	0.515	0.861	0.255	-0.118	-0.348	-0.430	
Na/K	0.050	0.166	0.104	0.027	-0.173	0.098	0.061	-0.181	-0.180	-0.313	0.993	-0.452	0.311	-0.063

Tabla 4.4.2. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de todos las muestras analizadas en los complejos de gneises leucocratos de Torrox y Rompealbardas. Número de observaciones=359.

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{VI}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.116	6.661	6.390	0.105										
[^{IV}]Al	1.339	1.884	1.610	0.105										
[^{VI}]Al	3.095	3.850	3.460	0.174	-0.713									
Ti	0.008	0.226	0.116	0.063	0.367	-0.854								
Fe	0.103	0.438	0.215	0.063	0.664	-0.740	0.389							
Mg	0.048	0.460	0.249	0.088	0.688	-0.915	0.695	0.616						
Sum VI	3.997	4.126	4.042	0.025	0.066	-0.281	0.004	0.534	0.453					
Na	0.048	0.202	0.135	0.025	-0.634	0.752	-0.614	-0.592	-0.711	-0.322				
K	1.558	1.769	1.696	0.030	-0.497	0.143	-0.059	-0.069	-0.192	0.007	0.165			
Sum XII	1.614	1.942	1.832	0.042	-0.732	0.539	-0.397	-0.393	-0.551	-0.181	0.700	0.817		
Mg/Fe	0.271	2.031	1.170	0.353	0.303	-0.458	0.484	-0.133	0.664	0.011	-0.328	-0.184	-0.323	
Na/K	0.031	0.121	0.079	0.014	-0.590	0.742	-0.613	-0.588	-0.697	-0.327	0.996	0.077	0.634	-0.312

La proyección de los análisis en diagramas binarios catiónicos (Figuras 4.4.4 y 4.4.5) muestran una mayor complejidad que los diagramas R2-R3 anteriores. En estas figuras puede observarse (1) los amplios rangos de variación en todos los componentes, incluidos Sum VI y Sum XII, (2) la existencia de tendencias de variación dentro de los dos grupos de rocas (metapelitas grafitosas y gneises leucocratos) que no se observan en los diagramas R2-R3 y (3) las mayores desviaciones composicionales de las moscovitas de los gneises leucocratos que muestran además unas tendencias de variación particularmente complejas. Al considerar muestras individuales de todos los tipos de rocas, los cristales texturalmente precoces son heterogéneos, aunque ricos Si, Fe, Mg, Ti y Sum VI (Figura 4.4.1), mientras que los cristales tardíos (e.g., pseudomorfos y recrystalizados) presentan composiciones más próximas al término moscovita.

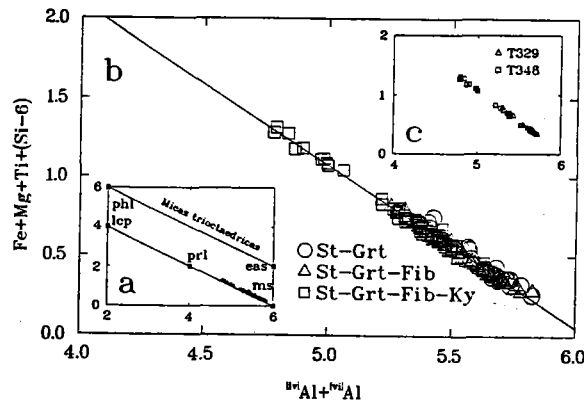


Figura 4.4.2. (a): Diagrama multivariante R2-R3 con la proyección de todos los análisis de moscovitas de esquistos grafitosos y gneises pelíticos; se han proyectado términos extremos moleculares relevantes para mostrar el espectro composicional global y la naturaleza continua de las sustituciones catiónicas implícitas que lo explican. Las abreviaturas corresponden a: ms: moscovita; prl: pirofilita; lep: leucofilita; phl: flogopita; eas: eastonita. Sus fórmulas se definen en el texto, excepto eastonita: $K_2^{VI}Al_2Mg_4^{IV}Al_4Si_4O_{20}(OH)_4$; la proyección del término extremo moscovita coincide con la de paragonita. (b): Sección ampliada del diagrama (a) con los análisis distinguidos en función de las asociaciones AFM diferenciadas en las metapelitas grafitosas (todas incluyen Bt+Ms+And) y la regresión sobre todos los datos. (c): Proyección de los análisis de una muestra esquistos grafitoso con fibrolita (T329) y una muestra de gneis pelítico con cordierita (T348), que ilustran las fuertes variaciones composicionales dentro de muestras individuales.

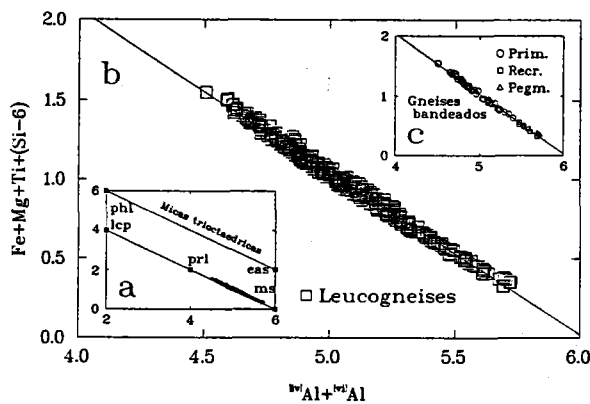


Figura 4.4.3. (a): Diagrama multivariante R2-R3 con la proyección de todos los análisis de moscovitas de gneises leucocratos y metapelitas intercaladas; los términos extremos como en la Figura 4.4.2. (b): Sección ampliada del diagrama (a) con los análisis no diferenciados y la regresión sobre todos los datos. Nótese que las desviaciones del término extremo moscovita llegan a ser significativamente mayores que las de las moscovitas de metapelitas y gneises pelíticos (particularmente si se excluyen de éstas los análisis de la muestra T348). (c): Proyección de los análisis de las 4 muestras de gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (T313, T316, T336 y T506) diferenciadas en función del tipo petrográfico de mica (primarias, recrystalizadas y pegmatíticas, ver Capítulo 3), que ilustra variaciones composicionales dentro de muestras individuales del mismo orden de magnitud que el conjunto de datos de leucogneises y metapelitas asociadas.

Para una mejor comprensión de estos cambios composicionales es necesaria una consideración independiente de los distintos tipos de rocas analizadas. No obstante, antes es conveniente introducir algunos aspectos sobre los mecanismos de balance catiónico (i.e., sustituciones o vectores de intercambio) que permiten explicar las desviaciones y variaciones composicionales. Los vectores más significativos en el

contexto del presente trabajo, discutidos a continuación, se han proyectado en los diagramas binarios cationicos de las Figuras 4.4.4 y 4.4.5.

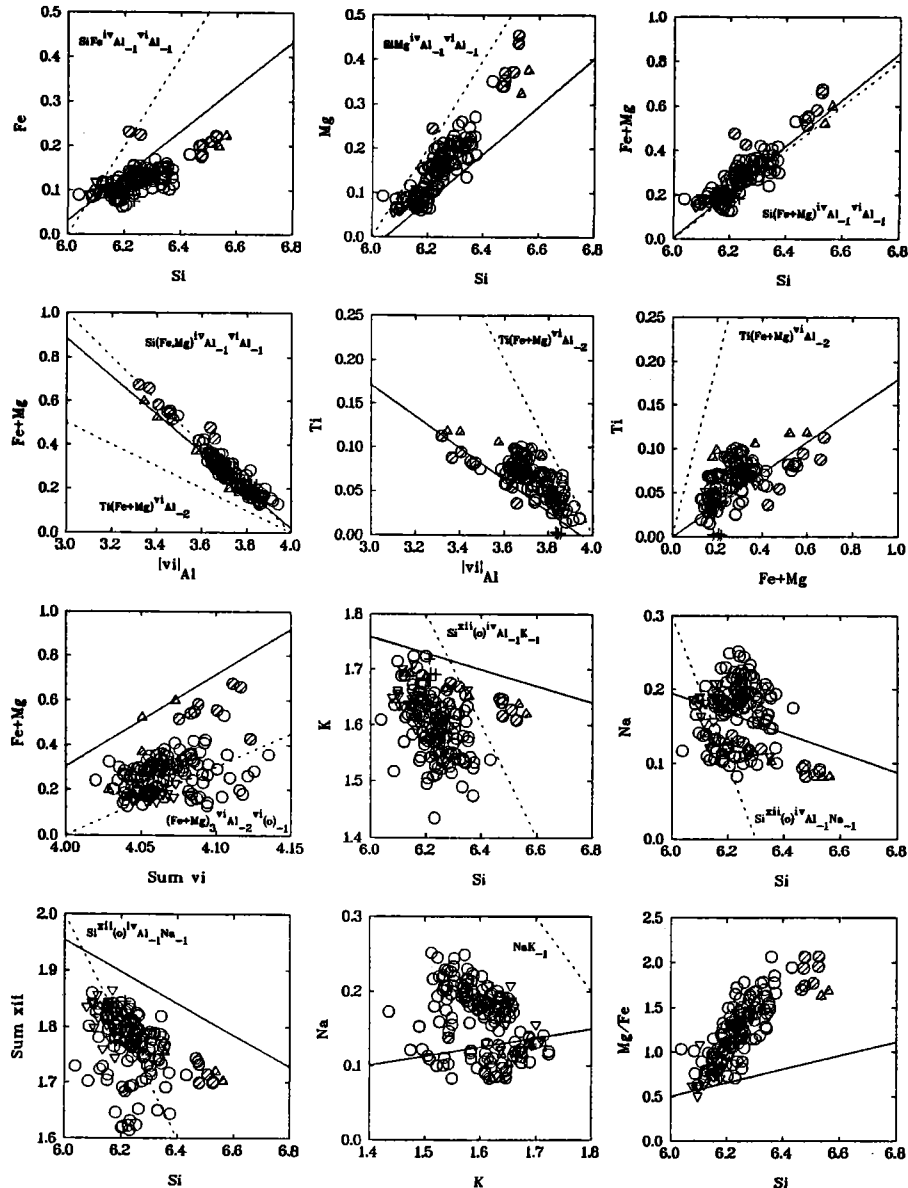


Figura 4.4.4. Diagramas de variación binarios (base cationica) que muestran el espectro composicional de las moscovitas de las metapelitas grafitosas. Símbolos como en la Figura 4.4.1. Los símbolos rellenos corresponde a los análisis de la muestra T348, un gneises pelítico cordierítico cuya moscovita muestra fuertes variaciones composicionales (ver Figura 4.4.24). Las líneas continuas son líneas de regresión sobre los datos de moscovitas de la matriz de gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (García-Casco et al., 1993; ver más adelante) representadas a efectos comparativos. Las líneas de puntos son vectores de sustitución representativos (en el diagrama Na vs. Si, el vector que representa la sustitución Na-pirofilita no intersecta el espacio composicional definido por los ejes de coordenadas, por lo que se ha representado desplazado).

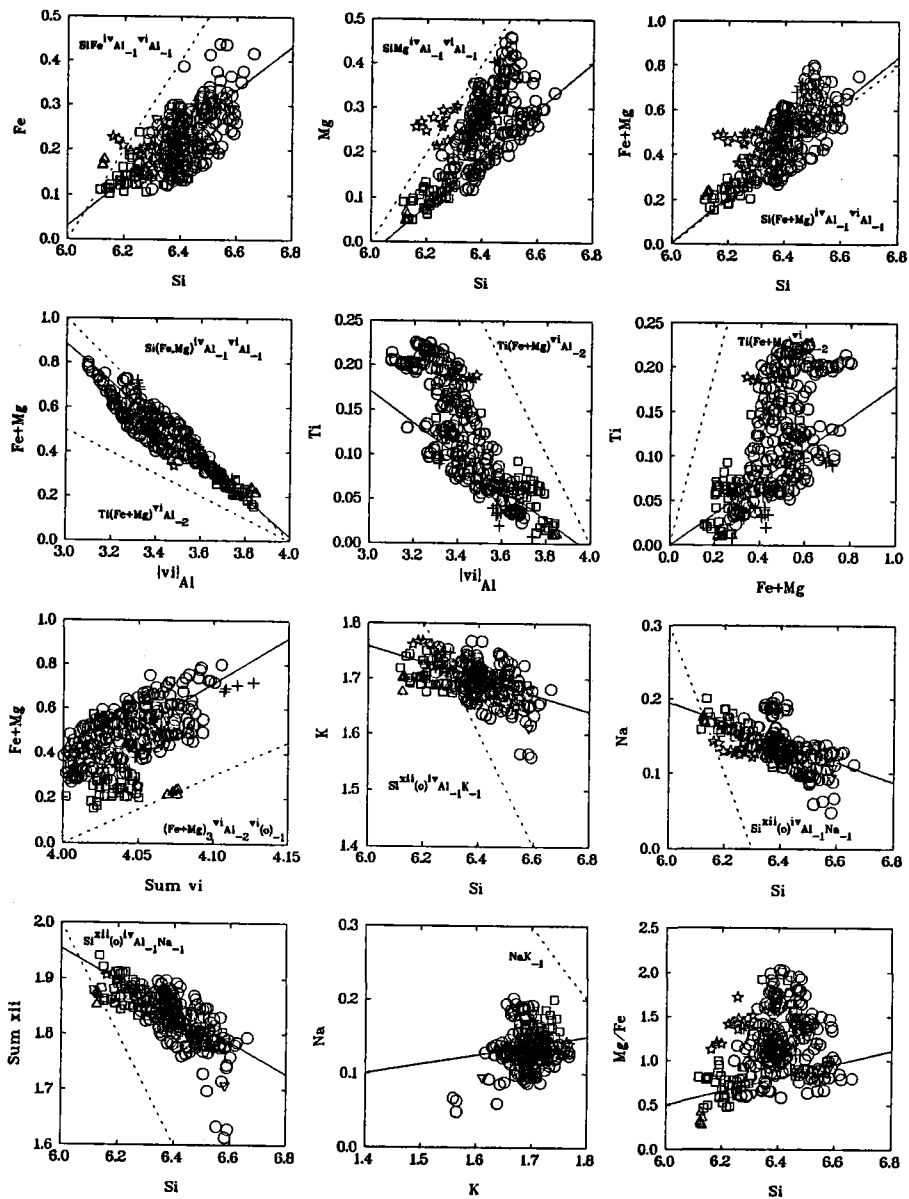


Figura 4.4.5. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las moscovitas de los gneises leucocratos y rocas asociadas. Símbolos como en la Figura 4.4.1, y líneas continuas y de puntos como en la Figura 4.4.4.

4.4.3.2. VECTORES DE INTERCAMBIO

La solución sólida de la moscovita se caracteriza por un gran número de componentes y sustituciones catiónicas potencialmente posibles (ver Guidotti, 1984 para una revisión). Dado que el número de componentes a definir para describir la fase moscovita es 12, deben encontrarse 12 ecuaciones linealmente

independientes que relacionen tales componentes. De las 12 ecuaciones, 6 están definidas por las constricciones estequiométricas que determinan la cristalquímica de las moscovitas:

$$K + Na + [xii](o) = 2$$

$$[vi]Al + Fe + Mg + Ti - [vi]_{exc} = 4$$

$$Si + [iv]Al = 8$$

$$OH = 4$$

$$O = 20$$

$$\text{Suma de cargas positivas} = \text{Suma de cargas negativas} = 44$$

Estas constricciones se satisfacen con la elección del componente aditivo moscovita (ms). Por lo tanto, se necesitan 6 constricciones adicionales, o lo que es lo mismo, 6 componentes de fase linealmente independientes y variables independientemente que expliquen la región de fase de la moscovita (nótese que el número de componentes variables independientemente es igual al número total de elementos que pueden variar, i.e., 7: Si, Ti, Al, Fe, Mg, Na, y K). Estos 6 componentes de fase pueden definirse como vectores de intercambio o, alternativamente, como componentes moleculares relacionados con el componente moscovita por vectores de intercambio.

Sustitución Paragonita

El diagrama R2-R3 ilustra el grado de desviación de la solución sólida moscovita de los términos extremos trisilícicos moscovita más paragonita (pa) que están relacionados por el vector:

$$NaK_1 \quad (4.12)$$

Ambos componentes se proyectan en el mismo punto en el diagrama R2-R3 al estar construido con los cationes tetraédricos y octaédricos (Figuras 4.4.2a y 4.4.3a). La identificación de este vector implicaría la existencia de correlaciones negativas entre Na y K, lo cual no se observa claramente en la Figura 4.4.4, donde sólo un grupo de composiciones de las metapelitas grafitosas muestra tendencias de correlación negativas paralelas al vector NaK_1 . En los gneises leucocratos es clara la ausencia de correlación negativa entre Na y K (Figura 4.4.5, Tabla 4.4.2).

Las relaciones entre la solubilidad del Na en la moscovita y la temperatura han sido extensivamente investigadas en el sistema KNASH (e.g., Eugster y Yoder, 1955, Eugster et al., 1972, Blencoe y Luth, 1973; A.B. Thompson, 1974, Chatterjee y Froese, 1975, Thompson y Thompson, 1976, Flux y Chatterjee, 1986; Chatterjee y Flux, 1986). A baja T, existe un domo de inmiscibilidad entre moscovita y paragonita cuya causa es la diferencia significativa en el radio iónico del Na (1.39 Å) y K (1.64 Å) (todos los radios iónicos de Shannon y Prewitt, 1969, 1970, revisados por Shannon, 1976, y compilados por Henderson, 1986), y cuya asimetría se debe a las mayores distorsiones introducidas por la sustitución de K por Na en la paragonita que Na por K en la moscovita (Radoslovich, 1960). Los resultados de los trabajos anteriores indican que los contenidos de Na se incrementan a medida que T aumenta a lo largo del solvus donde moscovita y paragonita coexisten. El cierre de este solvus no ha podido investigarse ya que el límite superior de estabilidad de la paragonita (que implica un cambio topológico con la coexistencia de Pl+Als) se ha encontrado por debajo de la temperatura crítica bajo todas las condiciones de presión investigadas. A partir

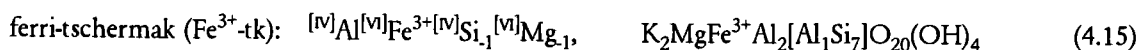
de la desaparición de paragonita (i.e., grado bajo), las cantidades de Na en la moscovita sucesivamente coexistente con $Pl+Als+Qtz+H_2O$ y $Kfs+Als+Qtz+H_2O$ descienden progresivamente con la temperatura. A lo largo del solvus de inmiscibilidad la contribución del volumen de exceso en la mezcla es positivo para la moscovita (Chatterjee y Froese, 1975; Blencoe, 1977), por lo que la solubilidad del componente paragonita debe descender al aumentar la presión (Guidotti, 1984). A partir de la desaparición de paragonita, la solubilidad de paragonita en moscovita coexistente con las asociaciones anteriores debe aumentar al aumentar la presión (A.B. Thompson, 1974; Chatterjee y Froese, 1975; Guidotti y Sassi, 1976).

Sustitución Tschermak y de Fe^{3+}

Un gran número de moléculas dioctaédricas describen importantes desviaciones del término extremo moscovita. Este es el caso de las desviaciones encontradas en moscovitas fengíticas ricas en Si, que se explican por el vector tschermak (en este caso, y en otros que siguen, los vectores y moléculas que incluyen cationes divalentes se escriben con Mg, aunque igualmente incluyen Fe^{2+}):



El vector tschermak (tk) relaciona la moscovita con el término extremo tetrasilícico leucofilita (lcp) (Wise y Eugster, 1964; ver Guidotti, 1984, para una discusión sobre el uso terminológico de las moléculas "fengíticas"). Como puede observarse en las Figuras 4.4.2 a 4.4.5, el vector de intercambio tschermak explica una parte sustancial de las desviaciones y variaciones composicionales de las moscovitas estudiadas en ambos grupos de rocas. Sin embargo, las moscovitas fengíticas naturales incluyen también desviaciones hacia términos de Fe^{3+} (Ernst, 1963; Velde, 1965), que pueden describirse mediante los vectores (y moléculas correspondientes):



La importancia de estas desviaciones no puede valorarse al carecer de análisis independientes de Fe^{3+} (y H). No obstante, los contenidos en Fe^{3+} y Si de las moscovitas naturales suelen correlacionarse positivamente (Guidotti, 1984), lo cual sugeriría la operatividad de la sustitución ferri-moscovita (4.14) ya que el vector ferri-tschermak (4.15) implicaría correlaciones negativas entre Si y Fe^{3+} . No obstante, el vector (4.15) debe aplicarse directamente sobre leucofilita para generar moléculas con subíndices positivos ya que es combinación lineal de los vectores tschermak y ferri-moscovita, por lo que se considera que describe mejor las composiciones naturales (Guidotti, 1984) intermedias en el sistema moscovita-leucofilita-celadonita (cel, $K_2Mg_2Fe^{3+}_2Si_8O_{20}(OH)_4$).

Las desviaciones de la moscovita de su composición ideal debido a sustituciones fengíticas han sido ampliamente investigadas en sistemas naturales, experimentales y teóricos. Un aumento en los contenidos de Si ha sido reconocido en moscovitas naturales a medida que P aumenta y/o T desciende (e.g., Ernst, 1963; Cipriani et al., 1971; Guidotti and Sassi, 1976; Guidotti, 1984). Por otra parte, la composición del sistema y la asociación de fases ejerce un control importante en el grado de solución de componentes celadoníticos.

Bajo condiciones de P-T comparables, las moscovitas estables en sistemas fuertemente aluminicos que presentan una o más fases saturadas en Al (e.g., silicatos de Al, estauroлита) contienen cantidades mayores de Al y menores de Si que las moscovitas pertenecientes a sistemas de composición peraluminica donde el feldespato potásico puede coexistir (Guidotti, 1973; Miyashiro and Shido, 1985). Este comportamiento de los sistemas naturales ha sido corroborado por estudios experimentales.

Velde (1965, 1967), Monier y Robert (1986a) y Massonne y Schreyer (1987) han investigado experimentalmente los límites de solubilidad de los componentes fengíticos en la moscovita en equilibrio con la asociación limitante $Bt+Qtz+Kfs+H_2O$ en el sistema KM(F)ASH, y han calibrado la superficie $P_{H_2O}-T-X_{Si}^{Ms}$ de este equilibrio (la formulación del mismo se presenta más adelante). Sus resultados indican bajas pendientes dP/dT positivas para las isopletras de Si, y por lo tanto un fuerte efecto de la presión en la solubilidad de los componentes fengíticos, en buen acuerdo con las observaciones sobre sistemas naturales. Este equilibrio está influenciado también por a_{H_2O} , aunque el análisis termodinámico del mismo indica que no se producen fuertes desplazamientos de los límites de reacción (i.e., isopletras) en el espacio $P_{total}-T$ (Velde, 1967; Massonne y Schreyer, 1987). Esto ha supuesto la aplicación del contenido en Si de las moscovitas fengíticas como geobarómetro, aunque la aplicación de los resultados experimentales P-T- X_{Si} de estos autores con fines barométricos debe realizarse sobre asociaciones con $Bt+Kfs+Qtz$ en las que la moscovita presenta las cantidades máximas de componentes celadoníticos para unas condiciones dadas de P-T (Guidotti y Sassi, 1976; Miyashiro y Shido, 1985; Monier y Robert, 1986a; Massonne y Schreyer, 1987). En cualquier otro caso, la presión no está fijada a T fija, por lo que los resultados del baómetro deben considerarse como estimaciones de P mínima.

Además de consideraciones sobre las composiciones de equilibrio, la presencia de texturas de descomposición en moscovitas naturales puede ayudar considerablemente a desvelar secciones particulares de trayectorias P-T (Massonne and Schreyer, 1987). Dada la geometría de las isopletras de Si, la presencia de texturas de reacción, incluyendo asociaciones producto de descomposición de moscovitas fengíticas ($Bt+Qtz+Kfs$), y de heterogeneidades composicionales asociadas, están normalmente restringidas a rocas sujetas a condiciones de metamorfismo de alta P/ baja T (facies de esquistos azules y eclogitas) que han sufrido procesos de descompresión más o menos rápidos (e.g. Heinrich, 1982, Saliot and Velde, 1982; Franz et al., 1986; Evans y Patrick, 1987). Texturas indicativas de inestabilidad en moscovitas fengíticas de alta T no son comunes. Ferrow et al. (1990) han presentado evidencias de TEM para la exsolución de un filosilicato a 10 Å en moscovitas graníticas, aunque favorecen la exsolución de celadonita (como fase) más que intercrecimientos de biotita. La ausencia de texturas de descomposición en moscovitas de alta T puede ser debida a una combinación de:

- condiciones cinéticamente favorables bajo cambios de P-T lentos y/o la disponibilidad de fluidos, que excluirían la posibilidad de observar evidencias de desequilibrio
- los bajos contenidos en Si (i.e., componentes celadoníticos) de las moscovitas de alta-T, que oscilan entre 6.1 a 6.3 átomos pfu (normalización a 22 oxígenos) tanto en ambientes metamórficos (e.g., Guidotti, 1973, 1978b; Tracy, 1978; Fletcher and Greenwood, 1979; Tyler y Ashworth, 1982; Holdaway et al., 1988) como ígneos (e.g., Guidotti, 1978a; Miller et al., 1981; Lee et al., 1981; Kistler et al., 1981; Price, 1983; Sevigny et al., 1989)
- las bajas pendientes positivas dP/dT de las isopletras de reacción, en combinación con trayectorias P-T dominadas por enfriamiento.

En cualquier caso, el hecho de que poblaciones heterogéneas se encuentran comúnmente en muestras individuales, e incluso cristales individuales de moscovita de cuerpos plutónicos (e.g., Miller et al., 1981; Speer, 1984; Monier et al., 1984; Konings et al., 1988) indica que el equilibramiento de la moscovita es un proceso lento aún en condiciones de temperatura media a alta.

Dado que las cantidades máximas de leuconita en moscovita se dan en asociaciones limitantes con Kfs (i.e., $Kfs+Qtz+Bt+H_2O$), no es de extrañar que los gneises leucocratos presenten cantidades significativamente mayores de Si que las metapelitas grafitosas (Figura 4.4.1). Las moscovitas de algunas metapelitas grafitosas (gneis pelítico con cordierita T348) y esquistos moscovíticos intercalados en los gneises donde no coexiste Kfs también presentan cantidades elevadas de Si (Figura 4.4.1), lo cual puede asignarse a altas presiones de equilibramiento. De hecho, el incremento en Si detectado al considerar los valores máximos de Si en la serie de metapelitas grafitosas desde los esquistos con $St+Bt+Grt+And$ hasta los gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)$ sugiere incrementos de P en sentido "progrado", aunque las cantidades de componentes celadónicos no están fijadas dado que la serie de metapelitas grafitosas presenta asociaciones saturadas en Al sin Kfs. Por otra parte, las fuertes variaciones composicionales relacionadas con el vector tschermak ($\Delta Si = 6.66-6.04$ átomos pfu) sugieren cambios significativos de presión relacionables con las texturas reaccionales detectadas en las moscovitas estudiadas.

A este respecto es interesante señalar la correlación negativa de Na y Si observable en parte de las muestras de metapelitas grafitosas y en los gneises leucocratos (Figuras 4.4.4 y 4.4.5). Relaciones antipatéticas entre Na y Si (o Fe+Mg) se detectan en un gran número de moscovitas naturales y son consistentes con los escasos contenidos en Na de fengitas y con las débiles desviaciones hacia términos celadónicos de paragonitas naturales (e.g., Franz y Althaus, 1976; Katagas y Baltatzis, 1980, Grambling, 1984). Como indica Guidotti (1984, p.405), la relación inversa entre las solubilidades de leuconita y paragonita en moscovita debe explicarse por efecto del volumen de mezcla positivo de la solución sólida moscovita-paragonita y/o por efectos cristalquímicos derivados de la sustituciones celadónicas. En este sentido, el factor cristalquímico más importante que condiciona el comportamiento del Na es el valor del ángulo de rotación tetraédrica α , que mide las desviaciones de la estructura de la simetría hexagonal ideal (e.g., Radoslovich y Norrish, 1962; Zussman, 1979). Estas desviaciones son debidas a la ausencia de un ajuste perfecto entre las capas tetraédricas (mayores en sus dimensiones laterales) y octaédrica (menores) de la micas dioctaédricas y trioctaédricas, lo que debe compensarse por deformaciones internas de la estructura tales como rotación tetraédrica, basculamiento, y aplastamiento más estiramiento de los octaedros. En general, a medida que el desajuste es mayor aumenta en ángulo de rotación de los tetrahedros en el plano (001). Este aspecto de la cristalquímica de las micas condiciona también la composición de las micas trioctaédricas. En el caso de las micas dioctaédricas, los valores de α oscilan entre ca. 16° en la paragonita, ca. 13° en la moscovita y $6-11^\circ$ en las fengitas (Zussman, 1979, su Tabla III). En las moscovitas, se registra un descenso de α a medida que los componentes celadónicos aumentan. La razón de ello es el incremento y descenso respectivos en las dimensiones laterales de las capa octaédrica y tetraédricas (i.e., descenso del desajuste) que tienen lugar al sustituirse Al^{3+} octaédrico (radio iónico de 0.535 Å) por los cationes con mayor radio iónico Mg^{2+} (0.72 Å), Fe^{2+} (0.78 Å) y Fe^{3+} (0.645 Å), y el Al^{3+} tetraédrico (0.39 Å) por Si^{4+} (0.26 Å). Estas modificaciones del valor de α implican también distorsiones en la geometría de las posiciones de coordinación 12, de manera que a medida que α disminuye, las dimensiones de las posiciones interlaminares (i.e., las distancias interatómicas medias K-O) aumentan. Así, al aumentar la presión y favorecerse las sustituciones celadónicas (particularmente la tschermak) en las moscovitas, α descende, y el poliedro de coordinación XII se expande

haciendo más inestable la presencia de catión Na^+ (1.39 Å) de radio iónico menor que el K^+ (1.64 Å). Este comportamiento ha sido definido por Guidotti (1984) como efecto pinza ("*pincer effect*").

Sustitución Di-Trioctaédrica

Como ya se ha indicado, una consecuencia importante de la operatividad de las reacciones de sustitución que involucran Fe^{3+} es la sobreestimación de todos los cationes y, particularmente, en la ocupancia octaédrica al expresar $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$. Aunque este hecho podría servir como un indicador cuantitativo de las cantidades de Fe^{3+} de micas dioctaédricas, el hecho de que puedan darse sustituciones trioctaédricas (di-tri, e.g., M. D. Foster, 1956, 1960a; Radoslovich, 1963; Massonne y Schreyer, 1986):



que describe las desviaciones hacia el término extremo trioctaédrico flogopita (phl , $\text{K}_2\text{Mg}_6{}^{[VI]}\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), excluye cualquier posibilidad de una estimación rigurosa del Fe^{3+} .

Los estudios experimentales sobre las desviaciones celadónicas referidos anteriormente han mostrado desviaciones medibles de la estructura puramente dioctaédrica, aunque Velde (1965, 1967) sólo reconoció sustituciones de tipo celadónico en sus cargas experimentales. Monier y Robert (1986a) y Massonne y Schreyer (1986, 1987) detectaron cantidades variables de ocupancia octaédrica en exceso sobre la teórica (4 átomos pfu) relacionadas con la asociación de fases coexistente en condiciones de P-T constantes. Según los resultados de estos autores, la presencia de Bt+Kfs en sistemas saturados en SiO_2 implica composiciones desviadas hacia términos trioctaédricos, en oposición a asociaciones sin biotita donde la moscovita sería puramente dioctaédrica en los sistemas investigados (e.g., Figura 9 de Massonne y Schreyer, 1987). Sin embargo, a pesar de que las cargas experimentales se sometieron a condiciones amplias en el campo P-T, Massonne y Schreyer (1986, 1987) no pudieron establecer relaciones cuantitativas entre las ocupancias octaédricas y P y/o T, aunque sugieren un incremento con la presión. Mornier y Robert (1986a) indicaron un descenso de las sustituciones trioctaédricas al aumentar la temperatura en experimentos isobáricos a 2 kbar. Estas relaciones sugieren que el comportamiento de la solución hacia términos trioctaédricos es similar al de términos fengíticos bajo asociaciones limitantes con feldespato-K presente. Descensos de P y/o aumentos de T implicarían por lo tanto una reducción de la región miscible en el campo ternario moscovita-Mg-leuconilita-flogopita. A altas presiones (> 10 kbar, a 600 °C), Massonne y Schreyer (1987) sugieren relaciones inversas respecto de P, aunque en cargas sometidas a altas presiones (20-35 kbar, 800-1000 °C) se han sintetizado micas de composición intermedia que parecen presentar solución sólida hacia biotita pero no hacia moscovita ya que éstas últimas no presentaron desviaciones trioctaédricas significativas (Green, 1981; Green y Hellman, 1982).

En las moscovitas analizadas en este trabajo, se reconocen variaciones en Sum VI (Figuras 4.4.4. y 4.4.5) que se muestran particularmente claras en las moscovitas de los gneises leucocratos cuando se analizan individualmente los distintos tipos de muestras (ver más adelante). No obstante, estas variaciones composicionales pueden indicar la operatividad del vector di-tri y/o variaciones en la razón $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ al variar las cantidades de Fe_{total} . Dadas las evidencias experimentales anteriormente discutidas, es muy probable que estas moscovitas presenten componentes trioctaédricos y de Fe^{3+} (toda vez que en los gneises leucocratos no coexiste grafito). En este caso, los errores inducidos por la expresión de Fe_{total} como Fe^{2+} en las fórmulas estructurales pueden ser importantes si se tiene en cuenta que la relación molar ${}^{[VI]}(\text{Fe,Mg})/{}^{[VI]}(\text{O})$

= 3:1 en el vector de intercambio di-tri (4.17). Miller et al. (1981) indicaron que aproximadamente un 70 % del Fe_{total} es Fe^{3+} (rango total 27-88 %, espectroscopía Mössbauer) en la mayoría de las moscovitas de rocas graníticas, lo que implica que recalculando las fórmulas estructurales en base a relaciones Fe^{3+}/Fe^{2+} apropiadas los valores de las sumas totales de cationes octaédricos se aproximan mucho al valor teórico de 4 átomos pfu (i.e., de 4.08-4.20, pasan a 4.04 ± 0.04). La conclusión de estos autores es que las cantidades de componente trioctaédrico en moscovitas graníticas son muy bajas. En los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt descritos más adelante, García-Casco et al. (1993) concluyeron que la no consideración de Fe^{3+} puede llevar a calcular valores negativos del componente leucofilita cuando Fe+Mg presenta valores bajos, en cuyo caso es necesario concluir que existen razones Fe^{3+}/Fe^{2+} elevadas. Esto es fácilmente ilustrable ya que si $Sum\ VI = 4.1$ átomos pfu y $Fe_{total} = Fe^{2+}$, entonces 0.3 átomos de Fe+Mg deben asignarse al componente trioctaédrico, lo cual es un valor ciertamente elevado. Una manera indirecta de deducir si parte de los excesos en la ocupancia octaédrica se debe a la presencia de relaciones Fe^{3+}/Fe^{2+} significativas es si Fe total (expresado como Fe^{2+}) y la razón Fe/Mg presentan correlaciones positivas con Sum VI.

Como se muestra más adelante, la incertidumbre al respecto de la presencia de Fe^{3+} no introduce complicaciones excesivas en algunos casos, aunque sí en aquellos en que el vector di-tri (4.17) explica gran parte de las heterogeneidades composicionales. Este último es el caso de los gneises aplíticos y esquistos moscovíticos con Ms+Bt+Grt±Kfs, donde las variaciones composicionales aparentemente debidas a la sustitución di-trioctaédrica son más importantes que las debidas a la sustitución tschermak, y parecen explicar el desarrollo de texturas reaccionales (intercrecimientos de Bt). Este hecho es importante ya que, hasta donde llegan los conocimientos del autor, no existen descripciones en la literatura al respecto de la "exsolución" de biotita por inestabilidad del componente trioctaédrico en moscovitas naturales (ver Capítulo 5.6.2.4)..

Sustituciones de Ti

El diagrama R2-R3 describe bien las desviaciones debidas al vector tschermak siempre que las cantidades de Ti sean bajas y K+Na sean altas, como es el caso de moscovitas metamórficas de grado medio a alto (Tracy, 1978; Guidotti, 1984). No obstante, el Ti y las "vacantes" interlaminares son componentes muy importantes en las moscovitas estudiadas en este trabajo, que presentan cantidades absolutas elevadas y fuertes variaciones de ambos componentes, sobre todo en los gneises leucocratos (Figuras 4.4.1, 4.4.4 y 4.4.5, Tablas 4.4.1 y 4.4.2). Dado que estas variaciones pueden no guardar relación directa con las variaciones en Si, las buenas correlaciones próximas al *join* ms-lcp en las Figuras 4.4.2 y 4.4.3 son sólo indicativas de que la estructura dioctaédrica no está significativamente modificada por las sustituciones operativas (tal y como se deduce de las bajas cantidades totales de cationes octaédricos, y ninguna información puede extraerse de la naturaleza y extensión de las sustituciones que describen las variaciones de estos componentes.

La consideración del papel del Ti en las moscovitas está condicionada por presupuestos concernientes a sus estados de oxidación y coordinación. Quizás debido a las bajas concentraciones de Ti en moscovitas naturales, en la inmensa mayoría de los casos menores de 0.16 átomos pfu (Guidotti, 1984), no se han realizado estudios experimentales detallados al respecto. En las biotitas existen algunas evidencias experimentales contradictorias, si bien la mayor parte de los autores acepta una coordinación octaédrica y una valencia de 4+ (ver Capítulo 4.5.3.2 para más detalles). Este mismo criterio (i.e., $^{[VI]}Ti^{4+}$) se asume por la mayor parte de los investigadores que han tratado el Ti en moscovitas, (e.g., Guidotti, 1973; 1978a y b; 1984; Guidotti et al., 1977; Tracy, 1978; Holdaway, 1980; Monier y Robert, 1986b; Holdaway et al., 1988; García-

Casco et al., 1993), y será seguido en éste trabajo. Como puede observarse en la Figura 4.4.5 y Tabla 4.4.2, algunas moscovitas de los gneises leucocratos y rocas asociadas presentan cantidades muy elevadas de Ti, mayores de 0.20 átomos pfu., que contradicen la sugerencia de Guidotti (1984, p. 372) de que "*the highest reliable values of Ti are approximately 0.16 per 4 octahedral sites*". En algunas de estas moscovitas (microgranito T494) las heterogeneidades composicionales asociadas a procesos de descomposición por inestabilidad del Ti en la solución sólida indican una coordinación octaédrica para el Ti.

Las posibilidades de sustitución del $^{[VI]}Ti^{4+}$ en moscovitas son muy variadas, incluyendo sustituciones directas sobre el término aditivo moscovita, como:



(Guidotti, 1978b; Tracy, 1978; Holdaway, 1980; Monier y Robert, 1986b; Holdaway et al., 1988) que relaciona la moscovita con la molécula $K_2Mg_2Ti_2[Al_2Si_6]O_{20}(OH)_4$.



(e.g., Guidotti, 1978b; Tracy, 1978) que relaciona la moscovita con la molécula $K_2Ti_4[Al_6Si_2]O_{20}(OH)_4$. El vector (4.19) es combinación lineal de los vectores Ti-espínela y tschermak (i.e., (4.19) = (4.18) - (4.13)).

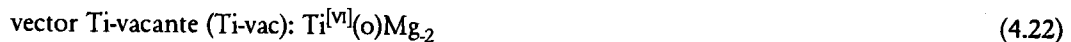
De hecho, existe una gran variedad de sustituciones de Ti posibles que se obtendrían como combinaciones lineales de las anteriores sustituciones de Ti y las sustituciones tschermak o di-tri. Las más interesantes son:



que resulta de (4.20) = 3·(4.18) - (4.17), y que relaciona la moscovita con la molécula sub-dioctaédrica $K_2Ti_3[Al_2Si_6]O_{20}(OH)_4$.



que resulta de (4.21) = (4.18) - 2·(4.13), y relaciona la leucofilita con la molécula $K_2Ti_2Al_2[Al_4Si_4]O_{20}(OH)_4$.



(Guidotti, 1978b) que resulta de (4.22) = (4.18) - (4.17) y relaciona la flogopita con la molécula subdioctaédrica $K_2Ti_3[Al_2Si_6]O_{20}(OH)_4$, idéntica a la generada por el vector Ti-Al-vacante.

El hecho de que algunas moléculas se hayan definido por aplicación de los vectores respectivos a moléculas distintas de moscovita no es problema desde el punto de vista algebraico, ya que se pueden expresar por combinaciones lineales a partir de moscovita, y en consecuencia describen igualmente el espacio composicional de la solución sólida moscovita. Las sustituciones (4.18), (4.19) y (4.21) mantienen la estructura dioctaédrica, por lo que describen desviaciones a lo largo de la línea ms-lcp en el diagrama R2-R3. Las sustituciones Ti-Al-vacante (4.20) y Ti-vacante (4.22) introducen vacantes en posiciones octaédricas, por lo que relacionan la moscovita con moléculas sub-dioctaédricas desplazadas del *join* ms-lcp en el diagrama R2-R3. Estas sustituciones son posibles sólo si la solución sólida presenta desviaciones trioctaédricas, ya que compensarían parte de la sobreocupancia introducida por la sustitución di-trioctaédrica (4.17). Esto se

explica porque las sustituciones (4.20) y (4.22) son combinación lineal de la sustitución di-tri y Ti-espinela. De hecho, en algunos casos naturales la sustitución Ti-vacante parece describir el comportamiento de la moscovita (e.g., Guidotti, 1978b), aunque la sustitución Ti-Al-vacante no ha sido propuesta hasta la fecha en moscovitas. En este trabajo se presentan evidencias de que la sustitución Ti-Al-vacante es operativa en el balance del Ti de algunas moscovitas con contenidos muy altos de Ti (> 0.20 átomos pfu), lo cual es importante ya que necesariamente se requiere la operatividad de la sustitución di-tri. No obstante, como puede observarse en las Figuras 4.4.4 y 4.4.5, el vector que explica el balance del Ti y sus variaciones en la mayor parte de las moscovitas estudiadas de ambos tipos de rocas es el vector Ti-espinela. La mayoría de los trabajos que hacen referencia al balance del Ti en moscovitas metamórficas e ígneas favorecen la sustitución Ti-espinela, y en menor medida el vector (4.19). Estas sustituciones contrastan con las comunes en biotitas, i.e., Ti-tschermak y Ti-vacante (e.g., Forbes y Flower, 1974; Guidotti et al., 1977, 1988; Dymek, 1983; Abrecht y Hewitt, 1988).

A pesar de que las cantidades de Ti usuales en moscovitas de rocas metamórficas e ígneas comunes son relativamente bajas, prácticamente todos los investigadores que han estudiado muestras naturales han mostrado que las cantidades Ti aumentan con la temperatura de equilibrio, tanto en ambientes metamórficos como ígneos (e.g., Guidotti, 1973, 1978a, 1984, Guidotti et al., 1977, Tracy, 1978; Fletcher y Greenwood, 1979; Miller et al., 1981, Tyler y Ashworth, 1982; Monier et al., 1984, Speer, 1984; Monier y Robert, 1986b; Holdaway et al., 1988). Miller et al. (1981) consideran el valor de 0.08 átomos pfu como indicativo de moscovitas ígneas primarias, mientras Guidotti (1984) indica que valores mayores de 0.10 átomos pfu son típicos de moscovitas metamórficas de grado alto. En las muestras estudiadas el Ti aumenta en sentido progrado, desde los esquistos con St+Bt+Grt+And hasta los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd) donde se llega hasta valores cercanos a 0.10 átomos pfu, aunque se detecta una fuerte heterogeneidad en todos los tipos de rocas (Figura 4.4.1). Al pasar de los gneises pelíticos a los esquistos moscovíticos y gneises leucocratos se observa un fuerte aumento en las cantidades de Ti, que sobrepasa ampliamente los 0.10 átomos pfu, y una extremada heterogeneidad en muestras individuales. (Figura 4.4.1, Tabla 4.4.2). Las concentraciones más elevadas se detectan en moscovitas texturalmente precoces de gneises bandeados, porfiroides, aplíticos, diques graníticos y esquistos moscovíticos (Figura 4.4.1), lo que indica altas temperaturas de equilibrio.

Los trabajos anteriormente citados generalmente también refieren un descenso de Si a medida que Ti aumenta, resultado de un comportamiento antipatético del Ti respecto de las sustituciones fengíticas. Sin embargo, no existen evidencias naturales ni estudios experimentales específicos sobre el comportamiento de Ti en moscovita respecto de la presión. La comparación con las evidencias experimentales que indican menor solubilidad del Ti en biotitas con aumentos de presión (e.g., Robert, 1976b; Foley, 1990) no puede hacerse ya que la sustitución de Ti se lleva a cabo mediante reacciones distintas y los efectos cristalquímicos son distintos para ambas fases. Della Ventura et al. (1991) señalan, sin embargo, que a pesar de que las sustituciones de Ti son distintas en micas y anfíboles, el comportamiento del Ti en estos silicatos respecto de T y P es similar.

La síntesis experimental de moscovitas fengíticas en cargas a alta presión de sistemas naturales con Ti investigadas por Green y Helmann (1982) ofrece algunas indicaciones interesantes. De los análisis de estos autores se deduce que las variaciones en los contenidos de Ti y Si son antipatéticos, de acuerdo con un gran número de estudios de muestras naturales. Sin embargo, los datos de Green y Helmann son inconclusivos respecto del establecimiento de las relaciones $P-X_{Si}$ y $P-X_{Ti}$ en las fengitas, aunque parcialmente indican

correlaciones negativas y positivas, respectivamente (ver la Tabla 3, composición A a 20-35.5 kbar y 900 °C de Green y Helmann, 1982). Tal inconsistencia en los efectos observados de P sobre las cantidades de Si respecto de los "normales" (ver más arriba) puede ser debida a las elevadas presiones de los experimentos. Massonne y Schreyer (1987) detectaron la presencia de un fluido rico en Si coexistente con fengitas a presiones superiores de 22 kbar, que podría ser el causante de la inversión en las relaciones $P-X_{Si}$ de las fengitas de Green y Helmann (1981). En cualquier caso, los datos de Green y Helmann (1982) son ilustrativos puesto que muestran un posible efecto positivo de P en la solubilidad del Ti en moscovitas, al menos a muy alta P (> 20 kbar), ya que a presiones más bajas los mecanismos de sustitución del Ti pueden ser diferentes y por lo tanto no estrictamente comparables. Estas relaciones, sin embargo, no parecen deducirse claramente del estudio de muestras naturales en terrenos de alta P (e.g., Baroz et al., 1987).

La concentración del Ti en moscovitas también está controlada por la composición del sistema y la naturaleza de las fases coexistentes. Guidotti (1974) indica que bajo el mismo grado metamórfico las cantidades de Ti en moscovitas son menores en sistemas pelíticos saturados en Al que en sistemas peraluminicos carentes de fases saturadas en Al. Esto puede considerarse como una indicación indirecta de que el Ti y ^{IV}Al se sustituyen en la moscovita. Otro efecto importante del sistema es la coexistencia o no de fases saturadas en Ti (e.g., rutilo e ilmenita), que aseguran condiciones de saturación del Ti en la solución sólida para las condiciones de equilibrio (Guidotti, 1973, 1974, 1984; Guidotti et al., 1977; Puziewicz y Koepke, 1991). Esto puede aplicarse a las muestras de metapelitas grafitosas estudiadas (Figura 4.4.1), donde coexisten ilmenita ± rutilo, por lo que debe encontrarse una explicación para la fuerte heterogeneidad composicional detectada en muestras individuales. Si consideramos exclusivamente las cantidades máximas de Ti en cada muestra, características de los cristales texturalmente precoces, el incremento detectado al pasar de esquistos con St+Bt+Grt+And a gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(±Crd) puede relacionarse directamente con incrementos en la temperatura de equilibrio, ya que en todas coexisten fases saturadas en Al (estauroлита y silicatos de Al).

El caso de los gneises leucocratos y rocas asociadas es más complejo debido a la heterogeneidad composicional de los sistemas. El fuerte incremento de Ti detectado en los esquistos moscovíticos intercalados en los gneises leucocratos (Figura 4.4.1) puede asignarse esencialmente a temperaturas de equilibrio mayores que los gneises pelíticos, ya que en todos los casos coexiste ilmenita y no coexiste Kfs, aunque debe haber un cierto efecto composicional de los sistemas debido a su carácter menos aluminico. Las elevadas cantidades de Ti en las moscovitas de los gneises leucocratos, particularmente en los gneises aplíticos y el dique de microgranito T494 ($Ti_{max} = 0.23$ átomos pfu) pueden sorprender ya que en estas rocas no coexisten ilmenita o rutilo, aunque existen explicaciones alternativas.

Excluyendo los análisis de moscovitas anteriores a 1971 (i.e., compilación de Cipriani et al., 1971), muchos de ellos efectuados sobre separados minerales (¿100 % moscovita?) con métodos analíticos convencionales por vía húmeda (e.g., Saxena, 1966), los únicos datos conocidos por el autor que contradicen la aseveración de Guidotti (1984) al respecto de la solubilidad máxima de Ti en moscovita (< 0.16 átomos pfu) son los de Monier y Robert (1986b), que encontraron cantidades de Ti entre 0.20-0.25 átomos pfu, con un valor extremo de hasta 0.34 átomos de Ti pfu, en moscovitas de algunos leucogranitos del Sistema Central francés, si bien señalan que el límite de 0.15 átomos pfu raramente se alcanza. Estos autores sugirieron efectos de fraccionación en sistemas ígneos para justificar tales concentraciones de Ti en las moscovitas de estos leucogranitos, que en su mayor parte no contienen fases saturadas en Ti. Así, puesto que el Ti se distribuye preferentemente en la biotita, ($K_{DTi}^{Bt-Ms} > 1$, Guidotti et al., 1977; Monier y Robert, 1986b),

se pueden esperar elevadas concentraciones de Ti en moscovitas cristalizadas antes de la cristalización de biotita en sistemas graníticos pobres en Ti (lo cual aseguraría la no coexistencia de fases saturadas en Ti, que fraccionarían fuertemente este elemento). Esta explicación podría aplicarse a algunos de los gneises estudiados en este trabajo, particularmente al caso del dique de microgranito.

Sustituciones Pirofilita y de Hidronio

Además de la sustitución de paragonita NaK_{11} , existen otras posibles sustituciones en las posiciones de coordinación 12 de moscovitas. De entre estas, las variaciones en las vacantes interlaminares observadas ($\Delta \text{Sum XII} = 1.942-1.597$, Tablas 4.4.1 y 4.4.2, Figuras 4.4.4 y 4.4.5) sugieren balances entre los cationes K y/o Na y cationes tetraédricos y/o octaédricos que suponen la modificación de las relaciones estequiométricas $\text{Na} + \text{K} = 2$. La presencia de deficiencias catiónicas en las posiciones A son prácticamente una constante en las fórmulas estructurales calculadas a partir de todo tipo de análisis de moscovitas de todos los ambientes P-T (Guidotti, 1984). En el presente caso, las cantidades de los cationes divalentes Ca y Ba son muy bajas, generalmente por debajo del límite de detección, y no justifican la introducción de cantidades significativas de vacantes. Errores analíticos, tales como la volatilización de cationes alcalinos en análisis por microsonda electrónica, no son considerados como la causa de tales deficiencias, al menos en los análisis obtenidos en la Universidad de Granada que son la mayoría (ver Introducción de este Capítulo, Figura 4.2.1). Por lo tanto, las deficiencias catiónicas interlaminares deben asignarse a (1) **vacantes reales** debidas a sustituciones acopladas con los cationes octaédricos y/o tetraédricos, o (2) **vacantes ficticias** debidas a la ausencia de análisis independientes de H. En el caso de que las vacantes sean reales, los vectores más importantes son:



La sustitución pirofilita relaciona la moscovita con el término extremo deficiente en cationes alcalinos pirofilita ($\text{prl}, \text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), y no modifica las relaciones dioctaédricas de la solución sólida como se muestra en las Figuras 4.4.2a y 4.4.3a. La colinearidad de los términos extremos leucofilita-pirofilita-moscovita en el diagrama R2-R3 implica que las desviaciones debidas a la sustitución pirofilita se suman a las debidas a la sustitución tschermak en las Figuras 4.4.2 y 4.4.3. El vector (4.24) balancea la introducción de vacantes en las posiciones interlaminares con sobreocupancia octaédrica, dando la molécula $[^{\text{VI}}\text{Mg}]_{11} [^{\text{VI}}\text{Al}]_4 [^{\text{IV}}\text{Al}]_2 \text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, intermedia entre di y trioctaédrica.

En el caso de que las vacantes sean ficticias, la sustitución más importante es la sustitución de cationes hidronio H_3O^+ :



que produce la molécula hidratada $(\text{H}_3\text{O}^+)_2 [^{\text{VI}}\text{Al}]_4 [^{\text{IV}}\text{Al}]_2 \text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, o $[^{\text{VI}}\text{Al}]_4 [^{\text{IV}}\text{Al}]_2 \text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}$. La operatividad de esta sustitución genera deficiencias de masa aparentes si no se analiza el H independientemente, por lo que se detectarían descensos en la ocupancia interlaminar y aumentos en la ocupancia octaédrica aparentes al normalizar de las composiciones a 20 oxígenos y 4(OH). Esto supondría que las sustituciones (4.23) y (4.24) serían un artefacto de la no consideración de cantidades de H superiores a los 4 átomos teóricos (cf. Loucks, 1991). Por lo tanto, las variaciones en la ocupancia interlaminar, que de

nuevo se muestran particularmente claras en las moscovitas de los gneises leucocratos (Figuras 4.4.5), pueden indicar la operatividad del vector pirofilita y/o el vector $\text{H}_3\text{O}^{+(\text{XII})}\text{K}_{-1}$.

La sustitución pirofilita ha sido propuesta por una gran cantidad de autores en ambientes diagenéticos-metamórficos-hidrotermales de T muy baja a baja (ver Velde, 1977, 1985; y Loucks, 1991 para revisiones), y en ambientes metamórficos de grado bajo a medio (e.g. Fletcher y Greenwood, 1979; Holdaway, 1980; Wang y Banno, 1987; Holdaway et al., 1988; Baldelli et al., 1989) e ígneos (e.g., Konings et al., 1988). Esta sustitución también ha sido investigada experimentalmente por Velde (1969), Velde y Weir (1979) y Rosenberg (1987). La sustitución (4.24) ha sido sugerida por Guidotti (1984), aunque este mismo autor ha indicado que dadas las bajas cantidades de vacantes interlaminares y sobreocupancia octaédrica en las moscovitas naturales, el error analítico oscurece las relaciones previstas por esta sustitución. La sustitución de hidronio (4.25) en moscovitas ha sido propuesto por Evans y Guidotti, (1966), Eugster et al. (1972), Forbes (1972) y Loucks (1991).

En muestras de baja temperatura, los análisis de ilitas demuestran altas deficiencias de cationes interlaminares, lo cual ha sido relacionado con importantes grados de sustitución pirofilitica (e.g., Velde, 1977, 1985) o la presencia de intercrecimientos entre pirofilita y moscovita (e.g., Jiang et al., 1990). Recientemente Loucks (1991) ha puesto de manifiesto la importancia de la sustitución de H_3O^+ (y/o moléculas neutras de H_2O) mediante análisis estadístico de "análisis de alta calidad" en micas blancas de baja T (< 450 °C). Bajo condiciones de temperatura más alta, la mayor parte de los análisis aportados en la literatura se han realizado con microsonda, por lo que no se puede excluir que gran parte de las deficiencias observadas se correspondan con "vacantes ficticias". Todos los estudios sobre muestras naturales han mostrado el aumento de la ocupancia interlaminar con el aumento del grado metamórfico (e.g., Guidotti, 1978b; Wang y Banno, 1987; Holdaway et al., 1988). El análisis estadístico de Cipriani et al. (1971) sobre un gran número de moscovitas metamórficas muestra correlaciones negativas entre las cantidades de Si y los cationes alcalinos, apoyando la operatividad de la sustitución pirofilitica. A pesar de ello, y de que es previsible que las micas estén "deshidratadas" en condiciones de grado medio a alto, estudios recientes sobre biotitas han demostrado la operatividad de la sustitución de hidrogeniones y su sensibilidad con la temperatura, por lo que las vacantes interlaminares pueden ser en gran parte ficticias (Dyar et al., 1991).

Sin embargo, la demostración experimental de la operatividad de la sustitución pirofilitica en el sistema simple KASH por Velde (1969) y Velde y Weir (1979) a baja T y Rosenberg (1987) a alta T impone serias dudas al respecto de la asignación de todas las vacantes interlaminares a la sustitución de hidronio. Estos autores favorecieron la sustitución pirofilitica como la reacción homogénea estable que controla las variaciones en las vacantes interlaminares, aunque también detectaron la sustitución de hidronio (favorecida por Eugster et al., 1972, en el sistema KNaASH) que fue relacionada por Rosemberg (1987) con problemas de equilibrio en las cargas experimentales. Los datos de Rosemberg (1987) indican un límite de solubilidad del componente pirofilitico en moscovitas muy elevado, cercano a 20 % molar a 650 °C y 2 kbar (en el sistema KASH). Debe notarse además, que la presencia de una fase natural (pirofilita) cuya composición está relacionada directamente con el término aditivo seleccionado (moscovita) a través de una sustitución simple (4.23) es una fuerte indicación de que la fase moscovita puede mostrar desviaciones composicionales consistentes con esta sustitución (cf. Hewitt y Abrecht, 1986).

El efecto de la composición del sistema y asociaciones de fases coexistentes con moscovita sobre las cantidades de vacantes en las posiciones interlaminares es importante, y permite consideraciones ulteriores sobre la operatividad o no de la sustitución pirofilitica. Como muestran Guidotti (1973, su Tabla 1) y Wang

y Banno (1987), bajo condiciones de grado constante la ocupancia interlaminar en moscovitas de metapelitas no saturadas en Al donde el feldespatos-K puede coexistir es mayor que en sistemas saturados en Al. Wang y Banno (1987) rechazan la operatividad de la sustitución de hidronio para explicar estas relaciones. Por su parte, Holdaway (1980, p 713) indica que "*Saturation with Al and Si consistently produces excess charge in the combined octahedral and tetrahedral sites of micas which necessitates small 12-fold site deficiencies. Such deficiencies are minor or absent in micas from rocks which are not Al-saturated*". Holdaway (1980) sugiere que esto es una evidencia en contra de la sustitución de K por H_3O^+ .

Tanto al observar las muestras en su conjunto como individualmente (ver más adelante), es evidente que las variaciones en Sum XII son consistentes con la operatividad de la sustitución pirofilita (nótese la correlación negativa entre Sum XII y Si en las Figuras 4.4.4 y 4.4.5). En algunos casos, tanto de gneises (García-Casco et al., 1993) como de metapelitas grafitosas ocurre que (1) las variaciones relativas de Na y K no pueden describirse mediante la sustitución NaK_1 , (2) se detecta un exceso de Si respecto del previsto por las sustitución tschermak, y (3) las variaciones de K (y Na) muestran correlaciones negativas con Si. Más aún, las rocas pelíticas donde no coexiste Kfs muestran cantidades menores de ocupancia interlaminar, de acuerdo con las evidencias antes mencionadas (los análisis con Sum XII más bajos en metapelitas y gneises de las Figuras 4.4.4 y 4.4.5 corresponden a muestras analizadas en St Andrews, y no son considerados). En estas figuras puede observarse que este aumento en Sum XII de los gneises se debe a una mayor cantidad de K (las cantidades de Na son similares), lo cual es consistente la presencia de Kfs ya que en este caso la moscovita debe estar saturada en K. No obstante deben tenerse en cuenta también las probables diferencias en las condiciones P-T- a_{H_2O} de equilibramiento de las moscovitas de ambos tipos de rocas. Más adelante volveremos sobre este aspecto.

En la revisión bibliográfica realizada en este trabajo no se han encontrado evidencias sobre la dependencia de los contenidos en las vacantes interlaminares con la presión. La inspección de los análisis publicados de moscovitas de terrenos de alta P (e.g., Heinrich, 1982, Frantz et al., 1986, Baroz et al., 1987) y de síntesis experimental a alta P (e.g., Green y Hellmann, 1982) no muestran variaciones sistemáticas en las cantidades de vacantes, encontrándose al mismo tiempo análisis con contenidos cercanos a 2 átomos pfu y con bajos contenidos menores de 1.6 átomos pfu (e.g., Baroz et al., 1987). Wang y Banno (1987) encontraron una situación similar, y de su discusión se deduce que la presión no afecta significativamente a la ocupancia interlaminar. Sin embargo, los datos de Heinrich (1982) indican núcleos fengíticos equilibrados en facies de eclogita con mayores cantidades de vacantes interlaminares que los bordes empobrecidos en Si equilibrados a menor P en facies de anfibolitas. García-Casco et al. (1993) observan esto mismo en las moscovitas con texturas de descomposición "fengítica" de los gneises bandeados (ver líneas de regresión en las Figuras 4.4.4 y 4.4.5) y, como veremos a continuación, este hecho también se detecta en moscovitas descompuestas de gneises pelíticos. Si se acepta la sustitución pirofilitica, estos datos sugerirían un aumento de la solubilidad de la misma al aumentar la sustitución tschermak y la presión. Esto puede justificarse por consideraciones cristalquímicas ya que la operatividad de la sustitución pirofilitica debe disminuir el ángulo de rotación tetraédrica α al sustituirse el Al tetraédrico por Si, y por otra parte puede favorecer el progreso de la sustitución tschermak (que igualmente implica un descenso de α) puesto que la distorsión de las posiciones de coordinación 12 no está tan limitada por la necesidad de mantener la estabilidad estructural de la estequiometría interlaminar (i.e., 2 átomos pfu) al introducirse vacantes.

De la discusión anterior puede concluirse que es muy probable que la sustitución pirofilita justifique el balance de, al menos, parte de las vacantes interlaminares de las moscovitas estudiadas, aunque queda la

incertidumbre al respecto de la importancia de la sustitución de hidronio si no se disponen de análisis independientes de H. Ambas sustituciones no son excluyentes, al igual que las sustituciones di-tri y las que balancean el Fe^{3+} . La sustitución pirofilita parece además sensible a cambios de las variables P-T- $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Ante el desconocimiento de las cantidades de H presentes en los análisis, los valores de las vacantes interlaminares, y consecuentemente del componente pirofilita, deben ser considerados representativos de máximos grados de solución del mismo.

"Partición" Fe-Mg y Na-K en las Sustituciones

Un gran número de los vectores presentados anteriormente incluyen términos extremos de Mg y de Fe^{2+} , si bien todos han sido descritos mediante el término de Mg. Este hecho no presenta ningún problema ya que las desviaciones hacia los términos extremos ferrosos correspondientes pueden describirse desde el punto de vista algebraico mediante el vector extremo de Mg y el vector de intercambio:



Por ejemplo, la desviación hacia el término extremo ferroso de leucofilita se describen mediante el vector $\text{FeSi}^{[\text{VI}]}_{\text{Al}_{-1}}[\text{IV}]\text{Al}_{-1}$, o lo que es lo mismo mediante la combinación lineal $\text{MgSi}^{[\text{VI}]}_{\text{Al}_{-1}}[\text{IV}]\text{Al}_{-1} + \text{FeMg}_{-1}$. Esto mismo ocurre al utilizar el vector NaK_{-1} , ya que en su selección quedan implícitos vectores potencialmente operativos como (denominado Na-pirofilita en este trabajo):



(= $[\text{IV}]\text{Si}^{[\text{XII}]}_{(\text{O})}[\text{IV}]\text{Al}_{-1}[\text{XII}]\text{K}_{-1} - \text{NaK}_{-1}$). La utilización de los vectores de intercambio FeMg_{-1} y NaK_{-1} como operadores matemáticos es muy interesante ya que permite condensar el sistema (J. B. Thompson, 1982a), lo que resuelve el problema de selección entre los términos extremos de Fe y Mg, y de Na y K de una gran variedad de vectores y moléculas potencialmente significativos. Como se ha indicado más arriba, para describir el sistema moscovita deben seleccionarse, además del término aditivo moscovita, sólo 6 constricciones o vectores adicionales, por lo que esta táctica excluye de esta selección todos los términos de Fe^{2+} y de Na de los vectores potenciales.

A pesar de las ventajas que presenta la selección de estos vectores de intercambio en la descripción algebraica de la solución sólida, este procedimiento implica la pérdida de cierta información de un alto valor cristalquímico. Esto es así porque no puede describirse el indudable comportamiento diferencial de estos cationes durante los procesos de cambio composicional. Por ejemplo, tanto los estudios experimentales (Velde, 1965, 1967; Monier and Robert, 1986a) como el análisis de datos naturales en sistemas reducidos (e.g., con grafito presente, Guidotti, 1984) indican que la moscovita particiona preferentemente el Mg respecto del Fe^{2+} al operar el vector tschermak. Guidotti (1984) indica valores comunes de la razón Mg/Fe^{2+} próximos a 2:1 en muestras naturales de sistemas reducidos. La mayoría de las sustituciones de Ti también implican Mg y Fe, aunque la consideración de las relaciones entre estos cationes no suele hacerse en los casos consultados de la literatura. Quizás el único trabajo donde se aborda el problema sea en Guidotti et al. (1977), quienes indicaron un aumento en Mg/Fe al aumentar el Ti en la moscovita. Esto favorecería los términos extremos de Mg de las sustituciones de Ti, particularmente del vector Ti-espinela (4.18) que es el más comúnmente implicado en el balance del Ti. No obstante, de la discusión de Guidotti et al. (1977) no

queda claro si el Ti influencia las razones Mg/Fe o si la razón Mg/Fe impuesta por otras constricciones influencia la solubilidad del Ti en las moscovitas. Más adelante se vuelve sobre estos aspectos. Razonamientos similares pueden aplicarse a la sustitución di-trioctaédrica.

En el presente caso, las razones Mg/Fe son generalmente menores de 1, sobre todo en las moscovitas de algunos tipos de gneises leucocratos (Figuras 4.4.4 y 4.4.5, Tablas 4.4.1 y 4.4.2), lo cual está en contradicción con las solubilidades relativas de Fe^{2+} y Mg determinadas experimentalmente en el sistema $\text{KFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{MASH}$ si todo el Fe fuese Fe^{2+} . De lo expuesto más arriba puede deducirse que la presencia de cantidades elevadas de Fe^{3+} puede explicar valores de la razón $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{total}} < 1$. Independientemente de este problema, la partición Mg-Fe en las sustituciones que explican la composición y variaciones composicionales de la solución sólida moscovita no puede ser resuelta en muestras naturales debido a las dependencias lineales entre estas y el vector FeMg_{-1} .

Respecto del comportamiento del Na vs. K no existen descripciones muy detalladas en la literatura, aunque como se ha indicado anteriormente se ha observado un descenso preferencial en las cantidades de Na al aumentar las cantidades de componentes celadoníticos (ver Guidotti, 1984). Dado que la sustituciones celadoníticas no involucran componentes de la capa interlamina, esta observación es asignable a los efectos de otras sustituciones concurrentes. La sustitución NaK_{-1} puede implicarse siempre que se observe un incremento de K y un descenso de Na con el incremento en Si. Como se ha indicado antes, esto no es así en gran parte de las muestras estudiadas, donde K y Na presentan correlaciones negativas con Si. Por lo tanto, es posible que las sustituciones pirofilita y Na-pirofilita sean operativas conjuntamente, dados los efectos acoplados de las sustituciones tschermak y pirofilita sobre la estructura de la moscovita y el menor radio iónico del Na^+ respecto del K^+ . La sustitución pirofilita en su término extremo de Na no ha sido involucrada para explicar las variaciones de Na en moscovitas, posiblemente porque la hipotética partición Na-K en la sustitución pirofilita no puede resolverse si se implica también la sustitución NaK_{-1} debido a las dependencias lineales existentes entre ellas. Argumentos similares aplicarían a la sustitución de K y Na por H_3O^+ .

Por las razones anteriores, y aunque es más conveniente desde el punto de vista algebraico condensar el sistema utilizando los vectores FeMg_{-1} y NaK_{-1} (e.g., García-Casco et al., 1993), en las descripciones que siguen se tendrá en cuenta el comportamiento diferencial de estos cationes.

4.4.4. GNEISES LEUCOCRATOS Y ROCAS ASOCIADAS

La heterogeneidad encontrada en las moscovitas de los gneises leucocratos y rocas asociadas de Torrox y Rompealbaldas (359 análisis, Apéndice II Tabla M) es extrema (Figura 4.4.5, Tabla 4.4.2). Estas moscovitas presentan las desviaciones mayores del término extremo moscovita de todas las muestras estudiadas, con los valores más elevados de Si (6.66 átomos pfu) y Ti (0.23 átomos pfu) (Figura 4.4.1) y, al mismo tiempo, composiciones muy próximas al término extremo moscovita. La proyección de todos los análisis de moscovita de estas rocas es poco significativa, aunque de los diagramas binarios catiónicos de la Figura 4.4.5 se deduce que en parte son consistentes con las variaciones que presentan las moscovitas de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (también proyectadas en los diagramas) y en parte divergen, particularmente en el Ti. Puede observarse que a medida que desciende Si, descienden Ti, Fe, Mg, Sum VI y $^{[\text{XII}]}\text{(O)}$ y aumentan $^{[\text{IV}]}\text{Al}$, $^{[\text{VI}]}\text{Al}$, Na y K (Figura 4.4.5). En gran parte estas variaciones son el resultado de cambios composicionales intramuestra, que presentan rangos de variación similares al del conjunto de gneises

leucocratos (Figura 4.4.1). En estos gneises es donde más claramente se puede constatar que las composiciones relictas son ricas en Si y Ti. No obstante, el comportamiento de la solución sólida es variable según los tipos de rocas.

4.4.4.1. GNEISES BANDEADOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE

De este tipo de rocas se han analizado 4 muestras (T313, T316, T336 y T506), en las cuales se han encontrado fuertes heterogeneidades composicionales en la moscovita (Figuras 4.4.1, 4.4.3c, 4.4.6, Tabla 4.4.3). La asociación de fases de la matriz es homogénea, constituida por Qtz+Kfs+Pl+(oligoclasa débilmente o no zonada)+Ms+Bt+Grt (corroído)+Ap±Tur (Capítulo 3.2.1.1). Las moscovitas analizadas se presentan en el Apéndice II Tabla M, junto con una indicación de su tipo petrográfico (49 análisis de moscovitas primarias, 12 de granos recristalizados y 5 de moscovitas pegmatíticas), una vez excluidos los análisis que posiblemente representan mezcla de moscovita más biotita.

Tabla 4.4.3. Estadística básica (n=66) y coeficientes de correlación Pearson (excluyendo moscovitas pegmatíticas, n=61) para las moscovitas de gneises bandeados con Ms+Bt+Grt del complejo de gneises leucocratos de Torrox (muestras T313, T316, T336, y T506).

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{VI}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.124	6.661	6.409	0.156										
[^{VI}]Al	1.339	1.876	1.591	0.156										
[^{VI}]Al	3.169	3.850	3.523	0.196	-0.932									
Ti	0.009	0.135	0.076	0.040	0.813	-0.888								
Fe	0.103	0.438	0.243	0.090	0.765	-0.911	0.674							
Mg	0.048	0.334	0.194	0.083	0.975	-0.978	0.851	0.854						
Sum VI	4.000	4.098	4.040	0.024	0.225	-0.408	0.098	0.715	0.363					
Na	0.103	0.200	0.139	0.023	-0.838	0.853	-0.848	-0.671	-0.863	-0.149				
K	1.616	1.768	1.695	0.037	-0.538	0.321	-0.275	-0.195	-0.453	-0.156	0.214			
Sum XII	1.744	1.942	1.835	0.047	-0.814	0.649	-0.610	-0.465	-0.758	-0.191	0.630	0.893		
Mg/Fe	0.271	1.280	0.793	0.238	0.519	-0.282	0.438	-0.086	0.418	-0.502	-0.509	-0.490	-0.625	
Na/K	0.061	0.115	0.082	0.013	-0.781	0.826	-0.827	-0.657	-0.818	-0.130	0.991	0.080	0.519	-0.450

No se encuentran lagunas composicionales significativas entre las moscovitas **primarias** que definen la foliación y presentan abundantes intercrecimientos de Bt+Qtz y granos **recristalizados**. El grupo de moscovitas primarias se caracteriza por presentar un espectro composicional más amplio y mayores desviaciones del término extremo moscovita (Figura 4.4.6). Estas características se encuentran en cristales individuales. Los granos recristalizados presentan un rango composicional más restringido y menores desviaciones del término extremo moscovita, siendo homogéneos a la escala de cristales individuales dentro de la incertidumbre analítica. Desde los granos primarios a los recristalizados, el espectro composicional continuo registrado es bastante amplio en todos los componentes (Figuras 4.4.6, Tabla 4.4.3), y supone un descenso en Si (6.66-6.14 atoms pfu), Fe (0.46-0.10), Mg (0.33-0.05), Ti (0.13-0.01) y un incremento en [^{VI}]Al (1.34-1.86), [^{VI}]Al (3.17-3.84), Na (0.10-0.20), K(1.62-1.75) y en la ocupación interlamina total (1.74-1.94). En ambos grupos de moscovitas el exceso de ocupación octaédrica es bajo y decrece en las moscovitas primarias a medida que éstas se hacen más pobres en Fe+Mg (4.10-4.00) (Figura 4.4.6). Sin embargo, los granos recristalizados presentan una ocupación octaédrica algo mayor (media de 4.03) que la esperada de sus contenidos en Fe+Mg, lo que es probablemente debido a que presentan razones Fe³⁺/Fe²⁺ comparativamente mayores.

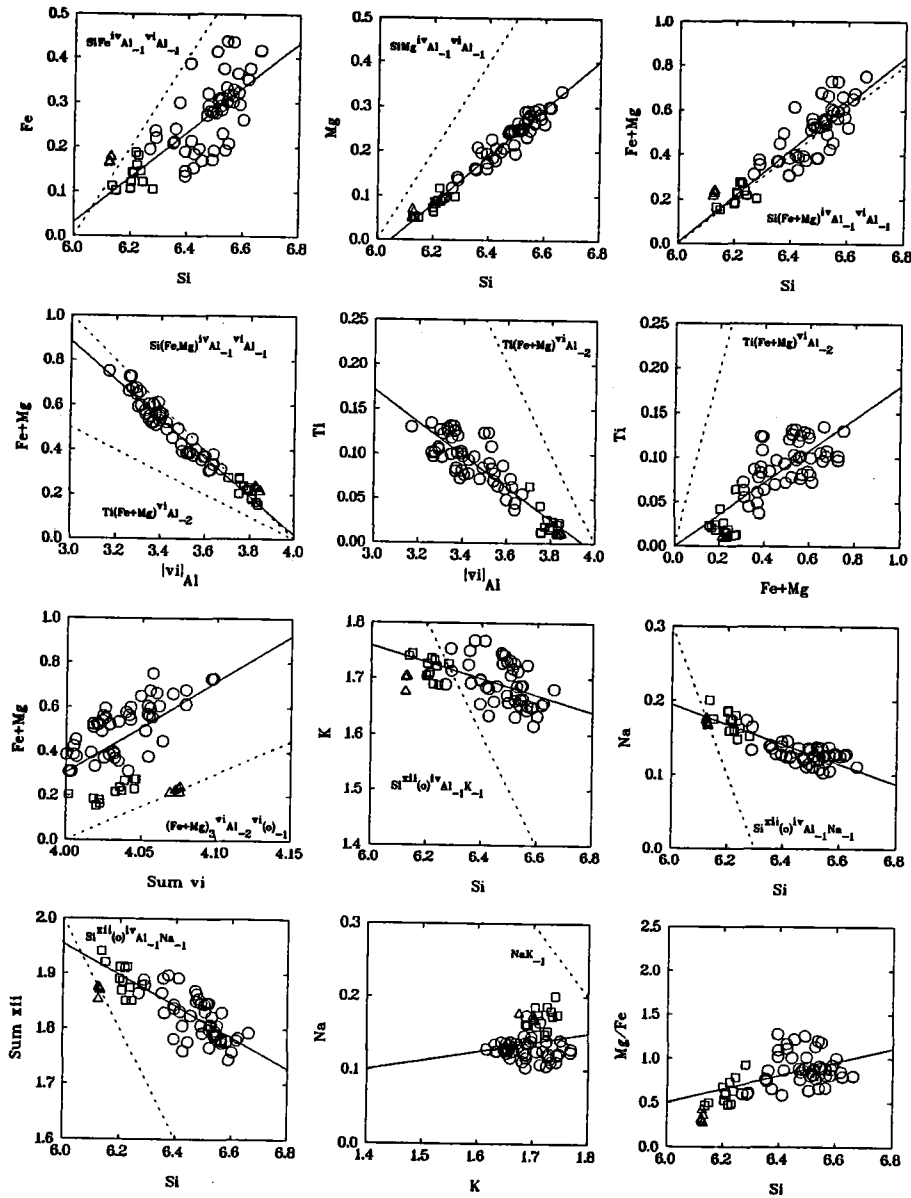


Figura 4.4.6. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las moscovitas de las 4 muestras de gneises bandeados (T313, T316, T336 y T506) del complejo de gneises leucocratos de Torrox. Círculos: cristales primarios; cuadrados: granos recristalizados; triángulos: cristales pegmatíticos. Líneas de correlación y vectores como en la Figura 4.4.4 (las rectas de regresión no incluyen las moscovitas pegmatíticas). Nótese las buenas correlaciones que indican la importancia de la sustitución tschermak en la generación de la heterogeneidad composicional, y las correlaciones negativas de Na y K con Si que sugieren la sustitución pirofilita.

Las heterogeneidades composicionales de los granos primarios de moscovita están asociadas a los intercrecimientos de Bt+Qtz. Estas relaciones pueden observarse en las imágenes BSE y barridos cualitativos

de la Figura 4.4.7. En estas imágenes se identifican las abundantes lamelas intercrecidas de biotita (zonas brillantes blancas) y cuarzo (zonas oscuras alargadas) paralelas a los planos (001) de la moscovita que las hospeda. Esta última aparece con tonos de grises variables como reflejo de composiciones heterogéneas (peso atómico medio, Z), particularmente de los cationes pesados Ti y Fe. Cerca de las lamelas se detectan halos más oscuros (Figura 4.4.7a y b), con menor Z medio, donde la moscovita está empobrecida en Si, Ti, Fe, y Mg, y enriquecida en Al (Figura 4.4.7c, d, e, y f). El empobrecimiento de estos componentes alrededor de los intercrecimientos indica que la textura se formó por descomposición de los componentes fengíticos en la moscovita primaria. Hacia los bordes se detectan igualmente zonas empobrecidas con distribución discontinua irregular y en forma de parches, que también se encuentran en el interior del grano. Estas zonas aparecen igualmente relacionados con la formación de intercrecimientos de Bt+Qtz, y con procesos de reducción de tamaño de grano y recristalización en los bordes (y en el interior) de los cristales primarios (Figura 4.4.7a y b). Los granos recristalizados muestran tonos de grises similares a las zonas empobrecidas de los granos primarios, y contienen escasos intercrecimientos.

Puesto que los granos recristalizados son el producto final de la tendencia composicional de las moscovitas primarias (Figuras 4.4.3c y 4.4.6), sus composiciones pueden ser relacionadas directamente con la misma reacción continua de descomposición que afecta a los granos primarios. Debe notarse que sólo se ha podido identificar cuarzo y biotita (y a veces algún prisma alargado de rutilo) en la asociación intercrecida dentro de las moscovitas primarias, y no se ha detectado la presencia de feldspatos y/o silicatos de Al a pesar de haberse explorado extensivamente bastantes granos con métodos ópticos, de BSE y EPMA.

Las moscovitas **pegmatíticas** aparecen como un grupo composicional homogéneo (Figuras 4.4.3c y 4.4.6). Su composición solapa con la de las moscovitas recristalizadas, aunque presentan valores algo menores de Si (media de 6.13 átomos pfu), y sus contenidos en Fe (0.17), Mg (0.06) y de ocupancia octaédrica (4.07) son mayores que los esperados como continuación de la tendencia formada por las moscovitas primarias y recristalizadas (Figura 4.4.6, diagrama Fe+Mg vs Sum VI). Esto puede explicarse por unas razones Fe^{3+}/Fe^{2+} particularmente altas, aunque no todo el Fe puede ser Fe^{3+} en estas moscovitas, ya que las fórmulas estructurales recalculadas en base a ese supuesto son subdioctaédricas, i.e., la ocupación octaédrica es menor de 4 átomos pfu. Por esta razón, y para mantener la consistencia interna de los análisis, las fórmulas estructurales utilizadas se han calculado en base a Fe^{2+}_{total} .

Las texturas reaccionales asociadas a las moscovitas pegmatíticas son también distintivas (Figura 3.2.2). La moscovita se encuentra reemplazada por la asociación de baja P And+Fib+Kfs+Bt lo que indica que se ha superado el límite máximo de estabilidad de Ms+Qtz. Sin embargo, en las imágenes de BSE de estas moscovitas no se han detectado heterogeneidades composicionales, lo que está de acuerdo con la homogeneidad de los análisis.

Cuantificación de las Sustituciones y Componentes

Extrapolando los cambios globales en composición relacionados con la descomposición y recristalización de moscovitas primarias (Figuras 4.4.3c y 4.4.6), el producto final teórico sería una moscovita cuya composición se aproximaría al *join* moscovita-paragonita. Desde el punto de vista de la descripción composicional de una solución sólida compleja, esto es una ventaja ya que el término aditivo seleccionado, moscovita, coincide con un término extremo simple al que tiende el espectro composicional, lo cual no es siempre así (ver Capítulo 4.5). Por lo tanto, la identificación de los 6 vectores de intercambio necesarios a

partir del espectro composicional tiene el interés adicional de ser indicativo de procesos petrogenéticos (i.e., descomposición de la moscovita).

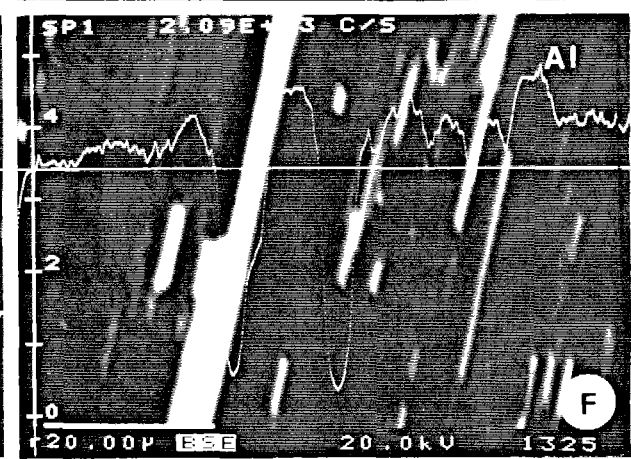
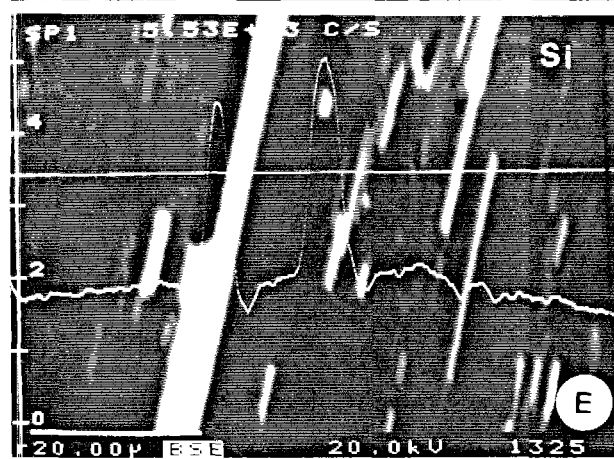
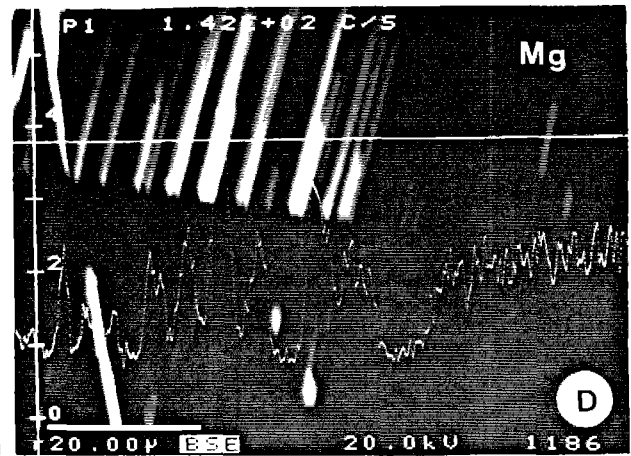
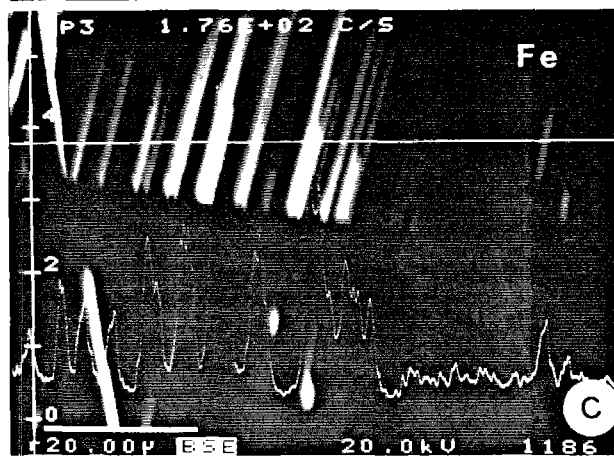
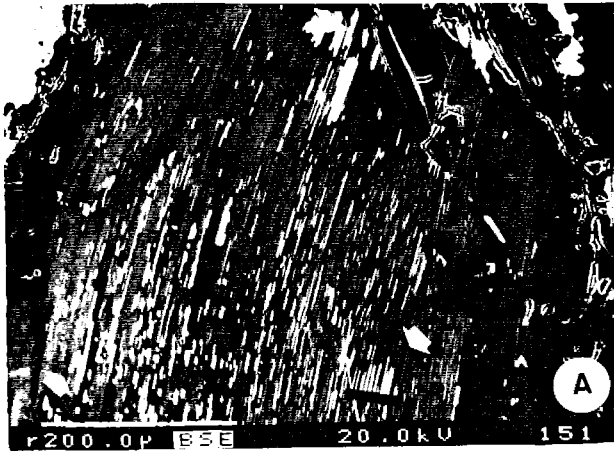
Las buenas correlaciones encontradas entre los valores de Si, Mg, Fe, Fe+Mg y ^{VI}Al de las moscovitas primarias y recrystalizadas (Figura 4.4.6, Tabla 4.4.3) indican que la sustitución tschermak (4.13) es responsable de gran parte de la heterogeneidad composicional observada. De hecho, el conjunto de datos se proyecta en una nube alargada paralela al vector tk observable en el diagrama Si vs Fe+Mg de la Figura 4.4.6, donde además puede observarse cómo la línea de regresión sobre los puntos es prácticamente coincidente con el vector tk. Los términos extremos a considerar serían por lo tanto la Mg- y Fe^{2+} -leucofilita.

Es muy posible que sustituciones fengíticas que involucran al Fe^{3+} también estén implicadas en la evolución composicional, como lo sugiere el hecho de que el Fe muestre correlaciones más pobres que el Mg con Si y ^{VI}Al y mejores que el Mg con Sum VI (Tabla 4.4.6). Dadas las cantidades de Sum VI y Fe+Mg de los tres tipos de moscovitas, las razones Fe^{3+}/Fe^{2+} deben aumentar progresivamente a medida que evoluciona la composición desde las moscovitas primarias. Esto explica las razones Mg/Fe < 1 de gran parte de los análisis de moscovitas primarias y de todos los de granos recrystalizados y pegmatíticos, y la inconsistencia con las evidencias experimentales (Velde, 1965, 1967; Monier and Robert, 1986a, ver más arriba). Por lo tanto, las sustituciones de Fe^{3+} y deben considerarse implícitas en la sustitución trioctaédrica (4.17).

Las cantidades de Ti también son muy variables. Este elemento muestra buena correlación positiva con Fe y Mg, y negativa con ^{VI}Al (Figura 4.4.6, Tabla 4.4.3), lo cual favorece la sustitución Ti-espínela (4.18) como el mecanismo que explica la variación del Ti. No existen criterios unívocos para evaluar la importancia relativa de las sustituciones Mg- y Fe^{2+} -espínela, por lo que, en principio, deben considerarse dos términos extremos de Ti-moscovita ($K_2(Fe,Mg)_2Ti_2Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$). La correlación positiva con Si excluye las sustituciones (4.19) y Ti-tschermak (4.21) (Figura 4.4.6 y Tabla 4.4.3), e indica que las sustituciones Ti-espínela y tschermak operan paralelamente, i.e., ambas implican descenso de los componentes respectivos en el mismo sentido. Esto no coincide con las observaciones hechas en áreas metamórficas progradas (ver referencias al respecto del balance del Ti más arriba), donde se señalan correlaciones negativas entre ambos cationes, i.e., a medida que aumenta la temperatura desciende las cantidades de Si y aumentan las de Ti. Es interesante señalar que las cantidades de Ti observadas en las moscovitas primarias de los gneises bandeados (máximo de 0.135 átomos pfu) están de acuerdo con su alta temperatura de formación, y no contradicen su posible equilibrio con un fundido (Miller et al., 1981; Guidotti, 1984).

Las cantidades de vacantes interlaminares oscilan entre 0.256 y 0.058 átomos pfu (Tabla 4.4.3). Las correlaciones negativas de Si con K, Na y las vacantes interlaminares (Figura 4.4.6, Tabla 4.4.3) sugieren la operatividad de la sustitución pirofilita (4.23) que implicaría además al Na (4.27). Esto está apoyado por la

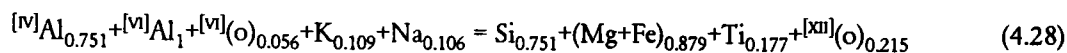
Figura 4.4.7. (Página siguiente) Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y transversales elementales cualitativas en un cristal heterogéneo de moscovita primaria con abundantes intercrecimientos de Bt+Qtz de la muestra T336. (a) Imagen general del cristal que muestra la abundancia de intercrecimientos de biotita (zonas blancas brillantes) y cuarzo (zonas alargadas oscuras) paralelos a los planos (001) de la moscovita. La moscovita muestra un zonado irregular (tonos de grises), en parches asociados a los intercrecimientos y en los bordes del cristal. Granos recrystalizados de moscovita aparecen en el interior del cristal con ángulos de contacto altos y asociados a los bordes del cristal primario. (b), (c) y (d): Área ampliada señalada con una flecha en (a) y perfiles cualitativos que muestran balos de empobrecimiento (gris oscuro) en Fe y Mg de la moscovita primaria cercana a las lamelas exseltas de biotita (blanco), y un grano fino de moscovita producto de recrystalización. (e) y (f): Área ampliada señalada con una flecha en (a) y perfiles cualitativos que muestran intercrecimientos de cuarzo (negro) y biotita (blanco), y el empobrecimiento en Si y enriquecimiento en Al de la moscovita primaria (gris) cercana los mismos. En las Figuras (c)-(f) los perfiles elementales cualitativos se expresan en cuentas por segundo.



ausencia de correlación mútua entre el Na y K, que excluye la sustitución paragonita (4.12), y por la presencia de un exceso de Si que no puede balancearse por el resto de sustituciones (ver más adelante). Es posible que parte de la variación en Sum XII se deba a la operatividad de la sustitución de hidronio (4.25) (ver Capítulo 5), por lo que las cantidades de pirofilita deben interpretarse como máximas para un análisis dado. Como el resto de sustituciones, los componentes leucofilita y pirofilita decrecen hacia las moscovitas recristalizadas.

Las buenas correlaciones encontradas en los componentes de las fórmulas estructurales y el comportamiento paralelo interdependiente de todas las sustituciones anteriores, sugieren que las variaciones composicionales pueden cuantificarse mediante un vector de intercambio múltiple (VIM) que puede expresarse como combinación lineal de los vectores de intercambio simples anteriormente seleccionados. Para encontrar el VIM, la base de datos de moscovitas de estos gneises (excluyendo las pegmatíticas por los problemas analíticos derivados de las probables altas razones Fe^{3+}/Fe^{2+}) se ha sometido a la técnica estadística del Análisis de Componentes Principales (ACP, ver Capítulo 4.3). En lugar de someter todas las variables composicionales al ACP, las constricciones estequiométricas de la fase fuerzan a usar sólo 7 variables independientes de entre Si, Ti, $^{[IV]}Al$, $^{[VI]}Al$, Fe, Mg, $^{[VI]}exc$, Na, K y $^{[XII]}(o)$, manteniendo así el balance de masa (no necesariamente de cargas). La selección de los componentes debe hacerse con criterios cristalquímicos que reflejen sustituciones operativas, y los valores de las distintas variables no deben ser muy diferentes entre sí en términos de órdenes de magnitud por necesidades estadísticas (Davis, 1986). En el presente caso ésto se consigue mediante la selección de las siguientes variables: exceso de Si (Si-6), Fe, Mg, Ti, $^{[VI]}exc$ (Sum VI-4), Na, y $^{[XII]}(o)$ (2-Sum XII). Nótese que no se incluyen $^{[IV]}Al$, $^{[VI]}Al$ y K, esto es, se excluye una variable por cada restricción estequiométrica de la fase que afecta a los cationes. Sin embargo, como se ha indicado antes es conveniente condensar el sistema $KNaFMATiSH$ en el sistema $KNaMATiSH$ mediante la proyección desde $FeMg_{-1}$, debido a la incertidumbre al respecto de la partición Fe-Mg de las sustituciones implicadas. Esto es equivalente a tratar el Fe y Mg como una única variable Fe+Mg, por lo que el número de variables independientes a tratar se reduce a 6 en este caso.

La Tabla 4.4.4 da la matriz de covarianza de estos componentes, los tres primeros componentes principales y la varianza total explicada por cada uno de ellos para el caso del sistema condensado. Como era esperable del análisis gráfico anterior, el componente principal I (CPI) explica gran parte de la varianza total de la base de datos, en un 91.5 %, lo que implica que puede construirse un VIM que explica la mayor parte de la variación composicional observada. Para construir el VIM se incluyen ahora los componentes no considerados en el ACP, $^{[IV]}Al$, $^{[VI]}Al$ y K, de manera que se cumplan las constricciones de balance de masa en el VIM (i.e., $^{[IV]}Al = Si$, $^{[VI]}Al = (Fe+Mg+Ti) - ^{[VI]}exc$, y $K = ^{[XII]}(o) - Na$). El vector resultante representa material intercambiado desde un extremo de la nube de datos a otro, y puede escribirse como (normalizado a 1 átomo de $^{[VI]}Al$ intercambiado, y notando que $^{[VI]}exc = -^{[VI]}(o)$):



Si evaluamos los datos considerando las variables Fe y Mg independientemente, el resultado final no es sustancialmente distinto en lo que se refiere a las cantidades totales de los elementos en el vector de intercambio múltiple, como puede apreciarse por el VIM calculado de la misma manera que el anterior (86.7 % de la variación):

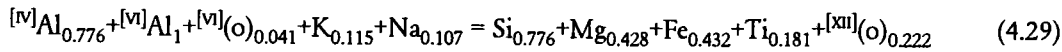
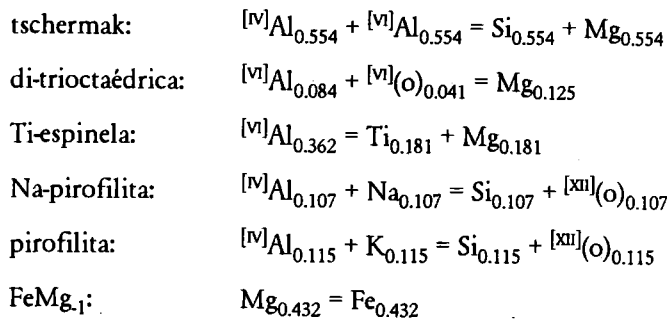


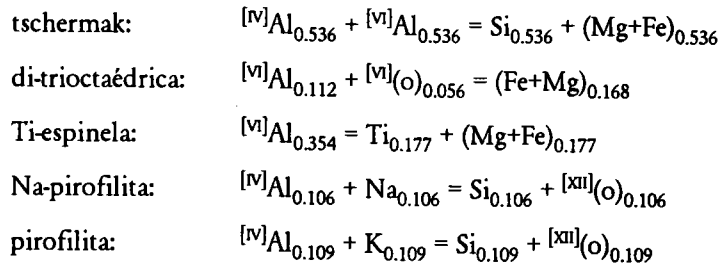
Tabla 4.4.4. Matriz de covarianza de las variables composicionales seleccionadas y normalizadas, y tres primeros componentes principales obtenidos con los análisis de moscovitas primarias y recristalizadas de gneises bandeados con Ms+Bt+Grt. (n= 61).

	Matriz de Covarianza						Componentes Principales		
	Si-6	Ti	[vi] _{exc}	Na	[xii] _(o)	Fe+Mg	I	II	III
Si-6	0.019						2.930	-10.813	-3.528
Ti	0.004	0.001					0.691	-0.454	-21.234
[vi] _{exc}	0.001	0.000	0.001				0.218	5.001	16.220
Na	-0.003	-0.001	0.000	0.001			-0.415	0.611	8.798
[xii] _(o)	0.006	0.001	0.000	-0.001	0.002		0.839	-7.029	22.068
Fe+Mg	0.020	0.005	0.002	-0.003	0.005	0.026	3.430	10.801	1.928
% de la varianza total explicada							91.482	6.449	1.537

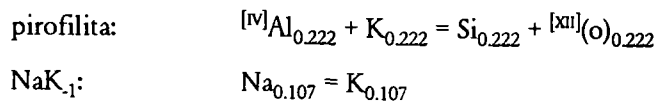
Dada la buena estadística asociada a estos vectores, el balance de cargas también se mantiene (Δ carga = 0.002 en el caso de (4.28)), por lo que puede ser descompuesto en un conjunto de reacciones de intercambio simples cristalquímicamente significativas. El número máximo de vectores simples linealmente independientes en los que pueden ser descompuestos estos VIM es igual al número de variables en las ecuaciones (4.28) y (4.29) menos 4 constricciones: tres estequiométricas y una de balance de cargas. En el caso del VIM (4.29) este número es 6, i.e., el mismo que el número de vectores de intercambio linealmente independientes que operan sobre el componente aditivo moscovita para describir completamente el espacio composicional de la fase. Aunque cualquier otra selección podría valer, estos 6 vectores deben seleccionarse de entre las sustituciones operativas en las moscovitas analizadas, i.e., Mg-tk, Fe-ts, Mg-di-tri, Fe-di-tri, Mg-Ti-espínela, Fe-Ti-espínela, pirofilita, y Na-pirofilita. Sin embargo, debe notarse que Na y K se localizan en el mismo lado de las ecuaciones de balance de masa (4.28) y (4.29), por lo que no es apropiado incluir el vector NaK₁ en la descomposición de los VIM aunque, no obstante, es posible desde el punto de vista algebraico. Condensando el sistema por proyección desde FeMg₁, la descomposición del VIM (4.29) excluyendo NaK₁ es:



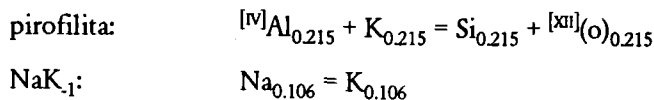
Esta descomposición es equivalente a la descomposición del VIM (4.28), lo cual no es de extrañar dadas las similitudes entre ambos VIM. No obstante, la descomposición implica una ecuación menos, dado que se había condensado implícitamente el sistema al considerar Fe+Mg en el ACP:



Si se implica la sustitución NaK_1 , el sistema puede considerarse proyectado desde este vector y, por lo tanto, condensado. La descomposición de los VIM respectivos es idéntica excepto que Na-prl y prl se sustituyen por:



para el VIM (4.29), y por:



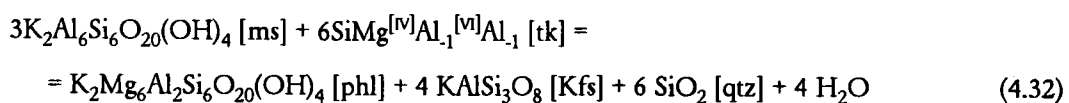
para el VIM (4.28). Como puede apreciarse, la condensación del sistema KNaFMATiSH al sistema KMATiSH es ventajosa por cuanto retira la incertidumbre al respecto de la partición de Fe-Mg y Na-K entre las sustituciones que los involucran, pero se pierde información.

Escritos en términos porcentuales, los VIM (4.28) y (4.29) pueden escribirse como (en el sistema condensado):

$$4.28 = 54.5\% \text{ tk} + 18.0\% \text{ Ti-sp} + 5.7\% \text{ di-tri} + 21.8\% \text{ prl} \quad (10.8\% \text{ Na-prl o NaK}_1) \quad (4.30)$$

$$4.29 = 55.5\% \text{ tk} + 18.1\% \text{ Ti-sp} + 4.1\% \text{ di-tri} + 22.2\% \text{ prl} \quad (10.7\% \text{ Na-prl o NaK}_1) \quad (4.31)$$

lo que implica que la sustitución tschermak explica más del 50% de la variación composicional, pero las sustituciones pirofilita y Ti-espinela explican cada una cerca del 20% de las variaciones. Estos valores de los vectores de intercambio en los VIM respectivos son independientes de las cantidades absolutas de componentes moleculares que representan, ya que explican los cambios o incrementos de composición. Por lo tanto, están directamente relacionados con el efecto de distintas reacciones de transferencia neta que describen la descomposición de las moscovitas primarias. La reacción que implica la sustitución tschermak y describe la descomposición del componente leucofilita puede escribirse como (sistema KMASH):



Reacciones similares describen la descomposición del resto de los componentes, que en conjunto permiten cuantificar el proceso reaccional sufrido por estas moscovitas. Esta modelización se presenta en el Capítulo 5.5.1.3, aunque por el momento puede señalarse que la inexistencia de feldespato-K en los intercrecimientos, predecible de las relaciones de fases en sistemas modelo y de balances de masa, puede interpretarse como el resultado del efecto de la descomposición de otros componentes de la moscovita y de la difusión de K hacia la matriz.

Los vectores seleccionados (FeMg_1 , NaK_1 , tk, di-tri, Ti-sp y prl) deben usarse para describir la composición individual de las moscovitas estudiadas. Para ello, la base catiónica (antigua) se ha transformado en componentes moleculares (nueva), incluyendo paragonita ya que NaK_1 relaciona directamente moscovita y paragonita, resolviendo para cada análisis las 7 ecuaciones linealmente independientes que relacionan las bases catiónica y molecular mediante los métodos matriciales descritos en el Capítulo 4.3 (Greenwood, 1975; J.B. Thompson, 1982a). La Tabla 4.4.5 presenta la matriz de coeficientes aplicable a la ecuación (4.7), y los resultados incluidos en el Apéndice 2 Tabla M y representados en la Figura 4.4.8.

Tabla 4.4.4. Matriz de coeficientes para la transformación de los análisis en coordenadas moleculares (abreviaciones en el texto).

	ms	lcp	Ti-ms	bt	pa	prl
Si	6	8	6	6	6	8
Ti	0	0	2	0	0	0
Al	6	2	2	2	6	4
Mg+Fe	0	2	2	6	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0	2	0
K	2	2	2	2	0	0

Nota: Esta matriz representa $[A^1]$ en la ecuación (4.7). Para realizar la transformación, la inversa de esta matriz debe multiplicarse por la matriz de los análisis expresados en términos catiónicos

En la Figura 4.4.8 puede apreciarse que la descomposición de los componentes leucofilita, Ti-moscovita, pirofilita y trioctaédrico en las moscovitas fengíticas primarias genera el espectro composicional formado por las moscovitas primarias y recristalizadas, y que tal descomposición conlleva un aumento de los componentes moscovita y paragonita en solución. De lo discutido anteriormente, este aumento de paragonita puede ser debido a la operatividad del vector Na-prl ($\text{Si}^{[xii]}(\text{o})\text{Na}_1^{[iv]}\text{Al}_1$) y no al vector NaK_1 , aunque el resultado es el mismo, i.e., aumento de paragonita en la solución. La esta figura puede observarse además que la transformación molecular elegida no es apropiada para las moscovitas pegmatíticas, que presentan valores negativos de leucofilita y valores comparativamente elevados de componente trioctaédrico, como consecuencia de sus probables altas razones de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Una observación particularmente interesante de la Figura 4.4.8 es que el componente pirofilita llega a suponer hasta ca. 13% molar de la solución en moscovitas primarias, lo que implica que existe un exceso de Si sobre el asignable a la sustitución tschermak de hasta un 30%. Esto sugiere que parte de las vacantes interlaminares, y por lo tanto del componente pirofilita, debe ser real, a pesar de la posible presencia de

cantidades de H superiores a las estequiométricas y de la operatividad de la sustitución de hidronio (ver más arriba). Si esto es así, la sustitución Na-pirofilitica es posible, como lo indica el coeficiente negativo del Na en los VIM anteriores resultante de las correlaciones negativas de Na con Si, Fe, Mg y positiva con $^{[VI]}Al$. Estos resultados sugieren que el comportamiento antipatético detectado de manera general entre los componentes leucofilita y paragonita en la solución sólida moscovita, explicable por consideraciones cristalquímicas y/o propiedades termodinámicas de la fase (ver más arriba y Guidotti, 1984), puede modelizarse cristalquímicamente por la sustitución Na-pirofilita, y que es probable que las sustituciones K-pirofilita y Na-pirofilita sean sensibles a cambios de presión dado el comportamiento paralelo de las mismas y la sustitución tschermak (i.e., ambas aumentan el contenido en Si).

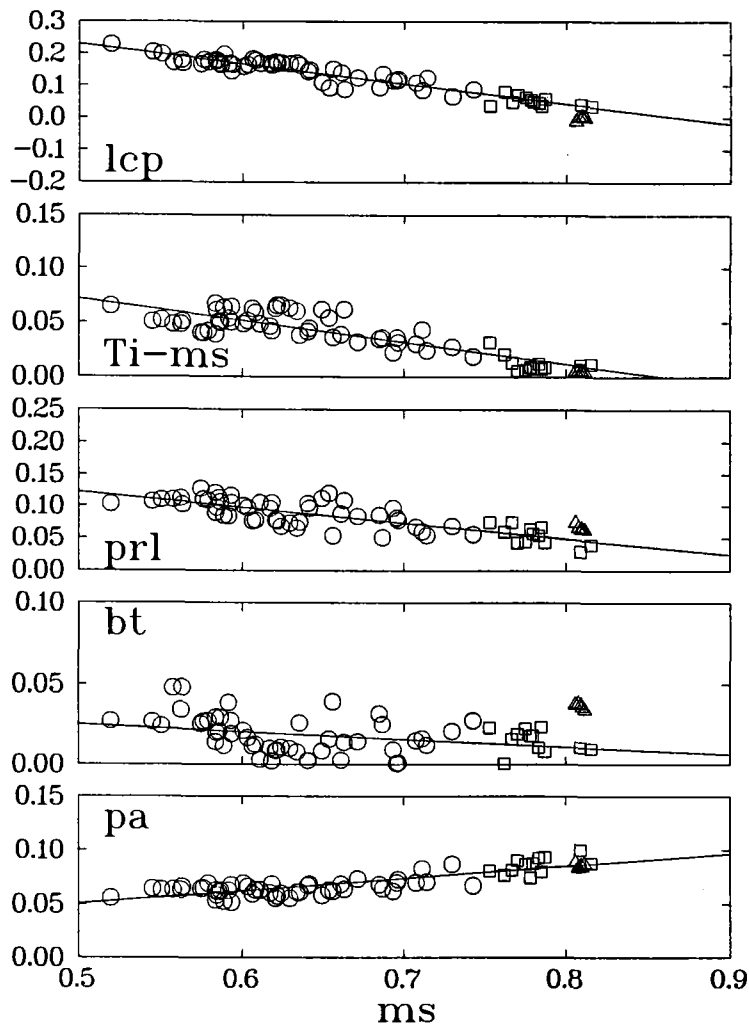


Figura 4.4.8. Diagramas de variación binarios (base molecular) para los análisis de las moscovitas de gneises bandeados expresados como componentes extremos significativos (símbolos como en la Figura 4.4.6; ver el texto para el procedimiento de cálculo y abreviaciones). Las líneas de regresión no incluyen los análisis de moscovitas pegmatíticas, donde los valores calculados de la molécula de leucofilita son negativos ya que las moléculas trioctáedricas y de Ti-moscovita implican valores mayores de Fe+Mg que los presentes en las fórmulas estructurales. En estos casos, valores altos en las razones Fe^{3+}/Fe^{2+} son la probable causa de la sobreestimación del componente trioctáedrico al expresar todo el Fe como Fe^{2+} .

Finalmente, cabe comentar que el conjunto de características texturales y composicionales de las moscovitas descritas son suficientemente explicativas sobre el estado de desequilibrio que presentan. En el Capítulo 5.6.2.2 se presentan imágenes de TEM de los intercrecimientos que permiten describir los procesos cinéticos que han condicionado el progreso de la descomposición fengítica de las moscovitas primarias. Todas las evidencias indican un fuerte sobrepaso de las superficies P-T-X de equilibrio debido a una rápida descompresión.

4.4.4.2. GNEISES PORFIROIDES CON MOSCOVITA+BIOTITA

Las moscovitas analizadas de este tipo de gneises (T337, T376) corresponden a los tres tipos texturales distinguidos en el Capítulo 3.2.1.2: (1) cristales relictos de moscovitas **primarias**, deformados, con intercrecimientos de biotita; (2) agregados más o menos orientados de moscovitas **recristalizadas** de grano fino que generalmente se asocian a los agregados de biotita; (3) placas muy finas y alargadas incluidas dentro de cristales de feldespato-K y plagioclasa, con patrones de orientación preferente e interpretadas texturalmente como producto de alteración secundario de los feldespatos o **retrógradas**.

Las características composicionales de las moscovitas de la matriz de este tipo de rocas son muy similares a las encontradas en los gneises bandeados descritos anteriormente, tanto en valores absolutos de los distintos componentes como en las tendencias de variación (Figura 4.4.9). La importante recristalización que han sufrido estas rocas queda reflejada por la escasez de placas de moscovita primarias con composiciones fengíticas. Las moscovitas recristalizadas presentan composiciones más próximas al término extremo moscovita características de baja presión (i.e., 6.3-6.2 átomos de Si pfu). Los resultados de la cuantificación de la solución sólida en este caso es similar a los resultados obtenidos para las moscovitas de los gneises bandeados, por lo que no se describe en detalle. Además, los escasos relictos de moscovitas primarias presentan intercrecimientos de biotita y cuarzo similares, por lo que se concluye que estas micas han sufrido el mismo proceso de descomposición (Figura 4.4.10). Esto es interesante, ya que demuestra que la presencia de granate en los gneises bandeados no controla la descomposición fengítica de las moscovitas, lo cual será tenido en cuenta más adelante.

Sin embargo, las moscovitas retrógradas, en placas orientadas finas incluidas en los feldespatos, presentan composiciones que las individualizan de las tendencias formadas por las moscovitas primarias y recristalizadas (Figuras 4.4.9 y 4.4.10, cruces). Estas moscovitas presentan contenidos relativamente altos de Si (6.28-6.54 átomos pfu, Tabla 4.4.6), Fe (0.14-0.22) y Mg (0.143-0.249), comparables con términos intermedios de moscovitas primarias, pero presentan valores muy bajos en Ti (0.008-0.055). Estas características son indicativas de su origen secundario de baja temperatura (Miller et al., 1981; Speer, 1984; Monier et al., 1984). Las cantidades de K, Na, y vacantes interlaminares son similares a la de las moscovitas primarias de composición comparable en Si (Figura 4.4.9 y Tabla 4.4.6). A pesar de esta peculiaridad composicional y a su origen probablemente secundario, los vectores de intercambio deducidos para las moscovitas de la matriz de estos gneises y los gneises bandeados parecen aplicar también en estas moscovitas (Figuras 4.4.9 y 4.4.10). La sustitución Ti-espinela, aunque no demostrada, puede utilizarse con fines comparativos, ya que no existe ningún criterio que pueda favorecer otra sustitución para el balance del Ti.

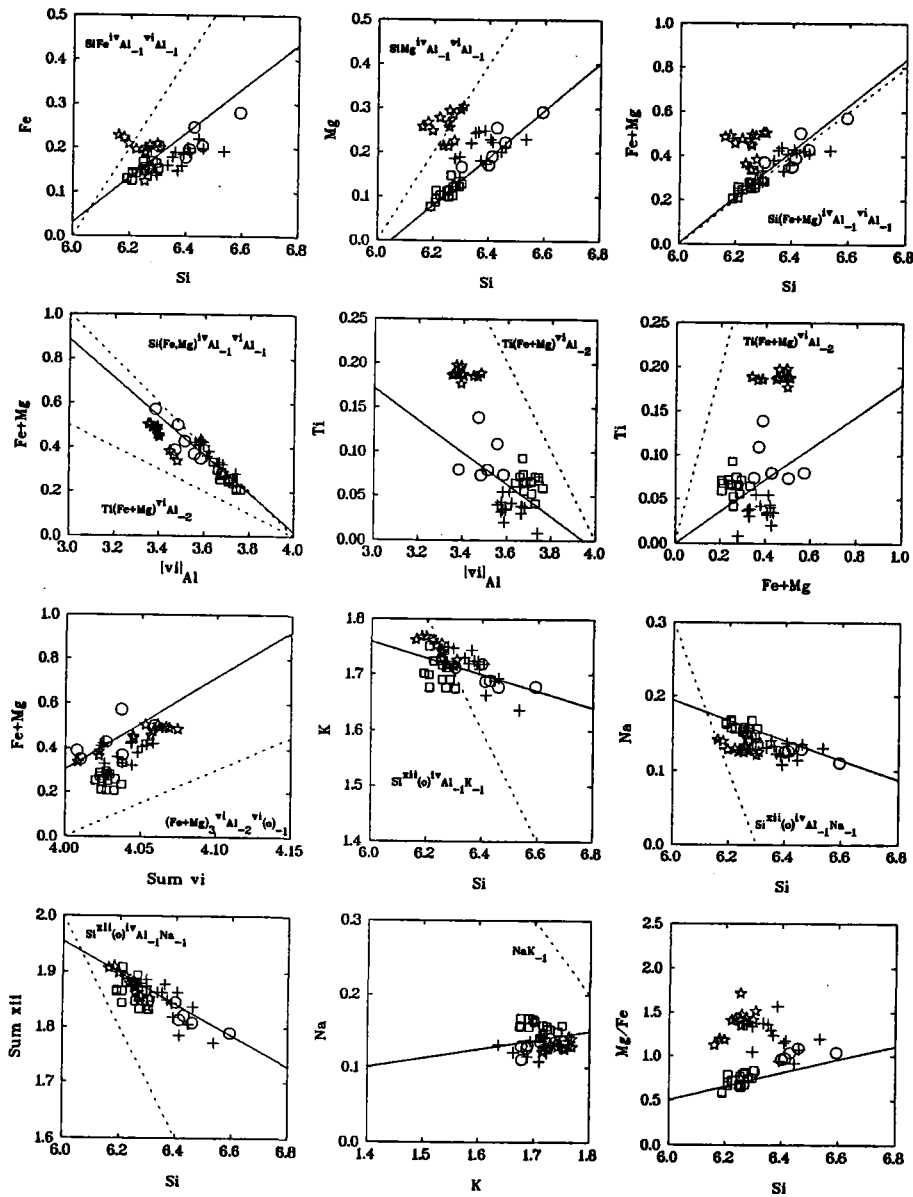


Figura 4.4.9. Diagramas de variación binarios (base catiónica) para las moscovitas de gneises porfiroides con Ms+Bt (T337, T376) y enclaves restíticos con Bt+Ky+Rt+Grt (T376) del complejo de gneises leucocratos de Torrox. Círculos: granos primarios; Cuadrados; granos recrystalizados; Cruces: cristales retrógrados; Estrellas: moscovitas del enclave restítico T376. Las líneas de regresión y vectores como en la Figura 4.4.4. Nótese las desviaciones en Ti de las moscovitas retrógradas y de los enclaves respecto de las moscovitas de la matriz de los gneises porfiroides (y bandeados).

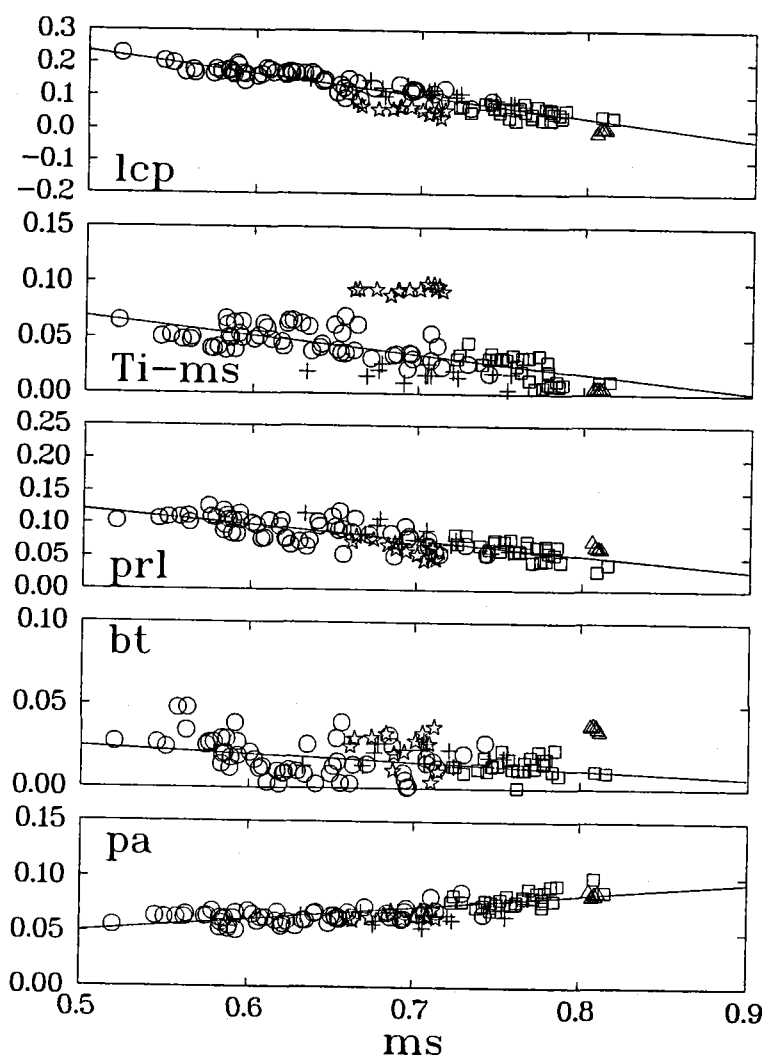


Figura 4.4.10. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas de los gneises porfiroides con Ms+Bt y enclaves restíticos del Complejo de gneises leucocratos de Torrox expresados en términos de los componentes deducidos para las moscovitas de los gneises bandeados (abreviaturas y símbolos como en la Figura 4.4.8 y 4.4.9, respectivamente; ver el texto para el procedimiento de cálculo). Las líneas de regresión incluyen todos los análisis proyectados.

4.4.4.3. RESTITAS CON BIOTITA+RUTILO+DISTENA+GRANATE

La muestra analizada de gneis porfiroide T376 contiene también un enclave restítico con Bt+Rt+Ky+Grt (+Ilm+And+Ap) y grafito. En el enclave, la moscovita se presenta en placas escasamente deformadas, asociada a las grandes placas de biotita y sobre los agregados distena (Capítulo 3.2.1.3, Figura 3.2.4). Estas moscovitas forman un conjunto bastante homogéneo que se desvía sustancialmente de las tendencias de variación definidas por las moscovitas primarias y recrystalizadas del gneis porfiroide encajante (Figura 4.4.9). En particular, presentan valores de Si bajos (6.16-6.31 átomos pfu, Tabla 4.4.6), cantidades

elevadas de Mg (0.21-0.31), Fe (0.12-0.23) y Ti (0.18-0.20) y muy bajas en $^{[VI]}Al$ (3.35-3.48), por comparación con las moscovitas de la matriz con composición similar en Si de los gneises.

Tabla 4.4.6. Estadísticas básicas para las moscovitas de enclaves restíticos (Bt-Ky-Rt-Grt) y retrógradas (incluidas en feldespatos) de gneises porfíroides con Ms-Bt del complejo de gneises leucocratos de Torrox (muestras T337 y T376). Número de observaciones=13 y 14 respectivamente.

	Restitas				Retrógradas			
	Min	Max	Media	σ	Min	Max	Media	σ
Si	6.161	6.308	6.244	0.044	6.277	6.535	6.381	0.071
$^{[IV]}Al$	1.692	1.839	1.756	0.044	1.465	1.723	1.619	0.071
$^{[VI]}Al$	3.351	3.481	3.401	0.040	3.560	3.740	3.618	0.052
Ti	0.177	0.198	0.189	0.006	0.008	0.055	0.036	0.012
Fe	0.124	0.229	0.191	0.030	0.136	0.220	0.174	0.027
Mg	0.214	0.305	0.263	0.030	0.143	0.249	0.209	0.031
Sum VI	4.008	4.074	4.050	0.020	4.024	4.058	4.041	0.012
Na	0.122	0.143	0.131	0.007	0.108	0.144	0.129	0.010
K	1.715	1.769	1.743	0.020	1.636	1.749	1.711	0.032
Sum XII	1.837	1.910	1.874	0.023	1.771	1.885	1.844	0.036
Mg/Fe	1.129	1.721	1.393	0.154	0.915	1.565	1.217	0.184
Na/K	0.071	0.082	0.075	0.004	0.063	0.084	0.076	0.006

Las peculiaridades de la composición de estas micas hay que analizarlas en el contexto del sistema en el que se encuentran, fuertemente fémico, hiperalumínico (abundancia de silicatos de Al y ausencia de feldespatos), subsaturadas en SiO_2 (no coexiste cuarzo, excepto en intercrecimientos simplectícos con andalucita), muy ricas en Ti (abundancia de rutilo e ilmenita), y reducidas (presencia de grafito) de estos enclaves. Ello supone que los componentes celadoníticos (esencialmente leucofilita, dadas las probables bajas razones Fe^{3+}/Fe^{2+}) no están saturados en la solución para las condiciones de equilibrio (e.g., Miyashiro y Shido, 1985; Massonne y Schreyer, 1987), lo cual explica las bajas cantidades de Si. Por el contrario, la presencia de fases saturadas en Ti asegura que el componente de Ti está saturado para las condiciones de equilibrio (e.g., Guidotti et al., 1977; Guidotti, 1978b) lo cual explica los altos contenidos en Ti de hasta 0.20 átomos pfu, por comparación con los máximos de 0.14 en las moscovitas de gneises glandulares y 0.13 en las de gneises bandeados. Además, las elevadas cantidades de Ti que presentan, controlan el escaso contenido en Al que presentan (ya que el sistema es hiperalumínico), y la elevada concentración en Mg ($Mg/Fe > 1$). No obstante, la comparación entre los contenidos de Ti de las moscovitas de los gneises y de los enclaves no puede relacionarse exclusivamente con la presencia de fases saturadas en Ti. Como se ha indicado en el apartado 4.5.3.2, en sistemas saturados en Al (i.e., enclaves restíticos) las cantidades de Ti en moscovitas son menores que en sistemas no saturados en Al (i.e., gneises), lo cual es explicable por la operatividad de la sustitución Ti-espínela en el balance del Ti. Por lo tanto, las cantidades de Ti detectadas en las moscovitas de este enclave no son las máximas posibles para las condiciones de equilibrio.

El hecho de que estas placas de moscovita no presenten texturas reaccionales indicativas de descomposición indica que el escaso rango de variación que presentan se debe a problemas de balance de masa locales durante su blastésis. En el enclave analizado existen texturas de reemplazamiento que afectan al rutilo (\rightarrow ilmenita), biotita rica en Ti (\rightarrow And+Qtz+Ilm+Ms), y distena (\rightarrow moscovita y andalucita), lo que sugiere un posible efecto cinético como responsable de las variaciones composicionales y de las elevadas cantidades de Ti que presenta la moscovita de este enclave. Esto es, si se libera Ti en el balance de masa global de estas reacciones y este elemento presenta una baja tasa de difusión, puede entrar "forzado" en la

estructura de la moscovita neoformada. Estas consideraciones no impiden afirmar, sin embargo, que estas moscovitas han debido de cristalizar/equilibrarse bajo condiciones de T elevadas, si se tiene en cuenta los valores >0.10 átomos pfu sugeridos por Guidotti (1984) para moscovitas de rocas metapelíticas de grado alto (saturadas en Ti, Si y Al). La no coexistencia de cuarzo y feldespato-K en la asociación invalida cualquier consideración al respecto de la presión de equilibrio.

Las relaciones entre Ti, Mg y ^{VI}Al (Figura 4.4.9) sugieren que el balance del Ti en la estructura se efectúa a través de la sustitución Ti-espínela (4.18), con una mayor operatividad del término extremo magnésico, y que el Ti no entra en la capa tetraédrica en sustitución de Si (i.e., $TiSi_{-1}$). Sin embargo, las relaciones composicionales de estas micas podrían ser consistentes con un balance tetraédrico del Ti mediante la sustitución $^{IV}Ti^{VI}Mg^{VI}Al_{-1}^{VI}Al_{-1}$, que implicaría la sustitución de Al por Ti en la capa tetraédrica. Esta sustitución, que podría justificar la entrada "forzada" de Ti en la moscovita sugerida anteriormente, no ha sido considerada en el apartado 4.4.3.2 ya que no se ha encontrado citada en ningún trabajo consultado y las evidencias contrarias al respecto de la coordinación octaédrica del Ti en biotitas (referencias más arriba). En los escasos trabajos en los que se considera la posibilidad del Ti tetraédrico en biotitas u otros silicatos como granates o anfíboles se implica sustitución de Si por Ti, no Al por Ti (e.g., Kunitz, 1936, Harman, 1969; Waychunas, 1987; Della Ventura et al., 1991). Por ello, y ante la ausencia de evidencias en contra de la sustitución Ti-espínela que puede describir igualmente las características composicionales de estas micas, en este trabajo no se considera operativa la sustitución de ^{VI}Al por Ti anterior. Monier y Robert (1986b) también consideraron la sustitución Ti-espínela como responsable del balance del Ti en sus moscovitas ricas en Ti (>0.16 átomos pfu).

Las altas cantidades de Ti que presentan estas moscovitas parecen haber controlado los valores elevados en la razón Mg/Fe, que en todos los casos es mayor de 1 (Figura 4.4.9, Tabla 4.4.6), lo cual es consistente con la correlación positiva entre la razón Mg/Fe y Ti observada por Guidotti et al., (1977, p. 440) en moscovitas de metapelitas saturadas en Ti (con ilmenita y/o rutilo) y reducidas (con grafito). Guidotti et al., (1977) no ofrecieron explicaciones ulteriores sobre este hecho (el trabajo incide sobre el comportamiento del Ti en las biotitas). Por su parte, Monier y Robert (1986b), ni siquiera mencionan la posible existencia de tales relaciones, aunque de su Tabla 1, donde ofrecen 7 análisis representativos de tres muestras, puede deducirse en todo caso una correlación negativa entre Mg/Fe y Ti en muestras individuales. De los datos obtenidos en el presente trabajo, parece claro que la razón Mg/Fe de la moscovita está fuertemente controlada por las cantidades de Ti debido a la partición preferente del Mg en la sustitución Ti-espínela. Las cantidades de Ti sin embargo no pueden balancear todo el Mg de estas moscovitas ya que las razones Ti/Mg son menores de 1, por lo que parte del Mg debe balancearse mediante otras sustituciones, particularmente la tschermak.

Por otra parte, es interesante el efecto que los altos contenidos en Ti parecen tener sobre otros componentes, apreciable especialmente en los cationes interlaminares. Así, respecto de las moscovitas de los gneises con cantidades comparables de Si, se detecta un empobrecimiento en Na y enriquecimiento en K (Figura 4.4.9). Es posible que esto pueda explicarse por la deficiencia en Na del sistema, donde no coexiste plagioclasa, aunque es también probable que las altas cantidades de Ti en las posiciones octaédricas puedan afectar al desajuste intercapa, modificando el valor del ángulo de rotación tetraédrica α y, por lo tanto, afectando a la estabilidad del Na en la estructura. Dados los radios iónicos del Ti (0.605 Å), Mg (0.720 Å), Fe (0.780 Å) y Al (0.535 Å) en posiciones octaédricas, el balance del Ti por sustitución Ti-espínela supone un aumento en las dimensiones de la capa octaédrica, y por lo tanto una reducción del desajuste intercapa y del

ángulo α , lo cual debe inestabilizar el Na en la estructura. El descenso de Na parece compensarse en este caso por un incremento directo en las cantidades de K, ya que las cantidades totales de vacantes interlaminares son comparables con las de moscovitas de la matriz de los gneises con valores similares de Si. Por lo tanto, la introducción de Ti parece implicar la disminución de las cantidades de Na mediante la operatividad acoplada de la sustitución paragonita NaK_{-1} , y no hay evidencias para considerar la sustitución Na-pirofilita (4.27). Hasta donde llegan los conocimientos del autor, estas relaciones entre Ti y Na no han sido descritas en moscovitas naturales. Más adelante se reconsiderarán estas observaciones respecto de la partición Mg-Fe en la sustitución Ti-espinela y el posible efecto estructural del Ti.

4.4.4.4. GNEISES APLÍTICOS CON MOSCOVITA±BIOTITA±GRANATE

Las moscovitas primarias de este tipo de rocas (T335, T472a y T493) muestran características composicionales distintivas. Todas ellas pueden caracterizarse desde el punto de vista textural como moscovitas ígneas (Miller et al., 1981; Speer, 1984, ver Capítulo 3.2.1.4), a pesar de que en algunas muestras pueden estar algo deformadas. Esto hace que su descripción sea de especial interés ya que sus composiciones pueden asignarse a condiciones supersólidas en un contexto en que se han producido fuertes cambios de presión. De hecho, las moscovitas de las muestras T472a y T493 presentan texturas de descomposición similares a las encontradas en las moscovitas primarias de gneises bandeados y glandulares, aunque formadas mayoritariamente por biotita y en mucha menor medida por cuarzo (ver Capítulo 3.2.1.4 y más adelante). Las placas de la muestra T493 presentan además pseudomorfos parciales constituidos por agregados de $\text{And}+\text{Kfs}+\text{Bt}$ similares a los descritos en las moscovitas pegmatíticas de los gneises bandeados, pero con mayor cantidad de biotita (Figura 3.2.5). Las moscovitas de la muestra T335 son idiomorfos y no presentan texturas reaccionales, aunque se encuentran intercrecidas con turmalina (Figura 3.2.5). Esta dualidad, en lo referente a la presencia o ausencia de texturas reaccionales, se muestra también en sus composiciones (Figura 4.4.11). Las moscovitas primarias de las muestras T472a y T493 (con texturas de descomposición) presentan cantidades elevadas en Mg, Ti, y Sum VI y bajas en $^{[M]}\text{Al}$ y Na, mientras que las moscovitas primarias de la muestra T335 (sin texturas de descomposición) muestran características opuestas (Figura 4.4.11). Es significativo que las cantidades de Si de ambos grupos de moscovitas sean similares (6.32-6.50, Figura 4.4.11, Tabla 4.4.7). En estas rocas existen también placas de tamaño de grano muy inferior, modalmente minoritarias y que pueden calificarse de origen subsólidas, recrystalizadas o secundarias. En la muestra T472a se han analizado también cristales tabulares idiomorfos incluidos en granos gruesos de feldespato-K que no presentan características texturales de moscovitas secundarias, aunque para distinguirlos se han representado con cruces en las Figuras 4.4.11 y 4.4.12.

Las composiciones ricas en Ti de estas moscovitas indican elevadas temperaturas de equilibrio, de acuerdo con su origen supersólidas. Sin embargo, las cantidades de Si que presentan no son comunes en moscovitas de origen ígneo, que se caracterizan por valores en torno a 6.2-6.3 átomos pfu (e.g., Miller et al., 1981). Estas características sugieren un efecto de la presión sobre la composición de la moscovita en condiciones supersólidas, conclusión ya sugerida al considerar la composición de las moscovitas de los gneises bandeados. La menor concentración en Si en estas moscovitas respecto de los gneises bandeados puede explicarse por (1) el efecto de la asociación de fases presente durante la cristalización de la moscovita, que coexistiría con un fundido $\pm \text{Kfs} \pm \text{Bt}$, por lo que las cantidades de Si podrían no corresponder a las de saturación, y (2) una menor presión de equilibrio (i.e., segregación del fundido durante la descompresión). El efecto de la asociación sobre la solubilidad de leucofilita es necesario ya que permite

explicar la escasa variación de Si en las moscovitas con texturas de descomposición, que indica una contribución limitada de la sustitución tschermak (o componente leucofilita) en el desarrollo de la heterogeneidad composicional dentro de muestras individuales. Si las cantidades de leucofilita no corresponden a las de saturación para unas condiciones P-T dadas no existe razón para su descomposición durante estadios iniciales de la descompresión. Esto supone una diferencia sustancial respecto del comportamiento de las moscovitas primarias de los gneises bandeados y porfiróides, y es consistente con la escasez de intercrecimientos de cuarzo. Por lo tanto, el proceso reaccional de descomposición sufrido por estas moscovitas es distinto del descrito para las moscovitas de los gneises bandeados (ver Capítulo 5.5.2.3).

Tabla 4.4.7 Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de gneises aplíticos con Ms±Bt±Grt del complejo de gneises leucocratos de Torrox (T335, T472a, y T493). (n=79).

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{VI}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.317	6.495	6.405	0.043										
[^{IV}]Al	1.505	1.683	1.595	0.043										
[^{VI}]Al	3.250	3.700	3.469	0.129	-0.564									
Ti	0.024	0.176	0.105	0.047	0.212	-0.840								
Fe	0.122	0.311	0.185	0.041	0.551	-0.662	0.194							
Mg	0.117	0.428	0.278	0.088	0.663	-0.972	0.720	0.721						
Sum VI	3.997	4.126	4.039	0.030	0.583	-0.742	0.308	0.927	0.839					
Na	0.113	0.202	0.152	0.024	-0.671	0.904	-0.737	-0.551	-0.927	-0.714				
K	1.628	1.726	1.684	0.020	-0.433	-0.170	0.258	0.037	0.072	-0.063	-0.003			
Sum XII	1.764	1.896	1.837	0.032	-0.794	0.586	-0.402	-0.400	-0.667	-0.589	0.766	0.641		
Mg/Fe	0.659	2.031	1.505	0.367	0.383	-0.744	0.862	0.042	0.716	0.279	-0.792	0.077	-0.559	
Na/K	0.068	0.121	0.090	0.014	-0.638	0.914	-0.754	-0.553	-0.930	-0.707	0.997	-0.076	0.717	-0.795

De las relaciones observables en la Figura 4.4.11 es claro que las variaciones de Fe y Mg implican variaciones en Ti y en la ocupación octaédrica total. Las buenas correlaciones de Sum VI, positivas con Fe y Mg, y negativas [^{VI}]Al (Tabla 4.4.7, Figura 4.4.11), sugieren la operatividad de la sustitución di-trioctaédrica para balancear variaciones en Fe y Mg. La proyección de las composiciones en el diagrama Sum VI vs Fe+Mg define una tendencia de variación que presenta una pendiente prácticamente paralela a la definida por el vector di-tri. La covariación entre Sum VI y Fe+Mg está controlada por la población de moscovitas heterogéneas de alto Ti (T472a y T493), por lo que de ser operativa la sustitución trioctaédrica sería indicativa de variaciones intra-muestra (las moscovitas homogéneas de bajo Ti de la muestra T335 presentan contenidos en Sum VI muy bajos, y se proyectan por debajo de la línea continua de regresión sobre las moscovitas de los gneises bandeados en la Figura 4.4.11).

La operatividad de la sustitución di-tri indica que el proceso de descomposición que da lugar a los intercrecimientos finos de biotita implica la exsolución del componente trioctaédrico, salvo que parte del Fe_{total} estuviese en forma de Fe³⁺, y que la razón Fe³⁺/Fe²⁺ varíe a lo largo de la secuencia composicional. Existen, sin embargo, evidencias que favorecen la operatividad del vector di-tri en el proceso de descomposición. No existen razones paragenéticas para considerar que el estado de oxidación de la muestra T335 fuese distinto del de las muestras T472a y T493, al no coexistir en ninguna de ellas óxidos de Fe ni grafito. La muestra T335 es extremadamente pobre en biotita, que se encuentra como unas pocas placas de grano fino que parecen de origen tardío respecto de las placas de moscovita primaria, lo cual puede explicar el bajo valor de Sum VI (< 4.02) ya que la moscovita no estaría saturada en el componente trioctaédrico (Monier y Robert, 1986a; Massone y Schreyer, 1987). Esto es consistente con el hecho de que en esta muestra no se detectan texturas de descomposición.

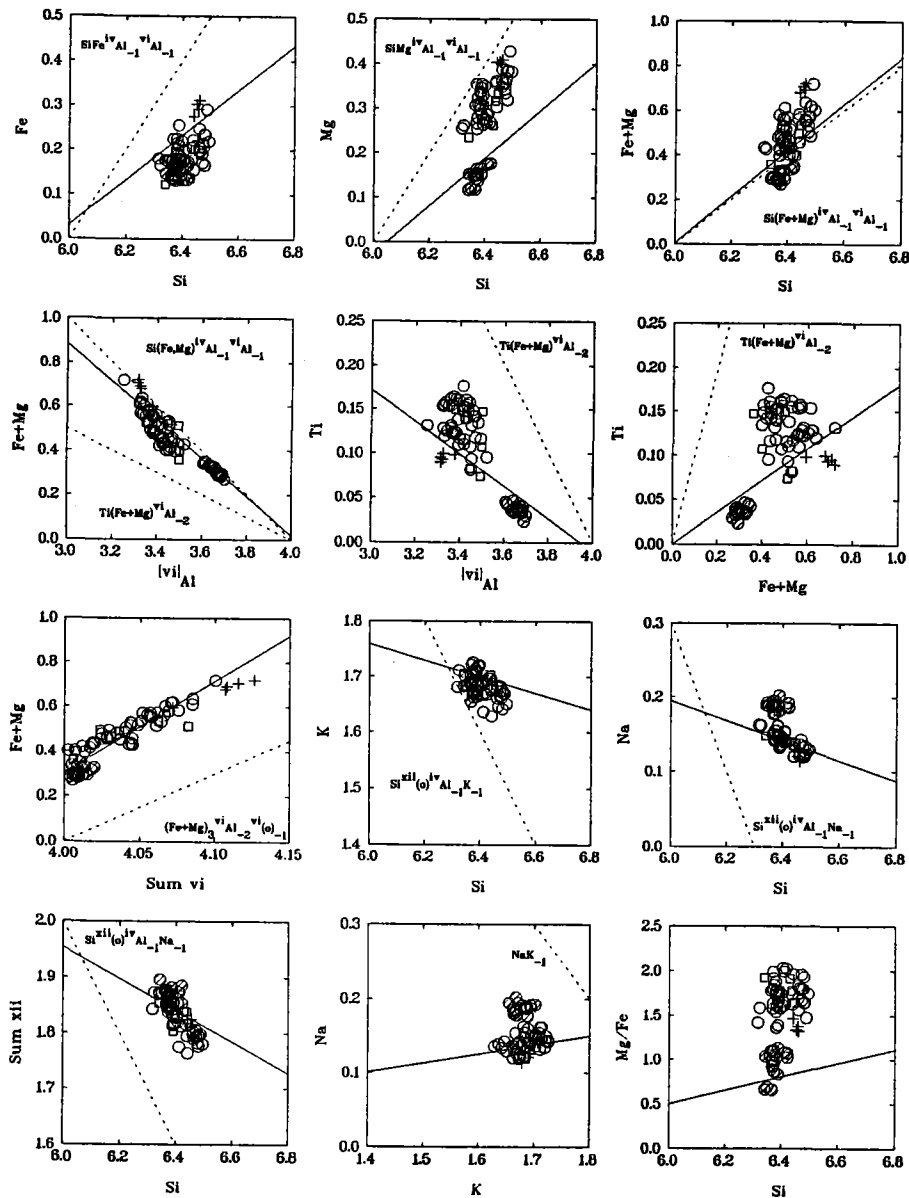


Figura 4.4.11. Diagramas de variación binarios (base catiónica) para las moscovitas de gneises aplíticos concordantes con $Ms \pm Bt \pm Grt$ (T335, T472a, T493) del complejo de gneises leucocratos de Torrox. Círculos: cristales primarios; Cuadros: cristales secundarios; Cruces: inclusiones no retrógradas en feldespato-K. Los símbolos rellenos corresponden a la muestra T335, cuya moscovita no presenta texturas reaccionales. Líneas de regresión y vectores como en la Figura 4.4.4. Nótese las fuertes desviaciones respecto de las tendencias formadas por las moscovitas de la matriz de los gneises bandeados, y la buena correlación entre Sum VI y Fe+Mg.

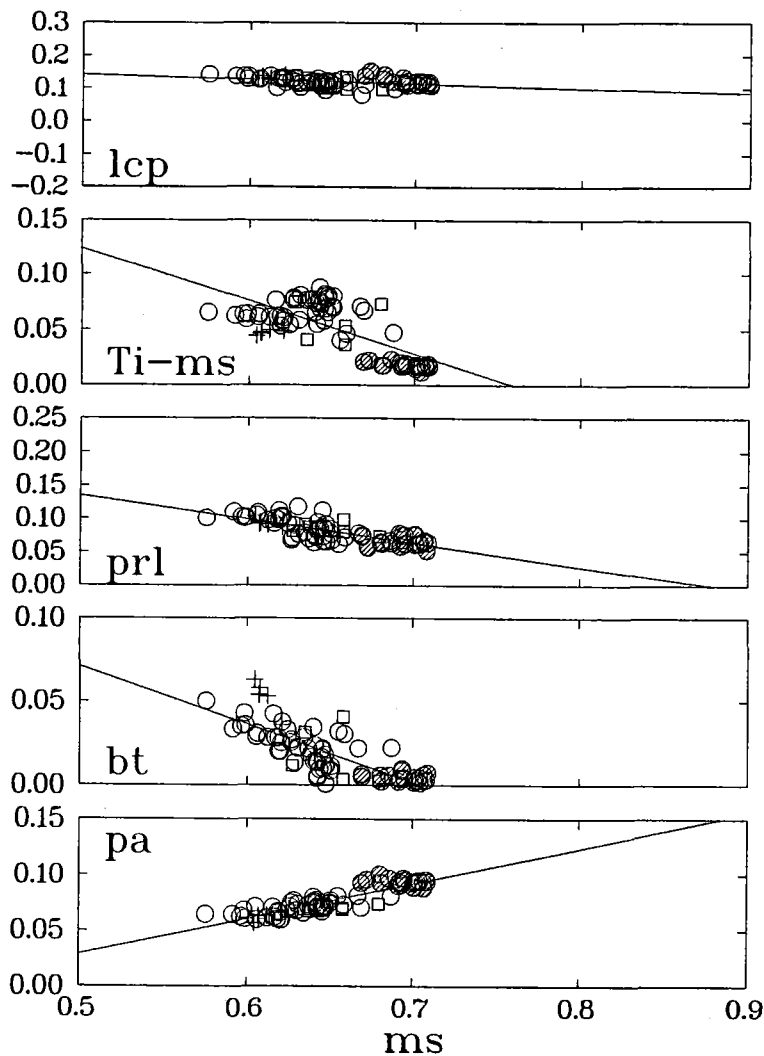
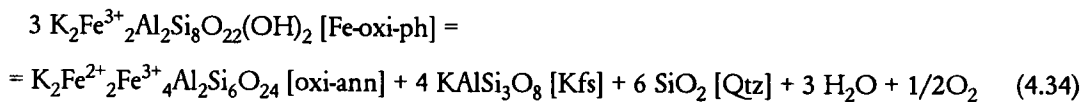
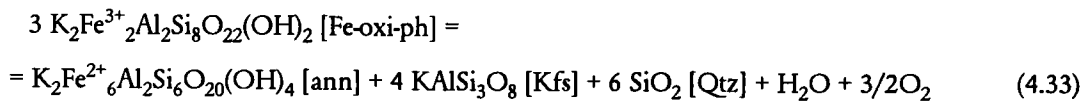


Figura 4.4.12. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas de los gneises aplopegmatíticos concordantes del Complejo de gneises leucocratos de Torrox expresados en términos de los componentes deducidos para las moscovitas de los gneises bandeados (símbolos como en la Figura 4.4.11 y abreviaturas como en la Figura 4.4.8 ; ver el texto para el procedimiento de cálculo). Las líneas de regresión incluyen todos los análisis proyectados. Nótese la escala variación del componente leucofilita y el comportamiento antipatético de los componentes biotita y Ti-moscovita en las moscovitas heterogéneas de de alto-Ti con intercrecimientos de biotita.

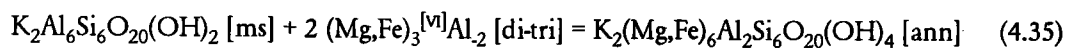
En el caso de que las variaciones en Sum VI reflejasen variaciones en Fe^{3+} , el cambio composicional debería asignarse al vector Fe-oxi-fengita¹ (4.16). Esto es así porque la escasa variación en Si (Figura 4.4.12) excluye la sustitución ferri-tschermak (4.15), e indirectamente, la sustitución ferri-moscovita $\text{Fe}^{3+[\text{VI}]}\text{Al}_1$ ya que esta sustitución no parece describir bien los cambios composicionales en moscovitas fengíticas naturales (Guidotti, 1984), que suelen mostrar más claramente las variaciones en el componente leucofilita debidas a la

¹ No conozco referencia alguna que implique la operatividad de esta sustitución en moscovitas, aunque es común su referencia en estudios de biotita. Forbes (1972), hace referencia a ella en micas al generalizar reacciones de sustitución catión-hidroxilo en biotitas. Tampoco conozco ningún caso en que se haya descrito la descomposición del componente Fe-oxi-fengita en moscovita.

sustitución tschermak. La descomposición del componente Fe-oxi-fengita mediante un proceso redox para dar componentes apropiados de biotita (annita y/o oxi-annita) implica igualmente la formación de cuarzo (y Kfs), lo que daría lugar a variaciones significativas en Si:



Con los datos disponibles es especulativo excluir totalmente estas reacciones y la operatividad de la sustitución Fe-oxi-fengita en la generación del espectro composicional de las moscovitas descompuestas de estas rocas, pero la reacción de exsolución del componente trioctaédrico en moscovita:



puede explicar igualmente el proceso reaccional sufrido y justificar, al menos en parte, la buena correlación negativa entre Mg y $^{[\text{VI}]}\text{Al}$ (Tabla 4.4.7), que difícilmente puede explicarse en términos de la descomposición de los componentes Fe-oxi-fengita y tschermak exclusivamente.

Respecto de las variaciones de Ti, las buenas correlaciones de este elemento, positivas con Mg y negativas con $^{[\text{VI}]}\text{Al}$ y la ausencia de correlación del Ti con Fe (Figura 4.4.11, Tabla 4.4.7), sugieren la operatividad del vector Ti-espínela que particionaría preferentemente al Mg de la misma manera que en el caso de las moscovitas de las restitas. Las altas relaciones Mg/Fe de las muestras T472a y T493 respecto de la muestra T335 parecen, por lo tanto, debidas a las cantidades relativamente altas de Ti (máximo de 0.18 átomos pfu) en las primeras (Figura 4.4.11). También se detecta un control del Ti sobre la composición de la capa interlaminar, dadas las buenas correlaciones entre Na y Na/K con el Ti (y $^{[\text{VI}]}\text{Al}$, Mg y Mg/Fe) y las mayores cantidades de Na de las moscovitas de bajo Ti (Figura 4.4.11, Tabla 4.4.7). Puesto que las cantidades totales de Mg exceden generalmente en más del doble a las de Ti, gran parte de los contenidos absolutos de Mg deben balancearse por otras sustituciones. Consideraciones de balance de masa indican que la sustitución trioctaédrica no balancea todo el exceso de Fe y Mg, por lo que la sustitución tschermak debe considerarse en la descripción de las desviaciones composicionales de las muestras, a pesar de que las relaciones entre Si y Fe y Mg no indican que esta sustitución pueda explicar las variaciones composicionales. Esto es, el componente leucofilita es necesario para describir estas moscovitas, aunque prácticamente no varía (Figura 4.4.12).

Las correlaciones negativas de Na y Sum XII con Si (Figura 4.4.11) se deben exclusivamente a las variaciones intra-muestras en las moscovitas de alto Ti con intercrecimientos de biotita, y podrían explicarse por la operatividad de la sustitución Na-pirofilita. Sin embargo, las variaciones inter-muestra en Na y K pueden modelizarse mediante el vector NaK_{-1} , como se aprecia por la proyección de las moscovitas de la muestra T335 respecto de T472a y T493 en el diagrama K vs Na de la Figura 4.4.11. Esto puede explicarse, además de por el posible efecto del Ti, por el efecto de la composición de los sistemas (i.e., variaciones en el contenido total en Na) ya que los feldespatos (Kfs y Pl) de la muestra T335, cuyas moscovitas son muy ricas en Na, presentan las cantidades de Na más elevadas de todos los gneises leucocratos (ver Capítulo 4.8.3)

Las relaciones anteriores justifican la operatividad de las sustituciones Ti-espinela y paragonítica para explicar variaciones inter-muestra, por contraposición con la operatividad de las sustituciones trioctaédrica y pirofilita que justifican las variaciones intra-muestra en las moscovitas heterogéneas de alto Ti con intercrecimientos de biotita. La sustitución del Ti relacionable con la descomposición de estas moscovitas no está clara, ya que no se aprecian bien las relaciones entre el Ti y Fe, Mg, y ^[VI]Al (Figura 4.4.11). Al menos en parte, esto se debe al efecto de enmascaramiento de la sustitución trioctaédrica, complicándose aún más la situación si se consideran las posibles variaciones de Fe³⁺. Las relaciones entre Ti, Fe+Mg y Sum VI muestran que los descensos de Sum VI suponen incrementos de Ti, como se observa en la Figura 4.4.12, en claro contraste con lo detectado en las moscovitas primarias de los gneises bandeados. Esto indica que, o bien las sustituciones Ti espinela y trioctaédrica operan en sentidos contrarios en lo referente al balance de Fe y Mg, o la sustitución Ti-espinela no es operativa en la descomposición de estas moscovitas. Los datos presentados no permiten decidir a este respecto.

4.4.4.5. DIQUE DE MICROGRANITO T494

Las placas primarias de moscovita del dique de microgranito T494 presentan fuertes heterogeneidades composicionales entre las que destacan las variaciones en Ti. Estas variaciones composicionales se observan en relación con las texturas descomposición descritas en el Capítulo 3.2.1.1, que incluyen intercrecimientos y sobrecrecimientos orientados de biotita.

Las características texturales de las placas primarias y su indudable origen ígneo fueron las principales razones en la selección de esta muestra, con el fin de relacionar características composicionales y procesos reaccionales supersólidos, y de comparar estas texturas y variaciones composicionales con las de otros gneises deformados en los que la presencia de una fase fundida no es totalmente demostrable. Sin embargo, y a pesar de la presencia de intercrecimientos de biotita similares a los de las moscovitas primarias de los gneises aplíticos y bandeados, las relaciones composicionales de las moscovitas de este dique son distintivas, destacando variaciones muy importantes y discontinuas en las cantidades de Ti (Figuras 4.4.13 y 4.4.14). Dadas las complejidades composicionales encontradas, además de los 4-8 análisis por cristal efectuados en varios cristales primarios de la muestra (35 análisis), se ha realizado un estudio composicional muy detallado del cristal primario heterogéneo que se muestra en la Figura 4.15 (59 análisis). En este cristal los valores absolutos y variaciones composicionales de todos los componentes son del mismo orden de magnitud que los registrados a la escala de la lámina delgada (Tabla 4.4.9a y b). El Ti oscila en este cristal entre 0.05 y 0.23 átomos de Ti pfu (Figuras 4.4.13 y 4.4.14) lo cual supone, hasta donde llegan los conocimientos del autor, la mayor variación composicional en términos de Ti detectada en un cristal de moscovita (cf. Monier y Robert, 1986b). Para facilitar la comparación con el resto de moscovitas de los gneises de Torrox, en la Figura 4.4.13 se han representado todos los análisis de esta muestra en los mismos diagramas que las figuras anteriores, si bien a efectos de discusión se presenta además la Figura 4.4.14 donde las escalas se han modificado.

En las Figuras 4.4.13 y 4.4.14 puede observarse que el espectro composicional formado por las placas de moscovita primarias no es continuo, aunque existen bastantes similitudes con las moscovitas de alto Ti de los gneises aplíticos. La discontinuidad en el espectro es clara en términos de los valores absolutos de Ti, distinguiéndose un grupo de alto Ti (0.15-0.23 átomos pfu) y un grupo de bajo Ti (0.05-0.10 átomos pfu). Estos dos grupos de composiciones han sido distinguidos en la Figura 4.4.13 y 4.4.14 para facilitar su identificación en diagramas de variación que no incluyen Ti. En la Figura 4.4.14 puede apreciarse que el espectro composicional de las moscovitas primarias de la lámina coincide con el del cristal de la Figura

4.4.15. Entre estos dos grupos existe una laguna composicional en Ti significativa, si se exceptúan 3 análisis que presentan contenidos de Ti intermedios, y que se interpretan como composiciones "mezcla" entre los dos grupos anteriores. Estos 3 análisis son representativos de unos 10 análisis más de las mismas características (i.e., mezclas de zonas de alto y bajo Ti) que, aunque correctos analíticamente, se eliminaron de la base de datos, y no serán tenidos en consideración en la descripción que sigue.

Tabla 4.4.8. Estadística básica de las moscovitas del dique de microgranito (T494) del complejo gneísico de Torrox.

(a). Moscovitas primarias (n=97).

	Si	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe	Na/K
Min	6.243	1.539	3.205	0.052	0.112	0.151	4.004	0.106	1.654	1.777	0.937	0.063
Max	6.461	1.757	3.697	0.226	0.301	0.334	4.093	0.157	1.744	1.890	1.650	0.092
Media	6.374	1.626	3.420	0.138	0.225	0.261	4.045	0.130	1.703	1.836	1.175	0.076
σ	0.040	0.040	0.138	0.070	0.044	0.040	0.024	0.009	0.020	0.023	0.137	0.006

(b). Moscovitas secundarias (n=9).

	Si	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe	Na/K
Min	6.116	1.804	3.690	0.057	0.110	0.090	4.038	0.155	1.689	1.854	0.757	0.091
Max	6.196	1.884	3.790	0.081	0.161	0.134	4.050	0.181	1.733	1.896	0.997	0.107
Media	6.166	1.834	3.745	0.063	0.127	0.108	4.045	0.165	1.704	1.870	0.847	0.097
σ	0.027	0.027	0.032	0.007	0.016	0.016	0.005	0.008	0.014	0.015	0.078	0.005

Tabla 4.4.9. Estadística básica y matrices de correlación Pearson para los grupos de composiciones de (a) alto Ti y (b) bajo Ti del cristal individual de moscovita del dique de microgranito (T494) mostrado en la Figura 4.15 (se han eliminado los análisis interpretados como "mezcla" de ambas composiciones).

(a). Ti > 0.15 átomos pfu. (n=30).

	Min	Max	Media	σ	Si	[IV]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.362	6.446	6.399	0.018										
[IV]Al	1.554	1.638	1.601	0.018										
[VI]Al	3.205	3.441	3.281	0.057	-0.636									
Ti	0.178	0.226	0.214	0.011	0.478	-0.896								
Fe	0.170	0.301	0.248	0.034	0.483	-0.915	0.763							
Mg	0.221	0.334	0.280	0.027	0.713	-0.924	0.754	0.787						
Sum VI	4.004	4.058	4.030	0.014	0.339	-0.612	0.415	0.792	0.650					
Na	0.108	0.146	0.125	0.008	-0.478	0.348	-0.393	-0.415	-0.302	-0.479				
K	1.654	1.729	1.699	0.022	0.134	-0.561	0.577	0.387	0.368	-0.194	0.111			
Sum XII	1.777	1.867	1.828	0.024	-0.047	-0.390	0.395	0.210	0.232	-0.337	0.433	0.943		
Mg/Fe	1.024	1.491	1.162	0.102	-0.004	0.463	-0.417	-0.739	-0.170	-0.548	0.371	-0.234	-0.086	
Na/K	0.064	0.088	0.073	0.005	-0.507	0.466	-0.515	-0.497	-0.379	-0.441	0.979	-0.095	0.240	0.422

(b). Ti < 0.15 átomos pfu. (n=26).

	Min	Max	Media	σ	Si	[IV]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.243	6.394	6.345	0.032										
[IV]Al	1.606	1.757	1.655	0.032										
[VI]Al	3.407	3.690	3.541	0.070	-0.720									
Ti	0.052	0.077	0.065	0.006	0.417	-0.511								
Fe	0.121	0.296	0.217	0.048	0.526	-0.942	0.308							
Mg	0.151	0.302	0.240	0.037	0.777	-0.965	0.429	0.888						
Sum VI	4.015	4.093	4.064	0.020	0.328	-0.748	0.074	0.882	0.776					
Na	0.125	0.157	0.135	0.008	-0.771	0.636	-0.267	-0.603	-0.654	-0.530				
K	1.660	1.744	1.709	0.024	0.206	-0.597	0.338	0.566	0.421	0.177	-0.091			
Sum XII	1.798	1.890	1.851	0.025	-0.016	-0.408	0.286	0.379	0.229	0.015	0.207	0.954		
Mg/Fe	0.941	1.650	1.129	0.167	0.093	0.488	0.078	-0.723	-0.354	-0.685	0.221	-0.509	-0.420	
Na/K	0.072	0.092	0.079	0.005	-0.781	0.743	-0.331	-0.705	-0.720	-0.547	0.973	-0.316	-0.022	0.328

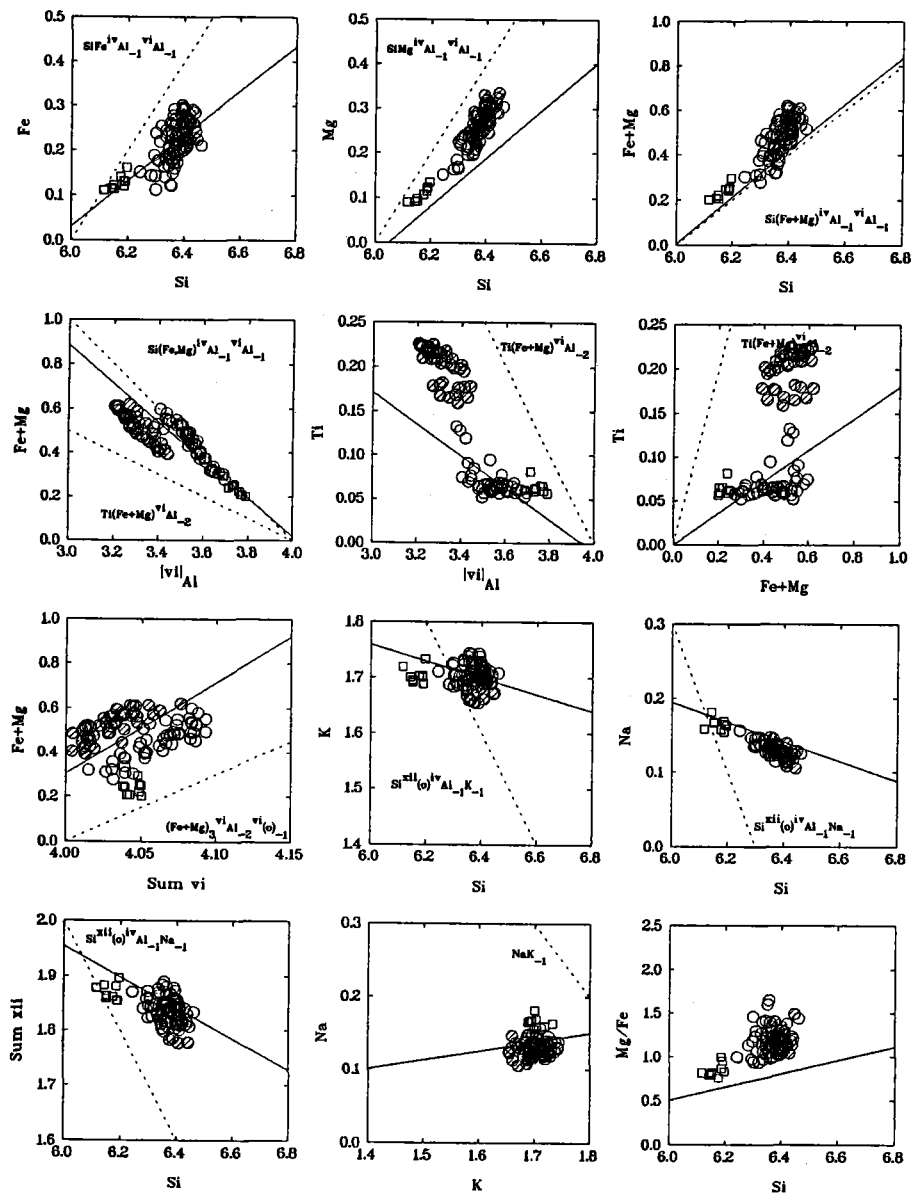


Figura 4.4.13. Diagramas de variación binarios (base catiónica) para las moscovitas del dique de microgranito T494 del complejo de gneises leucocratos de Torrox. Círculos: granos primarios (círculos rellenos: composiciones con $Ti > 0.15$ átomos pfu; círculos vacíos: composiciones con $Ti < 0.15$ átomos pfu); Cuadrados: granos secundarios. Líneas de regresión y vectores como en la Figura 4.4.4. Las desviaciones respecto de las tendencias formadas por las moscovitas de la matriz de los gneises bandeados y porfiroides son similares a las detectadas en moscovitas primarias de gneises aplíticos. Nótese los dos grupos de composiciones de alto y bajo Ti en las moscovitas primarias, y que las moscovitas secundarias son similares al grupo de composiciones primarias de bajo Ti aunque presentan menos Fe , Mg y Si .

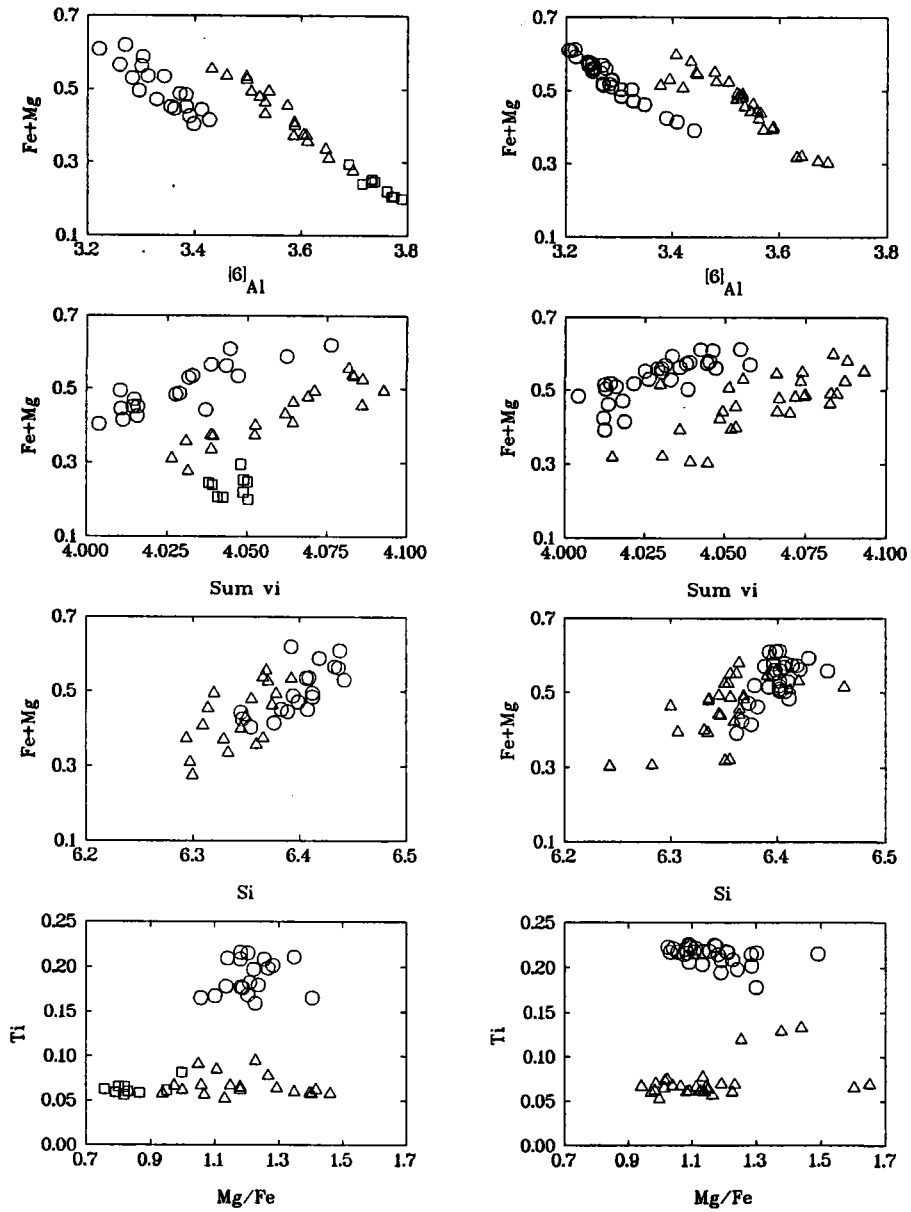


Figura 4.4.14. Diagramas de variación binarios seleccionados (base catiónica) para las moscovitas del dique de microgranito T494 del Complejo de gneises leucocratos de Torrox donde se han diferenciado los dos grupos de composiciones primarias. Círculos: moscovitas primarias de alto Ti (>0.15 átomos pfu). Triángulos: moscovitas primarias de bajo Ti (<0.15 átomos pfu). Cuadrados: moscovitas secundarias/recristalizadas. Los diagramas de la izquierda incluyen todos los análisis efectuados en la lámina excepto los realizados sobre el cristal heterogéneo de la Figura 4.4.15, que se representa en los diagramas de la derecha. Ambos grupos de composiciones desarrollan tendencias composicionales paralelas no solapadas particularmente observables en los diagramas Fe+Mg vs $[VI]Al$ y Fe+Mg vs Sum VI. Nótese la moderada variación en las cantidades de Si de las composiciones primarias y que las moscovitas secundarias se conectan con el extremo más evolucionado (i.e., pobre en Fe+Mg y rico en $[VI]Al$) del grupo de composiciones primarias de bajo Ti.

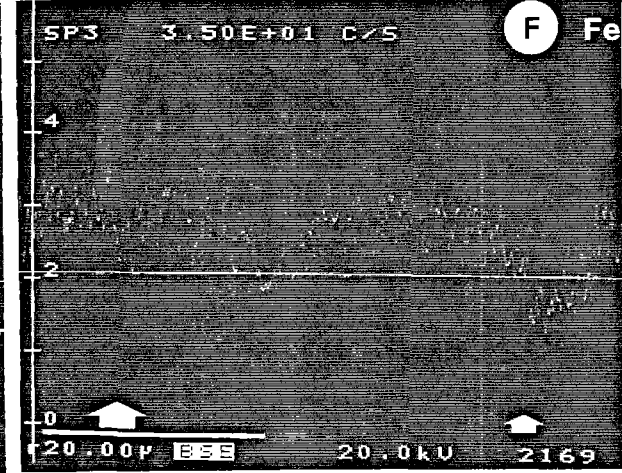
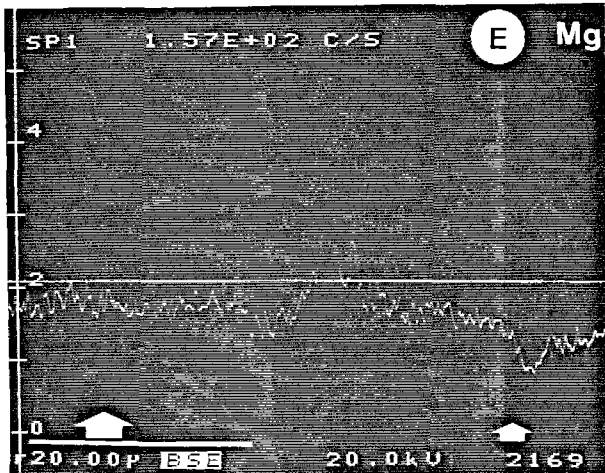
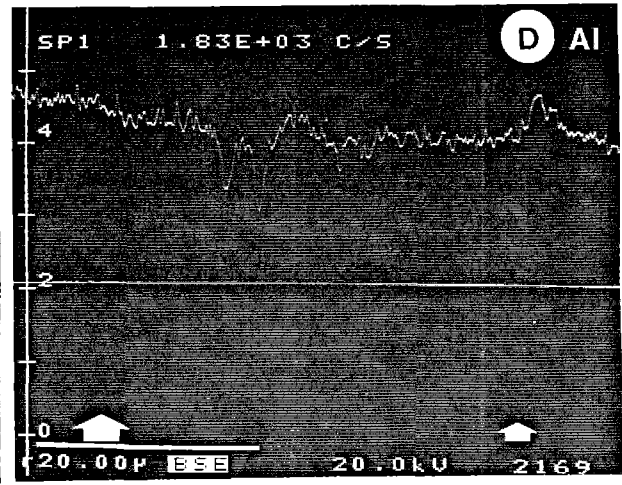
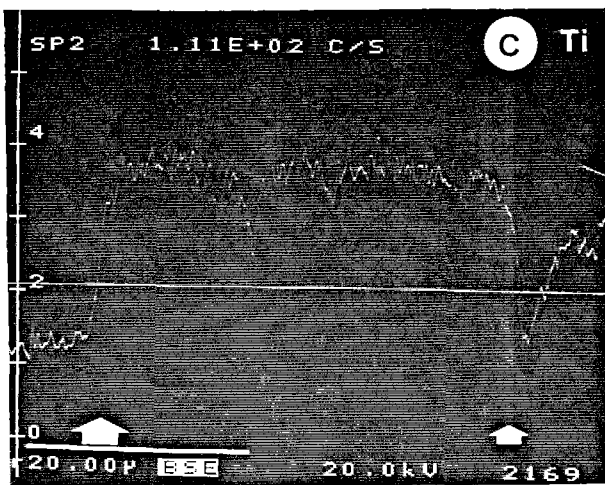
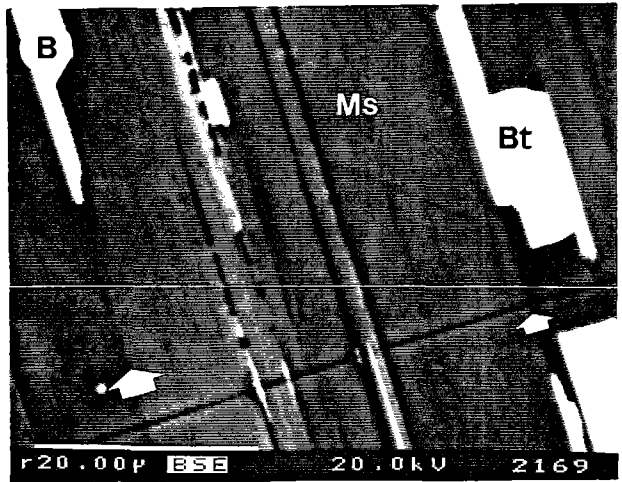
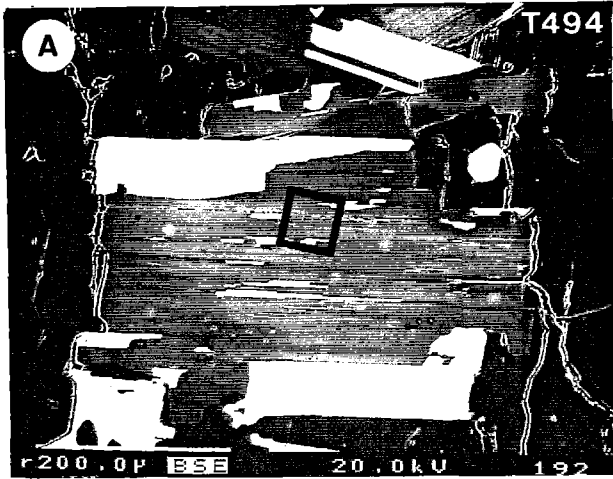
Ambos grupos de composiciones siguen tendencias de variación paralelas, aunque separadas, en los diagramas binarios, como se observa en el diagrama ^{VI}Al vs. Fe+Mg (Figura 4.4.14). Las moscovitas de alto Ti presentan contenidos en ^{VI}Al menores que las de bajo Ti (3.21-3.44 vs. 3.41-3.70, respectivamente), y los rangos de variación de ambos grupos se solapan en el resto de los componentes a pesar de formar tendencias de variación independientes. No obstante, el grupo de alto Ti presenta cantidades algo mayores en Fe (0.17-0.30 vs. 0.11-0.30), Mg (0.22-0.33 vs. 0.15-0.30), y Si (6.34-6.45 vs. 6.24-6.39), y algo menores en Sum VI (4.00-4.08 vs. 4.02-4.09). Las razones Mg/Fe varían en ambos grupos, aunque los rangos respectivos se solapan igualmente (Figura 4.4.14, Tabla 4.4.9). Las amplias variaciones composicionales en Fe, Mg, Si y Sum VI (4.00-4.08 vs 4.02-4.09) de cada grupo, que son independientes de cambios mayores en Ti (particularmente en el grupo de composiciones de bajo Ti donde este elemento prácticamente no varía), es lo que produce las tendencias composicionales paralelas.

Las moscovitas secundarias presentan composiciones relativamente homogéneas (Tabla 4.4.8b), aunque conectadas con el grupo de composiciones de bajo Ti de las moscovitas primarias (Figuras 4.4.13 y 4.4.14). Presentan los menores contenidos en Si (6.12-6.20 atoms pfu, Tabla 4.4.8b) y Mg (0.1-0.13), y los mayores en ^{VI}Al (3.69-3.79) y Na (0.16-0.18). Sus contenidos en Fe son algo elevados (0.11-0.16) respecto de las moscovitas primarias más evolucionadas, lo cual sugiere un incremento en las razones Fe^{3+}/Fe^{2+} que también viene indicado por sus menores razones Mg/Fe y su ocupancia octaédrica total (Figuras 4.4.13 y 4.4.14, diagrama Fe+Mg vs Sum VI). Los contenidos en Ti son similares a los del grupo de bajo Ti de moscovita primarias (0.06-0.08), y ninguna distinción puede hacerse en términos de K.

La distribución de las heterogeneidades composicionales de las moscovitas primarias se ilustra en las Figuras 4.4.15-4.18. Las imágenes de electrones retrodispersados muestran cristales de moscovita que presentan un zonado en parches e irregular indicado por diversos tonos de grises. La distribución de elementos a través de las transiciones de grises indican que este zonado refleja diferencias en las cantidades de Ti. Las áreas de bajo Ti suelen encontrarse adyacentes a:

- lamelas de biotita intercrecidas, formando bandas alargadas según los planos (001) de la moscovita,
- placas de biotita sobrecrecidas con orientaciones de los planos (001) variables respecto de los de las placas de moscovita, formando áreas mayores cuyos límites aparecen estructuralmente controlados en

Figura 4.4.15. (Página siguiente) Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y transversales elementales cualitativas en un cristal heterogéneo de moscovita primaria con placas de biotita sobrecrecidas y lamelas de biotita intercrecidas de la muestra T494. (a) Imagen general que muestra la distribución de las zonas empobrecidas de moscovita (gris oscuro) asociadas a los bordes de los cristales y en las cercanías de placas sobrecrecidas mayores de biotita (blanco brillante). Nótese el control estructural de los reemplazamientos mayores de placas de biotita, que llegan a estar en contacto con áreas de moscovita no empobrecidas a lo largo de planos paralelos a (001). En el núcleo no depletado del cristal central de moscovita se aprecian abundantes lamelas de biotita intercrecidas asociadas a zonas alargadas empobrecidas menores paralelas a los planos (001). Este tipo de intercrecimientos son menos abundantes en las áreas empobrecidas de moscovita. (b) Área ampliada de (a) que ilustra el control estructural sobre las transiciones composicionales asociadas a placas de biotita sobrecrecidas (flecha izquierda gruesa) y lamelas intercrecidas de biotita (flecha derecha fina). Las transiciones a las zonas empobrecidas son paralelas a (001) y se continúan lateralmente con una placa sobrecrecida y lamelas de biotita intercrecidas, respectivamente. (c), (d), (e), y (f): Perfiles cualitativos (cuentas por segundo) de Ti, Al, Mg y Fe a lo largo de la transversal mostrada en (b). En ambos casos, la zonación se muestra coincidente con fuertes cambios en las cantidades de Ti, que desarrolla perfiles de tipo Z que en la transición a la zona empobrecida mayor (izquierda en las figuras) no conlleva cambios en Fe y Mg, en contraste con lo detectado en la transición a la zona empobrecida menor asociadas a lamelas intercrecidas. En este último caso, el empobrecimiento en Fe y Mg mimetiza al del Ti en la zona empobrecida, pero también afecta al núcleo no depletado en Ti. En ambas transiciones se detectan incrementos antipatéticos de Al. Nótese las escasas dimensiones (del orden de la micra) de las transiciones en Ti medidas perpendicularmente a (001) en ambos casos.



2 APR 1988

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY



algunos casos y en otros no (Figuras 4.4.15-4.17).

- bordes que están en contacto directo con la matriz cuarzo-feldespática (Figura 4.4.15a y 4.4.16a).

Estas relaciones indican que el desarrollo de las áreas empobrecidas en Ti ($\pm\text{Mg}\pm\text{Fe}\pm\text{Si}$) y enriquecidas en Al es el resultado de la descomposición de las áreas de moscovita relictas de alto Ti y del crecimiento de biotita. A pesar de ello, es de notar que los cristales de biotita neoformados presentan contactos directos con áreas de moscovita ricas en Ti según límites de grano que siguen los planos (001) (e.g., Figura 4.4.15a). La complejidad de la distribución de las áreas empobrecidas en Ti puede observarse en la Figura 4.4.17b-f, donde se aprecia una morfología esquelética, formada por áreas ricas y pobres en Ti cuyos límites cortan y siguen los planos (001), desarrollada entre las lamelas de biotita que reemplazan a la moscovita. En las Figuras 4.4.15a y 4.4.16a puede notarse que en las zonas amplias de bajo Ti se detectan escasos intercrecimientos de biotitas por comparación con las áreas de alto Ti, y que lamelas de cuarzo son muy escasas.

Transiciones Composicionales

La naturaleza de las transiciones de las zonas de alto Ti a las zonas de bajo Ti es compleja porque:

- no se ha encontrado un patrón definido que describa los cambios composicionales que ocurren al variar las cantidades de Ti
- la geometría de las superficies que definen las transiciones es variable.

La única generalización que puede hacerse es que los cambios mayores en Ti van siempre acompañados de cambios mayores en Al (Figuras 4.4.15-4.4.18).

Transiciones abruptas. Los perfiles elementales que atraviesan zonas amplias de alto y bajo Ti se caracterizan por una meseta de alta concentración en Ti, una transición abrupta con fuerte pendiente, y una zona plana de baja concentración en Ti (Figuras 4.4.15, 4.4.17, y 4.4.18). La Figura 4.4.18 muestra perfiles elementales cualitativos y cuantitativos paralelos a los planos (001) de la moscovita que intersectan dos áreas empobrecidas en Ti localizadas a ambos lados del núcleo relicto de alto Ti. Los cambios composicionales detectados en la zona empobrecida mayor de la izquierda, localizada en el borde del cristal de moscovita y asociada lateralmente con placas sobrecrecidas de biotita, implican que el Ti pasa de 0.22 a 0.07 átomos pfu (i.e., ¡un incremento de 0.15 átomos pfu!), y que el $^{[VI]}\text{Al}$ pasa de 3.25 a 3.45 (medidas en las líneas de puntos de la Figura 4.4.18c), pero los cambios en otros elementos son menores o inexistentes (Fe de 0.27 a 0.27; Mg de 0.29 a 0.27; Si de 6.40 a 6.39; y K de 1.72 a 1.74). Estos incrementos de Ti y $^{[VI]}\text{Al}$ son consistentes con la operatividad del vector Ti-Al-vacante $\text{Ti}_3^{[VI]}\text{Al}_4$. No obstante, los casos registrados de este tipo de transiciones abruptas entre áreas de moscovita relictas y áreas amplias empobrecidas muestran que los cambios composicionales que acompañan a los fuertes cambios en Ti son variables, aunque mimetizan los cambios en Ti. Así, sólo se detectan incrementos en Al en los casos ilustrados en las Figuras 4.4.15 y 4.4.18 (secciones izquierdas de los perfiles en ambas figuras), pero el Mg desciende también en el caso de la Figura 4.4.17c-f al mismo tiempo que el Fe es constante, y tanto Mg como Fe descienden en el caso de la Figura 4.4.17g-j. Por lo tanto, los cambios composicionales a lo largo de estos perfiles no son consistentes con una única sustitución, y deben implicarse tres vectores de intercambio, i.e., $\text{Ti}_3^{[VI]}(\text{o})^{[VI]}\text{Al}_4$ (Ti-Al-vac; Figura 4.4.15), $^{[VI]}\text{Ti}^{[VI]}\text{Mg}^{[VI]}\text{Al}_2$ (Ti-Mg-sp; Figuras 4.4.17c-f y 4.4.17g-j), y $^{[VI]}\text{Ti}^{[VI]}\text{Fe}^{[VI]}\text{Al}_2$ (Ti-Fe-sp; Figura 4.4.17g-j). El comportamiento

diferencial de Mg y Fe ilustrado en la Figura 4.4.17 es ciertamente extraño si se tiene en cuenta que ambos elementos muestran un comportamiento similar en otros perfiles (ver más adelante).

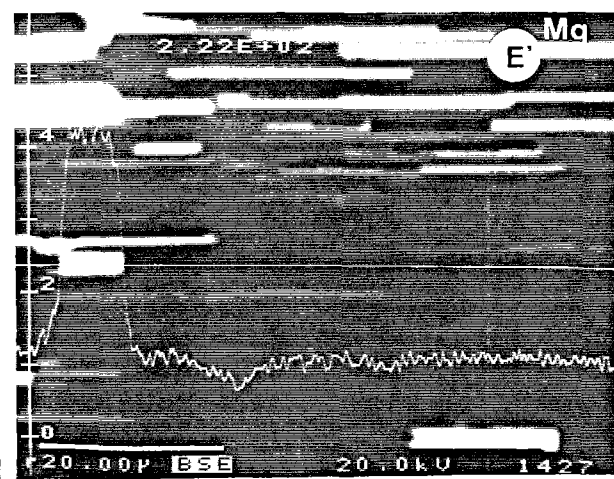
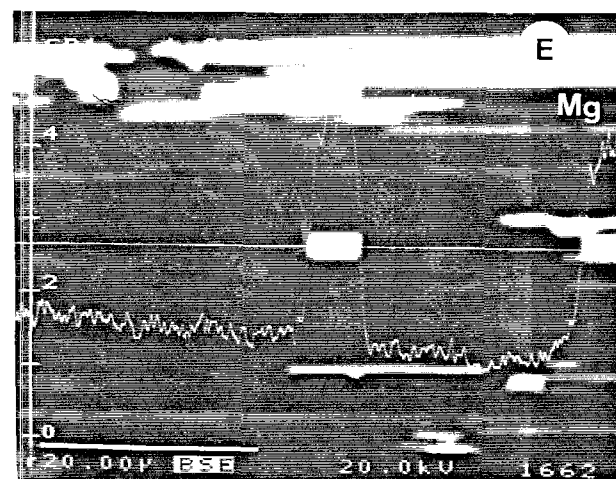
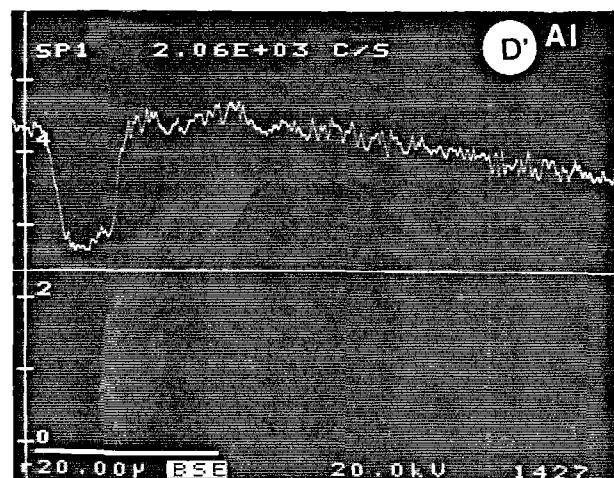
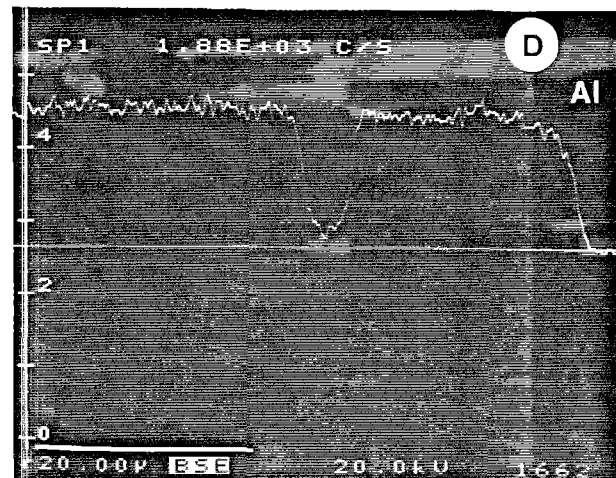
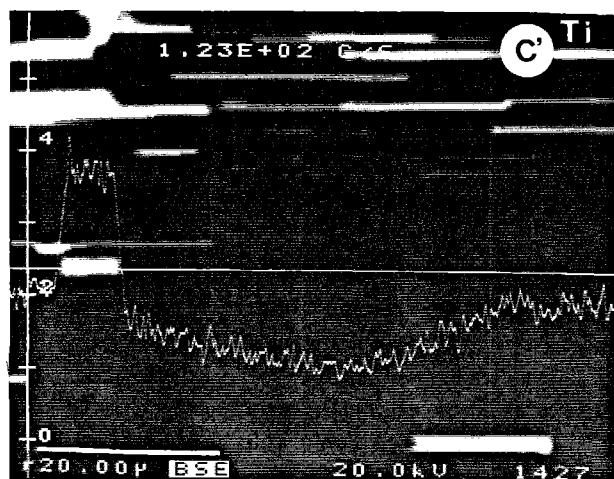
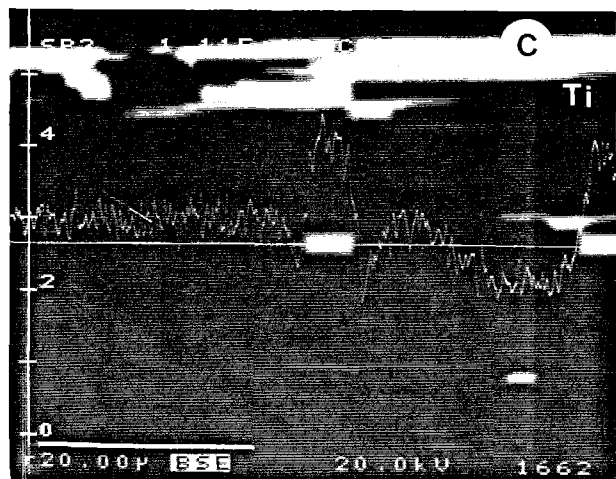
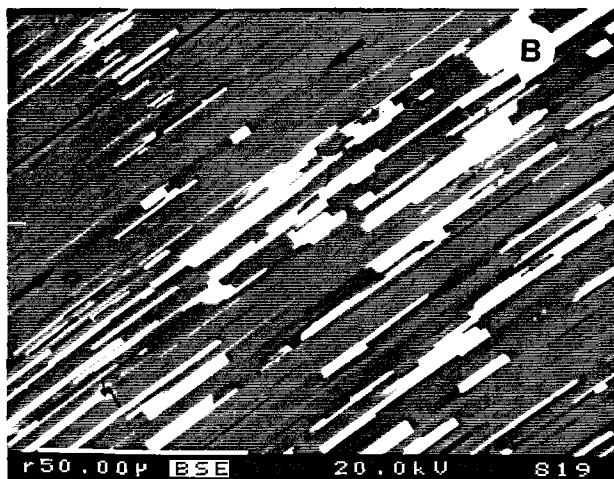
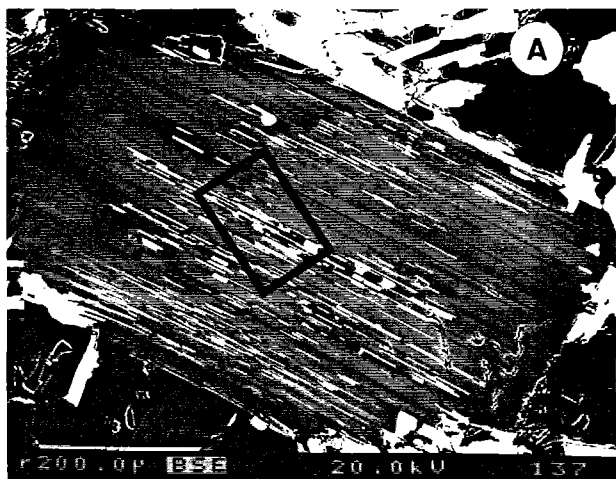
La amplitud espacial de las transiciones abruptas en Ti, Al, Mg y Fe es, en la mayor parte de los casos, del orden de unas micras o menor. En el caso de la Figura 4.4.15 (sección izquierda de los perfiles), la extensión de la transición en Ti medida casi perpendicularmente a (001) es menor de 2 micras, esto es, menor de la resolución de la microsonda. En opinión del autor es muy probable que la extensión real de la transición en Ti sea mucho menor, como lo sugiere el neto control estructural de la transición. No obstante, dificultades en la difusión paralelamente a (001) son también claras, ya que dimensiones similares se observan en los perfiles medidos paralelamente a (001) de la Figura 4.4.17. Esto encuentra difícil explicación si se tiene en cuenta las mayores tasas de difusión paralelamente a (001) generalmente admitidas para las micas (e.g., Fortier y Giletti, 1991), más aún en el caso de los perfiles abruptos desarrollados por Fe y Mg ya que estos elementos son considerados móviles en procesos de difusión en silicatos (Dowty, 1980), y particularmente en biotita (Spear, 1991).

A veces las transiciones abruptas medidas paralelamente a los planos (001) son algo más amplias (hasta de algunas decenas de μm). En el caso mostrado en la Figura 4.4.18b y c (sección izquierda de los perfiles) la dimensión de la transición en Ti es mayor que la transición controlada estructuralmente en el mismo cristal (Figura 4.4.15b-f) al menos en un orden de magnitud, tanto perpendicular (ca. 10 micras) como paralelamente (ca. 30 micras) a los planos (001) (Figura 4.4.18). Estas dimensiones son sin embargo muy pequeñas si se tienen en cuenta los fuertes cambios en Ti que tienen lugar a lo largo de este tipo de transiciones hacia zonas mayores empobrecidas.

La operatividad de las sustituciones anteriores en el balance del Ti a lo largo de las transiciones entre áreas relictas ricas en Ti y áreas empobrecidas en Ti necesita de la aceptación de que el Ti es octaédrico. Esto parece que es así, ya que de otra manera los casos en que los cambios composicionales implican sólo al Ti y Al (i.e., secciones izquierdas de los perfiles en las Figuras 4.4.15 y 4.4.18b y c) se deberían a sustituciones como $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}_{1-1}{}^{[IV]}\text{Al}_1$ o $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}_3{}^{[IV]}(\text{O})^{[IV]}\text{Al}_4$, en lugar de la sustitución Ti-Al-vacante. Esto supondría que el titanio es trivalente o que la ocupancia de la capa tetraédrica no es total, lo que en ambos casos es considerado poco probable (ver Apartado 4.4.3). Otras sustituciones, como $^{[IV]}\text{TiSi}_{-1}$ o $^{[IV]}\text{Ti}^{[XII]}(\text{O})^{[IV]}\text{Al}_{-1}{}^{[XII]}(\text{K,Na})_1$, no son posibles ya que se deberían observar variaciones en Si o los cationes interlaminares del mismo orden de magnitud que los cambios en Ti, que no se detectan (Figura 4.4.18c). Por lo tanto, debe concluirse que el Ti debe ser octaédrico, y posiblemente tetravalente.

La operatividad de la sustitución Ti-Al-vacante detectada en el cristal individual de la Figura 4.4.15 puede explicar los diagramas binarios de la Figura 4.4.14, ya que permite generar una composición neoformada pobre en Ti, pero rica en Fe y Mg, a partir de una composición relictas rica en Ti, Fe y Mg. Estos dos polos composicionales definen los extremos de las nubes de puntos de los grupos de composiciones de

Figura 4.4.16. (Página siguiente) (a) Imagen BSE de una placa de moscovita primaria que presenta abundantes intercrecimientos de biotita y áreas menores empobrecidas en Ti en los bordes del cristal. (b) Área ampliada de (a) que ilustra el control estructural sobre las zonas alargadas empobrecidas en Ti adyacentes a las lamelas intercrecidas de biotita, y la presencia de pequeños granos de cuarzo alargados (negro). (c), (d), y (e) Perfiles cualitativos (cuentas por segundo) a lo largo de la transversal mostrada en (b) (nótese que estas fotografías están rotadas 135°). Los perfiles atraviesan exclusivamente zonas empobrecidas en Ti adyacentes a las lamelas de biotita intercrecidas. La distribución del Ti muestra dos secciones controladas por difusión (de tipo S) adyacentes a la placa de biotita de la izquierda, y dos áreas amplias y fuertemente empobrecidas adyacentes a la placa de biotita central que se interpretan como partes de perfiles de tipo Z modificados por procesos de difusión posteriores. Nótese que las variaciones en Ti no se acompañan de variaciones en Mg (y Fe no mostrado).



alto y bajo Ti, respectivamente, en la Figura 4.4.14. Si la sustitución Ti-Al-vacante es operativa, el descenso de Ti implica aumentar la ocupancia octaédrica sin modificar las cantidades de Fe y Mg, lo cual se detecta en el diagrama Fe+Mg vs Sum VI de la Figura 4.4.14. Los incrementos absolutos de la ocupancia octaédrica son consistentes con la operatividad de la sustitución Ti-Al-vacante, ya que un cambio en ca. 0.15-0.18 átomos de Ti implicaría el incremento observado de ca. 0.05-0.06 átomos en la ocupancia octaédrica (ver Figura 4.4.14). Estas variaciones no pueden deberse a variaciones en las razones Fe^{3+}/Fe^{2+} por la operatividad de las sustituciones de Fe^{3+} ferri-tschermak, ferri-moscovita y/o Fe-oxi-fengita, puesto que no se detectan cambios significativos en Si ni en Fe. Sin embargo, la sustitución $^{[VI]}Ti^{[VI]}Fe^{2+[VI]}Al_{-1}^{[VI]}Fe^{3+}_{-1}$ permite variar la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} y, consecuentemente, la ocupancia octaédrica cuando la fórmula estructural se calcula a 22 O y $Fe_{total} = Fe^{2+}$, sin variar las cantidades de Fe_{total} . Por ello, esta sustitución, que implicaría una oxidación de la moscovita durante su descomposición, podría explicar también el hecho de que en algunas transiciones no se observen variaciones en Fe, y sí en Mg (Figura 4.4.17e-f). Es posible que las elevadas cantidades de Ti y su inestabilidad en estas moscovitas sean el resultado de que (1) la estructura dioctaédrica ha sufrido importantes modificaciones por el balance del Ti mediante la sustitución Ti-Al-vacante y/o (2) las condiciones redox del sistema sufrieron importantes variaciones. La ausencia de análisis de Fe^{3+} no permite evaluar la importancia relativa de las sustituciones Ti-Al-vacante y $^{[VI]}Ti^{[VI]}Fe^{2+[VI]}Al_{-1}^{[VI]}Fe^{3+}_{-1}$, aunque en este trabajo se hará referencia a la sustitución Ti-Al-vacante simplemente porque puede modelizarse con la normalización estructural elegida.

Transiciones suaves. Algunos de los perfiles elementales sobre otras áreas empobrecidas en Ti no implican transiciones abruptas. En el ejemplo ilustrado en la Figura 4.4.18b y c, el perfil de Ti incluye una sección de unas 50 μm de extensión donde se registra un descenso gradual desde la meseta de alto Ti hasta la zona de bajo Ti localizada a la derecha en contacto con la placa de biotita sobrecrecida. Esta sección registra un aumento gradual en Al, y descensos graduales en Fe y Mg, pero las longitudes de onda de estos cambios ($> 160 \mu m$) son mayores que la asociada al perfil de Ti. Esto supone que existe una zona dentro de la meseta de alto Ti donde se producen variaciones composicionales sin que se registren variaciones en Ti, lo cual explica las variaciones composicionales dentro del grupo de alto Ti de las Figuras 4.4.13 y 4.4.14. Las variaciones en Si a lo largo de esta transición no son importantes, aunque se detecta un cierto descenso muy suave hacia la zona empobrecida en Ti, Fe y Mg en consistencia lo observado en las Figuras Figuras 4.4.13 y 4.4.14. Este tipo de perfiles más suaves son indicativos de un proceso distinto al desarrollo de la zonación mayor en Ti, ya que los tránsitos composicionales graduales son más consistentes con modelos de difusión volumétrica que no pueden aplicarse para las transiciones más abruptas (ver Capítulo 5.6.2.5). No obstante la zonación en Ti no coincide con la zonación en Fe y Mg, lo cual sugiere menores coeficientes de difusión para el Ti.

En las áreas de bajo Ti, como la localizada a la izquierda en la Figura 4.4.18c, se detectan cambios antipáticos en Al y Fe, Mg, y Si. Estas variaciones son similares a las anteriormente descritas en el área amplia de alto Ti de la misma figura, aunque en este caso las cantidades de Ti son constantes (0.05-0.07 átomos pfu). Correspondientemente, estas relaciones explican las variaciones composicionales del grupo de bajo Ti de las Figuras 4.4.13 y 4.4.14, y el hecho de que estas variaciones sean paralelas a las grupo de alto Ti (excluyendo al Ti). Por lo tanto, el desarrollo de las tendencias composicionales paralelas e independientes dentro de cada grupo de composiciones, que involucran Si, $^{[VI]}Al$, $^{[VI]}Al$, Ti, Fe, Mg, y la ocupancia octaédrica total (Figuras 4.4.13 y 4.4.14), se debe a las modificaciones de las dos composiciones extremas originales de

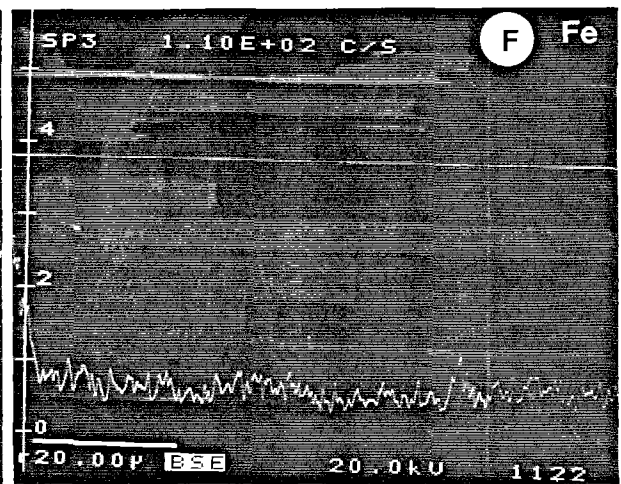
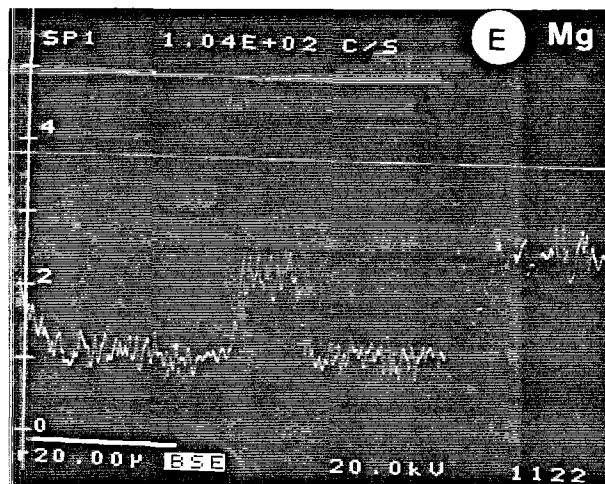
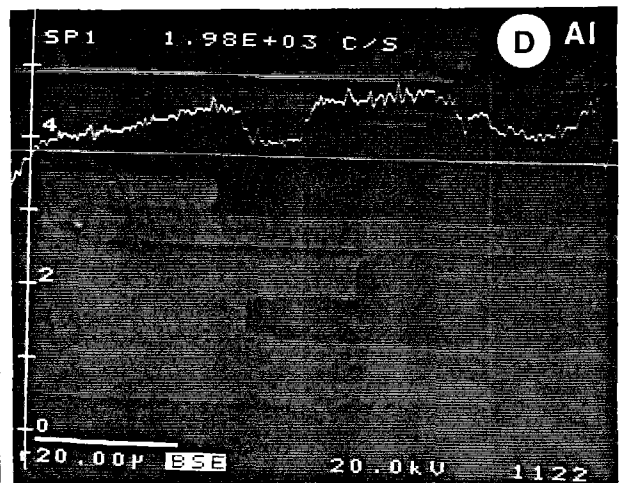
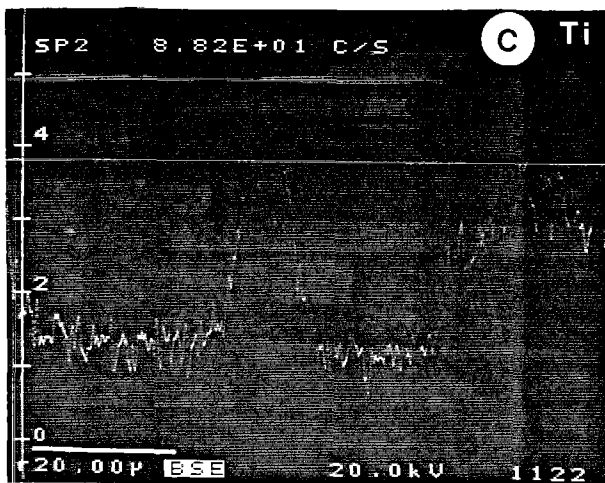
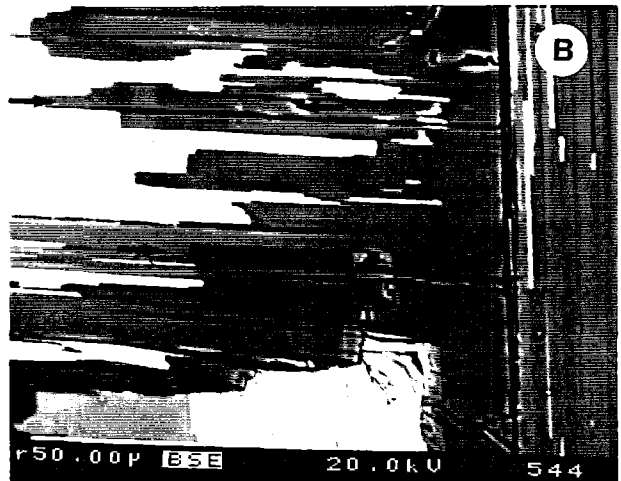
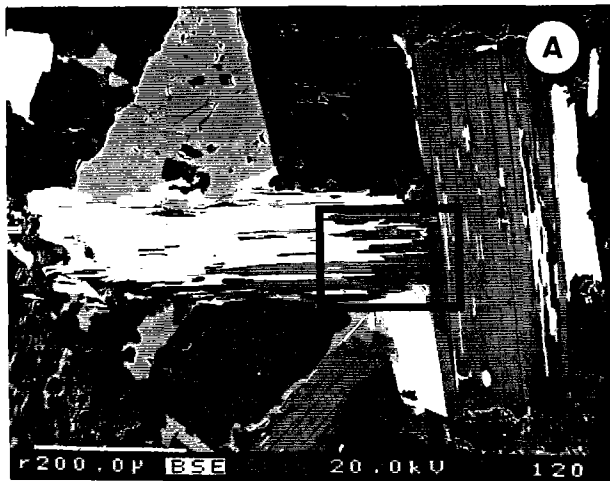
alto Ti y bajo Ti, respectivamente, que se relacionan por transiciones abruptas. Los cationes y vacantes interlaminares presentan escasa variación (Tablas 4.4.9a y b), por lo que no se tendrán en cuenta.

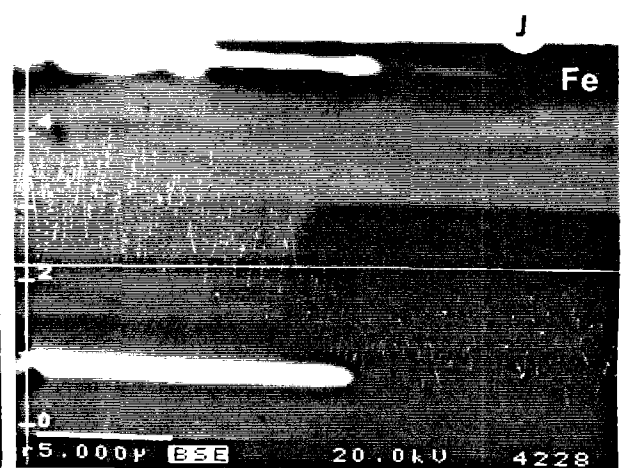
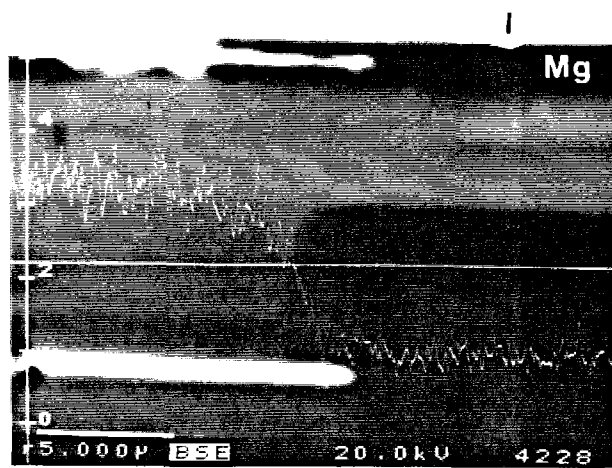
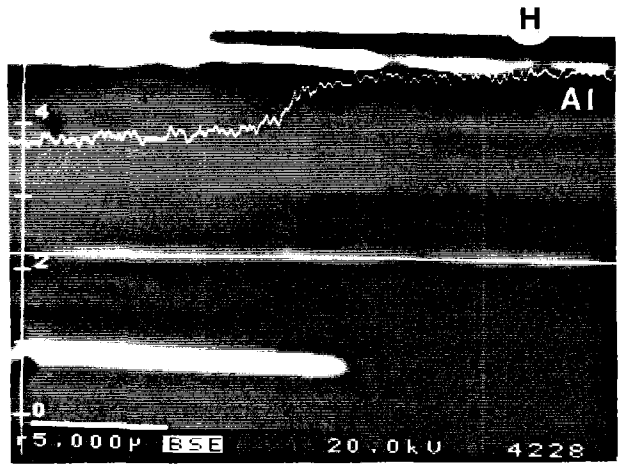
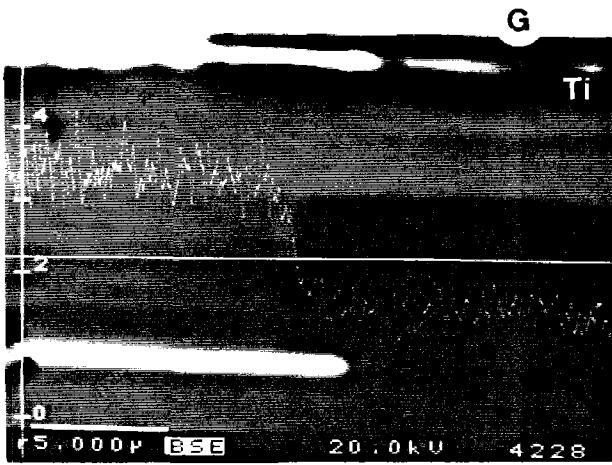
Cambios en Ti, Al, Fe y Mg también se detectan en los perfiles que atraviesan las zonas alargadas de moscovita empobrecida en Ti que se asocian a las lamelas de biotita intercrecidas (Figuras 4.4.15c-f, sección derecha de los perfiles, y Figura 4.4.16, todos los perfiles). En estos casos, la forma de los perfiles es abrupta perpendicularmente a los planos (00l) (Figuras 4.4.15c-f), pero también es suave paralelamente a los planos (00l) (Figura 4.4.16c-e). Este comportamiento indica que la difusión hacia las lamelas de biotita intercrecidas ocurrió esencialmente a lo largo de los planos (00l). Sin embargo, la morfología y naturaleza de los perfiles **dentro** de las zonas empobrecidas alargadas es variable. En el caso ilustrado en las Figuras 4.4.15c-f (sección derecha de los perfiles), los cambios en Ti a través de los planos (00l) van acompañados de cambios en Al, Mg y Fe, que son probablemente debidos a estados variados de crecimiento de las lamelas de biotita adyacentes. En el caso ilustrado en la Figura 4.4.16c-e (las dos secciones de los perfiles adyacentes a lamela central de biotita) los cambios en Ti no están acompañados de cambios en Fe y Mg, lo cual es probablemente debido a difusión ulterior hacia las lamelas de biotita y desde las zonas de alto Ti localizadas arriba y abajo de la banda empobrecida. Estos cambios en las áreas estrechas empobrecidas adyacentes a las lamelas de biotita no han sido registrados en la base de datos analíticos debido a problemas de resolución durante los análisis cuantitativos, por lo que no se aprecian en las Figuras 4.4.13 y 4.4.14.

Cuantificación de las Sustituciones

Los mecanismos de sustitución que explican las variaciones composicionales observadas en los dos grupos de composiciones son los mismos, si bien en el grupo de alto Ti se detectan débiles variaciones en Ti ausentes en el grupo de bajo Ti. Las correlaciones positivas del Ti con Fe y Mg, y la correlación negativa con ^[VI]Al dentro del grupo de alto Ti (Figuras 4.4.13 y 4.4.14, Tabla 4.4.9a) sugiere la operatividad de la sustitución Ti-espinela, aunque subordinada en importancia respecto de otras sustituciones que involucran Fe y Mg. En la Figura 4.4.19, donde se han proyectado las composiciones recalculadas en base a los términos extremos deducidos para las moscovitas de los gneises bandeados (Tabla 4.4.5) puede observarse que las composiciones de alto Ti muestran débiles variaciones en el componente Ti-moscovita que no se observan en las composiciones de bajo Ti.

Figura 4.4.17. (Página siguiente) (a) Imagen BSE de dos cristales de moscovita primaria reemplazados por biotita en distinto grado. Nótese que la placa de biotita sobrecrecida que reemplaza a la moscovita coalesce con las lamelas intercrecidas a medida que el reemplazamiento progresa. (b) Área ampliada de (a) que muestra una distribución compleja de las zonas de moscovita que han reaccionado. Adyacente a las placas de biotita, las zonas pobres y ricas en Ti se distribuyen irregularmente dando un aspecto esquelético a la zonación que no está estructuralmente controlada ya que las transiciones cortan los planos (00l). Un área amplia empobrecida aparece en la parte inferior de la figura adyacente a una placa de biotita mayor, desarrollando límites con las zonas ricas en Ti que siguen y cortan netamente los planos (00l) de la moscovita. (c), (d), (e), y (f) Perfiles cualitativos (cuentas por segundo) de Ti, Al, Mg y Fe paralelos a los planos (00l) que atraviesan las áreas de moscovita con zonado esquelético mostrada en (b). Nótese que Ti, Al y Mg muestran perfiles abruptos, pero el Fe no muestra variación. (g), (i), (j), y (k) Perfiles cualitativos de Ti, Al, Mg y Fe paralelos a los planos (00l) que atraviesan la transición abrupta normal a (00l) asociada a la zona empobrecida amplia mostrada en (b). En todos los casos las transiciones tienen lugar en menos de 2 µm de amplitud (por debajo del límite de resolución de la microsonda) a pesar de medirse paralelamente a (00l).





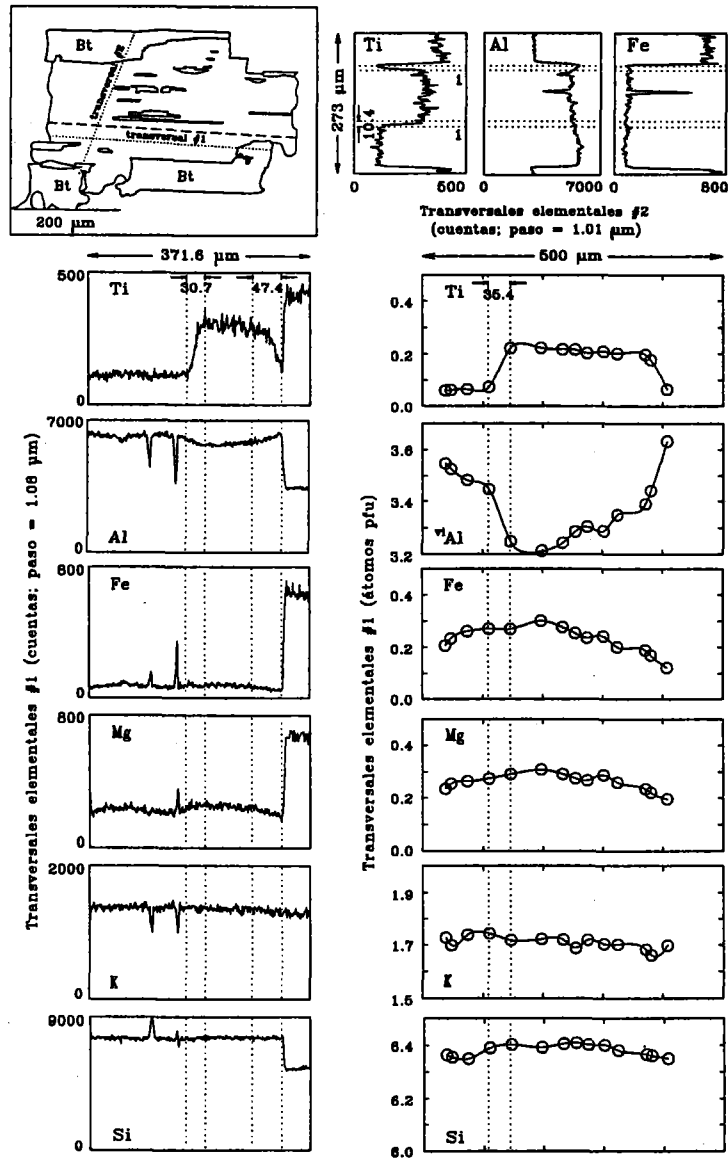


Figura 4.4.18. (a) Esquema del cristal de moscovita de la Figura 4.4.15 que muestra las trazas de perfiles elementales cualitativos (línea de puntos) y cuantitativos (línea discontinua) mostrados en (b) y (c), respectivamente, paralelos a (001) y que intersectan zonas empobrecidas en Ti. Todos los perfiles cuantitativos se han escalado a 0.5 átomos pfu para mostrar mejor la extensión relativa de los distintos cambios composicionales. Las secciones izquierdas de los perfiles presentan una zona amplia empobrecida de ca. 200 μm y una transición abrupta de ca. 30 μm. Nótese que no se detectan cambios significativos en Fe, Mg, Si, y K en esta transición. Las secciones derechas de los perfiles se caracterizan por cambios graduales en Al, Fe, Mg, y, en cierta medida, Si, que presentan una longitud de onda mayor que los cambios graduales en Ti, lo que implica cambios composicionales en el núcleo homogéneo en Ti.

Por otra parte, las cantidades de Si descienden ligeramente en ambos grupos de composiciones desde 6.45 a 6.36 en las de alto Ti y 6.39 hasta 6.24 átomos pfu en las de bajo Ti. El Si muestra correlaciones positivas con Fe y Mg, lo que sugiere la operatividad de la sustitución tschermak, aunque el escaso rango de variación en ambos grupos de composiciones implica una contribución limitada de este vector en el proceso de cambio composicional como se aprecia en la Figura 4.4.19.

Las relaciones elementales ilustradas en las Figuras 4.4.13 y 4.4.14 y Tablas 4.4.9a y b permiten inferir una situación similar a la descrita en las moscovitas con texturas de descomposición de los gneises aplíticos, esto es, la sustitución trioctaédrica balancea las variaciones en Fe+Mg en los dos grupos de composiciones (diagrama Sum VI vs. Fe+Mg de la Figura 4.4.13), y el exceso de estos componentes respecto de las cantidades predecibles si todo el Si estuviera balanceado por la sustitución tschermak. Además, en este caso las variaciones en las razones Mg/Fe en ambos grupos de composiciones son paralelas y aumentan muy suavemente (1-1.5, Tablas 4.4.9a y b) a medida que Fe y Mg descienden, lo cual esta en contra de incrementos en la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} (i.e., variaciones aparentes en Sum VI) a medida que Fe y Mg descienden. Por todo ello, y puesto que se considera muy probable la variabilidad en la ocupancia octaédrica de estas micas en relación con el proceso de zonación mayor (transiciones abruptas descritas por la sustitución Ti-Al-vacante $Ti_3^{[VI]}(O)^{[VI]}Al_4$), se considera muy probable que las variaciones en Sum VI de ambos grupos de composiciones se deban a la operatividad de la sustitución trioctaédrica. Por lo tanto, la exsolución del componente trioctaédrico parece responsable de la formación de (1) las lamelas intercrecidas de biotita en las moscovitas de los gneises aplíticos y del dique de microgranito, (2) las áreas alargadas según los planos (001) empobrecidas en Ti, Fe, y Mg, a adyacentes a estas lamelas, y (3) a las transiciones suaves de las moscovitas del dique de microgranito, que son más consistentes con procesos de difusión.

Siguiendo el mismo procedimiento introducido para las moscovitas de los gneises bandeados, los vectores de intercambio múltiples (VIM), deducidos del Análisis de Componentes Principales, que explican las variaciones composicionales asociadas a este proceso de descomposición trioctaédrica dentro de las áreas de alto y bajo Ti del cristal de moscovita de la Figura 4.4.15, serían (componentes principales I respectivos normalizados a 0.25 átomos de Fe+Mg intercambiados, ver Figuras 4.4.14 y 4.4.18, Tablas 4.4.9 y 4.4.10):

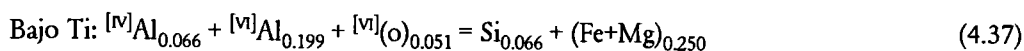
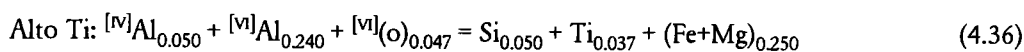


Tabla 4.4.10. Componentes principales normalizados a su módulo de obtenidos con los análisis de alto Ti (>0.15 átomos pfu) y bajo Ti (<0.10 átomos pfu) del cristal heterogéneo de moscovita de la Figura 4.4.15 (dique de microgranito, T494).

	Alto Ti (n=30)				Bajo Ti (n=26)		
	I	II	III	IV	I	II	III
Si-6	0.192	-0.941	0.252	0.119	0.256	-0.928	0.270
Ti	0.140	-0.013	-0.547	0.825			
Fe+Mg	0.954	0.133	-0.120	-0.240	0.947	0.185	-0.263
Sum VI-4	0.181	0.311	0.789	0.497	0.194	0.323	0.926
% var	92.099	5.165	2.227	0.509	91.948	7.364	0.688

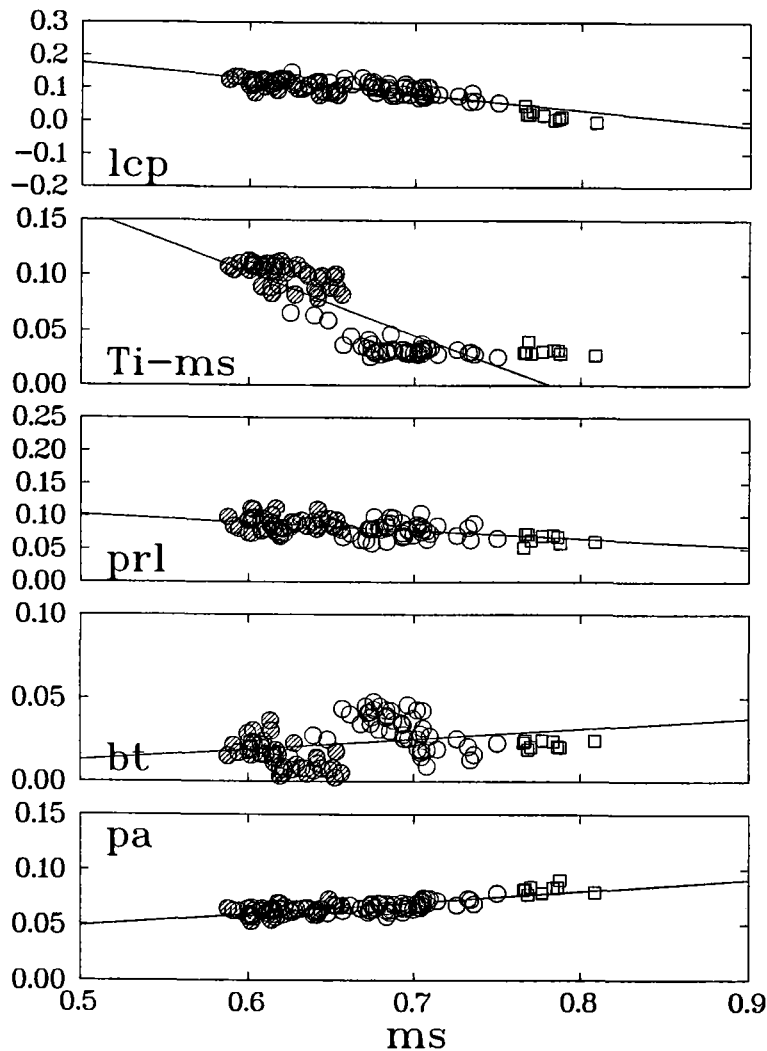


Figura 4.4.19. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas del dique de microgranito T494 del Complejo de gneises leucocratos de Torrox expresados en términos de los componentes deducidos para las moscovitas de los gneises bandeados (símbolos como en la Figuras 4.4.13, y abreviaturas como en la Figura 4.4.8; ver el texto para el procedimiento de cálculo). Las líneas de regresión incluyen todos los análisis proyectados. Nótese la diferenciación de las composiciones primarias en dos grupos de alto y bajo Ti cuyos contenidos en el componente Ti-moscovita son relativamente constantes y que muestran evoluciones independientes en las cantidades del componente trioctaédrico.

Ambos vectores múltiples son similares, aunque para las composiciones de bajo Ti no se ha incluido el Ti dado la ausencia de incrementos significativos, y por esta misma razón no se han incluido en ambos casos los cationes y vacantes interlaminares. Esto supone que los vectores anteriores no están cristalquímicamente ajustados ya que presentan desbalances de cargas, a pesar de que explican el 92% de la varianza de las bases de datos respectivas (Tabla 4.4.10). La inclusión de todos los componentes necesarios para describir la composición de las moscovitas permite obtener vectores balanceados en masa y carga (dentro de los límites de error) en los que los coeficientes de los componentes seleccionados en la Tabla 4.4.10 no se modifican sustancialmente, aunque sí la varianza explicada, que se reduce a ca. 80% y ca. 86%, respectivamente. Por lo tanto, los VIM (4.36) y (4.37) son representativos de los cambios más importantes detectados, y aunque no balanceados en carga, permiten cuantificar los cambios composicionales mayores

asociados a la descomposición de las dos composiciones de moscovitas primarias. Si se asume que los cambios en Si, Ti y la ocupancia octaédrica se deben a las sustituciones tschermak, Ti-espinela y trioctaédrica, las contribución respectiva de las mismas serían tk:Ti-sp:di-tri = 37:28:35 para los núcleos de alto Ti, y tk:di-tri=56:44 para las zonas empobrecidas en Ti.

Estas relaciones suponen una contribución relativa similar de las sustituciones tk y di-tri en ambos casos. Sin embargo dadas sus respectivas relaciones estequiométricas, la sustitución di-tri es tres veces más efectiva que tk en la reducción de las cantidades de Fe+Mg, o dicho de otra manera, la exsolución de componente trioctaédrico genera tres veces más moles de biotita que el componente leucofilita. Esto puede explicar la abundancia de lamelas de biotita y escasez de cuarzo en los intercecimientos de los núcleos de alto Ti de estas micas (y en las moscovitas descompuestas de los gneises aplíticos). No obstante, la escasez de lamelas de biotita intercrecidas en las zonas de bajo Ti sólo puede explicarse por una mayor capacidad de difusión de los productos de descomposición hacia los bordes de los cristales y la matriz y/o hacia placas de biotita sobrecrecidas cercanas.

Las moscovitas secundarias se conectan con las composiciones más evolucionadas del grupo de composiciones de bajo Ti (e.g., diagrama Fe+Mg vs ^[VI]Al de la Figuras 4.4.13 y 4.4.14, y Figura 4.4.19). Sus cantidades distintivamente menores en Si son consistentes con un origen de baja temperatura. La mayor parte de sus variaciones composicionales pueden describirse por la sustitución tschermak ya que los cambios en Si explican los cambios en Fe, Mg y ^[VI]Al. En estas micas sin embargo, el incremento en la ocupancia octaédrica respecto de las composiciones de moscovitas primarias del grupo de bajo Ti más pobres en Fe+Mg sugiere que presentan razones Fe³⁺/Fe²⁺ mayores, por lo que no cabe inferir incrementos en el componente trioctaédrico como podría deducirse de la Figura 4.4.19.

Conclusiones

De toda la discusión anterior puede concluirse que el proceso de zonación en estas moscovitas primarias de alto Ti ocurrió mediante dos procesos de descomposición superpuestos manifestados por variaciones composicionales distintas (i.e., sustituciones catiónicas) y el crecimiento de biotita±cuarzo.

La sustitución Ti-Al-vacante, Ti-Mg-espinela y Ti-Fe-espinela explica lo sustancial del proceso de descomposición que tiene como producto la generación de amplias zonas de moscovitas primarias empobrecidas en Ti (i.e., transiciones abruptas), y el desarrollo de placas de biotita externas que pseudomorfizan la moscovita primaria. Dadas las texturas generadas, al ausencia de otras fases de Fe, Mg, y/o Ti, y la imposibilidad de generar biotita a partir de la mera exsolución del Ti de la moscovita, debe concluirse que este proceso implicó la reacción de las moscovitas primarias de alto Ti con un fundido. Los resultados de este proceso incluyen:

- el desarrollo de funciones muy pendientes en la distribución de elementos en las transiciones abruptas, que pueden o no mostrar control estructural respecto de los planos (001) de la moscovita (incluyendo distribuciones esqueletales) y que no pueden ser descritas por procesos de difusión volumétrica (Capítulo 5.6.2.5),
- fuertes cambios composicionales en estas transiciones abruptas, que implican un salto composicional de ca. 0.18 átomos de Ti pfu en unas pocas micras (o incluso menos), similar al contenido máximo de Ti registrado en moscovitas ígneas y metamórficas (Miller et al., 1981; Monier et al., 1984; Guidotti, 1984; Monier y Robert, 1986b).

- la operatividad independiente de tres vectores (Ti-Al-vacante, Ti-Mg-espinela y Ti-Fe-espinela) que describen las transiciones abruptas, de manera que los cationes Fe y Mg pueden o no estar implicados,
- la posible operatividad del vector Ti-Al-vacante, hasta la fecha no descrito en moscovitas.

Todas estas características son interpretables en el contexto del progreso irreversible del proceso reaccional de descomposición de la moscovita de alto Ti, debido a un fuerte *overstepping* de la superficie de reacción apropiada. Si la sustitución de oxidación $^{[VI]}Ti^{[VI]}Fe^{2+[VI]}Al_{-1}^{[VI]}Fe^{3+}_{-1}$ no es operativa, la operatividad del vector Ti-Mg-sp al mismo tiempo que el Fe se mantiene constante en otras transiciones (Figura 4.4.17c-f) puede considerarse como una evidencia de procesos irreversibles, ya que, aunque es previsible un comportamiento diferencial del Mg y Fe en el balance según esta sustitución, no existen razones cristalquímicas para que el Fe no varíe.

Las sustituciones tschermak y trioctáedrica (\pm Ti-espinela) explican lo sustancial del proceso de descomposición que tiene como producto:

- el crecimiento de finas lamelas de biotita (\pm cuarzo) intercrecidas dentro de los núcleos de alto Ti
- el desarrollo de zonas empobrecidas en Fe+Mg y Ti y alargadas según (001) asociadas a estas lamelas
- el desarrollo de zonados amplios en Mg y Fe en las áreas relictas de alto Ti y los bordes de bajo Ti.

Este proceso es posterior al desarrollo de las transiciones abruptas y de las áreas empobrecidas en Ti asociadas, como se deduce de que Al, Fe y Mg están afectados por procesos de difusión en las zonas de alto y bajo Ti donde Ti es constante. Esto permite explicar el desarrollo independiente de las dos tendencias de variación paralelas de los dos grupos de composiciones (Figuras 4.4.13 y 4.4.14), y es consistente con el hecho de que las moscovitas secundarias se conectan con el extremo composicionalmente más evolucionado de las composiciones de moscovitas primarias de bajo Ti.

Todas estas conclusiones relativas a la exsolución de biotita pueden extenderse a las moscovitas de las aplopegmatitas concordantes que presentan lamelas de biotita intercrecidas (T472a y T493). Este proceso de descomposición de las moscovitas de gneises aplíticos difiere del deducido para los gneises bandeados en la menor contribución de la sustitución tschermak (i.e., de la descomposición de leucofilita), consistente con la escasez de intercrecimientos de cuarzo en estas moscovitas primarias. En este caso, sin embargo, no se detecta un control del Ti sobre la composición de las moscovitas similar a los ya descritos en las moscovitas de alto Ti de restitas y aplitas. Así, las composiciones ricas en Ti no presentan cantidades de Mg y razones Mg/Fe elevadas, aunque contienen algo menos de Na que las composiciones pobres en Ti (Figura 4.4.14).

Por otra parte, los altos contenidos en Ti de las moscovitas primarias de aplopegmatitas concordantes (máximo de 0.18 átomos pfu) y discordantes (máximo de 0.23 átomos pfu) son consistentes con su origen ígneo de alta T, a pesar de lo cual cantidades de Si son relativamente elevadas (máximo de 6.46 átomos pfu en el microgranito) por comparación con otras moscovitas ígneas (Miller et al., 1981; Speer, 1984; Guidotti, 1984; Monier et al., 1984; Monier y Robert, 1986b). Esto sugiere que la presión ejerce un control sobre la composición de las moscovitas supersólidas similar al detectado en condiciones subsólidas (cf. Massonne y Schreyer, 1987) y consistente con el descenso de Si asociado a los procesos de descomposición sufridos por estas moscovitas y con los bajos contenidos en Si de las placas de moscovita secundarias. El comportamiento composicional detectado sugiere que la ocupancia octaédrica desciende al descender la presión, de acuerdo con los datos experimentales de Massonne y Schreyer (1987), aunque la probable presencia de cierta cantidad de Fe^{3+} oscurece esta conclusión.

Teniendo en cuenta que el límite de 0.16 átomos Ti pfu raramente sobrepasado en moscovitas de alto grado e ígneas (Guidotti, 1984; Monier and Robert, 1986), las cantidades de Ti en las moscovitas del dique de microgranito pueden considerarse excepcionalmente altas (aunque no únicas, Monier y Robert, 1986b). Dado que no coexisten fases saturadas en Ti en ninguna de las muestras de gneises aplíticos y el dique de microgranito, sorprende no sólo el elevado contenido de Ti en las moscovitas, sino también las fuertes variaciones entre los máximos de Ti de las cuatro rocas analizadas, que no pueden relacionarse exclusivamente con las temperaturas de cristalización ya que éstas no han debido diferir en unas decenas de grados. Puziewicz y Koepke (1991) consideran que la coexistencia de fases saturadas en Ti (ilmenita esencialmente) supone un mayor contenido en las cantidades de Ti de moscovitas primarias graníticas. Este sin embargo no parece ser el caso de los gneises aplíticos y dique de microgranito estudiados en este trabajo, que se aproxima más al caso estudiado por Monier y Robert (1986b) en leucogranitos del Macizo Central francés. Estos autores sugirieron que el coeficiente de partición del Ti entre biotita y moscovita se aproxima a 1 a medida que el contenido en Ti de la roca granítica aumenta, de manera que cuando la biotita se satura en Ti, los contenidos en Ti de la moscovita se incrementan dramáticamente ($\gg 0.16$ atoms pfu). El presente caso puede resolverse de la misma manera, dado que los contenidos en TiO_2 del microgranito analizado son mayores (0.22-0.50 wt%) que los de las aplopegmatitas concordantes (T472a = 0.04 %, T335 = 0.07 %, y T493 = 0.12 %; Apéndice I) y en ningún caso coexisten óxidos de Ti. Esto puede indicar que el Ti ha debido entrar en la estructura de la moscovita "forzado", tanto en el microgranito donde coexiste con biotita abundante como en las aplopegmatitas concordantes, donde las cantidades de TiO_2 son muy bajas pero la biotita es muy escasa. En estos últimos, la moscovita ha cristalizado antes que la biotita, por lo que son concebibles altos contenidos en Ti de las moscovitas (> 0.16 atoms pfu) independientemente de las condiciones de T.

4.4.4.6. ESQUISTOS MOSCOVÍTICOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE \pm FELDESPATO-K

En estas rocas la moscovita forma placas de tamaño de grano medio, afectadas por la deformación y con abundantes intercrecimientos de biotita y cuarzo (subordinado). La deformación ha llegado a romper algunos granos sobre los que se forman moscovitas recristalizadas de tamaño de grano más fino y con cantidades menores de intercrecimientos. En la muestra T481 se han analizado también placas finas xenomorfas que pseudomorfizan parcialmente al granate (4 análisis, Figura 4.4.20).

Las cantidades de Si son relativamente elevadas (6.4-6.6 átomos pfu), aunque destaca de nuevo la moderada variación en Si y la fuerte variación en la ocupancia octaédrica acompañada de cambios en Fe+Mg y ^{VI}Al (Figura 4.4.20, Tabla 4.4.11). Así mismo, áreas empobrecidas en Ti, Fe y Mg alargadas según los planos (001) se asocian a los intercrecimientos de biotita (Figura 4.4.21). Estas características composicionales y texturales son similares a las encontradas en las moscovitas de los gneises aplíticos y el dique de microgranito, lo que sugiere la inestabilidad del componente trioctaédrico y, en menor medida, leucofilita (Figura 4.4.22). Es interesante recordar que en estas rocas coexiste grafito e ilmenita (Capítulo 3.2.1.5), por lo que se infiere que las variaciones en la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} de estas moscovitas deben ser más moderadas. Las cantidades de Ti son bastante altas (máximo de 0.21 átomos pfu), y aunque en el conjunto de análisis se observan fuertes descensos hasta 0.05 átomos pfu, existe un grupo de composiciones de alto Ti (ca. 0.20 átomos pfu) donde no se detectan cambios en este elemento a pesar de que sí se detectan variaciones en ^{VI}Al , Fe y Mg (Figura 4.4.20). Este comportamiento es similar al del grupo de alto Ti de las moscovitas del dique de microgranito, aunque en las moscovitas de estos esquistos moscovíticos no se ha detectado la compleja zonación de aquellas. No obstante, el hecho de que no se haya registrado variación en Ti puede explicarse si

la longitud de onda de los cambios en Ti asociados a las áreas empobrecidas alargadas según los planos (001) es menor que la de los cambios de Fe, Mg y Al.

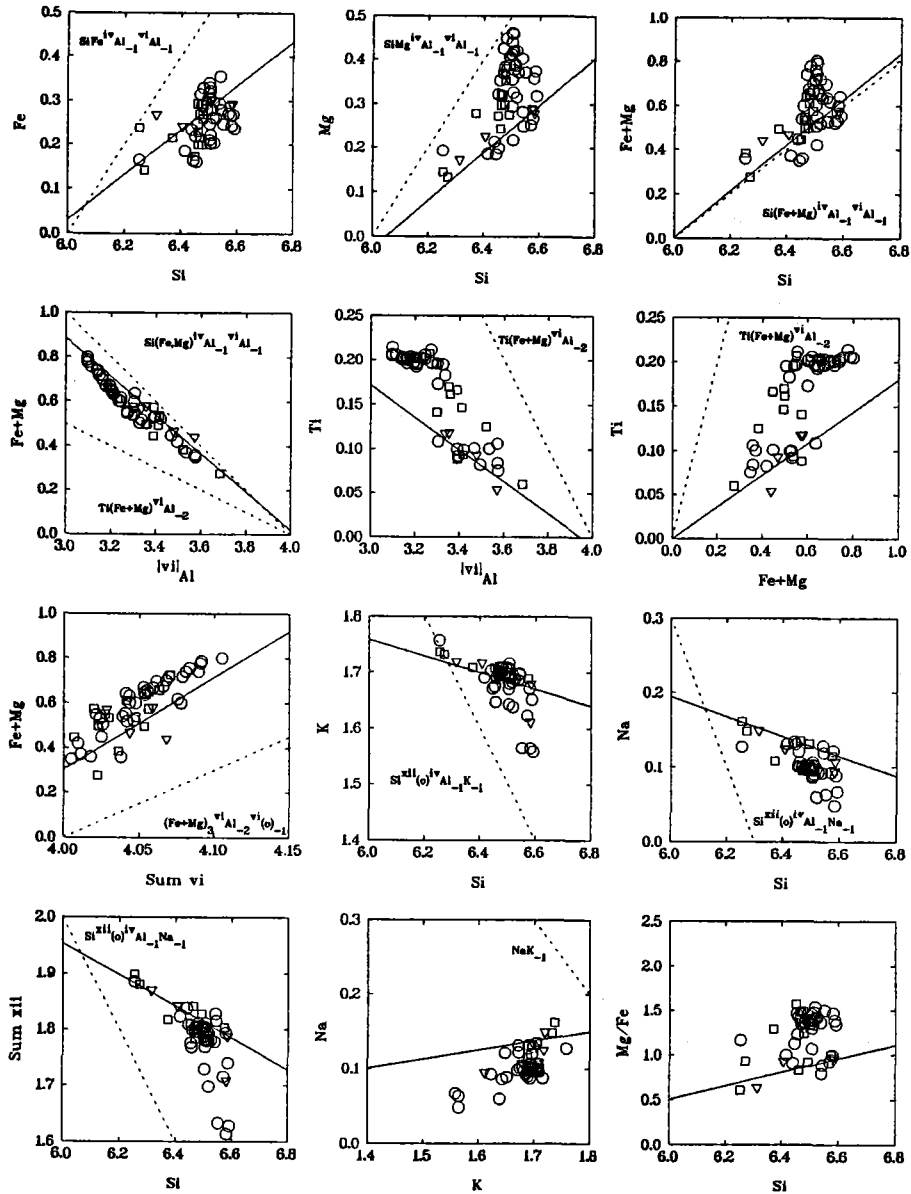


Figura 4.4.20. Diagramas de variación binarios (base catiónica) para las moscovitas de los esquistos moscovíticos con $Ms+Bt+Grt$ (Kfs ausente) del complejo de gneises leucocratos de Torrox (T471d, T472b, T481) y banda de Rombealbardas (T499b). Círculos: placas de moscovitas de la matriz con intercrecimientos de biotita; Cuadros: granos recristalizados; Triángulos invertidos: pseudomorfos de granate. Líneas de regresión y vectores como en la Figura 4.4.4. Nótese las similitudes con las tendencias formadas por las moscovitas de los gneises aplíticos y el microgranito T494.

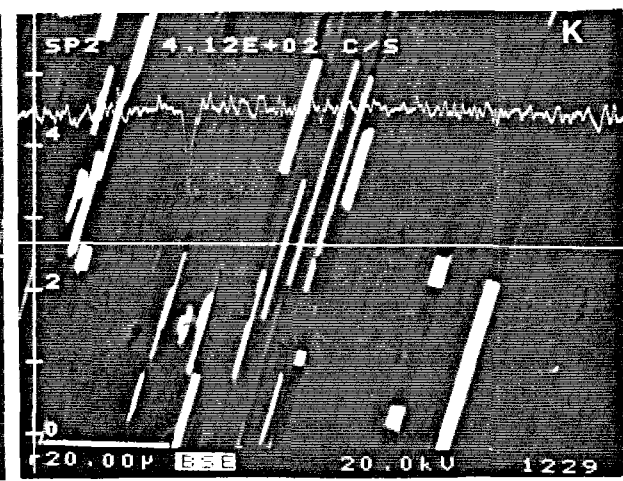
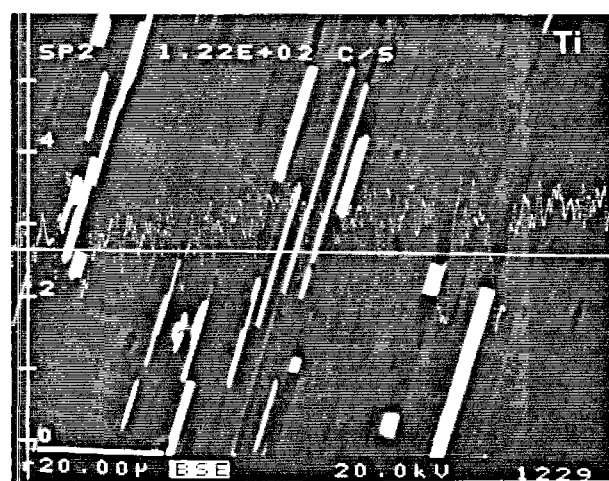
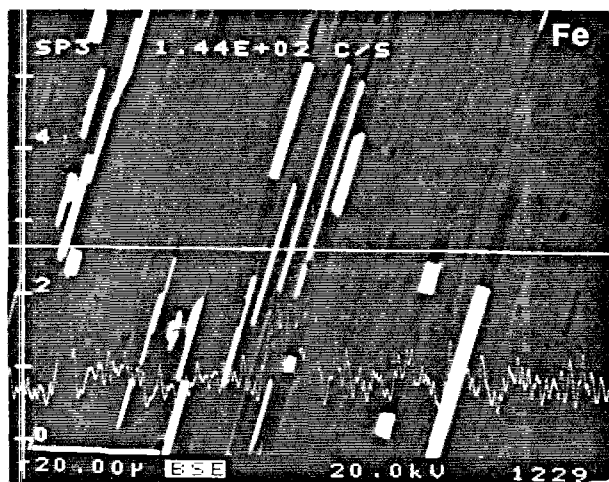
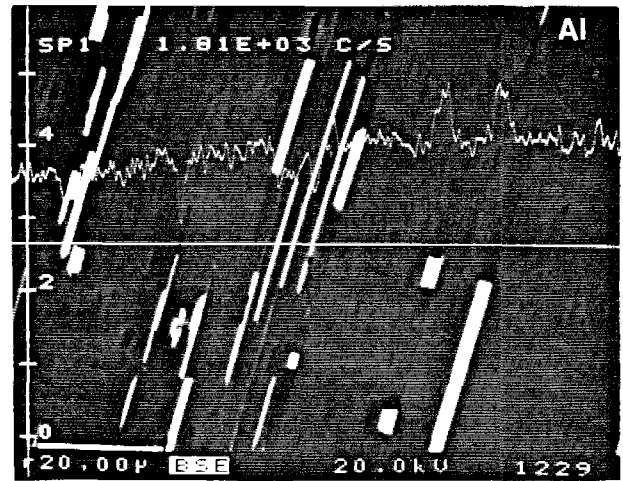
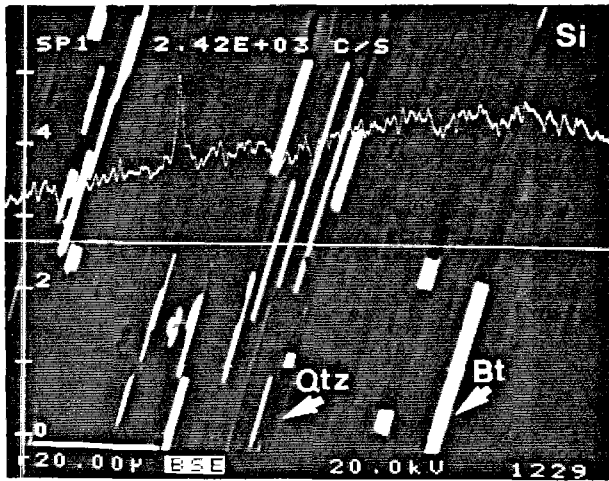
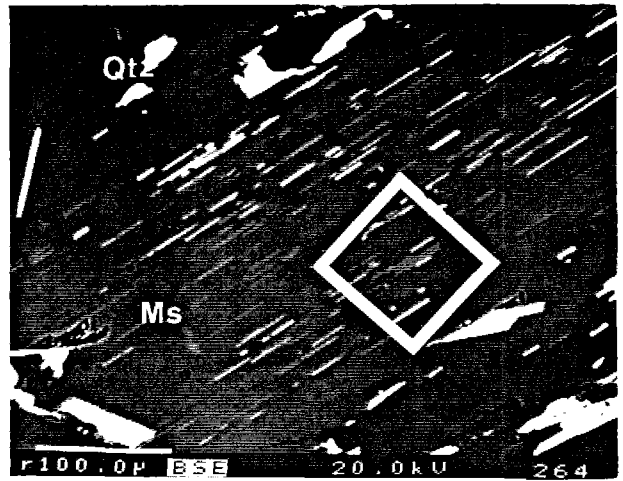
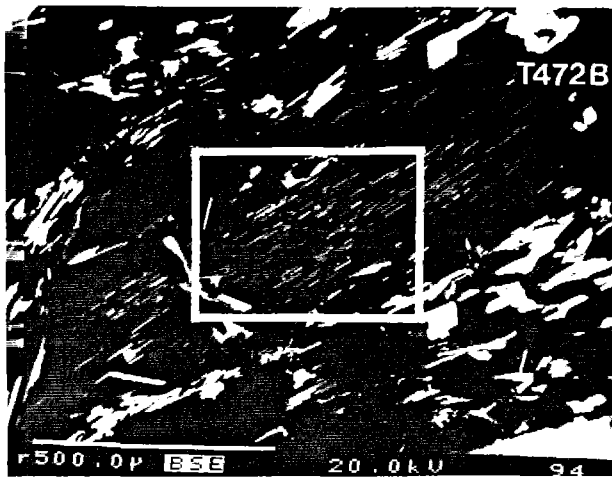
Las placas recristalizadas y pseudomorfas parciales de granate presentan, en general, características composicionales evolucionadas, i.e., más pobres en Si, Ti, Fe y Mg (Figura 4.4.20). Dadas las elevadas cantidades de Fe, Mg, Si, y Ti de algunos análisis de cristales menores identificados ópticamente como recristalizados, es posible que (1) existan errores en la asignación del tipo petrográfico, (2) el proceso de recristalización no haya logrado reequilibrar totalmente la composición de las placas originales, o (3) este proceso haya tenido lugar en condiciones P-T variables. Las dos últimas posibilidades son factibles dado que las moscovitas que pseudomorfizan al granate, consideradas petrográficamente tardías, también presentan composiciones variables.

Tabla 4.4.11. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de los esquistos moscovíticos de complejos de gneises leucocratos de Torrox (muestras T471d, T472b, T481) y Rompealbaldas (T499b). (n=56).

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{VI}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.253	6.591	6.484	0.075										
[^{IV}]Al	1.409	1.747	1.516	0.075										
[^{VI}]Al	3.095	3.685	3.304	0.146	-0.551									
Ti	0.054	0.214	0.162	0.050	0.354	-0.887								
Fe	0.142	0.355	0.258	0.049	0.460	-0.717	0.355							
Mg	0.132	0.460	0.320	0.084	0.516	-0.980	0.876	0.660						
Sum VI	4.005	4.105	4.048	0.024	0.157	-0.684	0.493	0.759	0.732					
Na	0.048	0.162	0.104	0.021	-0.656	0.649	-0.726	-0.188	-0.691	-0.380				
K	1.558	1.757	1.685	0.039	-0.624	0.071	-0.136	0.071	-0.087	-0.016	0.627			
Sum XII	1.614	1.899	1.790	0.054	-0.701	0.310	-0.385	-0.027	-0.337	-0.162	0.839	0.950		
Mg/Fe	0.604	1.570	1.245	0.244	0.307	-0.621	0.826	-0.071	0.690	0.210	-0.768	-0.227	-0.465	
Na/K	0.031	0.093	0.062	0.012	-0.622	0.673	-0.752	-0.201	-0.716	-0.405	0.997	0.569	0.797	-0.786

Las similitudes entre el comportamiento de las moscovitas de estas rocas y las de gneises aplíticos y el microgranito contrasta con la diferente naturaleza de la moscovita (blástica vs ígnea) y con las asociaciones minerales de ambos tipos de rocas. Respecto de la asociación de fases presentes, los aspectos más importantes son la presencia en los esquistos moscovíticos de ilmenita, que asegura saturación en Ti, de grafito, que asegura un sistema reducido, y la ausencia de feldespato-K (en ninguna de las muestras analizadas se ha encontrado feldespato-K con métodos ópticos y microscopía electrónica), que indica que las moscovitas no están saturadas en Si. No es de extrañar por lo tanto que las cantidades de Ti sean mayores que en los gneises (exceptuando el microgranito) y similares a las de las moscovitas de las restitas, y que las cantidades de Si sean menores que las máximas detectadas en los gneises bandeados. La ausencia de Kfs parece haber controlado el proceso de reajuste composicional en estas moscovitas si se comparan con las de los gneises bandeados y glandulares (donde sí coexiste Kfs), rocas con las que guardan mayores similitudes composicionales y de asociaciones de fases que con los gneises aplíticos y el microgranito. Dado que las cantidades de Si no corresponden a las de saturación, no existe razón para que este componente varíe sustancialmente durante la descomposición de la moscovita. En cambio, el componente trioctaédrico sí está

Figura 4.4.21. (Página siguiente) Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y transversales elementales cualitativas en un cristal heterogéneo de moscovita con intercrecimientos de Bt (+Qtz subordinado) de la muestra T472-b. (a) y (b) Imagen general del cristal y detalle que muestra la abundancia de intercrecimientos de biotita (zonas blancas brillantes) paralelos a los planos (001) de la moscovita, mientras que el cuarzo (zonas alargadas oscuras) es escaso. (c), (d) (e), y (f): Área ampliada y perfiles cualitativos (cuentas por segundo) que muestran los balos de empobrecimiento (gris oscuro) en Fe, Mg y Ti y enriquecimiento en Al de la moscovita. Nótese que las zonas empobrecidas se asocian a los contactos de grano perpendiculares a (001) entre moscovita y biotita, aunque son alargados según esta dirección; en las moscovitas primarias de los gneises bandeados las zonas empobrecidas son más amplias y se asocian a los contactos de grano paralelos a (001).





saturado debido a la coexistencia de biotita, por lo que es posible que su inestabilidad controle el proceso de descomposición. Como ya se ha indicado, esto es consistente con las evidencias experimentales de Massonne y Schreyer (1987) que indican un descenso de la solubilidad del componente trioctaédrico con descensos de presión.

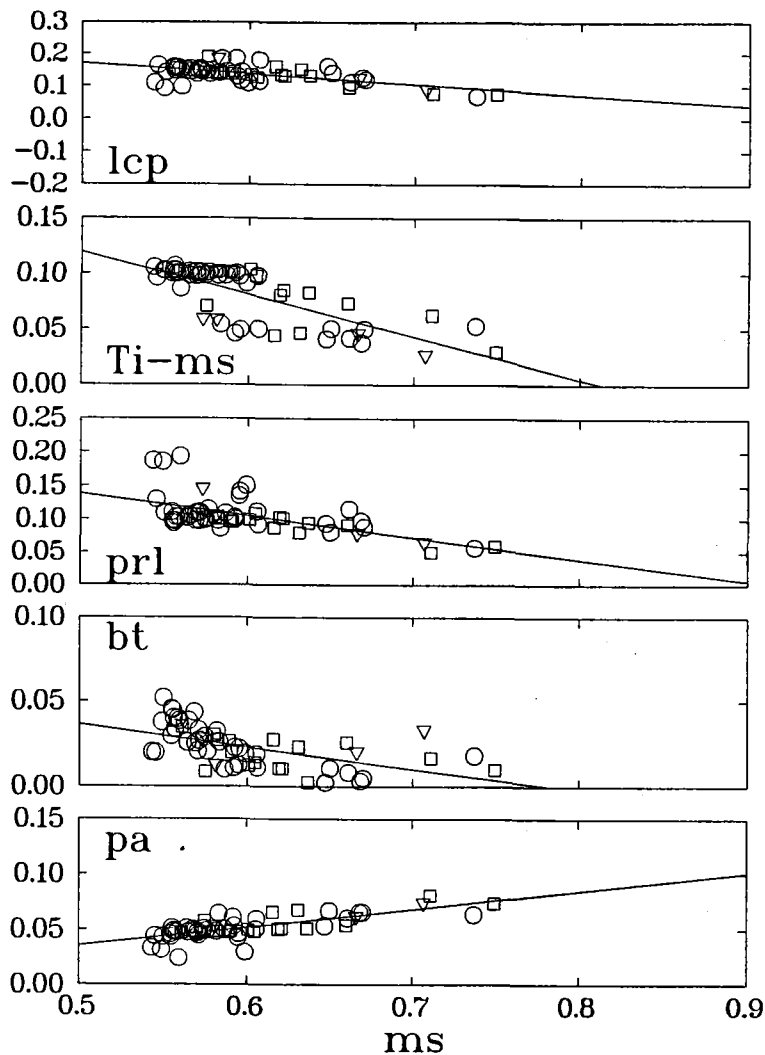
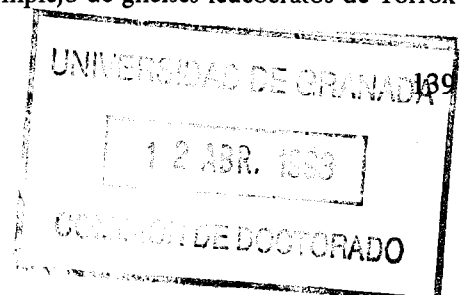


Figura 4.4.22. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas de los esquistos moscovíticos con $Ms+Bt+Grt$ (Kfs ausente) del complejo de gneises leucocratos de Torrox (T471d, T472b, T481) y banda de Rombealbarbas (T499b) expresados en términos de los componentes deducidos para las moscovitas de los gneises bandeados (símbolos como en la Figura 4.4.21 y abreviaturas como en la Figura 4.4.8, respectivamente; ver el texto para el procedimiento de cálculo). Las líneas de regresión incluyen todos los análisis proyectados. Nótese fuerte variación del componente biotita y la escasa variación del componente $Ti-ms$ en el grupo de composiciones de alto Ti .

4.4.5. METAPELITAS GRAFITOSAS

La composición de las moscovitas de las metapelitas grafitosas y gneises pelíticos difiere bastante de la de las moscovitas de los esquistos moscovíticos intercalados en el complejo de gneises leucocratos de Torrox



y banda de Rompealbardas, y de las de los propios gneises leucocratos. Estas diferencias son debidas, en gran parte, a la composición global rica en Al de las metapelitas grafitosas, donde coexisten fases saturadas en Al y no coexiste feldespató-K. Las desviaciones del término extremo moscovita son más limitadas (Figura 4.4.2), y las heterogeneidades composicionales son menos importantes (Figura 4.4.4 y Tabla 4.4.1). La inspección de la Figura 4.4.4 muestra que los espectros composicionales de las moscovitas de los distintos tipos de rocas (i.e., esquistos con St+Bt+Grt+And, esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky), y gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd) se solapan, y que gran parte del espectro total observado se debe a variaciones detectadas dentro de los gneises pelíticos, particularmente en la muestra T348, un gneis pelítico con cordierita donde apenas quedan relictos de fases de P intermedia (Ky, St, y Grt, e incluso Fib). Excluyendo los análisis de esta muestra, todas las composiciones presentan cantidades de Si y Ti menores de 6.4 y 0.10 átomos pfu, respectivamente (Figura 4.4.1). Conviene por lo tanto analizar los distintos tipos de rocas independientemente y comenzar con los gneises pelíticos.

4.4.5.1. GNEISES PELÍTICOS CON ESTAUROLITA + BIOTITA + GRANATE + DISTENA + FIBROLITA + ANDALUCITA \pm CORDIERITA

En las moscovitas de los gneises pelíticos pueden distinguirse dos grupos composicionales en base a las asociaciones de fases presentes, correspondientes a las muestras con cordierita (pinitizada o no, muestras T348 y T498), y al resto de las muestras analizadas donde no coexiste cordierita (Figura 4.4.23). En conjunto ambos grupos forman tendencias composicionales únicas para la mayoría de los elementos, excepto para los alcalinos, particularmente el Na. Debido a que se tiene más información de la muestra T348, y a que es posible que los análisis de la muestra T498 (realizados en la microsonda de la Universidad de St Andrews) sufran de errores analíticos derivados de volatilización de elementos alcalinos, las referencias al primer grupo de composiciones se referirán exclusivamente a la muestra T348.

La composición de las moscovitas de los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And es bastante homogénea por comparación con las moscovitas de los gneises con cordierita y los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (compárese la Tabla 4.4.12 con las Tablas 4.4.13 y 4.4.3). Las variaciones dentro de muestras individuales son escasas, de menor entidad que las del conjunto de muestras. Quizás el aspecto más sobresaliente de su heterogeneidad composicional es la variación global en Si, $^{[M]}Al$ y Mg (Figura 4.4.23), que indica la operatividad de la sustitución tschermak. El Ti no muestra relaciones claras, y la correlación negativa entre Na y K (Figura 4.4.23) sugiere que las variaciones entre los cationes interlaminares están controladas por la sustitución paragonita NaK_{-1} .

Esta relativa homogeneidad composicional se corresponde con la escasez o ausencia de texturas reaccionales en estas placas de moscovita de grano medio. Aunque en algunos casos se detectan lamelas de biotita intercrecidas, su presencia es local y su abundancia muy subordinada (Capítulo 3.1.1.5, Figura 3.1.6), por lo que su desarrollo puede relacionarse con una limitada descomposición del componente leucofilita durante la descompresión. Sin embargo, por comparación con porfidoblastos relictos de la muestra T348 que se describen a continuación, es posible que la composición de estas moscovitas represente condiciones alejadas de las máximas presiones alcanzadas.

Las moscovitas del gneis pelítico con cordierita T348 presentan fuertes desviaciones del término extremo moscovita así como un espectro composicional más amplio (Figuras 4.4.1, 4.4.2c y 4.4.24 y Tabla 4.4.13). Los tipos texturales de moscovitas analizados (Figura 4.4.24, Apéndice II Tabla M) son:

- porfidoblastos de tamaño de grano medio deformados y fuertemente desestabilizados, con desarrollo de abundantes intercrecimientos de biotita, cuarzo, cordierita pinitizada e ilmenita paralelos a los planos (001) de la moscovita (Figura 4.4.25),
- placas menores dispersas en la matriz, no deformadas y con desarrollo limitado de intercrecimientos de finas lamelas de biotita,
- placas finas y alargadas asociadas a pseudomorfos de granate,
- placas decusadas o recristalizadas, libres de intercrecimientos y de deformación interna que están asociadas a porfidoblastos de plagioclasa no zonados en las bandas ricas en esta fase.

Esta distinción petrográfica se corresponde con características composicionales distintivas. Los porfidoblastos descompuestos presentan un espectro muy amplio en todos los componentes, dentro del cual se engloban las placas menores con finos intercrecimientos de biotita y las moscovitas que pseudomorfizan al granate (Figura 4.4.24). Las moscovitas asociadas a porfidoblastos de plagioclasa se diferencian del resto por sus contenidos en Ti extremadamente bajos (Figura 4.4.24), lo cual apunta a un origen tardío.

Las tendencias de variación de los porfidoblastos indican un proceso de descomposición dominado por la sustitución tschermak similar al de las moscovitas primarias de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt del complejo de gneises leucocratos de Torrox. A medida que descienden las cantidades de Si desde 6.56 a 6.13 átomos pfu, las cantidades de Fe, Mg, Ti, Sum VI, y ^[xii](o) descienden, y aumentan las cantidades de ^[vi]Al, Na y K (Figura 4.4.24). Estas variaciones composicionales pueden describirse por la operatividad de las mismas sustituciones, i.e., tschermak, di-trioctaédrica, Ti-espinela, y pirofilita (Figura 4.4.24), y por lo tanto el proceso de descomposición implica la inestabilidad de los componentes leucofilita, biotita, Ti-moscovita y pirofilita (Figura 4.4.26).

Tabla 4.4.12. Estadística básica de las moscovitas de los gneises pelíticos con St+Grt+Ky+Fib+And sin cordierita de la unidad de Torrox. (Número de observaciones=80).

	Si	[^{iv}]Al	[^{vi}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe	Na/K
Min	6.149	1.568	3.493	0.057	0.103	0.095	4.029	0.158	1.511	1.713	0.804	0.100
Max	6.432	1.851	3.778	0.098	0.181	0.351	4.105	0.251	1.658	1.842	1.946	0.166
Media	6.264	1.736	3.674	0.077	0.129	0.175	4.061	0.199	1.583	1.782	1.349	0.126
σ	0.048	0.048	0.038	0.009	0.012	0.037	0.015	0.020	0.036	0.030	0.206	0.015

Tabla 4.4.13. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de la muestra T348 (gneis pelítico de Torrox con St+Bt+Grt+Crd+And). (n=24).

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{vi}]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.125	6.562	6.342	0.143										
[^{iv}]Al	1.438	1.875	1.658	0.143										
[^{vi}]Al	3.319	3.856	3.610	0.180	-0.961									
Ti	0.002	0.118	0.069	0.036	0.639	-0.801								
Fe	0.074	0.223	0.148	0.049	0.956	-0.978	0.710							
Mg	0.075	0.455	0.235	0.121	0.970	-0.970	0.646	0.971						
Sum VI	4.028	4.116	4.068	0.022	0.703	-0.714	0.318	0.788	0.830					
Na	0.082	0.140	0.109	0.019	-0.970	0.943	-0.673	-0.933	-0.937	-0.672				
K	1.608	1.718	1.660	0.031	-0.903	0.924	-0.702	-0.917	-0.927	-0.793	0.885			
Sum XII	1.699	1.845	1.770	0.049	-0.955	0.956	-0.708	-0.948	-0.956	-0.766	0.955	0.983		
Mg/Fe	0.794	2.067	1.492	0.348	0.902	-0.843	0.465	0.816	0.917	0.748	-0.862	-0.845	-0.876	
Na/K	0.050	0.083	0.066	0.010	-0.963	0.931	-0.657	-0.921	-0.924	-0.649	0.998	0.857	0.937	-0.849

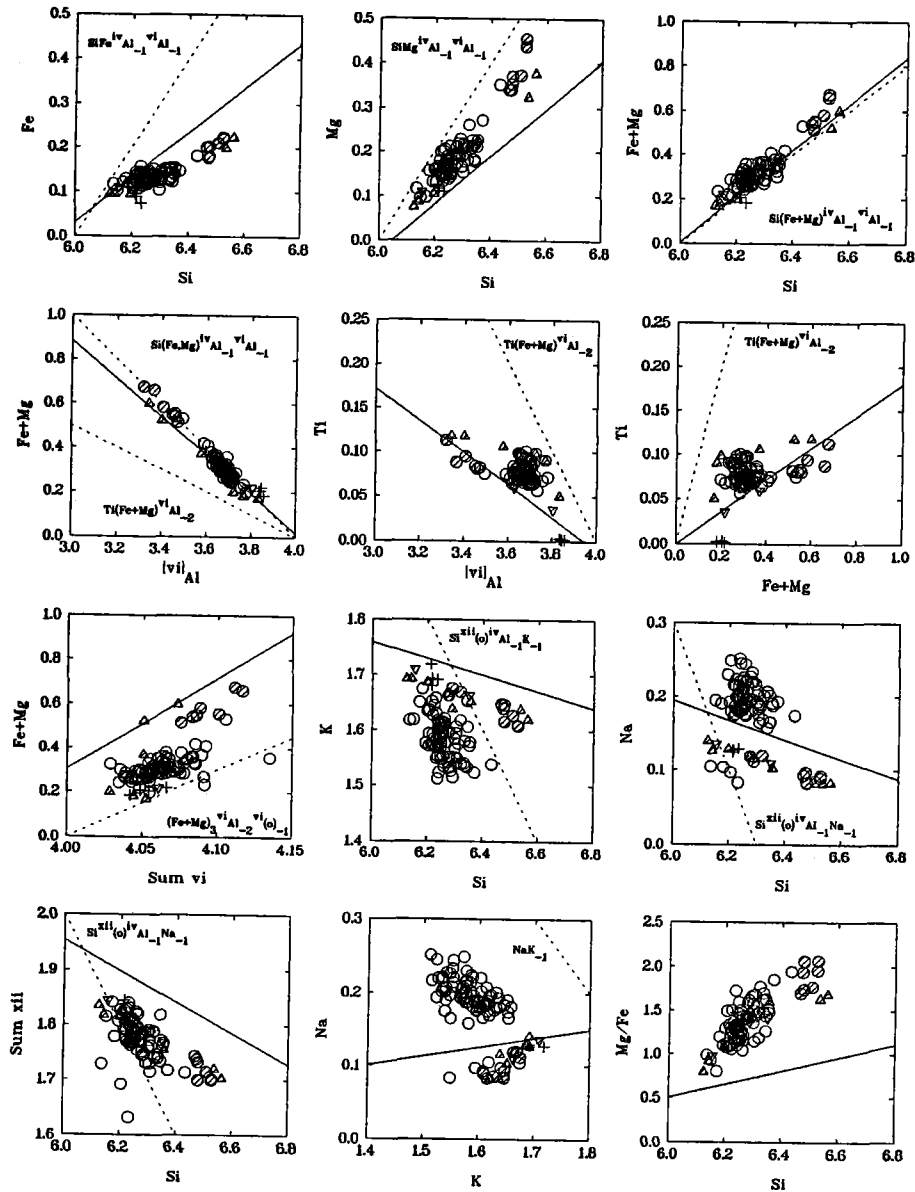


Figura 4.4.23. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las moscovitas de gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And\pm Crd$ de la unidad de Torrox. Círculos: placas de la matriz; Triángulos: blastos decusados de la matriz; Triángulos invertidos: placas que pseudomorfizan granate y estaurolita; Cruces: blastos incluidos en porfidoblastos de plagioclasa. Líneas de regresión y vectores como en la Figura 4.4.4. Los análisis de la muestra T348 se han distinguido con símbolos rellenos (ver Figura 4.4.24).

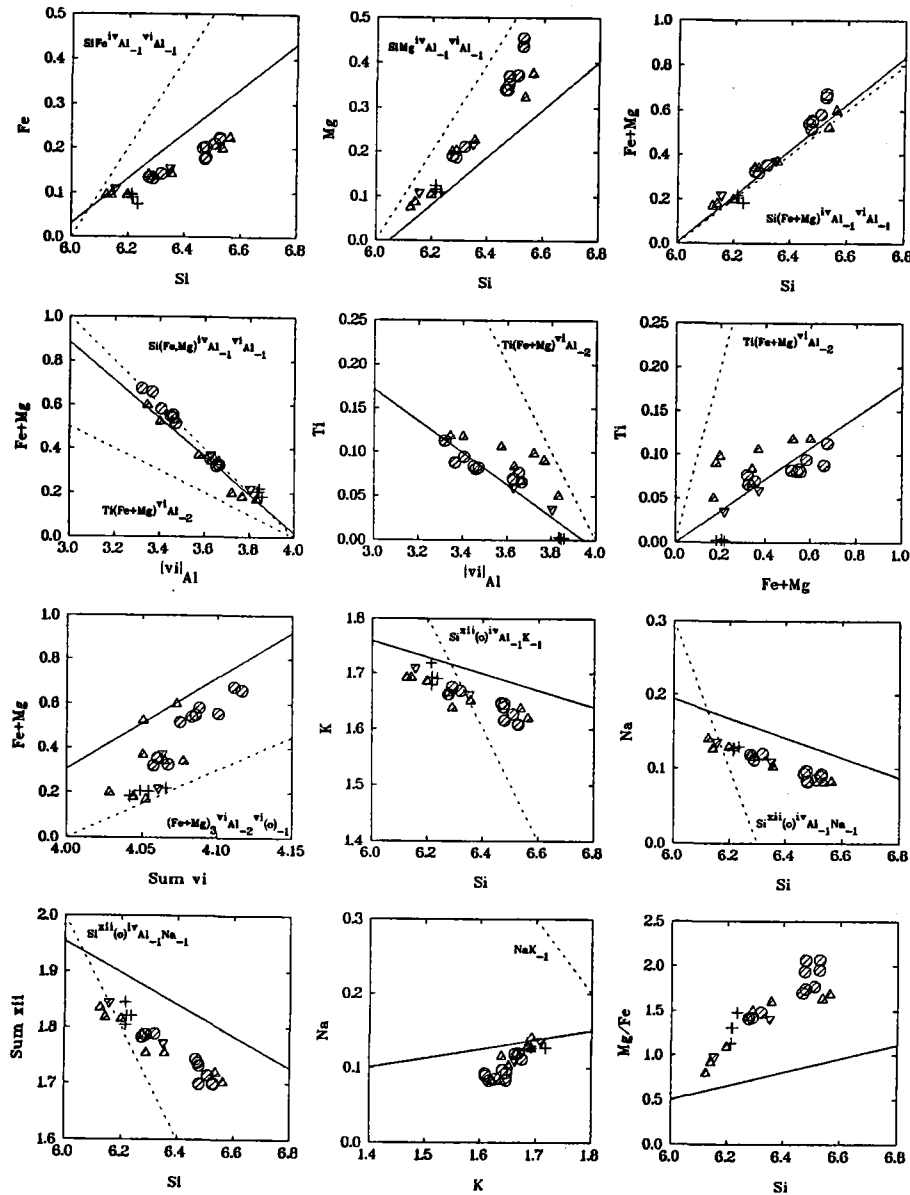


Figura 4.4.24. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de la muestra T348, un gneis pelítico con cordierita. Símbolos como en la Figura 4.4.23, y líneas de correlación y vectores como en la Figura 4.4.4.

Las texturas reaccionales que muestran estos porfidoblastos son particularmente distintivas e interesantes (Capítulo 3.1.1.5). Los intercrecimientos de biotita, cuarzo y cordierita presentan un fuerte control estructural (Figura 4.4.26) según los planos (001) de la moscovita. Es de notar la abundancia modal y tamaño de grano de los intercrecimientos, particularmente de la cordierita que se encuentra pinitizada, lo cual puede explicar su heterogeneidad (ver perfiles de Si y Mg en la Figura 4.4.26). Estos granos de cordierita

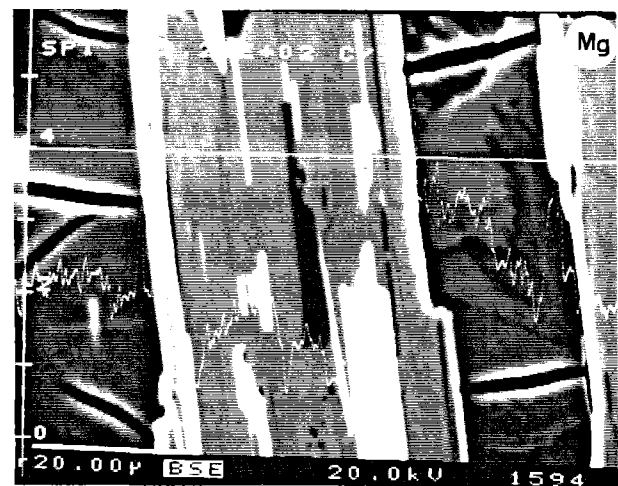
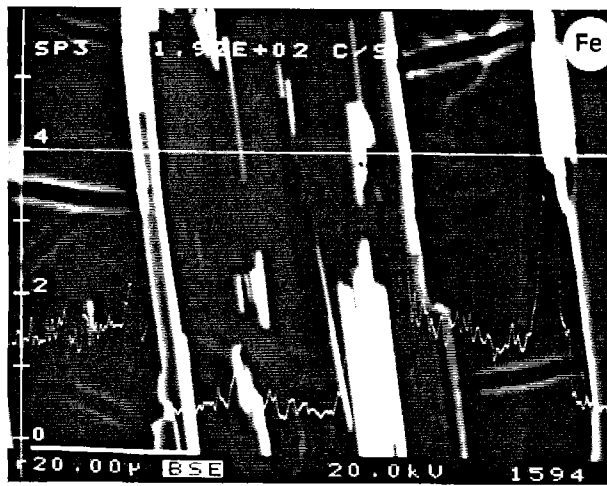
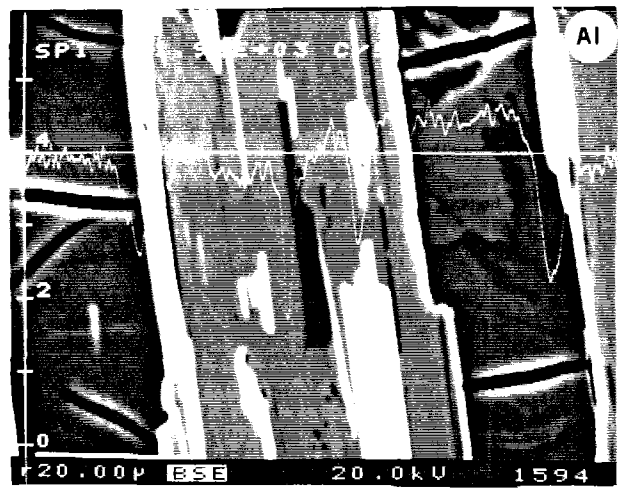
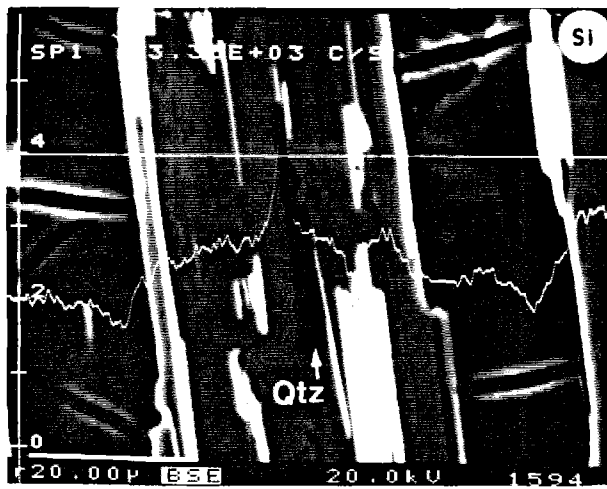
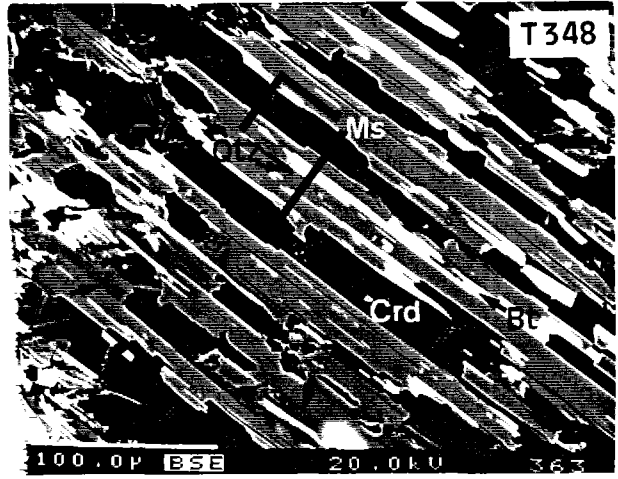
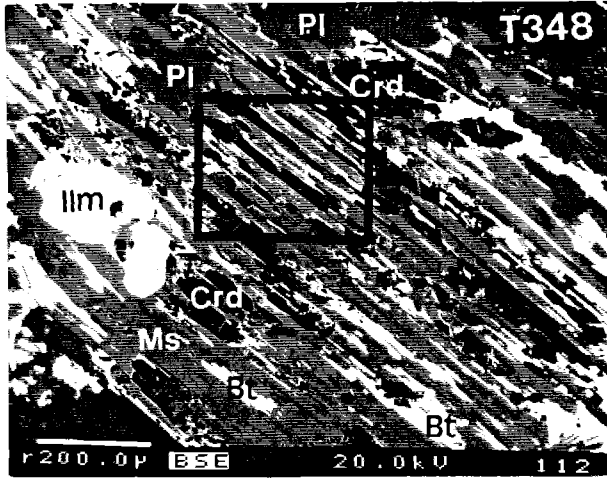
incluyen a su vez lamelas de biotita, y presentan fracturas de apariencia concoidal típicas de materiales amorfos. La moscovita presenta halos de empobrecimiento alargados que se asocian a los contactos de grano paralelos a (001), en una disposición similar a los halos de las moscovitas de los gneises bandeados. Aunque estas texturas y las tendencias composicionales asociadas sugieren un proceso de descomposición fengítica, los tamaños y cantidades de estas fases intercrecidas son lo suficientemente elevados como para considerar por criterios de balance de masa que estas fases han debido de generarse por reacción entre la moscovita y otras fases de la muestra (granate y estaurolita). La ausencia de silicatos de Al (i.e., andalucita) y feldespato-K en los intercrecimientos indica que la reacción de descomposición no se corresponde con la inestabilidad subsólida de $Ms+Qtz$.

A pesar de las similitudes composicionales con las moscovitas de los gneises bandeados, existen algunas diferencias notables entre las que destacan las razones $Mg/Fe > 1$, y el fuerte descenso en Mg y en la razón Mg/Fe a medida que la descomposición progresa (Figura 4.4.24, Tabla 4.4.13). Razones $Mg/Fe > 1$ son consistentes con las solubilidades relativas de estos componentes a través de la sustitución tschermak (Velde, 1965, 1967; Monier y Robert, 1986a) y Ti-espinela (según se ha deducido anteriormente), por lo que es probable que gran parte del Fe sea Fe^{2+} en estas moscovitas, lo cual es coherente con el carácter reducido del sistema (grafito presente). Dado que pueden descartarse fuertes interferencias de las variaciones en Fe^{3+} , los descensos en Sum VI detectados se asignan al descenso de solubilidad del componente trioctaédrico al progresar la descomposición (Figura 4.5.26). Es probable que los altos valores en la razón Mg/Fe original de estas moscovitas hayan favorecido la producción de cordierita dentro de los intercrecimientos dado que las biotitas intercrecidas presentan razones $Mg/Fe < 1$ (ver apartado 4.5.4).

Las diferencias en las cantidades de Na y K de las moscovitas de la muestra T348 respecto de las de los otros gneises pelíticos no parecen relacionables con problemas analíticos de volatilización de elementos alcalinos. Todas las muestras excepto la T498 se analizaron en la microsonda de la Universidad de Granada con las mismas rutinas analíticas. Exceptuando la muestra T498 (4 análisis), la ocupancia interlamina sigue una misma tendencia de variación en todas las muestras de gneises pelíticos, aunque como ya se ha indicado las cantidades de Na son menores y de K mayores en el gneis pelítico con cordierita T348. Estas diferencias pueden explicarse por el reconocido comportamiento antipatético de la sustitución tschermak y el Na (ver apartado 4.4.3.2). Así, las moscovitas originales menos evolucionadas del gneis pelítico con cordierita T348 son ricas en leucofilita y pobres en paragonita, lo cual es explicable por el efecto de la sustitución tschermak sobre la reducción del ángulo de rotación tetraédrica y la consiguiente inestabilidad del Na (nótese que las cantidades de Ti no son lo suficientemente elevadas como para explicar diferencias sustanciales en las cantidades de Na entre las muestras). Dado que en las moscovitas de la muestra T348 el K está en cantidades mayores que en el resto de los gneises pelíticos, las variaciones originales en Na y K **entre muestras** deben balancearse por la sustitución NaK_{-1} , lo cual es consistente con valores de Sum XII originales similares.

Sin embargo, el aumento de Na y K **dentro de la muestra** T348 al descender el grado de sustitución tschermak durante la descomposición debe balancearse por la sustitución pirofilita y Na-pirofilita,

Figura 4.4.25. (Página siguiente). Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y transversales elementales cualitativas en un cristal heterogéneo de moscovita con intercrecimientos de $Bt+Qtz+Crd+Ilm$ del gneis pelítico con cordierita T348. (a) y (b) Imagen general del cristal y detalle que muestra la abundancia de intercrecimientos de biotita (+ilmenita, zonas blancas brillantes), cuarzo (zonas alargadas oscuras), y cordierita pinitizada (bandas gris oscuro fracturadas) paralelos a los planos (001) de la moscovita. (c), (d) (e), y (f): Área ampliada y perfiles cualitativos (cuentas por segundo) que muestran en detalle la textura de intercrecimiento. La moscovita no presenta halos de empobrecimiento claros, aunque en los contactos con cordierita es algo más pobre en Mg.



respectivamente. Esto es consistente con la correlación positiva entre el Na y K (Figura 4.4.24, Tabla 4.4.13) y con lo detectado en los gneises bandeados, aunque queda la incertidumbre relacionada con las posibles variaciones de H por la sustitución de hidronio. En la Figura 4.4.26, estas diferencias en Na entre las distintas moscovitas de gneises pelíticos quedan marcadas claramente. Por otra parte, las diferencias en las cantidades totales de ocupancia interlamina existentes entre los gneises pelíticos y gneises bandeados, mayores en estos últimos (compárese las Figuras 4.4.23 y 4.4.24 con la Figura 4.4.6), indican un claro efecto composicional de los sistemas (Guidotti, 1973, Holdaway, 1980; Wang y Banno, 1987 y ver más arriba el Capítulo 4.4.3.2).

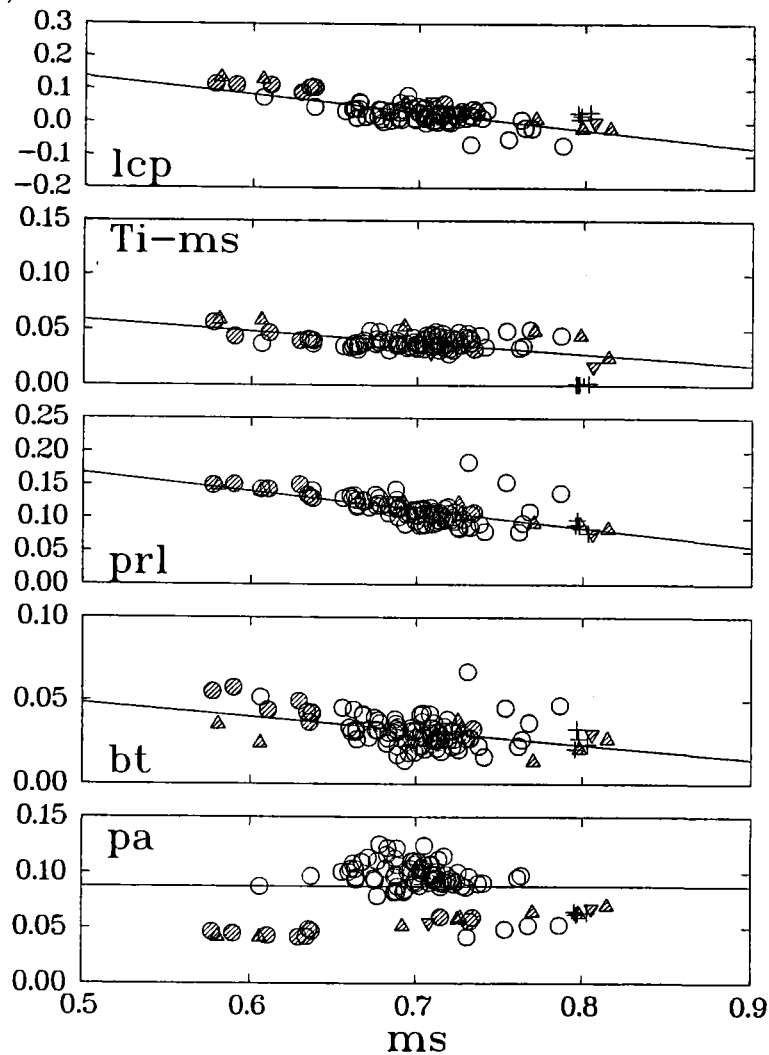


Figura 4.4.25. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas de los gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib$ de la unidad de Torrox. Todas las muestras están representadas por círculos (moscovitas de la matriz), excepto la muestra T348 donde se han distinguido porfidoblastos (círculos rellenos), blastos asociados a plagioclasa (cruces), granos decusados de la la matriz (triángulos rellenos) y pseudomorfos de granate (triángulos invertidos rellenos). Las líneas de regresión incluyen todos los análisis (ver el texto para abreviaturas y el procedimiento de cálculo).

Las cantidades de Si máximas detectadas en estas moscovitas (6.56 átomos pfu) y en las del resto de gneises pelíticos (ca 6.4 átomos pfu) no son las máximas posibles dado que las asociaciones de fases no incluyen feldespato-K. Por lo tanto, efectos composicionales de los sistemas y/o de las asociaciones de fases presentes pueden inducir variaciones en la composición de las moscovitas, lo cual es el resultado de que el potencial químico del componente leucofilita no está fijado a lo largo del espacio composicional considerado. Así, la probable ausencia original de distena (cf. Miyashiro y Shido, 1985) o una menor actividad de H₂O en la muestra T348 (cf. Massonne y Schreyer, 1987) podrían resolver estas diferencias. Sin embargo, es más probable que los porfidoblastos de la muestra T348 representen composiciones relictas de mayor presión, como lo sugiere la presencia de texturas reaccionales ausentes en las moscovitas del resto de gneises pelíticos. En este caso, las moscovitas del resto de los gneises pelíticos analizados representarían blastos recristalizados o completamente neoformados durante la descompresión. En cualquier caso, las cantidades de Si son altas si se comparan con valores "normales" de rocas pelíticas de grado medio en series de facies de P intermedia (ver más adelante).

4.4.5.2. ESQUISTOS GRAFITOSOS

Las moscovitas de los esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And y St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky) muestran composiciones menos desviadas del término extremo moscovita que los gneises pelíticos y leucocratos. En términos generales, los espectros composicionales respectivos son muy restringidos (Tablas 4.4.14-4.4.16) y presentan tendencias de variación similares a las de los gneises pelíticos. Destacan los descensos continuos en Si, Mg, Ti y Mg/Fe (Figuras 4.4.27 y 4.4.29). El aumento paralelo de Na y K al descender la Si es inconsistente con la operatividad del vector NaK₁, y sugiere la operatividad de la sustitución pirofilita (y/o hidronio) para explicar las variaciones en Na, K y las vacantes interlaminares (Figuras 4.4.27 y 4.4.29). Nótese que en los esquistos con fibrolita existen dos poblaciones de datos con alto y bajo Na (e.g., Na vs Si en Figura 4.4.29), correspondientes a los análisis obtenidos con las microsondas de las Universidades de Granada y St. Andrews, respectivamente. A pesar de que es previsible una cierta pérdida de cationes alcalinos por volatilización en los análisis de la Universidad de St. Andrews, la tendencia de variación es consistente con la obtenida con los análisis de la Universidad de Granada, y por lo tanto es considerada representativa. Aunque estas moscovitas no presentan texturas reaccionales, parece probable que al menos en parte el espectro composicional se deba a un proceso de equilibramiento controlado por la descompresión, esto es, a la inestabilidad de los componentes leucofilita, biotita, Ti-moscovita y pirofilita (Figura 4.4.28 y 4.4.31). Esto es consistente con las variaciones detectadas dentro de muestras individuales (e.g., esquisto T329 con St+Grt+Fib, Tabla 4.4.17) donde las moscovitas de pseudomorfos de estauroлита y granate presentan características composicionales evolucionadas, i.e., con menores contenidos en Si y Ti (Figuras 4.4.27, 4.4.29 y 4.4.30).

Un comportamiento similar ha sido detectado por Fletcher y Greenwood (1979) en moscovitas de pseudomorfos de estauroлита considerados de origen progrado, aunque Guidotti (1963, 1968) no encontró diferencias composicionales significativas entre las moscovitas de la matriz y las de pseudomorfos (progrados) de estauroлита (ver también Lang y Dunn, 1990). Si bien las menores cantidades en Ti podrían explicarse si se tiene en cuenta que el granate y estauroлита son fases con escaso Ti, y que la biotita (presente en los pseudomorfos) particiona preferentemente este componente, las diferencias en el resto de componentes son más coherentes con un crecimiento durante la descompresión (a pesar de que la moscovita es una fase reactante, ver Capítulo 5.4). En cualquier caso, estos procesos reaccionales asociados a la

descompresión son la causa más importante en la generación del espectro composicional de la moscovita de estas metapelitas.

Tabla 4.4.14. Estadística básica de las moscovitas de la muestra de la unidad de Salares T88-2 (Bt+Grt, sin estauroлита). (n=2).

	Si	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe	Na/K
Min	6.215	1.744	3.639	0.036	0.225	0.201	4.123	0.128	1.543	1.684	0.894	0.079
Max	6.256	1.785	3.658	0.054	0.232	0.246	4.174	0.138	1.633	1.764	1.057	0.090
Media	6.236	1.764	3.648	0.045	0.229	0.224	4.148	0.133	1.588	1.724	0.976	0.084
σ	0.029	0.029	0.014	0.013	0.005	0.031	0.036	0.007	0.064	0.057	0.116	0.008

Tabla 4.4.15. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de esquistos con St+Bt+Grt+And de la unidad de Torrox. (n=22).

	Min	Max	Media	σ	Si	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.084	6.374	6.192	0.069										
[IV]Al	1.626	1.916	1.808	0.069										
[VI]Al	3.738	3.941	3.840	0.055	-0.653									
Ti	0.015	0.068	0.039	0.015	-0.043	-0.493								
Fe	0.062	0.155	0.100	0.025	0.360	-0.586	0.179							
Mg	0.061	0.200	0.095	0.038	0.827	-0.816	0.099	0.477						
Sum VI	4.041	4.125	4.078	0.024	0.175	0.081	-0.117	0.531	0.239					
Na	0.100	0.229	0.156	0.037	-0.378	0.068	0.100	-0.327	-0.260	-0.490				
K	1.435	1.700	1.571	0.064	-0.467	0.031	-0.003	-0.216	-0.323	-0.700	0.103			
Sum XII	1.615	1.857	1.730	0.076	-0.558	0.037	0.057	-0.325	-0.375	-0.816	0.569	0.876		
Mg/Fe	0.681	1.783	0.963	0.309	0.698	-0.528	-0.002	-0.122	0.807	-0.072	-0.042	-0.257	-0.220	
Na/K	0.066	0.149	0.100	0.024	-0.303	0.055	0.118	-0.282	-0.208	-0.372	0.985	-0.065	0.423	-0.007

Tabla 4.4.16. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And (\pm Ky) de la unidad de Torrox. (N=64).

	Min	Max	Media	σ	Si	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.038	6.370	6.188	0.069										
[IV]Al	1.630	1.962	1.812	0.069										
[VI]Al	3.605	3.877	3.793	0.060	-0.802									
Ti	0.024	0.074	0.052	0.014	0.159	-0.572								
Fe	0.076	0.169	0.104	0.017	0.522	-0.790	0.387							
Mg	0.056	0.254	0.109	0.047	0.859	-0.915	0.390	0.700						
Sum VI	4.020	4.118	4.061	0.020	0.177	-0.260	0.296	0.407	0.503					
Na	0.099	0.208	0.156	0.032	-0.275	0.423	-0.639	-0.275	-0.461	-0.558				
K	1.474	1.723	1.630	0.047	-0.518	0.189	0.057	-0.149	-0.462	-0.616	0.074			
Sum XII	1.597	1.866	1.788	0.058	-0.565	0.384	-0.304	-0.271	-0.623	-0.798	0.609	0.835		
Mg/Fe	0.056	2.064	1.032	0.330	0.819	-0.741	0.332	0.325	0.895	0.429	-0.463	-0.538	-0.684	
Na/K	0.061	0.129	0.096	0.020	-0.209	0.399	-0.647	-0.257	-0.404	-0.487	0.993	-0.047	0.509	-0.396

Tabla 4.4.17. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las moscovitas de la muestra T329 (esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And). (n=22).

	Min	Max	Media	σ	Si	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII	Mg/Fe
Si	6.144	6.339	6.196	0.054										
[IV]Al	1.661	1.856	1.804	0.054										
[VI]Al	3.613	3.872	3.809	0.059	-0.838									
Ti	0.024	0.068	0.041	0.011	0.474	-0.709								
Fe	0.076	0.169	0.101	0.022	0.552	-0.831	0.487							
Mg	0.065	0.254	0.098	0.043	0.822	-0.968	0.542	0.855						
Sum VI	4.020	4.093	4.052	0.017	0.128	-0.440	0.173	0.810	0.551					
Na	0.155	0.208	0.182	0.013	-0.790	0.747	-0.577	-0.611	-0.728	-0.387				
K	1.549	1.654	1.622	0.022	-0.397	0.290	-0.178	-0.446	-0.350	-0.581	0.476			
Sum XII	1.707	1.866	1.806	0.031	-0.630	0.534	-0.379	-0.586	-0.569	-0.585	0.785	0.917		
Mg/Fe	0.714	1.501	0.949	0.217	0.886	-0.822	0.487	0.441	0.829	0.085	-0.658	-0.201	-0.432	
Na/K	0.096	0.129	0.112	0.008	-0.776	0.751	-0.587	-0.575	-0.720	-0.306	0.985	0.319	0.668	-0.672

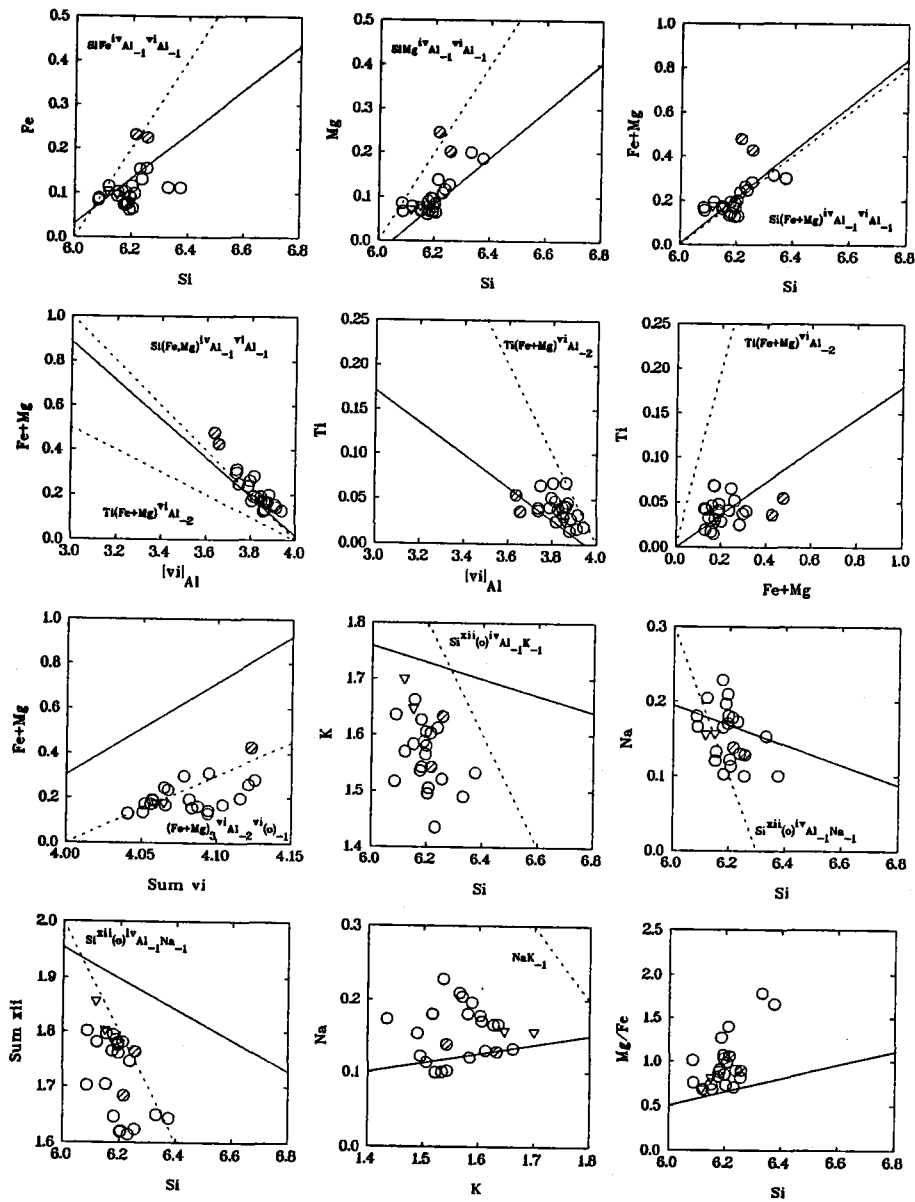


Figura 4.4.27. Diagramas catiónicos de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las moscovitas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And de la unidad de Torrox y esquistos con Grt+Bt de la unidad de Salares (símbolos rellenos). Círculos: placas de la matriz; Triángulos invertidos: pseudomorfos de granate y estaurolita. Líneas de correlación y vectores como en la Figura 4.4.4.

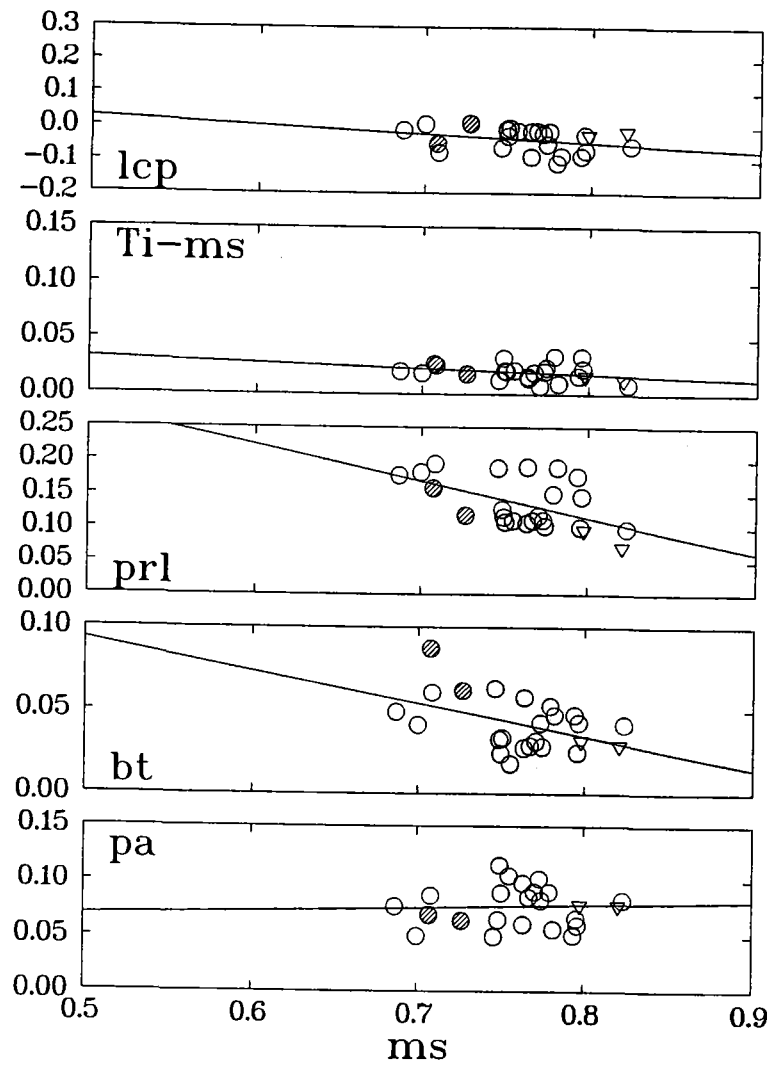


Figura 4.4.28. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas de esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+And$ de la unidad de Torrox y esquistos con $Grt+Bt$ de la unidad de Salares (símbolos rellenos). Símbolos como en la Figura 4.4.27. Las líneas de regresión incluyen todos los análisis (ver el texto para abreviaturas y el procedimiento de cálculo).

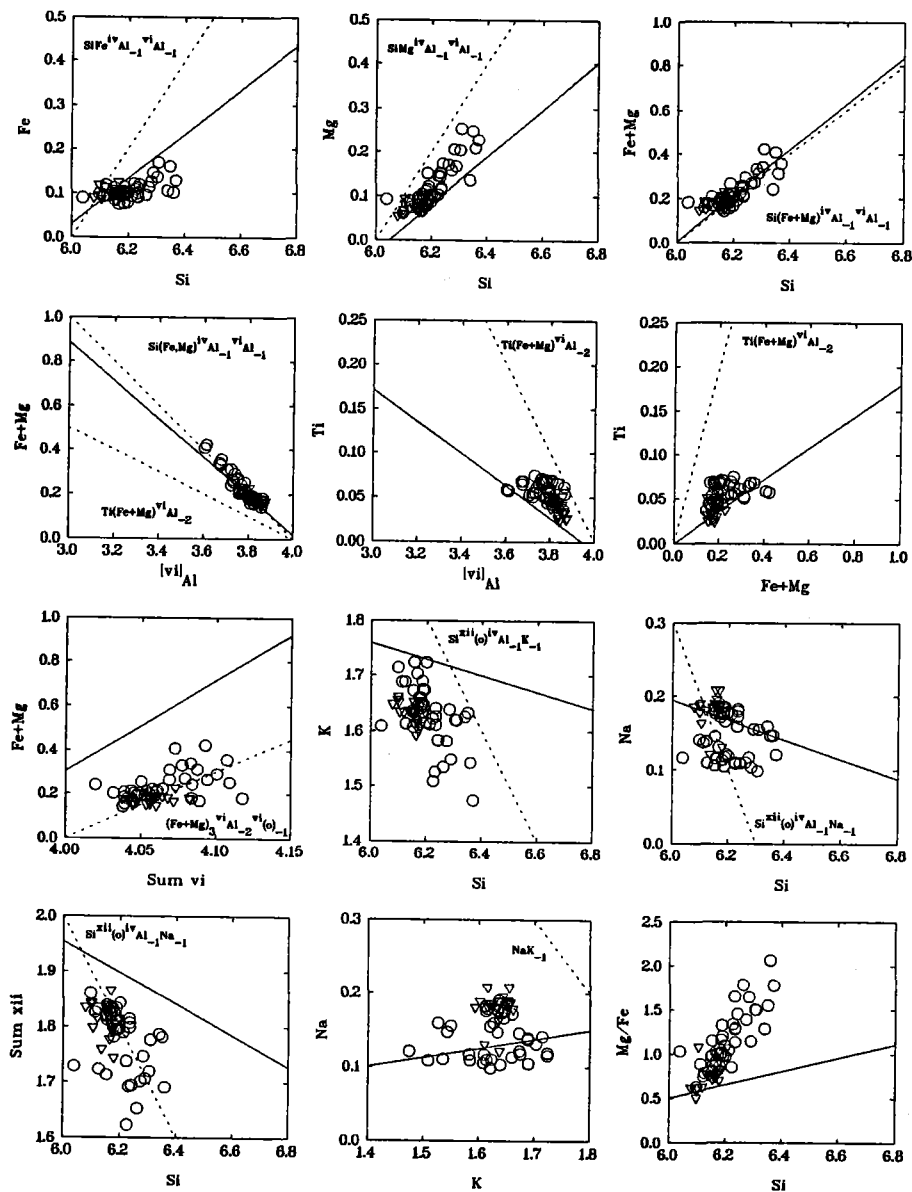


Figura 4.4.29. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las moscovitas de esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky)$ de la unidad de Torrox. Círculos: placas de la matriz; Triángulos invertidos: pseudomorfo de granate y estaurólita. Líneas de correlación y vectores como en la Figura 4.4.4.

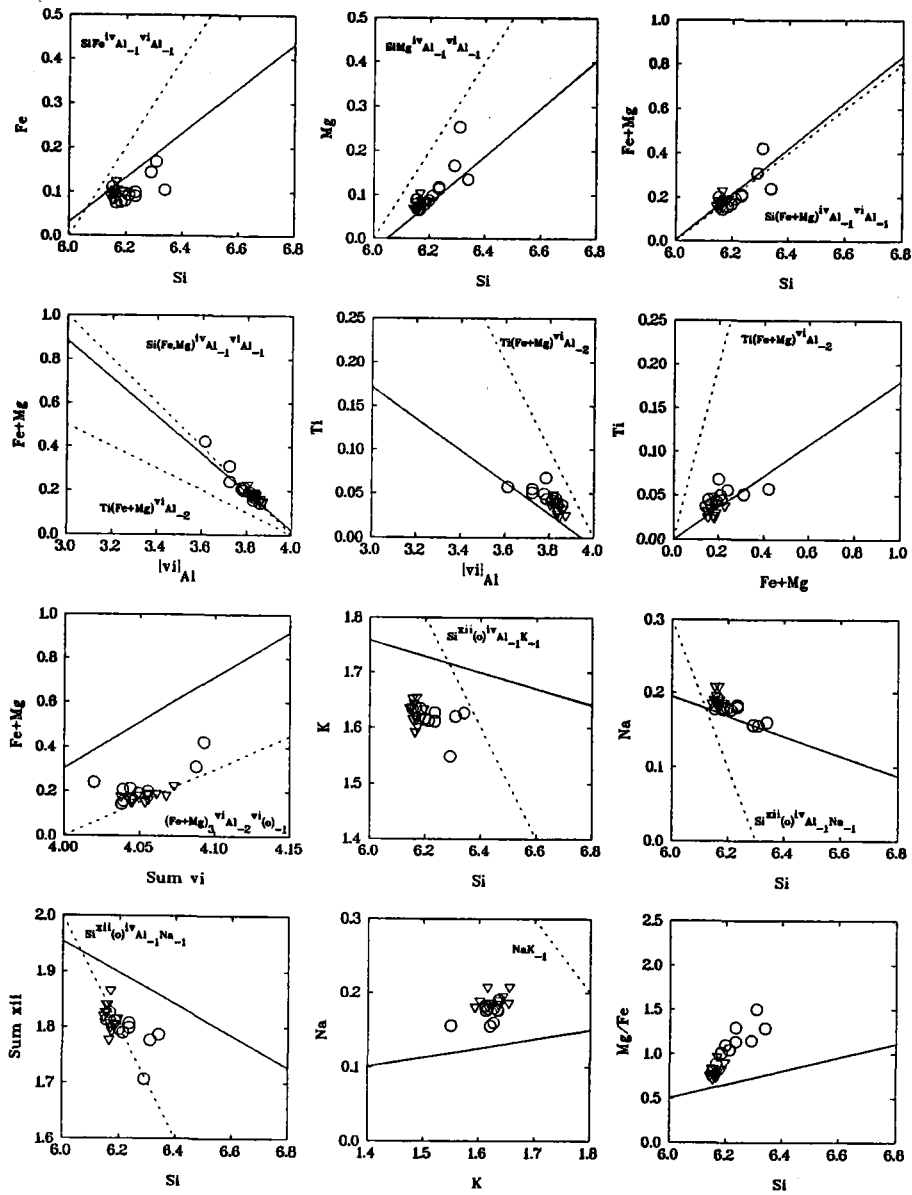


Figura 4.4.30. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de la muestra T329, un esquisto grafitoso con $Sr+Br+Grt+Fib+And$. Símbolos como en la Figura 4.4.29 y líneas de correlación y vectores como en la Figura 4.4.4.

LIBRO DE ACERAMADA

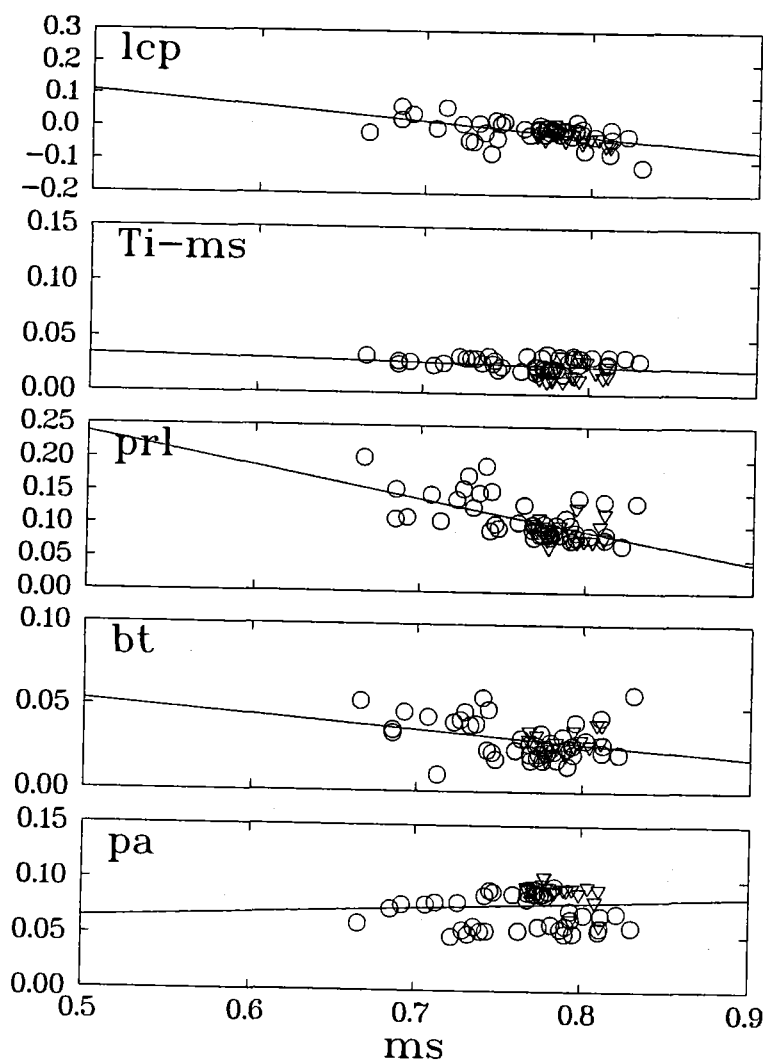


Figura 4.4.31. Diagramas de variación binarios (base molecular) para las moscovitas de esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky)$ de la unidad de Torrox. Símbolos como en la Figura 4.4.29. Las líneas de regresión incluyen todos los análisis (ver el texto para abreviaturas y el procedimiento de cálculo).

4.4.5.3. VARIACIONES RELACIONADAS CON EL GRADO METAMÓRFICO

Los espectros composicionales de los esquistos, gneises pelíticos y gneises leucocratos son lo suficientemente amplios como para no poder evaluar con precisión las tendencias composicionales inducidas por el grado metamórfico. Sin embargo, de lo dicho anteriormente puede considerarse que las composiciones menos evolucionadas (i.e., más desviadas del término extremo moscovita) dentro de cada grupo son las más cercanas a las composiciones originales previas a los reequilibrios inducidos por la descompresión. En este caso, las tendencias composicionales detectadas a lo largo de la secuencia: esquistos con $Grt+Bt$, esquistos con $St+Bt+Grt+And$, esquistos con $St+Grt+Bt+Fib+And(\pm Ky)$, gneises pelíticos con $St+Grt+Bt+Ky+Fib+And$, y gneis pelítico con cordierita incluyen aumentos en las cantidades de Si (máximos

de 6.256, 6.374, 6.370, 6.432 y 6.562 átomos pfu, respectivamente) y Ti (máximos de 0.054, 0.068, 0.074, 0.098, 0.118 átomos pfu, respectivamente). Estas diferencias deben asignarse esencialmente a condiciones de equilibrio distintas ya que todos los sistemas son comparables en términos de composición global y asociaciones de fases.

La tendencia del Ti es particularmente consistente con el incremento en el grado metamórfico si se tiene en cuenta que todas las rocas analizadas presentan fases saturadas en Ti (ilmenita y rutilo), y se compara con otras secuencias progradadas (e.g., Guidotti, 1973, 1974, 1978b, 1984, Guidotti et al., 1977, Tracy, 1978; Fletcher y Greenwood, 1979; Holdaway et al., 1988). Sin embargo, los incrementos del Si con el grado metamórfico son contrarios a lo comúnmente observado en estas mismas secuencias, donde las cantidades de Si descienden hasta valores menores de 6.15 átomos pfu en rocas de la parte más alta del grado medio. Las asociaciones de fases de estas metapelitas y muchos de los ejemplos anteriores no son asociaciones limitantes (i.e., divariantes en sistemas modelo) debido a la no coexistencia de feldespato-K, y por lo tanto las cantidades de Si no están fijadas para P-T y a_{H_2O} constantes (cf. Miyashiro y Shido, 1985; Massonne y Schreyer, 1987). Sin embargo, el comportamiento del Si en estas moscovitas sugiere incrementos de presión significativos a lo largo de la secuencia, suficientes para intersectar isopletras de mayor X_{Si}^{Ms} a medida que T aumenta, aunque estas isopletras no correspondan al equilibrio entre $Ms+Kfs+Bt+Qtz+H_2O$. De no ser así, no es posible interpretar las cantidades mayores de Si en los gneises pelíticos con $St+Grt+Bt+Ky+Fib+And$ por comparación con los esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky)$, ya que la presencia de distena en los primeros durante las condiciones de equilibrio a P intermedia minimizaría las cantidades de leucofilita presentes respecto de los segundos donde no coexiste distena en la mayor parte de las muestras, y la fibrolita se interpreta como una fase desarrollada durante la descompresión (ver Capítulos 3.1.2.3 y 5.4). Los contenidos en Si de los porfidoblastos del gneis pelítico T348 (6.56 átomos pfu) que coexisten con St y Grt (¿y anteriormente Ky?), son sorprendentemente altos por comparación con los de otras moscovitas de metapelitas de grado medio (referencias más arriba), e indicarían condiciones de P bastante elevadas.

Por otra parte, la comparación con los gneises leucocratos no es inmediata ya que los sistemas son composicionalmente distintos. En el caso de las restitas, los máximos de 6.31 y 0.20 átomos de Si y Ti pfu, respectivamente, indican condiciones de temperatura más elevadas, aunque no necesariamente menores condiciones de P dado que en la restita analizada (T376) no coexiste cuarzo ni feldespato-K. Respecto de los esquistos moscovíticos intercalados, los máximos de 6.59 y 0.21 átomos de Si y Ti pfu, respectivamente, indican condiciones de T elevadas, aunque no necesariamente presiones más elevadas a pesar de presentar más Si, ya que en estas rocas no coexisten silicatos de Al. Respecto de los gneises leucocratos donde coexisten dos feldespatos, sus mayores cantidades de Si (máximo de 6.66 átomos pfu) respecto de las metapelitas son esencialmente debidas a los efectos composicionales de estos sistemas ya que para estas rocas las cantidades de Si corresponden a las de saturación por la coexistencia de Kfs (cf. Miyashiro y Shido, 1985; Massonne y Schreyer, 1987).

4.4.6. RESUMEN

Las heterogeneidades y variaciones composicionales detectadas en las moscovitas se deben a:

- los efectos debidos a condiciones P-T de equilibrio originales (i.e., progradadas) distintas,
- los efectos composicionales de los sistemas (e.g., hiperalumínicos vs peralumínicos),
- los procesos de fraccionación magmática y,

- las modificaciones de las composiciones iniciales debidas a los procesos reaccionales activados por la descompresión.

Estos últimos son los más interesantes de todos toda vez que los distintos procesos reaccionales sufridos por estas moscovitas permiten una buena caracterización de las variaciones composicionales asociadas y de los efectos que ejercen distintos componentes sobre la estructura de la moscovita.

En general, las variaciones composicionales debidas al progreso de los procesos de descomposición de moscovita implican descensos en Si, Ti, Fe y Mg \pm Sum VI y \pm $^{[XII]}(O)$ y aumentos en $^{[IV]}Al$, $^{[VI]}Al$, Na y K. Estas variaciones pueden considerarse indicativas de que los procesos reaccionales están fuertemente influenciados por pérdida de P, toda vez que se detecta un progresivo descenso en la solubilidad del componente leucofilita con el progreso de la descomposición de las moscovitas de gneises leucocratos y pelíticos. Valores de Si = 6.66 átomos pfu en moscovitas de gneises de grado alto no han sido descritas hasta la fecha. Aunque ésta pueda ser una característica subsólidos, el hecho de que las moscovitas de origen claramente supersólidos de gneises aplíticos y diques graníticos discordantes presenten cantidades de Si de hasta 6.5 átomos pfu, supone que la solubilidad del componente leucofilita también está fuertemente influenciada por la presión bajo condiciones supersólidos.

Hasta donde llegan los conocimientos del autor de este trabajo, no existen estudios experimentales que permitan deducir el comportamiento de la solución sólida moscovita en condiciones supersólidos, pero el hecho de que las moscovitas ígneas de los gneises aplíticos no presenten variaciones sustanciales en Si durante los procesos de descomposición puede deberse a que la cristalización de moscovita en condiciones supersólidos no asegura la saturación en Si, ya sea por la no coexistencia de Kfs y/o Bt, y/o por la mera presencia de la fase fundida. En este caso, los procesos de descomposición subsólidos no afectarían sustancialmente a los contenidos de leucofilita. Por lo tanto, y por comparación con los sistemas subsólidos, las cantidades de Si de las moscovitas primarias de los gneises aplíticos tampoco estarían saturadas en Si para las condiciones de cristalización, pudiendo justificar su menor cantidad de Si.

Los valores de la razón Mg/Fe en todas las muestras estudiadas son variables, oscilando en conjunto desde menos de 0.5 a 2 tanto en las metapelitas grafitosas como en los gneises leucocratos y roca asociadas (Tablas 4.4.1 y 4.4.2). En general se observa que las composiciones relictas con alto Si y Ti presentan los valores más altos cercanos a 2. En las muestras con grafito, esto está de acuerdo con la sugerencia de Guidotti (1984) de que los valores comunes de la razón Mg/Fe²⁺ en muestras naturales de sistemas reducidos son próximos a 2:1, aunque estos valores también se encuentran en muestras de gneises que no contienen grafito. Considerando Fe_{total} = Fe²⁺, la existencia de razones Mg/Fe < 1 en un gran número de composiciones de moscovita de metapelitas con grafito y gneises leucocratos está en contradicción con las solubilidades relativas de Fe²⁺ y Mg determinadas experimentalmente (Velde, 1965, 1967; Monier and Robert, 1986a). Estos valores pueden explicarse si parte de Fe es Fe³⁺, lo cual constituye una fuente de incertidumbre importante al respecto de la adecuación de la normalización estructural elegida. Los errores inducidos por la expresión de Fe_{total} como Fe²⁺ en la cuantificación de la solución sólida pueden ser importantes si se tiene en cuenta que las relaciones molares $^{[VI]}(Fe,Mg)/^{[VI]}(O)$ son 3:1 en el vector de intercambio di-tri. Esta situación puede llevar a generar valores negativos de componentes leucofilita particularmente cuando Fe+Mg presente valores bajos, en cuyo caso es necesario concluir que existen razones Fe³⁺/Fe²⁺ elevadas. Sin embargo, en algunos casos existen evidencias de que la solubilidad del componente trioctaédrico es importante a pesar de la incertidumbre debida al desconocimiento de las razones Fe³⁺/Fe²⁺. De hecho, la descomposición del componente trioctaédrico llega a controlar el proceso de descomposición de moscovitas de aplitas,

microgranito y esquistos moscovíticos, como lo sugiere el hecho de que en la aplita T335, donde parece no haber coexistido biotita durante la cristalización de la moscovita, no se detectan texturas reaccionales y variaciones de Sum VI. Teniendo en cuenta que, al igual que para la solubilidad del componente leucofilita, los estudios experimentales han demostrado que la solubilidad del componente trioctaédrico desciende con descensos de P y aumentos de T (Monier y Robert, 1986a; Massonne y Schreyer, 1986, 1987), los resultados obtenidos en este trabajo implican que la presión debe ejercer una fuerte influencia sobre la solubilidad del componente trioctaédrico incluso bajo condiciones supersólidas.

No existen evidencias de que la solubilidad del Ti descienda con los descensos de P, por lo que los fuertes descensos en Ti detectados en todos los tipos de rocas pueden asignarse a (1) descensos de T durante la descomposición de las moscovitas y/o (2) un fuerte efecto de la partición de este componente entre la biotita "exsuelta" y la moscovita reequilibrada considerando las placas de moscovita como sistemas cerrados. En este trabajo se favorece la segunda posibilidad ya que la trayectoria P-T inferida implica una fuerte descompresión con descensos menores de T (Capítulo 5).

Las elevadas concentraciones en Ti de las moscovitas de las restitas, aplitas, diques graníticos y esquistos moscovíticos ($Ti > 0.2$ átomos pfi) son consistentes con condiciones de grado alto, y contradicen los límites normales de solubilidad de este componente sugeridos por Guidotti (1984). Dado que esto se detecta en moscovitas blásticas de enclaves y esquistos moscovíticos, no es posible explicar estas elevadas cantidades de Ti por el efecto de procesos de fraccionación magmática, que por otra parte pueden aplicar a las aplitas y el dique de microgranito. Es posible que parte de este Ti en exceso de los 0.16 átomos pfi sugeridos por Guidotti (1984) pueda justificarse por la desviación de estas moscovitas de la estructura dioctaédrica, aunque su balance tiene lugar por la sustitución Ti-espinela. Esto parece más claro en el caso de las moscovitas del microgranito, donde las texturas de descomposición descritas (transiciones composicionales abruptas) son el resultado de la inestabilidad del componente de Ti, lo que parece haber modificando las cantidades de ocupación octaédrica mediante la sustitución Ti-Al-vacante (además de Ti-Mg-espinela y Ti-Fe-espinela). No obstante, existe cierta incertidumbre a este respecto dada la posible operatividad de la sustitución ${}^{VI}Ti[{}^{VI}]Fe^{2+}[{}^{VI}]Al_{-1}[{}^{VI}]Fe^{3+}_{-1}$, en cuyo caso las variaciones en Sum VI deberían asignarse a variaciones en Fe^{3+}/Fe^{2+} .

El balance del Ti en la estructura mediante la sustitución Ti-espinela parece ejercer un fuerte control sobre la razón Mg/Fe (Figura 4.4.32) y las cantidades de Na, favoreciendo composiciones ricas en Mg y pobres en Na al aumentar las cantidades de Ti. Esto puede interpretarse por el efecto del Ti sobre el ángulo de rotación α , aunque es evidente que otras sustituciones como tschermak y di-trioctaédrica también juegan un papel al respecto. No obstante, el hecho de que en las moscovitas de alto Ti de los enclaves restíticos las cantidades de leucofilita y componente trioctaédrico sean bajas (por comparación con el resto de las moscovitas de gneises) favorece que el Ti ejerza un importante control estructural sobre la composición de la moscovita. Esto no se detecta en las moscovitas del dique de microgranito debido al peculiar proceso de descomposición irreversible que han sufrido, que supone la operatividad de reacciones posiblemente metaestables.

Las variaciones de los cationes y vacantes interlaminares no pueden ser evaluadas de manera precisa debido a la ausencia de determinaciones de H. No obstante, parece claro que las variaciones del Na no están controladas por la sustitución paragonita NaK_1 en la mayor parte de los casos (particularmente los casos bien caracterizados en términos de texturas reaccionales), sino por las sustituciones Na-pirofilita y/o

$\text{NaH}_3\text{O}^+_{.1}$. En parte, esto es explicable por el efecto que ejercen otros componentes sobre la estructura, particularmente los componentes leucofilita y de Ti.

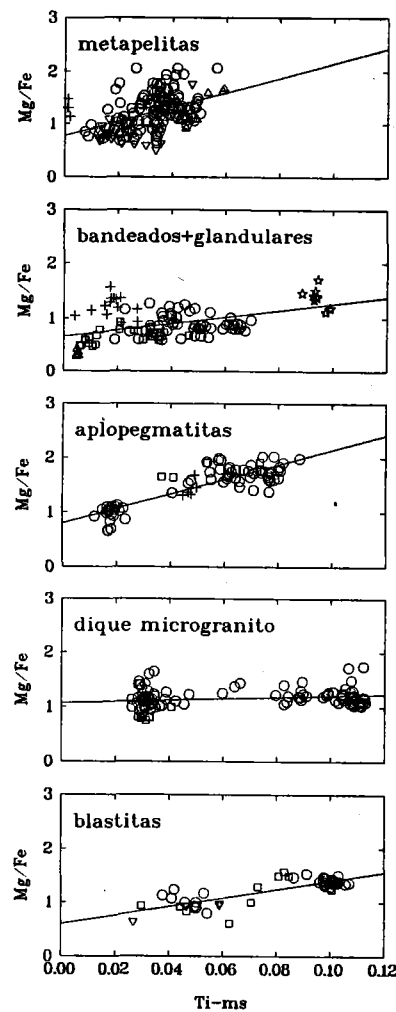


Figura 4.4.32. Diagramas de variación binarios Mg/Fe vs Ti-ms (molécula de Ti-moscovita especificada en la Tabla 4.4.4) para los distintos tipos de rocas estudiadas (símbolos como en la Figura 4.4.1). Nótese la ausencia de incremento en Mg/Fe al aumentar Ti en las moscovitas del dique de microgranito T494, en contraste con el resto de muestras estudiadas.

4.5. BIOTITA

4.5.1. INTRODUCCIÓN

Al igual que la moscovita, la biotita de las muestras estudiadas presenta un espectro composicional muy amplio (Figura 4.5.1). Este espectro composicional de la base de datos total resulta de una combinación de (1) variaciones inter-muestra debidas a condiciones de equilibramiento progradas P-T- $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ distintas, (2)

efectos de la composición de los sistemas, y (3) variaciones intra-muestra debidas a problemas de equilibramiento durante la descompresión.

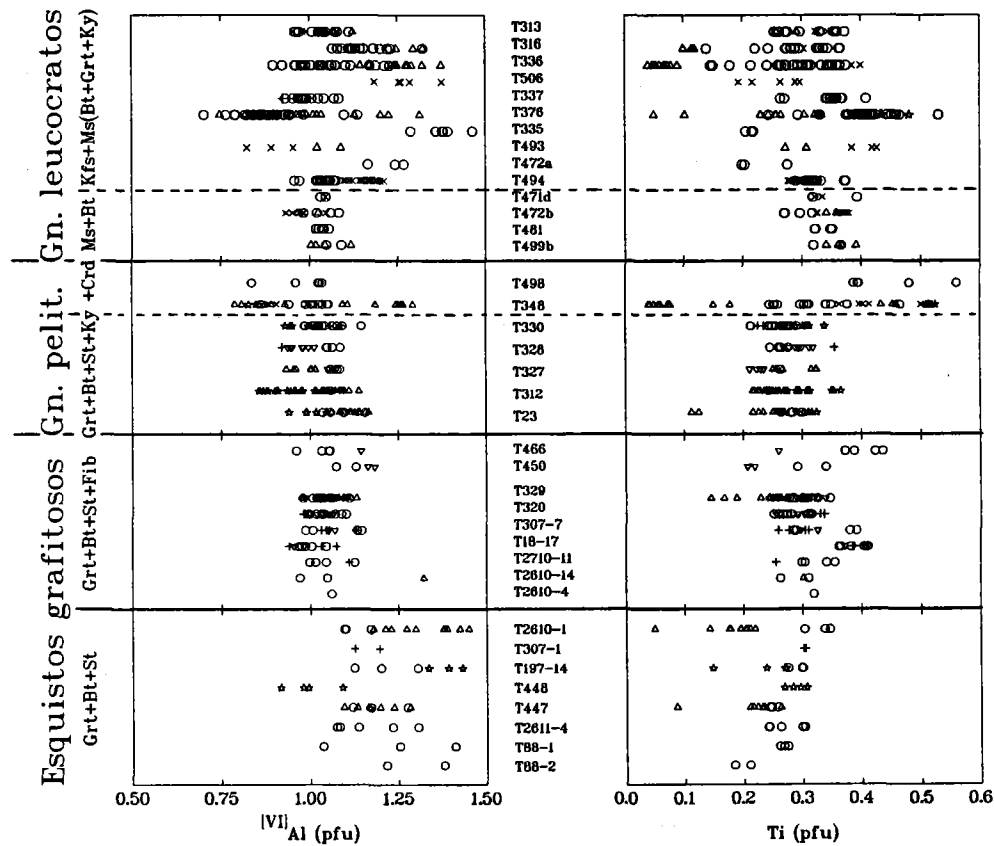


Figura 4.5.1. Espectro composicional de la biotita en las muestras estudiadas en términos de átomos de $[VI]Al$ y Ti pfu (normalizadas a 20 O y 4(OH)). Círculos: placas de la matriz; Triángulos: blastos asociados a bordes de granate, comúnmente producto de descomposición del mismo; Triángulos invertidos: blastos asociados a bordes de estaurolita, comúnmente producto de descomposición de la misma; Estrellas: blastos neoformados de la matriz y asociados a andalucita ± ilmenita ± cordierita; Cruces: blastos incluidos en plagioclasa y estaurolita, incluyendo los localizados en los núcleos de granates de tipo II incluidos en estas fases; Espas: lamelas incluidas en granos precoces de moscovita (ver Tabla 4.5.1).

En general, las reacciones heterogéneas inducidas por la descompresión han resultado en la descomposición de fases AFMTi precoces (granate, estaurolita, rutilo y moscovita) y neoformación de biotita. Existen claras relaciones entre la composición de las biotitas neoformadas y las fases a las que se asocian, lo cual puede explicarse por balances de masa locales en microdominios entre los que existen fuertes dificultades en la difusión de ciertos componentes. Como se apreciará a continuación, el resultado de estos balances de masa locales es que las tendencias de evolución composicional relacionadas con la blasténesis y

reequilibrio a baja P ocurren simultáneamente en varias direcciones del espacio composicional. Por lo tanto, a las complejidades normalmente encontradas en el estudio de las variaciones composicionales de las biotitas en secuencias progradadas (e.g., Guidotti, 1984; Hewitt y Abrecht, 1986; Guidotti et al., 1988; Guidotti y Dyar, 1991), en este caso hay que añadir las complicaciones resultantes del estado de desequilibrio. Esto dificulta la identificación de los cambios composicionales asociados a las condiciones de equilibrio progradadas en el conjunto de la secuencia metamórfica, y tiene importantes implicaciones en la estimación de las condiciones P-T del metamorfismo dado que un gran número de equilibrios termobarométricos implican componentes de esta fase (Capítulo 5.2).

A pesar de estos inconvenientes, es de interés analizar los cambios sufridos durante los procesos de descompresión, dada la abundancia de investigaciones relativas a los cambios progradados en la composición de las biotitas (e.g. Guidotti, 1974; Schmid y Wood, 1976; Guidotti et al., 1977, 1988; López-Ruiz et al., 1978; Dymek, 1983; Labotka, 1983; Holdaway et al., 1988).

4.5.2. FORMULA ESTRUCTURAL Y LIMITACIONES ANALÍTICAS

4.5.2.1. FORMULA ESTRUCTURAL

Los elementos analizados en las biotitas han sido Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Mg, Ca, Na, K, y F. Los elementos Cr, Zn, y Ca presentan concentraciones muy bajas y por lo tanto los errores analíticos son muy altos, por lo que no han sido considerados en las descripciones que siguen. Al igual que para el caso de la moscovita, los análisis de F presentan errores analíticos de precisión y exactitud altos debido a problemas de calibrado, por lo que este elemento tampoco se considerará. Siguiendo los criterios más aceptados sobre la cristalquímica de biotitas (e.g., Hazen and Burham, 1973; Bailey, 1984a, y b; Hewitt y Abrecht, 1986), las fórmulas estructurales usadas en este trabajo han sido calculadas sobre la base de balance a 44 cargas negativas (20 Oxígenos y 4 (OH)), asumiendo ocupación tetraédrica total por Si y Al, y considerando $Fe_{total} = Fe^{2+}$ y Ti como tetravalente y ocupando posiciones octaédricas (Apéndice 2 Tabla B). Esta normalización de los análisis permite ocupaciones octaédrica e interlaminar menores de los teóricos 6 y 2 átomos pfu, respectivamente. Aunque estas características son comunes en biotitas de todo tipo de ambiente de formación, su aceptación como rasgos cristalquímicos no está exenta de incertidumbres, al menos en lo que respecta a las cantidades absolutas de vacantes si las normalizaciones se hacen sobre análisis de microsonda (por regla general, las vacantes calculadas son mayores que las reales, ver más adelante). Según esta normalización, los componentes a considerar son:

- componentes en posiciones de coordinación 12 interlaminares: K, Na y $^{[xii]}(o)$.
- componentes en posiciones de coordinación 6 octaédricas: Fe^{2+}_{total} , Mg, Mn, $^{[vi]}Al$, Ti y $^{[vi]}(o)$.
- componentes en posiciones de coordinación 4 tetraédricas: Si y Al.
- aniones: O y OH.

donde $^{[vi]}(o)$ y $^{[xii]}(o)$ representan las vacancias octaédrica e interlaminar, respectivamente. El número de componentes es por lo tanto igual a 13. Para definir completamente el espacio composicional de las biotitas en función de vectores de intercambio y/o términos aditivos, deben encontrarse otras 13 ecuaciones linealmente independientes que relacionen los componentes nuevos y antiguos de manera que la varianza del sistema de ecuaciones sea 0 (J.B. Thompson, 1982a, Labotka, 1983; Hewitt y Abrecht, 1986).

4.5.2.2. ERRORES E INCERTIDUMBRES ANALÍTICAS

La descripción de la solución sólida de la biotita presenta incertidumbres debidas a (1) la complejidad cristalquímica de las biotitas naturales y (2) las deficiencias analíticas resultantes de las limitaciones de las técnicas de microscopía electrónica. Por tanto, antes de describir las características composicionales de las biotitas, es necesario hacer algunos comentarios sobre la calidad de los análisis e incertidumbres analíticas.

Deficiencias de Masa y Cationes Alcalinos

En general, los análisis de biotita de las muestras analizadas presentan sumas de los óxidos relativamente bajas, significativamente menores de 100 % en peso una vez sumada la cantidad de H_2O calculada sobre la base de 4 OH. La suma total de óxidos, incluido el porcentaje en peso de H_2O calculado, oscila entre 92 y 100% (Apendice 2 Tabla B), aunque en general son superiores a 97 %. Los valores más bajos se dan en las biotitas de esquistos con $St+Bt+Grt+And$ (Figura 4.5.2), aunque las causas de estos bajos totales varían según el tipo de roca analizada.

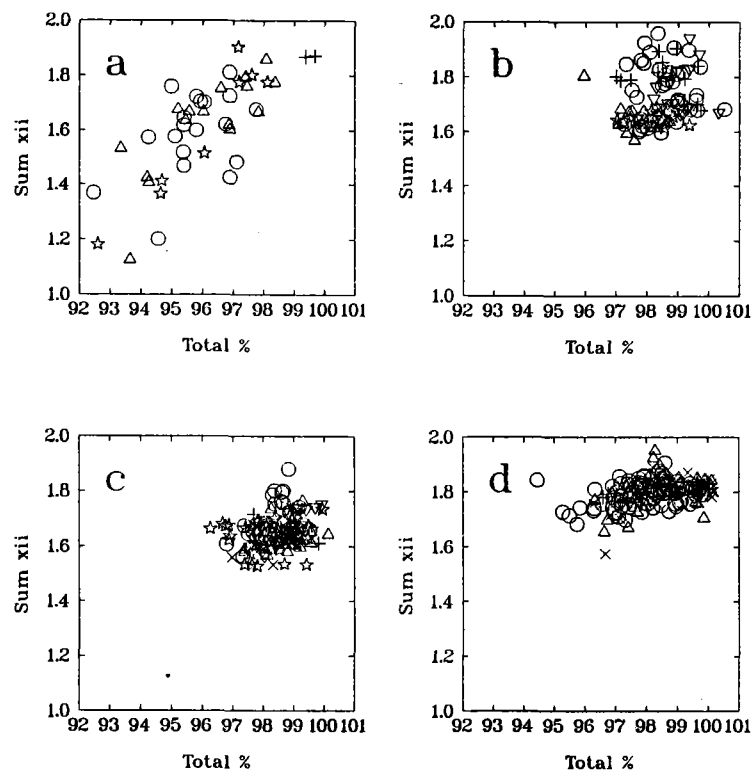


Figura 4.5.2. Diagramas binarios en el que se representan la suma total de óxidos (incluyendo el % en peso calculado de H_2O sobre la base de 4 OH) y la suma total de cationes en posiciones de coordinación XII para a) esquistos con $St+Bt+Grt+And$ (incluyendo la muestra T88-2 con $Grt+Bt$), b) esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And\pm Ky$, c) gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And\pm Crd$, y d) gneises leucocratos y rocas asociadas. Nótese las evidencias de cloritización en los esquistos con $St+Bt+Grt+And$.

• **Pérdida de alcalinos:** La presencia de cantidades bajas en cationes alcalinos parece estar relacionada con las deficiencias de masa (Figura 4.5.2). Las cantidades de Sum XII oscilan entre 1.2 y 2 átomos pfu, aunque la mayor parte de los análisis presentan valores mayores de 1.6 átomos pfu que pueden considerarse valores "normales" por comparación con otros análisis de biotitas de rocas metamórficas similares (cf. Guidotti, 1984 y referencias en el Capítulo 5.5.1). El error instrumental debido a volatilización de cationes alcalinos no se considera importante para los análisis realizados en la Universidad de Granada, donde se optimizaron las rutinas analíticas (Figura 4.2.1). De hecho, la rutina analítica usada para el análisis de biotitas dió buenos resultados con moscovitas, otras fases hidratadas (estauroлита) y anhídras (fedespatos, granates), y patrones internos. Los análisis realizados en la Universidad de St. Andrews son de peor calidad, aunque en lo concerniente a los elementos alcalinos se obtuvieron valores similares a los de la Universidad de Granada. Por lo tanto, una deficiencia de masa apreciable no es asignable a esta fuente de error instrumental.

• **Intercrecimientos de clorita:** La correlación positiva entre la suma total de óxidos y la suma de elementos alcalinos detectada en las biotitas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And (Figura 4.5.2a) sugiere la presencia de intercrecimientos de clorita. Aunque no se ha realizado un estudio de TEM que pueda discernir la naturaleza de estos intercrecimientos, es bastante probable que su origen esté relacionado con procesos de retrogresión de la biotita, dada la ausencia de cristales individuales de clorita a la escala óptica en la mayor parte de las muestras. En la muestra T307-1 existe clorita secundaria asociada a una fractura tardía, y la mayor parte de los análisis de biotitas de la roca presentan totales muy bajos (Apendice 2 Tabla B). Por contra, la ausencia de correlación entre la suma total de óxidos y la suma de elementos alcalinos en las biotitas de los esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And±Ky, gneises pelíticos y gneises leucocratos (Figura 4.5.1b y c) indica que la presencia de clorita intercrecida no es la causa mayor del déficit de masa en estas biotitas. Sustituciones particulares y/o cierta pérdida de alcalinos por irradiación podría explicar la débil correlación positiva mostrada por los gneises leucocratos (Figura 4.5.2d), aunque el déficit absoluto de masa debe explicarse por otras causas.

• **Iones hidronio:** La sustitución de los cationes alcalinos por iones H_3O^+ (Brown and Norrish, 1952; Foster, 1960a y b; White and Burns, 1963; Evans and Guidotti, 1966; Forbes, 1972; Dyar, 1988; Herbig y Peacock, 1989; Guidotti y Dyar, 1991; Dyar et al., 1991) puede justificar parte de las vacantes interlaminares (i.e., vacantes "ficticias") y la deficiencia de masa, dado que la cantidad total de H^+ y O^{2-} , no analizables con la microsonda, aumenta, y las fórmulas estructurales no presentarían valores fijos de átomos de O. Este tipo de sustitución puede explicar parte de la variación composicional observada en los elementos alcalinos, puesto que ha sido demostrada su sensibilidad a las condiciones de metamorfismo (ver más adelante y Dyar et al., 1991). Abordar cuantitativamente estas consideraciones es imposible en el presente estudio dada la ausencia de análisis independientes de H, pero es muy probable su operatividad.

• **Modificaciones físicas:** Durante las sesiones analíticas en la microsonda de la Universidad de Granada se observó que, dentro de una misma muestra, los análisis obtenidos al localizar la sonda en cristales con secciones prismáticas próximas a la zona [001] presentaban deficiencias de masa sistemáticas respecto de aquellos localizados sobre secciones basales. Esto se interpreta como el resultado de una exfoliación inducida por la sonda electrónica según los planos (001) de la biotita, lo cual resulta en un volumen analizado menor que el volumen de irradiación y por lo tanto, en una cantidad de masa aparente menor. Este efecto se considera la causa mayor del déficit de masa en los análisis de biotitas de esquistos con fibrolita, gneises pelíticos y gneises leucocratos. Sin embargo, la comparación entre análisis de secciones

basales y prismáticas de cristales adyacentes sin evidencias de retrogradación indica que la precisión (y exactitud) de los análisis no se ve significativamente afectada por esta fuente de error, ya que las variaciones composicionales se mantienen dentro de los rangos del error analítico. De hecho, puede demostrarse que las heterogeneidades composicionales más claras dentro de muestras individuales proceden del estado de desequilibrio de las mismas.

• **Presencia de Fe^{3+} :** Otra fuente de incertidumbre analítica que también influye en la obtención de bajos totales en las biotitas analizadas es el contenido en Fe^{3+} . La presencia de cantidades significativas de Fe^{3+} en las biotitas es conocida por la abundancia de análisis por vía húmeda (ver Foster, 1960a y b; Guidotti, 1984), y estudios espectroscópicos (Rossman, 1984, para una revisión, y Dyar, 1990; Dyar y Burns, 1986; Guidotti y Dyar, 1991). Las cantidades de Fe^{3+} y las razones Fe^{3+}/Fe^{+2} en las biotitas varían en función del estado de oxidación del medio (f_{O_2} , e.g., Wones, 1963; Wones y Euster, 1965). En su revisión de micas metamórficas y basándose en los análisis publicados por vía húmeda, Guidotti (1984) considera que en biotitas de metapelitas donde los valores de f_{O_2} son bajos debido a la presencia de grafito e ilmenita, en torno al 10% de Fe_{total} es Fe^{3+} , que llegaría hasta el 20% de Fe_{total} en biotitas que coexisten con magnetita. Guidotti y Dyar (1990) encontraron cantidades de Fe^{3+} cercanas al 12 % del total de Fe en biotitas de sistemas metapelíticos reducidos (con grafito e ilmenita), aunque no detectaron variaciones significativas con el grado (zona del granate hasta zona de silimanita-feldespato-K con desarrollo de migmatitas). Las variaciones más sustanciales se relacionan con el estado de oxidación del sistema, que aumentan hasta ca. 22 % del total de Fe en asociaciones con magnetita, y hasta 46 % con hematites. Según estos resultados de Guidotti y Dyar (1990), podría asumirse que entre 10-15 % del Fe_{total} puede estar oxidado en las biotitas analizadas de las metapelitas con grafito e ilmenita, lo cual implicaría aumentar las sumas totales de óxidos en torno a 0.2-0.3 %. En las muestras de gneises leucocratos, la ausencia de grafito hace suponer valores más elevados de Fe^{3+} en las biotitas (aunque no coexisten con magnetita).

De todo lo anteriormente expuesto pueden concluirse una serie de aspectos relativos a la calidad, precisión y exactitud de los análisis que serán tenidos en cuenta en todo momento de la presentación y discusión de los datos, así como más adelante en los Capítulos dedicados a los procesos reaccionales y condiciones físicas del metamorfismo:

- Se han rechazado los análisis de biotita de los esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And con sumas totales de óxidos menores de 97% y Sum XII < 1.6 átomos pfu ya que posiblemente representan análisis de biotita cloritizada. En las biotitas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+Fib+And±Ky, gneises pelíticos y leucocratos se han seleccionado los análisis con Sum XII > 1.7 átomos pfu.
- Se considera que las deficiencias de masa dentro de la base de datos restante son en su mayor parte debidas a problemas analíticos relacionados con la tendencia a la expansión volumétrica de la biotita según los planos de exfoliación (001). Esta fuente de error analítico no modifica sustancialmente la precisión de los análisis, por lo que no induce heterogeneidades composicionales mayores dentro de la base de datos seleccionada.
- Se considera que los efectos debidos a (1) la presencia de H y O en forma de iones OH^- o H_3O^+ en cantidades mayores de las teóricas (22 O y 4 OH), (2) a la volatilización de elementos alcalinos, y (3) a la presencia eventual de intercrecimientos submicroscópicos de clorita, suponen una fuente de incertidumbre relativamente elevada en la exactitud de los análisis de K y Na. Por ello, se tendrá una cautela especial en la evaluación de las posiciones de coordinación 12.

Efectos Cristalquímicos Debidos a la Presencia de Fe³⁺

La presencia de Fe³⁺ en la biotita tiene importantes implicaciones cristalquímicas que no pueden ser evaluadas con análisis basados en técnicas analíticas de microsonda. Los resultados de espectroscopía Mössbauer (referencias más arriba) indican que la asignación posicional del Fe³⁺ no es exclusivamente octaédrica, tal y como es común asumirlo en la normalización estructural de los análisis (e.g., Foster, 1960b; Dodge et al., 1969; Guidotti, 1984), sino que una parte del mismo ocupa posiciones tetraédricas en sustitución del ^[IV]Al. En biotitas de metapelitas con grafito, donde las cantidades totales de Fe³⁺ están minimizadas, las cantidades de éste catión en posiciones tetraédricas son cercanas al 8 % del total de Fe, encontrándose el 4 % restante en posiciones octaédricas (Dyar, 1990; Dyar y Burns, 1986; Guidotti y Dyar, 1991). En las biotitas de sistemas no reducidos, las cantidades de Fe³⁺ en posiciones tetraédricas son similares a las anteriores a pesar de las mayores cantidades de Fe³⁺. Guidotti y Dyar (1991) interpretan esta constancia en las cantidades de ^[IV]Fe³⁺ en base a constricciones cristalquímicas relativas a la estabilidad de la estructura, y rechazan efectos debidos al grado metamórfico y a las asociaciones de fases. El efecto cristalquímico consistiría en que la presencia de vacantes octaédricas adyacentes a tetraedros distorsionados favorecería la introducción de Fe³⁺ en estas posiciones tetraédricas distorsionadas.

De estos resultados puede deducirse que los errores derivados de la presencia de Fe³⁺ serán de entidad variable según se trate de muestras con grafito y sin grafito. En el primer caso, puede considerarse que tales errores serán de entidad menor, aunque significativa. Un 8 % del total de Fe implica ca. 0.2 átomos pfu de ^[IV]Fe³⁺ (normalización a 22 oxígenos), lo cual supone reducir las cantidades de ^[IV]Al y aumentar las de ^[VI]Al en las fórmulas estructurales. Sin embargo, si en las rocas con grafito las cantidades de Fe³⁺ y ^[IV]Fe³⁺ son constantes, los errores serán de la misma entidad en todas las muestras, por lo que pueden evaluarse los cambios composicionales sobre la base de $Fe^{2+} = Fe_{total}$ para identificar y cuantificar sustituciones operativas. Hay que indicar que de la discusión de Guidotti y Dyar (1991) se deduce que las cantidades de ^[VI]Fe³⁺ pueden variar en respuesta a cambios en las cantidades de vacantes octaédricas (y Ti y ^[VI]Al, ver más adelante) por lo que en ese caso existirían incertidumbres en sustituciones que afecten a los cationes tetraédricos, aunque puede especularse que éstas no afectarán sustancialmente a los resultados, entre otras razones, por los escasos contenidos en ^[IV]Fe³⁺.

En las muestras de gneises leucocratos donde no coexiste grafito es probable que la razón Fe³⁺/Fe²⁺ de las biotitas varíe entre muestras y dentro de muestras individuales. Esto induce incertidumbres a mayores en la evaluación y cuantificación de las sustituciones que controlan las vacantes octaédricas, ya que las composiciones normalizadas sobre la base de $Fe^{2+} = Fe_{total}$ tendrán asociados errores distintos (mayores al aumentar Fe³⁺/Fe²⁺). Si las cantidades de ^[IV]Fe³⁺ son constantes e independientes de las variaciones de la razón Fe³⁺/Fe²⁺, es posible interpretar las variaciones en las posiciones tetraédricas sin grandes problemas. Sin embargo, si las cantidades de ^[IV]Fe³⁺ varían al hacerlo las cantidades de vacantes octaédricas, Ti y ^[VI]Al y la razón Fe³⁺/Fe²⁺, la incertidumbre en la evaluación de las sustituciones puede ser muy alta.

Dada la importancia del Fe³⁺ en las biotitas (y otras fases) por sus implicaciones cristalquímicas y petrológicas, existen en la literatura intentos de cálculo a partir de análisis de microsonda (e.g., Droop, 1987; Giaramita y Day, 1990). Quizás el método más interesante para la estimación del Fe³⁺ en la biotita desde el punto de vista cristalquímico sea el ofrecido por Dymek (1983), que se basa en la asignación de vacantes octaédricas en proporción a las cantidades de Ti (\pm ^[VI]Al en exceso) sobre fórmulas estructurales normalizadas a 14 cationes (8 tetraédricos más 6 octaédricos). Como es común en este tipo de cálculos, el

defecto de carga positiva sobre las teóricas 44 cargas negativas se asigna a Fe^{3+} . Este método necesita de la demonstración de que todo el Ti se balancea en la estructura mediante la sustitución $Ti^{[VI]}(o)(Fe,Mg)_2$ (Ti-vacante), y de que el exceso de $[VI]Al$ sobre el $[VI]Al$ asignable a la sustitución tschermak debe balancearse mediante la sustitución $[VI]Al_2^{[VI]}(o)(Fe,Mg)_3$ (di-trioctaédrica). Puede suponerse que este tipo de cálculo es muy impreciso debido a estos requisitos. La complejidad cristalquímica de las biotitas suele implicar que las cantidades de Ti no pueden balancearse en la estructura mediante una única sustitución (ver más adelante y Hewitt y Abrecht, 1986; Abrecht y Hewitt, 1988; Brigatti et al., 1991), por lo que habría que asignar las vacantes una vez ponderadas las distintas sustituciones de Ti. Además, el balance de las vacantes octaédricas puede implicar simultáneamente otras sustituciones que no involucran al Ti (ver más adelante y Robert, 1976a). El cálculo del exceso de $[VI]Al$ es igualmente muy impreciso ya que es función del $[VI]Al$, que se supone balanceado mediante las sustituciones tschermak y talco, esto es, asumiendo que todas las vacantes interlaminares son reales, cuando lo más probable es que en gran parte sean ficticias (Dyar et al., 1992). Además, si existen otras sustituciones que involucren al $[VI]Al$ todo el cálculo es erróneo. Finalmente, existen incertidumbres no resolubles, tales como las derivadas de las cantidades de Fe^{3+} tetraédrico no determinable, que implicarían modificar las cantidades de $[VI]Al$ y por lo tanto las cantidades totales de $[VI]Al$. Por todas estas razones, el autor de este trabajo no considera apropiada la aplicabilidad de este tipo de cálculos a fases tan complejas como la biotita, como se mostrará más adelante.

Resumiendo todos los aspectos anteriores relativos a las incertidumbres analíticas, se concluye que las heterogeneidades composicionales detectadas pueden analizarse con cierta garantía de representar los resultados de problemas de equilibrio, aunque se presentarán incertidumbres no resolubles con los datos de microsonda disponibles, particularmente en los gneises leucocratos sin grafito. Sin embargo, la información obtenida del estudio composicional que sigue será al menos indicativa de los procesos reaccionales sufridos en el sistema homogéneo biotita, lo cual puede ayudar a entender el conjunto de reacciones heterogéneas sufridas por las rocas.

4.5.3. VARIACIONES COMPOSICIONALES Y VECTORES DE INTERCAMBIO

4.5.3.1. ESPECTRO COMPOSICIONAL

En la Introducción a este apartado se ha indicado que los espectros composicionales dentro de grupos de muestras pueden relacionarse con los procesos reaccionales ligados a la descompresión, existiendo claras correlaciones entre el tipo textural de biotita y su composición. No obstante, estas relaciones son complejas, como también lo son las texturas reaccionales a las que se asocian las biotitas, por lo que se requiere un estudio detallado de los tipos texturales descritos y analizados. Como muestra la Tabla 4.5.1, se han distinguido hasta 16 tipos texturales de biotitas (indicados en el Apéndice 2 Tabla B), lo cual complica extremadamente el análisis por tipos petrográficos. Después de analizar los grupos individualmente y observar que existe bastante grado de solape entre los rangos composicionales de ciertos tipos individuales, se ha considerado conveniente agrupar los tipos por sus relaciones con determinadas fases, tal y como se especifica en la Tabla 4.5.1, lo cual permite un análisis más racional.

Tabla 4.5.1. Tipos texturales (ver Apéndice 2 Tabla B) y composicionales de biotitas y símbolos utilizados en las Figuras.

Tipo Textural	St+Bt+Grt +And	St+Bt+Grt +Fib+And	GPE	GL	Tipo Composicional (y símbolo)
matriz foliada	x	x	x	x	1 (círculos)
contacto con Grt	x	x	x	x	2
contacto con St-Grt	x				2 (triángulos)
producto de Grt	x	x	x		2
contacto de St		x	x		3
producto de St		x			3(triángulos invertidos)
contacto Rt				x	4
contacto Ilm		x	x		4
contacto And-Ilm			x		4
contacto And	x	x	x	x	4 (estrellas)
contacto Crd-Ilm			x		4
decusados	x	x	x		4
incluido en St	x	x			5
incluido en Pl		x			5
incluido en Kfs				x	5 (cruces)
producto de Grt incluido en Pl		x	x		5
producto de Grt incluido en St			x		5
intercrecida con Ms			x	x	6
contacto con Ms				x	6 (aspas)

Nota: GPE: gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And±Crd; GL: gneises leucocratos y rocas asociadas.

Los aspectos generales de la composición de las biotitas analizadas en los distintos tipos de rocas se muestran en las Figuras 4.5.1 y 4.5.3, y en las Tablas 4.5.2-4.5.5, donde puede apreciarse el amplio rango de variación detectado, que es particularmente amplio en ^{VI}Al y Ti. Las variaciones intramuestra son del mismo orden de magnitud que las detectadas entre muestras de un mismo grupo. Puede destacarse además que los espectros composicionales aumentan con el grado, haciéndose especialmente amplios en el caso de los gneises leucocratos.

Un aspecto importante es el hecho de que las cantidades de ^{VI}Al oscilan en torno a 1 átomo pfu, aunque gran número de análisis exceden este valor en cantidades apreciables, acercándose a valores de 1.5 átomos pfu en los gneises leucocratos (Tablas 4.5.2-4.5.5). En su revisión del quimismo de biotitas metamórficas, Guidotti (1984) señaló que la inmensa mayoría de los análisis publicados hasta la fecha (incluyendo esquistos de grado medio a alto saturados en Al) presentan cantidades de ^{VI}Al menores de 1 átomo pfu, y sólo en contados casos los valores se acercan a 1.1 átomos pfu (ver Figura 35 de Guidotti, 1984). Aunque no están proyectadas en las Figuras 4.5.1 y 4.5.3, las biotitas cloritizadas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And presentan también cantidades elevadas de ^{VI}Al (>1.2 átomos pfu, Figura 4.5.1) y $Mg/(Fe+Mg)$ (>0.4). Si bien este hecho podría sugerir una notable cloritización de las biotitas en todos los tipos de rocas, las elevadas cantidades de ^{VI}Al en algunos análisis no se explican por esta causa ya que no se observan cantidades bajas de cationes alcalinos ni correlaciones entre ^{VI}Al y Na, K y Sum XII. Los altos valores de ^{VI}Al de las biotitas analizadas en este trabajo son por ende excepcionales si se comparan con la base de datos utilizada por Guidotti (1984), y su explicación es de importancia fundamental en la descripción composicional de estas biotitas.

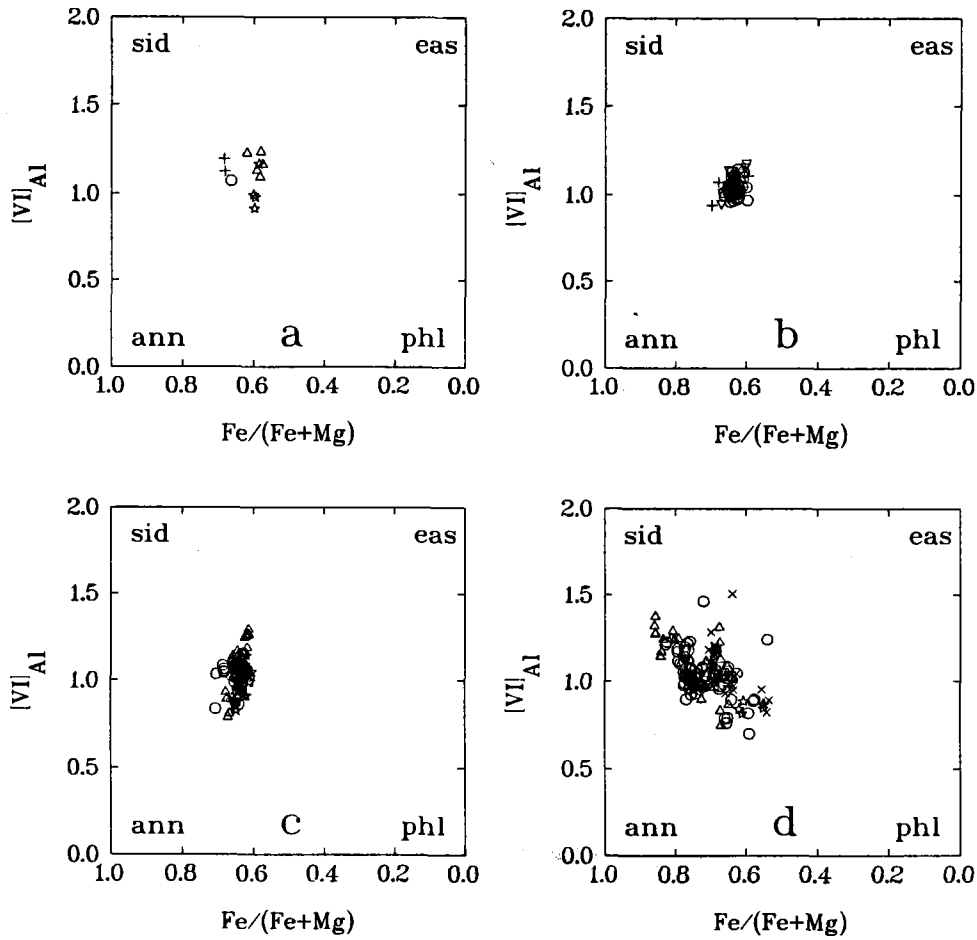


Figura 4.5.3. Composición de las biotitas proyectadas en el "plano ideal de la biotita" (Deer et al., 1962; Guidotti, 1984). a) Esquistos con St+Grt+Bt+And (incluyendo la muestra T88-2 con Grt+Bt), b) esquistos con St+Grt+Bt+Fib+And±Ky, c) gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And±Crd, y d) gneises leucocratos y rocas asociadas. Las abreviaturas de términos moleculares se dan en el texto.

Tabla 4.5.2. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para las biotitas de esquistos grafitosos con Grt+Bt y St+Bt+Grt+And (análisis con total óxidos > 97% en peso y Sum XII > 1.6). (n= 12).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.286	5.470	5.369	0.060										
[IV]Al	2.530	2.714	2.631	0.060										
[VI]Al	0.915	1.235	1.108	0.102	-0.143									
Ti	0.086	0.306	0.244	0.071	-0.155	-0.676								
Fe	2.423	2.809	2.599	0.125	0.502	-0.150	0.441							
Mn	0.005	0.028	0.014	0.007	0.533	-0.048	-0.005	0.676						
Mg	1.249	1.843	1.645	0.203	-0.066	-0.183	-0.496	-0.792	-0.348					
Sum VI	5.463	5.722	5.615	0.070	0.428	-0.075	-0.616	-0.207	0.274	0.704				
Na	0.028	0.109	0.068	0.022	-0.150	-0.111	0.350	-0.144	-0.259	-0.183	-0.623			
K	1.587	1.811	1.720	0.069	0.694	-0.000	-0.091	0.265	0.126	-0.169	-0.079	0.316		
Sum XII	1.668	1.904	1.795	0.073	0.546	-0.037	0.037	0.181	0.010	-0.203	-0.268	0.570	0.959	
Mg/Fe	0.463	0.739	0.673	0.101	-0.213	-0.083	-0.502	-0.894	-0.473	0.981	0.582	-0.104	-0.218	-0.220

Tabla 4.5.3. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para las biotitas de esquistos grafitosos con St+Grt+Bt+Fib+And±Ky (análisis con total óxidos > 97% en peso). (n= 100).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mg	Mn	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.244	5.611	5.374	0.076										
[IV]Al	2.389	2.756	2.626	0.076										
[VI]Al	0.940	1.183	1.043	0.049	-0.018									
Ti	0.145	0.435	0.304	0.054	0.369	-0.606								
Fe	2.483	2.874	2.701	0.090	-0.103	-0.291	-0.258							
Mg	1.244	1.749	1.546	0.084	-0.322	0.305	-0.647	-0.305						
Mn	0.009	0.034	0.023	0.006	0.004	0.020	-0.173	0.341	-0.065					
Sum VI	5.474	5.772	5.623	0.064	-0.250	0.243	-0.823	0.575	0.540	0.329				
Na	0.007	0.127	0.068	0.021	-0.139	0.141	-0.408	0.271	0.226	0.185	0.446			
K	1.493	1.898	1.649	0.102	0.717	-0.197	0.624	-0.424	-0.414	-0.252	-0.752	-0.482		
Sum XII	1.569	1.959	1.721	0.093	0.743	-0.175	0.585	-0.407	-0.401	-0.240	-0.725	-0.309	0.981	
Mg/Fe	0.433	0.678	0.573	0.041	-0.183	0.366	-0.365	-0.698	0.894	-0.212	0.136	0.048	-0.105	-0.102

Tabla 4.5.4. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para las biotitas de gneises pelíticos estromáticos con St+Grt+Bt+Ky+Fib+And±Crd (análisis con total óxidos > 97% en peso). (n=150).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.253	5.565	5.409	0.072										
[IV]Al	2.435	2.747	2.591	0.072										
[VI]Al	0.789	1.293	1.026	0.095	-0.141									
Ti	0.040	0.561	0.283	0.092	0.005	-0.833								
Fe	2.541	2.991	2.778	0.092	0.562	-0.168	-0.189							
Mn	0.000	0.033	0.020	0.005	0.349	-0.010	-0.168	0.254						
Mg	1.157	1.753	1.556	0.093	-0.147	0.298	-0.601	-0.181	0.142					
Sum VI	5.443	5.858	5.668	0.076	0.351	0.394	-0.790	0.558	0.325	0.642				
Na	0.009	0.125	0.078	0.017	-0.272	-0.003	-0.169	0.025	0.060	0.240	0.114			
K	1.424	1.838	1.575	0.065	0.575	-0.187	0.292	0.091	0.100	-0.471	-0.327	-0.368		
Sum XII	1.529	1.880	1.656	0.059	0.538	-0.199	0.264	0.104	0.126	-0.440	-0.321	-0.106	0.961	
Mg/Fe	0.415	0.652	0.561	0.041	-0.371	0.323	-0.408	-0.597	0.006	0.897	0.274	0.182	-0.422	-0.403

Tabla 4.5.5. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para las biotitas de gneises leucocratos, esquistos moscovíticos asociados y enclaves restíticos (análisis con total óxidos > 97% en peso). (n=188).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.270	5.638	5.435	0.087										
[IV]Al	2.362	2.730	2.565	0.087										
[VI]Al	0.703	1.506	1.054	0.128	0.104									
Ti	0.039	0.531	0.311	0.088	-0.363	-0.752								
Fe	2.150	3.840	2.945	0.313	0.412	0.285	-0.640							
Mn	0.002	0.045	0.023	0.009	0.294	0.481	-0.414	0.490						
Mg	0.606	1.994	1.198	0.269	-0.180	-0.529	0.561	-0.877	-0.616					
Sum VI	5.231	5.802	5.539	0.085	0.740	0.100	-0.665	0.647	0.206	-0.264				
Na	0.027	0.105	0.065	0.014	-0.372	-0.023	0.118	-0.210	-0.303	0.125	-0.308			
K	1.577	1.855	1.738	0.043	0.400	-0.083	0.018	0.113	0.151	-0.091	0.042	-0.282		
Sum XII	1.671	1.950	1.806	0.039	0.303	-0.078	0.042	0.055	0.064	-0.061	-0.051	0.045	0.943	
Mg/Fe	0.164	0.870	0.419	0.138	-0.258	-0.450	0.556	-0.917	-0.593	0.980	-0.357	0.126	-0.092	-0.063

Las Figuras 4.5.4-4.5.7 muestran diagramas de variación binarios donde se han proyectado además las rectas correspondientes a los vectores de sustitución referidos más adelante, la mayoría de los cuales son considerados comúnmente operativos en biotitas (ver Dymek, 1983; Guidotti, 1984; Hewitt y Abrecht, 1986; Abrecht y Hewitt, 1988). Independientemente de las sustituciones operativas, estos diagramas ilustran que los cambios en las cantidades de Ti controlan la evolución composicional de estas biotitas, particularmente en lo que respecta a las cantidades de [VI]Al y de la ocupación octaédrica. Esto es particularmente evidente en el caso de los esquistos con fibrolita, gneises pelíticos y gneises leucocratos.

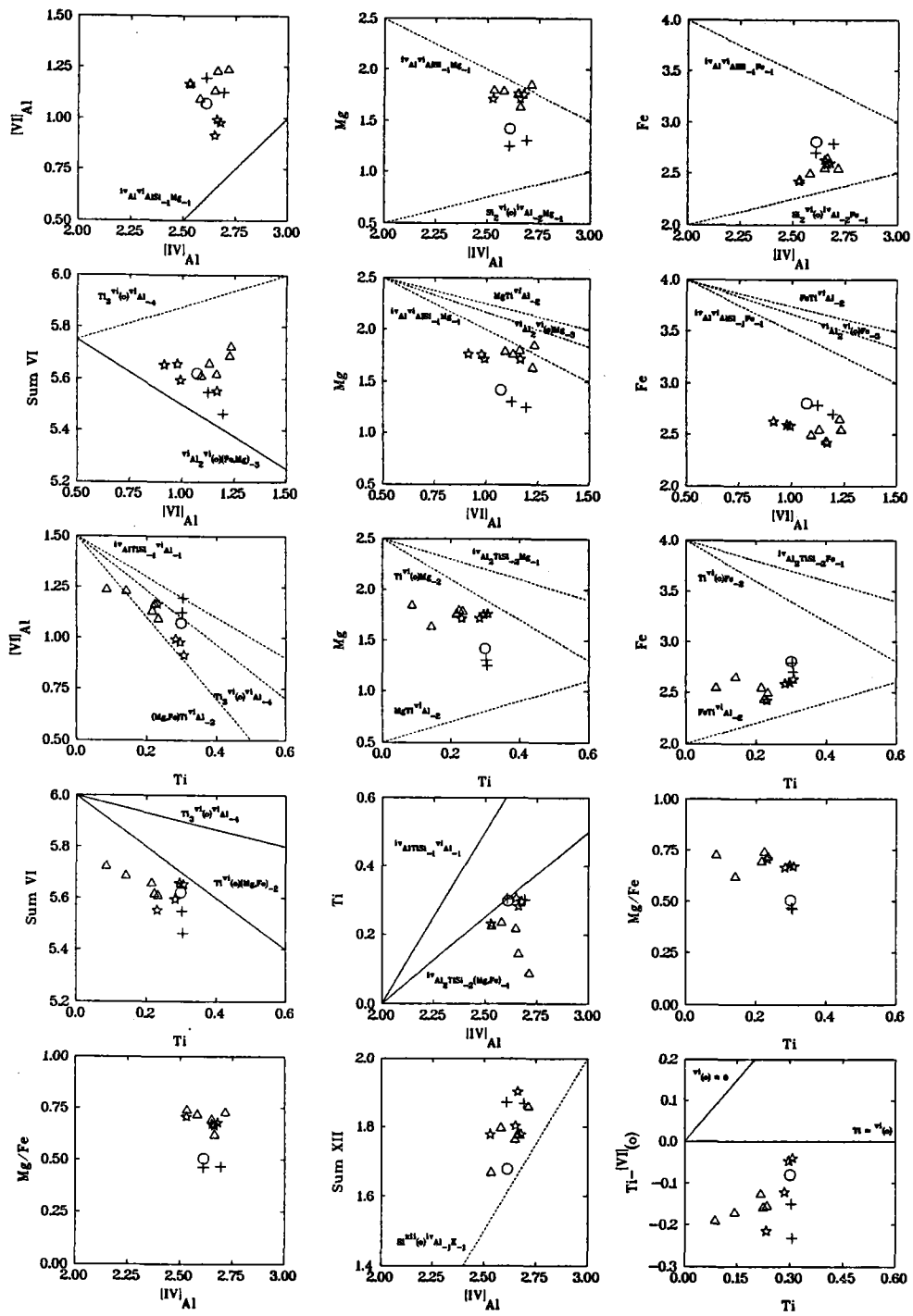


Figura 4.5.4. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And de la unidad de Torrox (y esquistos con Bt+Grt T88-2 de la unidad de Salares). Las líneas continuas son vectores de sustitución que pasan por el término extremo trioctaédrico flogopita, mientras que las líneas de puntos son vectores que no intersectan el espacio composicional definido por los ejes de coordenadas y se han representado desplazados. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

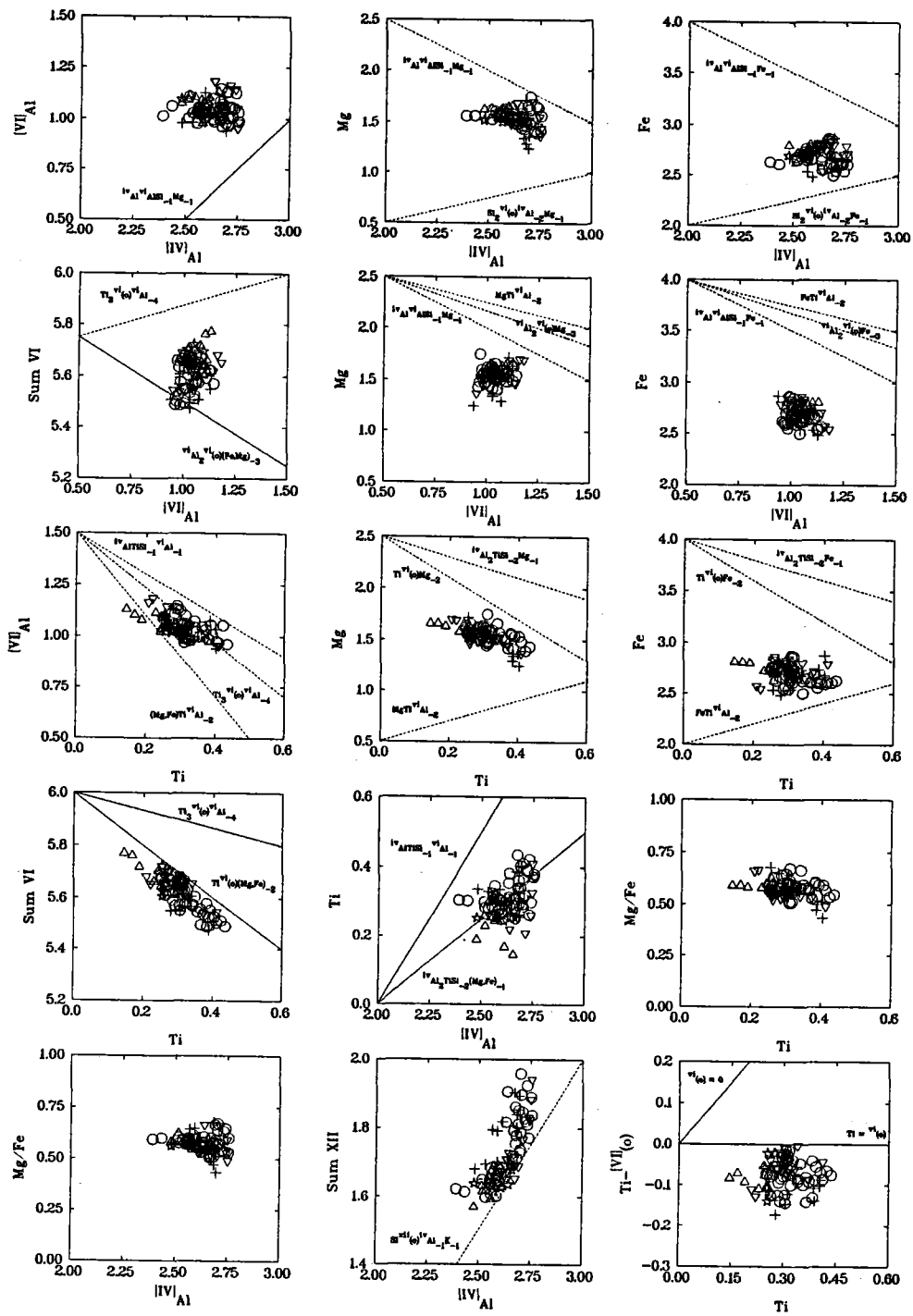


Figura 4.5.5. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+Fib+And\pm Ky$ de la unidad de Torrox. Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

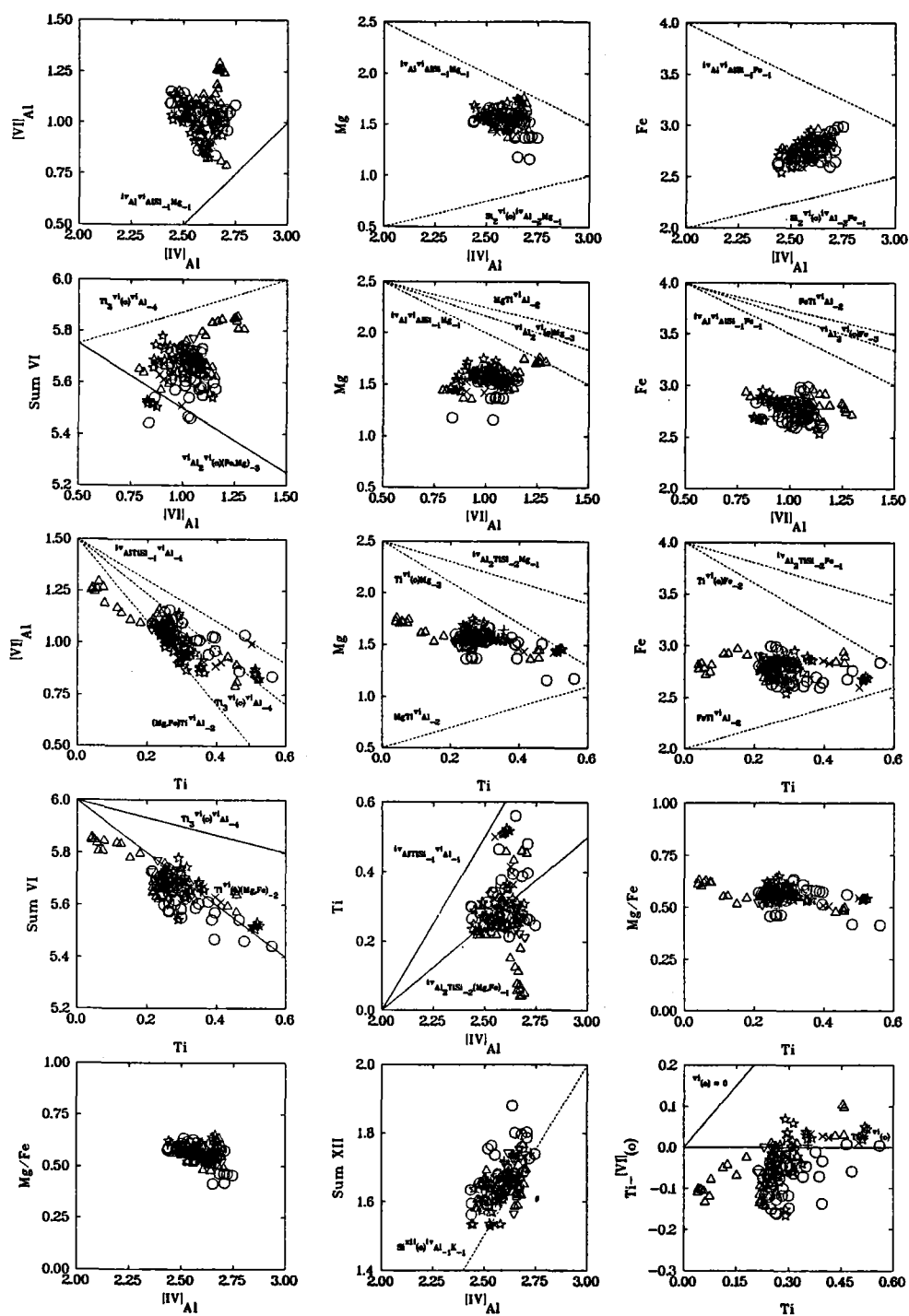


Figura 4.5.6. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de gneises pelíticos con $St+Bi+Grt+Ky+Fib+And\pm Crd$ de la unidad de Torrox. Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

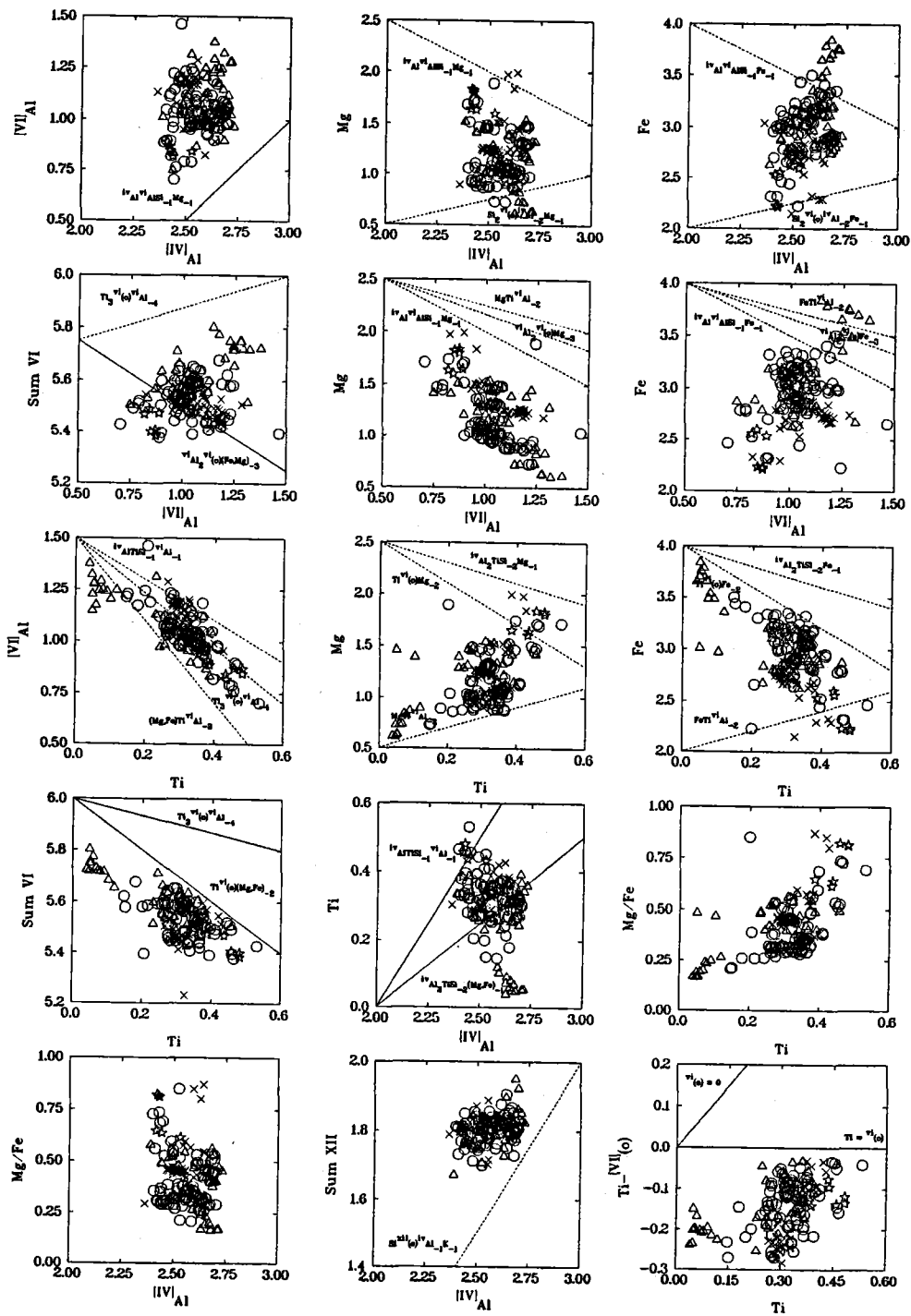


Figura 4.5.7. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de gneises leucocratos y rocas asociadas de los complejos de gneises de Torrox y Rompealbardas. Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

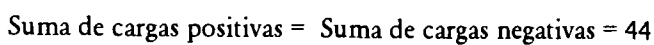
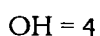
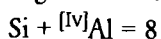
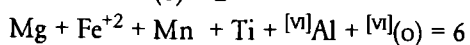
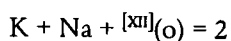
Contrariamente al comportamiento de la moscovita, las tendencias composicionales de las biotitas neoformadas de las metapelitas grafitosas no evolucionan hacia el mismo sentido del espacio composicional. Esto se demuestra por el hecho de que las biotitas texturalmente tardías presentan cantidades de Ti muy variables, y definen los extremos de menor y mayor concentración en este elemento de las nubes de puntos. Por ejemplo, las biotitas decusadas asociadas a pseudomorfos de granate y estauroлита presentan cantidades de Ti menores que las asociadas a $\text{And} + \text{Ilm} \pm \text{Crd}$, que presentan cantidades de Ti elevadas (ver Figura 4.5.1, e.g., T329 -esquisto con fibrolita-, T312 -gneis pelítico con $\text{St} + \text{Bt} + \text{Gr} + \text{Ky} + \text{Fib} + \text{And}$ -, T348 -gneis pelítico con cordierita-). Esto implica que las hipotéticas composiciones relictas asociadas a condiciones de P intermedia estarían localizadas en el interior de las nubes de puntos (si es que están representadas en los análisis obtenidos), y que las composiciones de biotitas neoformadas tienden hacia polos distintos no necesariamente colineales en el espacio composicional. Aunque la base de datos "fiable" de esquistos con $\text{St} + \text{Gr} + \text{Bt} + \text{And}$ (i.e., excluyendo los análisis con Total óxidos < 97 % en peso y Sum XII < 1.6) es mucho menor que la del resto de grupos de rocas, parece que los problemas de equilibramiento son también la causa del espectro composicional del Ti (Figura 4.5.4). Así, las biotitas asociadas a bordes de porfidoblastos de granate de la muestra T447 presenta menos Ti que las de la matriz, que a su vez presentan menos Ti que las asociadas a andalucita \pm ilmenita de la muestra T448 (Apéndice 2 Tabla B, Figuras 4.5.1 y 4.5.4). Ambas muestras tienen la misma asociación mineral y texturas, y se encuentran a menos de 50 mts. de distancia (Figura 2.1.2a). Este hecho no ocurre en los gneises leucocratos que no presentan óxidos Fe-Ti, por lo que el estudio de las variaciones composicionales de las biotitas de estas rocas es, en este sentido, más simple.

La discusión anterior demuestra el estado de desequilibrio en las rocas analizadas y evidencia que el estudio composicional de estas biotitas es bastante complejo. Es obvio que en estas rocas es imposible evaluar los cambios composicionales de la biotita relacionados con las condiciones progradadas de P intermedia, aunque se ofrecerán algunas evidencias al respecto.

4.5.3.2. VECTORES DE INTERCAMBIO

Hasta este momento, toda la discusión sobre el quimismo de las biotitas se ha centrado en los inconvenientes existentes para su correcta caracterización (i.e., limitaciones y errores analíticos, complejidad debida al estado de desequilibrio,...). Desafortunadamente, al introducir los aspectos relativos a los mecanismos de variación composicional y a su cristalquímica, es necesario seguir en la misma línea ya que esta solución sólida presenta una elevada complejidad. Por ello, y por las particularidades de estas biotitas al respecto de los mecanismos que explican sus variaciones composicionales, es necesario hacer una revisión de los vectores de sustitución comúnmente implicados en las variaciones composicionales de las biotitas. Muchos de ellos han sido ya presentados en el Capítulo 4.4.3 dedicado a la moscovita.

De las 13 ecuaciones necesarias para definir el sistema biotita, 6 de ellas resultan de la necesidad de mantener su integridad cristalquímica en base a los criterios estequiométricos previamente asumidos:



que quedan automáticamente satisfechas al seleccionar el componente aditivo flogopita (phl, $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$). Las 7 constricciones restantes serán vectores de intercambio (o componentes aditivos) significativos, cuya elección es arbitraria desde el punto de vista algebraico siempre que se cumplan las tres constricciones especificadas en el Capítulo 4.3.31 (página 87). Como en el caso de la moscovita, es importante realizar la elección considerando la operatividad real de las sustituciones en la base de datos disponible y según los criterios de Hewitt y Abrecht (1986), al menos por lo que respecta a los elementos mayoritarios en los que el error analítico está minimizado.

Del conjunto de 7 vectores de intercambio más un componente aditivo necesarios para definir el 'devaluado' espacio composicional de las biotitas presentado en el Capítulo 4.5.2, parte podría definirse por intercambios simples de elementos isovalentes y ocupantes de una misma posición estructural, que en nuestro caso serían (eligiendo flogopita como componente aditivo): $FeMg_{-1}$, $MnMg_{-1}$, NaK_{-1} . Estos vectores definen las moléculas de annita (ann, $K_2Fe_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$), Mn-biotita (Mn-Bt, $K_2Mn_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$), y Na-flogopita (Na-phl, $Na_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$), respectivamente. Como en el caso de la moscovita, estos vectores, pueden utilizarse para describir variaciones composicionales y como operadores matemáticos con el fin de condensar el sistema. No obstante, se harán referencias a la "partición" Fe-Mg ya que estos elementos se comportan de manera distintiva en las sustituciones en que están implicados. El resto de los vectores hasta un número de 4, no son inmediatos, y pueden elegirse de entre un número elevado de sustituciones posibles.

Sustitución Tschermak: El Plano Ideal de la Biotita.

El diagrama de la Figura 4.5.3, denominado plano ideal de la biotita por Guidotti (1984), ilustra las variaciones composicionales de las biotitas debidas a las dos sustituciones principales de la solución sólida, i.e., el intercambio $FeMg_{-1}$ y la sustitución tschermak (tk) $[^{VI}Al]^{[VI]}AlSi_{-1}Mg_{-1}$, que permiten definir los componentes eastonita² (eas, $K_2Mg_4[^{VI}Al_2]^{[VI]}Al_4Si_4O_{20}(OH)_4$) y siderofilita (sid, $K_2Fe_4[^{VI}Al_2]^{[VI]}Al_4Si_4O_{20}(OH)_4$). Nótese que el vector tschermak se ha escrito con signo contrario al definido para la moscovita ya que las desviaciones composicionales del *join* phl-ann implican aumentos de Al.

Como puede apreciarse en la Figura 4.5.3, las biotitas se desvían de las relaciones ideales $Si:^{[VI]}Al = 6:2$ características del *join* flogopita-annita, y son ricas en Fe y moderadamente a muy aluminicas. Estudios experimentales en sistemas simples (con f_{O_2} tamponada) han demostrado que la sustitución tschermak es el

² Los términos eastonita y siderofilita han sido utilizados para describir moléculas distintas. Deer et al. (1962, 1966) los utilizan para definir moléculas con $^{[VI]}Al = 1$. Hewitt y Wones (1975) utilizan los términos Al-flogopita y Al-annita para describir moléculas con $^{[VI]}Al = 2$, i.e., equivalentes a los componentes eastonita y siderofilita descritos en el texto. Bailey (1984a) no considera válido el término eastonita, y usa siderofilita para describir la misma molécula que Al-annita de Hewitt y Wones (1975), i.e., con $^{[VI]}Al = 2$ (nótese que en la Tabla 1 de Bailey, 1984a, existe una errata la fórmula de la siderofilita ya que las relaciones tetrahédricas deben ser Al_4Si_4 y no Al_2Si_6). Guidotti (1984) sigue a Bailey (1984a) en la no utilización del término eastonita y en el uso del término siderofilita con $^{[VI]}Al = 2$, renombrando los términos eastonita y siderofilita utilizados por Deer et al. (1962) como Al-flogopita y Al-annita, en contra del uso dado por Hewitt y Wones (1975). Guidotti (1984) define el plano ideal de la biotita limitado por los términos phl, ann, Al-phl y Al-ann, i.e., en los mismos términos que Deer et al. (1962), aunque en sus Figuras 34 y 35 extiende el campo a las moléculas con $^{[VI]}Al = 2$, i.e., en los mismos términos que Hewitt y Wones (1975). En el presente trabajo se utilizan los términos siderofilita y eastonita para definir las moléculas con $^{[VI]}Al = 2$ por conveniencia, a pesar de su aparente ausencia en la naturaleza. Según Strunz (1970) en la localidad tipo de la eastonita, Easton, Filadelfia, el material original es un intercrecimiento de flogopita y vermiculita (ver Dymek, 1983). Existen evidencias naturales y experimentales que indican la inestabilidad de las moléculas de annita y siderofilita como fases naturales (Hazen y Wones, 1978; Hewitt y Wones, 1975). La ausencia de un componente como fase natural no es un inconveniente para definir un término extremo, aunque indica que la sustitución que daría lugar a tal término (en este caso la sustitución tk) no está favorecida, no ocurre como tal, o debe compensarse con otras sustituciones acopladas en las fases naturales (cf. Hewitt y Abrecht, 1986).

mecanismo más importante de enriquecimiento de Al en la biotita (e.g., Hazen and Wones, 1972, 1978; Hewitt y Wones, 1975; Robert, 1976a). Sin embargo, las variaciones composicionales ilustradas en las Figuras 4.5.4-4.5.7 no indican la operatividad de la sustitución tschermak en la explicación de las variaciones composicionales, aunque la sustitución tschermak debe explicar las fuertes desviaciones absolutas hacia términos aluminicos. Existe un desbalance en términos absolutos entre las cantidades de $^{[VI]}Al$ y $^{[VI]}Al$ respecto de lo esperable si ambos componentes estuvieran controlados por la sustitución tk. Este desbalance se refleja por un exceso de $^{[VI]}Al$, que es común en biotitas metamórficas, particularmente en las pertenecientes a asociaciones con moscovita presente (Foster, 1960a y b; Labotka, 1983; Dymek, 1983; Guidotti, 1984), lo cual indica que otras sustituciones deben modificar sustancialmente las relaciones $^{[VI]}Al$ debidas a la sustitución tschermak. Debido a que las cantidades de $^{[VI]}Al$ son anómalas en las biotitas analizadas, las sustituciones que expliquen el balance de este componente en la estructura tienen una importancia esencial en su descripción cristalquímica.

Sustituciones en Posiciones Octaédricas

El exceso de $^{[VI]}Al$ respecto del esperable según la sustitución tk podría explicarse por la sustitución di-trioctaédrica (di-tri, Foster, 1960a, y b) $^{[VI]}Al_2^{[VI]}(O)Mg_3$, que define el componente moscovita (ms, $K_2^{[VI]}Al_4^{[VI]}Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$), y que permite balancear las vacantes octaédricas. Robert (1976a) modelizó el balance de las vacantes octaédricas en flogopitas aluminicas sintéticas mediante la sustitución (denominada en este trabajo Si-vacante, Si-vac):



que define el componente $K_2Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4$ libre de Al. La síntesis de este término extremo en el sistema KMSH por Seifert y Schreyer (1971) y las evidencias experimentales de Rutherford (1973) sobre el limitado rango de sustitución dioctaédrica sobre annita (menos de 10 % molar), sirvieron a Robert (1976a) para favorecer la sustitución Si-vac en lugar de la sustitución di-tri. Sin embargo, las evidencias de muestras naturales sugieren que la sustitución dioctaédrica debe estar maximizada en sistemas con moscovita (e.g., Dymek, 1983; Labotka, 1983), fase no coexistente en los experimentos de Rutherford (1973) y Robert (1976a). La inspección de las Figuras 4.5.4-4.5.7 y las correlaciones de las Tablas 4.5.2-4.5.5 sugieren que el vector di-trioctaédrico no está implicado en la explicación de las variaciones composicionales debido a la ausencia de correlación, o correlaciones contrarias a las esperables, entre $^{[VI]}Al$ y Sum VI. Por el contrario, en todos los grupos de muestras se observan correlaciones positivas entre Fe y $^{[VI]}Al$ que son consistentes con la operatividad del vector Si-vac. Esto contradice las evidencias anteriores sobre el comportamiento de la biotita en sistemas donde coexiste moscovita.

Uno de los componentes extraños al plano ideal de la biotita más importantes en las biotitas naturales, y en las analizadas en el presente trabajo, es el Ti. Como se ha introducido para el caso de la moscovita, la consideración del papel del Ti en cualquier solución sólida está condicionada por presupuestos concernientes a su estado de oxidación y coordinación.

Engel y Engel (1960) sugirieron que Ti^{3+} sustituye al Al en posiciones octaédricas, y Evans y Raftery (1980) concluyeron en base a espectroscopía fotoelectrónica de RX que el Ti es trivalente en las biotitas estudiadas por ellos, si bien más tarde (Evans y Raftery, 1982) reinterpretaron los resultados favoreciendo Ti^{4+} . Las interpretaciones de bandas de absorción del espectro visible sugieren que el Ti presenta valencia 4+

e interacciona con Fe^{2+} , aunque estos estudios son inconclusivos respecto a la presencia de Ti^{3+} (Faye, 1968a, b; Robbins y Strens, 1972; Rossman, 1984). En base a las evidencias anteriores, el estado de oxidación 4+ para el Ti es el comúnmente aceptado, tanto en biotitas (cf. Dymek, 1983; Abrecht y Hewitt, 1988), como en otros silicatos comunes (moscovita, anfíboles, piroxenos, granate).

Por otra parte, la mayoría de los autores aceptan además una coordinación octaédrica del Ti en la biotita (e.g., Dahl, 1970; Dallmeyer, 1974b; Forbes y Flower, 1974; Robert, 1976b; López-Ruiz et al., 1978; Bohlen et al., 1980; Dymek, 1983; Guidotti, 1984; Tronnes et al., 1985; Abrecht y Hewitt, 1988; Foley, 1990; Brigatti et al., 1991). Aunque la presencia de Ti en coordinación tetraédrica es un hecho controvertido en la literatura (e.g., Kunitz, 1936; Hartman, 1969; ver Waychunas, 1987), sólo algunos silicatos como el granate (Waychunas, 1987) o anfíboles richteríticos ricos en Ti (e.g., Della Ventura et al., 1991) parecen presentar cantidades significativas de $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$. En las biotitas naturales, sólo en los casos en que existan deficiencias de cationes típicamente tetraédricos (i.e., Si, Al, $\pm \text{Fe}^{3+}$) se admite la entrada parcial de Ti^{4+} en posiciones tetraédricas, como es el caso de algunas biotitas de kimberlitas y zenolitos mantélicos en las que $\text{Si} + \text{Al}_{\text{total}} < 8$ (e.g., Dawson y Smith, 1977; Delaney et al., 1980; Farmer y Boetcher, 1981. Saxena (1966) consideró igualmente la posibilidad de cierta cantidad de $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ en biotitas de metapelitas ricas en Ti.

En este trabajo se seguirá el criterio más aceptado por la mayor parte de los investigadores que han tratado el Ti en biotitas, i.e., $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$. El balance de $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ puede producirse a partir de una variedad de sustituciones que involucran a los cationes octaédricos, incluyendo $^{[VI]}\text{Al}$, y por lo tanto pueden modificar las relaciones debidas a la sustitución tschermak. Además, su presencia en la estructura puede implicar la introducción de vacantes octaédricas dada la carga significativamente mayor de éste elemento respecto del resto de los cationes octaédricos. Dymek (1983), Guidotti (1984) y Abrecht y Hewitt (1988) han tratado el problema y ofrecido una gran variedad de sustituciones posibles entre las que destacan Ti-tschermak (Ti-tk): $^{[VI]}\text{Al}_2\text{TiSi}_2\text{Mg}_1$, Ti-vacante (Ti-vac): $\text{Ti}^{[VI]}(\text{o})\text{Mg}_2$, vector $\text{Ti}^{[VI]}\text{Al}^{[VI]}\text{Al}_1\text{Si}_1$, Ti-espínela (Ti-sp): $\text{TiMg}^{[VI]}\text{Al}_2$, y Ti-Al-vacante (Ti-Al-vac): $\text{Ti}_3^{[VI]}(\text{o})^{[VI]}\text{Al}_4$. Como en el caso de las moscovitas, este conjunto de vectores no es linealmente independiente si se consideran también los vectores tk, di-tri y Si-vac.

La mayor parte de las evidencias obtenidas del análisis de muestras naturales y de estudios experimentales apoyan las sustituciones Ti-tschermak y Ti-vacante como las sustituciones principales en el balance del Ti en la estructura de la biotita. Como se recordará, estas sustituciones no parecen operativas en el balance del Ti en moscovitas naturales. Los estudios de sistemas experimentales de Robert (1976b) y Abrecht y Hewitt (1988), y naturales de Guidotti et al. (1977) y Tracy (1978) favorecen la operatividad de la sustitución Ti-tk, mientras que los estudios de sistemas experimentales de Holdaway y Lee (1977), Abrecht y Hewitt (1988) y Foley (1990) y naturales de Dymek (1983), Holdaway et al. (1988), Guidotti y Dyar (1991) favorecen la sustitución Ti-vac. Estudios cristalquímicos sobre muestras naturales (e.g., Brigatti et al., 1991) han demostrado la validez simultánea de ambas sustituciones en el balance del Ti. Un hecho importante a tener en cuenta es el reconocido enriquecimiento preferente de Ti en biotitas ricas en Fe, tanto ígneas como metamórficas (e.g., Czernansky y Wones, 1973; Dallmeyer, 1974b; Guidotti et al., 1977, 1988; Dymek, 1983; Abrecht y Hewitt, 1988) y sintetizadas experimentalmente (Abrecht y Hewitt, 1988; Foley, 1990). Esto implica un comportamiento diferencial del Ti al sustituirse por Fe y Mg mediante las sustituciones Ti-tk y Ti-vac, e implica evaluar los cationes divalentes octaédricos de manera independiente al considerar el balance del Ti en las biotitas.

La inspección de los diagramas binarios de las Figuras 4.5.4-4.5.7 y de las correlaciones elementales de las Tablas 4.5.2-4.5.5 indica que la sustitución Ti-tschermak no puede explicar las desviaciones absolutas ni

las variaciones composicionales en Ti de las muestras estudiadas en este trabajo. Las buenas correlaciones entre Sum VI y Ti sugieren la operatividad de la sustitución Ti-vacante, aunque la sustitución Ti-Al-vacante puede igualmente explicar las variaciones observadas en todos los tipos de rocas debido a las fuertes correlaciones entre ^{VI}Al y Ti. De hecho, las pendientes de las nubes de puntos en los diagramas Sum VI vs Ti son más próximas a la esperada según el vector Ti-Al-vacante que según el vector Ti-vacante (Figuras 4.5.4-4.5.7). En algunos trabajos se han reconocido correlaciones negativas entre el Ti vs. ^{VI}Al y Sum VI (e.g., Dallmeyer, 1974b; Labotka, 1983; Guidotti et al., 1988), aunque la sustitución Ti-Al-vacante ha sido implicada explícitamente sólo por Labotka (1983). En opinión del autor de este trabajo, en el estudio composicional de biotitas naturales no es probable que una única sustitución justifique por sí sólo el balance del Ti. De hecho, algunos autores (e.g., Holdaway, 1980; Labotka, 1983) han propuesto sustituciones complejas en muestras naturales que, aunque involucran la introducción de vacantes a medida que aumenta el Ti, son difícilmente reducibles a vectores simples como los descritos anteriormente. Foley (1990) sugiere igualmente una sustitución compleja $(TiSiFe^{VI}(O)_2Mg_5)$ en biotitas magnésicas sintetizadas experimentalmente en sistemas lamproíticos (nótese que esta sustitución parece erróneamente definida si Mg es octaédrico).

La implicación de más de una sustitución en el balance del Ti en los grupos de muestras o muestras individuales estudiadas en el presente trabajo parece justificada al considerar las correlaciones entre el Ti y la razón Mg/Fe (Figuras 4.5.4-4.5.7). En el caso de las metapelitas grafitosas, las correlaciones negativas entre Ti y Mg/Fe (Figuras 4.5.4-4.5.6) son consistentes con las observaciones en otras biotitas naturales (referencias más arriba). Por lo tanto, además de la ya sugerida implicación de la sustitución Ti-Al-vacante (que no afecta a los cationes Fe y Mg), estas correlaciones sugieren que parte de las variaciones en Ti deben balancearse mediante el vector Ti-vacante. En el caso de los gneises leucocratos, las correlaciones positivas entre Ti y Mg/Fe contradicen todas las evidencias sobre muestras naturales indicadas anteriormente, lo cual es otra característica significativa de las muestras estudiadas en el presente trabajo. Una explicación de este comportamiento se ofrecerá más adelante al tratar muestras individuales.

Otras sustituciones que involucran componentes octaédricos, pero no analizables en el presente estudio debido a las limitaciones analíticas ya discutidas son: Ferri-tschermak: $[^{VI}Al]^{VI}Fe^{3+}Si_{-1}Mg_1$, que define el componente ferri-eastonita $(K_2Fe^{3+}_2Mg_4[Al_4Si_4]O_{20}(OH)_4)$, vector Fe oxi-annita $Fe^{3+}O^{2-}Fe^{2+}_{-1}(OH)^{-}_1$ (idéntico al vector Fe-oxi-fengita en moscovita), que representa una reacción de deshidroxilación y define el componente oxi-annita $(K_2Fe^{2+}_2Fe^{3+}_4[Al_2Si_6]O_{24})$ y:



similar a la anterior, y que define el componente Ti oxi-flogopita $(K_2Ti_2Mg_4[Al_2Si_6]O_{24})$. Como discute más adelante es muy probable que estas sustituciones estén implicadas en la explicación del espectro composicional de algunas muestras, particularmente de los gneises leucocratos.

Por otra parte, en sistemas de composición pelítica saturados en Si, Al, y Ti, a medida que aumenta el grado metamórfico aumenta la cantidad de Ti en las biotitas en equilibrio con óxidos de Fe-Ti (e.g., Kwak, 1968; Guidotti et al., 1977, 1978; Tracy, 1978; López-Ruiz et al., 1978; Fletcher y Greenwood, 1979; Holdway et al., 1988) en consistencia con las evidencias experimentales (Robert, 1976b; Abrecht y Hewitt, 1988; Foley, 1990). Las evidencias experimentales indican menor solubilidad del Ti en biotitas con aumentos de presión (e.g., Robert, 1976b; Foley, 1990), si bien este efecto no ha sido comprobado con muestras naturales (al menos el autor no ha encontrado referencias al respecto).

Sustituciones en Posiciones Interlaminares

Además de la sustitución directa NaK_1 , las variaciones en las posiciones interlaminares pueden estar controladas por sustituciones acopladas con los componentes de las capas tetraédrica y octaédrica. Excluyendo las sustituciones que implican al Ca, que en nuestro caso no es un componente importante, la característica composicional en la posición interlaminar más importante de las biotitas naturales es la posible presencia de vacantes en cantidades apreciables. La introducción de vacantes en las posiciones de coordinación 12 puede verificarse mediante la sustitución talco (tlc) $[\text{XII}]_{(0)}\text{SiK}_{-1}[\text{IV}]\text{Al}_{-1}$, (idéntico al vector pirofilita en moscovita), que define el término talco ($\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$). Como ya se ha indicado, la asignación de las vacantes interlaminares calculadas a la sustitución talco es problemática, puesto que es bastante probable la presencia de cationes H_3O^+ en sustitución de los iones alcalinos a través de la sustitución de hidronio (H_3O^+) K_1 .

La sustitución talco podría parecer importante en las biotitas analizadas, dadas las cantidades apreciables de vacantes octaédricas (Apéndice 2 Tabla B). Sin embargo, las incertidumbres provenientes de la posible presencia de iones H_3O^+ , de volatilización de alcalinos, y de un grado indeterminado de cloritización hacen muy especulativa su operatividad real. Existen, sin embargo, criterios cristalquímicos que sugieren la operatividad de las sustituciones NaK_1 y talco en relación con el grado de distorsión de la capa tetraédrica para ajustarse a las expansiones/contracciones de la capa octaédrica concurrentes con otros cambios composicionales (ver más adelante).

4.5.4. METAPELITAS GRAFITOSAS

Los espectros composicionales de las biotitas en los tres tipos de metapelitas grafitosas son similares (Figuras 4.5.4-4.5.6), lo cual refleja la homogeneidad de la composición de los sistemas estudiados. Existen algunas diferencias en términos de Ti y la razón Mg/Fe que podrían relacionarse con el grado metamórfico, aunque como se discute más adelante es muy probable que esto no sea así. En los gneises pelíticos pueden establecerse diferencias entre aquellos que presentan cordierita, y son algo más magnésicos y menos aluminicos (T348 y T498), y los gneises pelíticos comunes con St+Grt+Bt+Ky (Capítulo 3.1.2). En la Figura 4.5.1 puede observarse cómo las biotitas de gneises pelíticos con St+Grt+Bt+Ky presentan espectros composicionales relativamente limitados por comparación con las de la muestra con cordierita T348 (nótese que una situación similar se registra en la moscovita de estas muestras).

Para facilitar la interpretación de las variaciones composicionales en las metapelitas, los diagramas binarios para las muestras T329 (esquisto con fibrolita) y T348 (gneis pelítico con cordierita) se presentan en las Figuras 4.5.8 y 4.5.9 (Tablas 4.5.6 y 4.5.7). En estas muestras se dispone de análisis de los distintos tipos texturales de biotita, incluyendo lamelas intercrecidas en placas de moscovita de la muestra T348 que se han analizado con una sonda de 0.5 μm debido a su pequeño tamaño (aspas en la Figura 4.5.9). Puede apreciarse que uno de estos análisis es deficiente en cationes alcalinos, por lo que puede existir cierta volatilización por irradiación. Estos análisis se han excluido de la Tabla 4.5.7 para no influir en las correlaciones.

En ambas muestras, las variaciones en Ti son muy amplias (0.15-0.35 en T329 y 0.04-0.52 en T348). Los valores extremos los presentan granos texturalmente tardíos, i.e., los asociados a $\text{And}\pm\text{Ilm}\pm\text{Crd}$ (los más altos) y los asociados a pseudomorfos de granate y estaurilita (Ti variable pero incluyendo los valores más

bajos), mientras las placas de la matriz presentan composiciones intermedias. Esta situación es explicable en términos de balances de masa locales en microdominios³ durante el progreso de las reacciones de descomposición de fases precoces (St, Grt, Ms, Rt), de manera que la composición de las biotitas neoformadas está controlada por la disponibilidad de Ti en los microdominios donde crece. Por lo tanto, es previsible que el rutilo no esté implicado como fase reactante en los pseudomorfo de granate y estauroлита donde las micas están decusadas y no se observa ilmenita como producto de reacción, mientras que el rutilo debe ser fase reactante cuando estauroлита y granate se descomponen en Fib+Bt, And+Bt, y Crd+Bt, como lo indica la presencia de ilmenita asociada a los productos de reacción. Por lo tanto, las cantidades de Ti accesible a la biotita parecen controlar su quimismo, y es previsible que la composición más aproximada al equilibrio bajo condiciones de baja P pueda representarse por el extremo composicional más rico en Ti. Esto es consistente con la blastesis de ilmenita a baja P (según Guidotti et al., 1977, las cantidades de Ti en la biotita son mayores en el caso de coexistir con ilmenita que con rutilo), y con las evidencias experimentales al respecto (Robert, 1976b; Foley, 1990). Nótese que la concentración de Ti en las biotitas de los agregados de Crd+Ilm que pseudomorfizan estauroлита de la muestra T348 es mayor de 0.5 átomos pfu, lo que constituye la concentración máxima en el conjunto de muestras analizadas, incluyendo los gneises leucocratos y rocas asociadas a los mismos. Estos valores son elevados respecto de otras metapelitas de grado medio.

Tabla 4.5.6. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para los análisis de la muestra T329 (esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And) (n=40).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.329	5.568	5.429	0.050										
[IV]Al	2.432	2.671	2.571	0.050										
[VI]Al	0.978	1.130	1.047	0.039	-0.253									
Ti	0.145	0.347	0.278	0.043	-0.052	-0.711								
Fe	2.612	2.827	2.728	0.055	0.640	-0.152	-0.403							
Mn	0.015	0.031	0.024	0.004	0.042	-0.008	-0.087	0.057						
Mg	1.509	1.659	1.582	0.040	0.052	0.135	-0.544	0.023	-0.036					
Sum VI	5.573	5.772	5.66	0.041	0.614	0.125	-0.701	0.803	0.030	0.554				
Na	0.042	0.127	0.066	0.017	-0.072	0.145	-0.023	0.011	0.183	-0.274	-0.132			
K	1.507	1.648	1.573	0.031	0.541	-0.200	0.024	0.166	0.203	0.065	0.136	-0.372		
Sum XII	1.569	1.692	1.643	0.028	0.533	-0.079	-0.049	0.210	0.306	-0.076	0.101	0.180	0.839	
Mg/Fe	0.541	0.624	0.580	0.019	-0.362	0.196	-0.167	-0.615	-0.061	0.773	-0.073	-0.221	-0.054	-0.193

Tabla 4.5.7. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para los análisis de la muestra T348 (gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd), excluyendo los análisis hechos con un tamaño de sonda de 0.5 μ m. (n=33).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.269	5.487	5.376	0.048										
[IV]Al	2.513	2.704	2.624	0.048										
[VI]Al	0.789	1.293	1.009	0.152	0.356									
Ti	0.040	0.524	0.305	0.163	-0.437	-0.974								
Fe	2.612	2.966	2.760	0.094	0.728	0.065	-0.213							
Mn	0.012	0.032	0.022	0.004	0.196	0.341	-0.446	0.338						
Mg	1.356	1.753	1.570	0.117	0.159	0.857	-0.872	-0.187	0.347					
Sum VI	5.507	5.858	5.671	0.112	0.631	0.891	-0.961	0.439	0.495	0.779				
Na	0.049	0.075	0.064	0.006	-0.198	0.191	-0.204	-0.284	0.166	0.368	0.106			
K	1.548	1.629	1.593	0.021	-0.167	-0.791	0.772	-0.120	-0.426	-0.630	-0.718	-0.048		
Sum XII	1.613	1.694	1.658	0.021	-0.211	-0.719	0.691	-0.181	-0.361	-0.509	-0.662	0.238	0.957	
Mg/Fe	0.477	0.635	0.570	0.049	-0.153	0.704	-0.662	-0.543	0.175	0.926	0.495	0.427	-0.493	-0.365

³ En este trabajo se utiliza el término "balances de masa en microdominios" en lugar de "equilibrios en microdominios o en mosaico" ya que éste último concepto implica que, aunque el sistema considerado en conjunto está en desequilibrio, existe equilibrio en cada región elemental considerada independientemente (Korzhinski, 1959, p. 19). Esto no puede asegurarse en las rocas estudiadas, particularmente por lo que respecta a la composición de las biotitas.

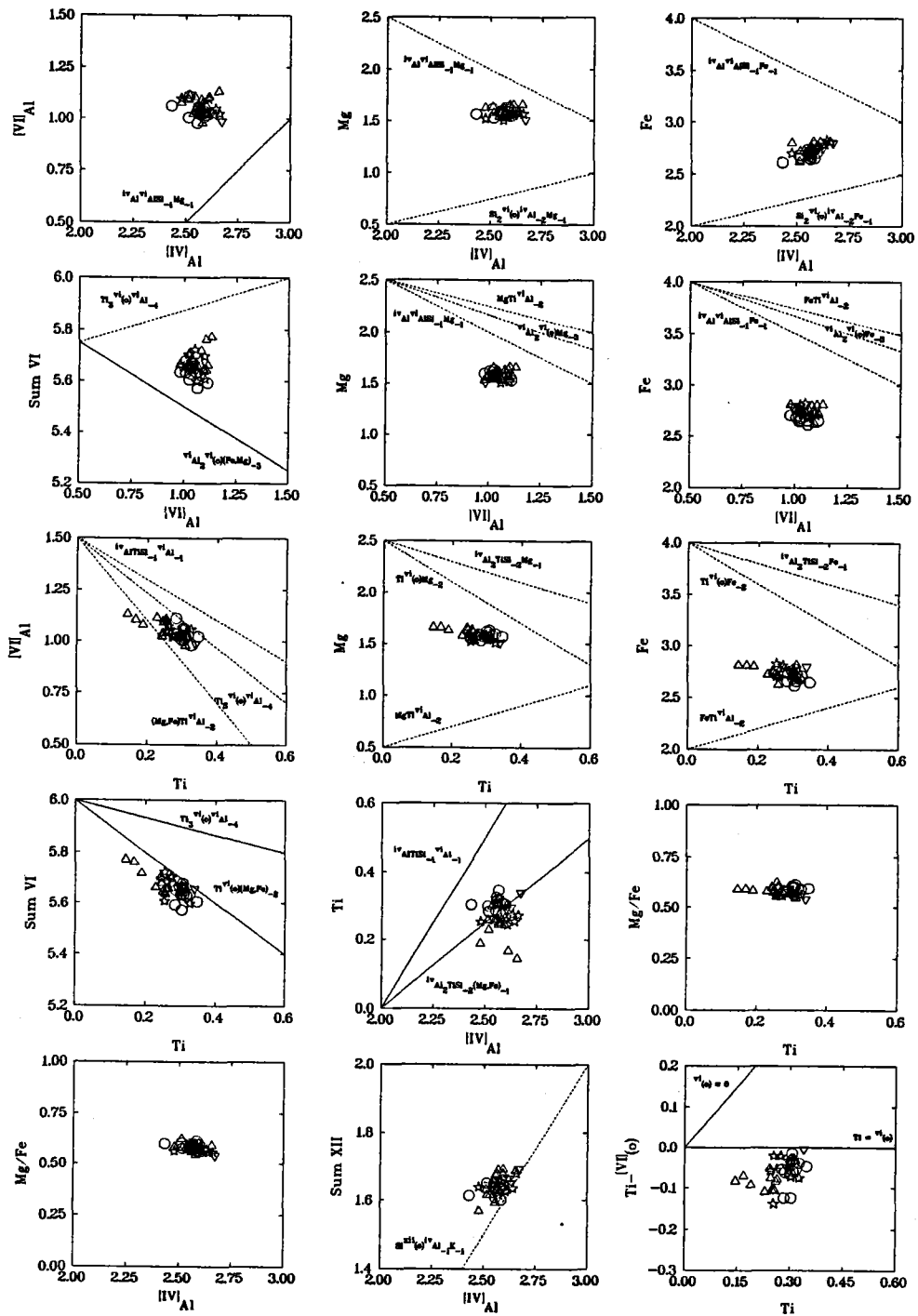


Figura 4.5.8. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de la biotita de la muestra T329 (esquisto con St+Bt+Grt+Fib). Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

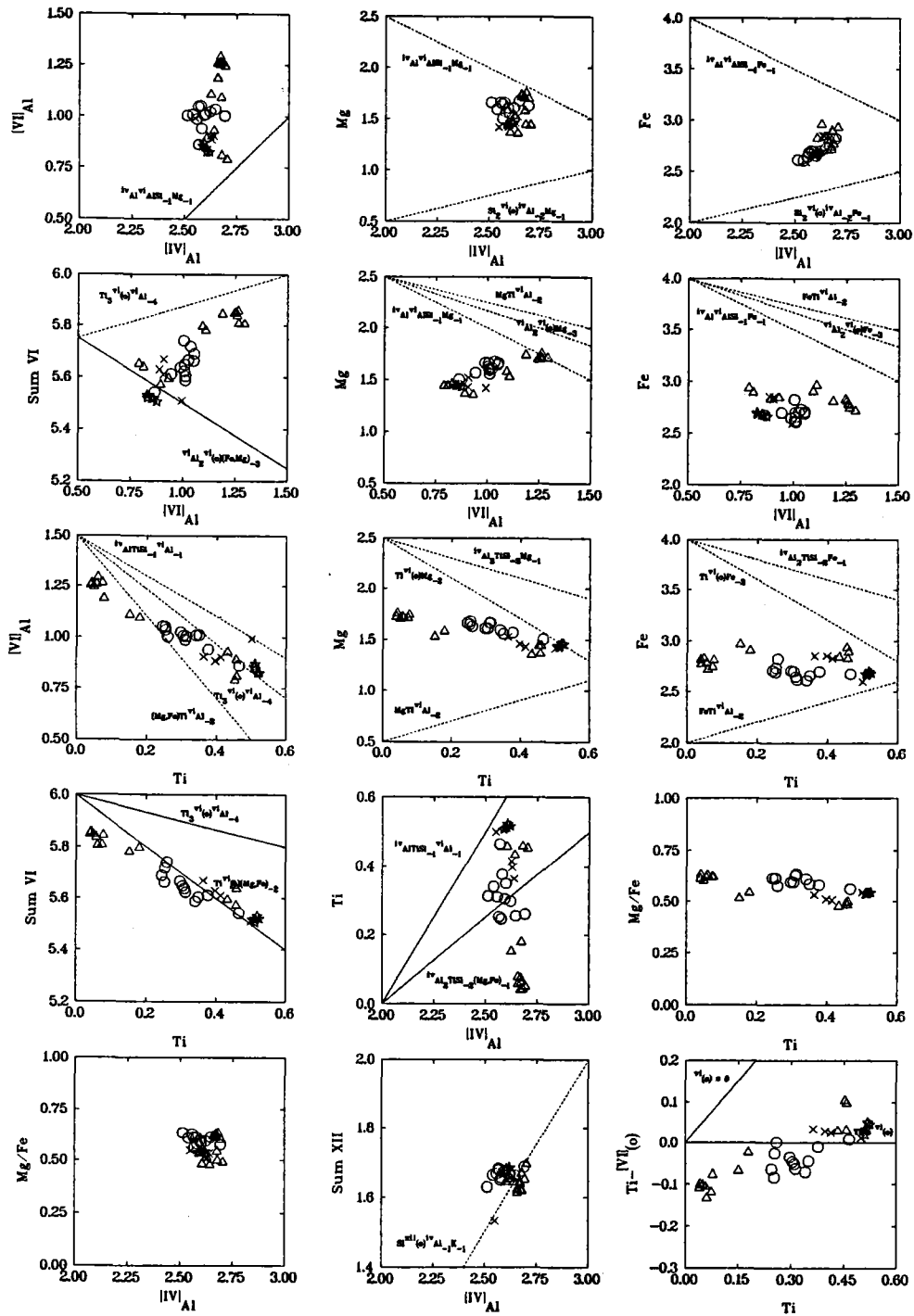


Figura 4.5.9. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de la muestra T348 (gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd). Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1. Los análisis de las lamelas intercrecidas en placas de moscovita (ver Figura 4.4.26) se obtuvieron con una sonda de 0.5 μm .

Considerando el conjunto de variaciones, puede concluirse que todos los componentes octaédricos y el $^{[IV]}Al$ aumentan a medida que el Ti desciende (Figuras 4.5.8 y 4.5.9). En la presentación de las sustituciones comúnmente operativas en las biotitas ya se adelantaron algunas conclusiones al respecto de los vectores operativos en las metapelitas. Estas pueden resumirse como sigue:

- **Capa tetraédrica.** Las correlaciones positivas entre $^{[IV]}Al$ y Fe, las correlaciones mal definidas entre $^{[IV]}Al$ y Mg, y $^{[IV]}Al$ y $^{[VI]}Al$, y las correlaciones positivas entre $^{[IV]}Al$ y Sum VI, excluyen la operatividad de la sustitución tschermak en la explicación de las variaciones composicionales, y favorecen en su lugar la sustitución Si-vacante. La correlación positiva entre $^{[IV]}Al$ y Fe puede no parecer evidente en el caso de los esquistos con fibrolita (Tabla 4.5.3 y Figura 4.5.5), pero sí se detecta cuando las muestras se analizan individualmente (Figuras 4.5.8 y 4.5.9). No obstante, la sustitución tschermak es necesaria para justificar las fuertes desviaciones absolutas de la *join* flogopita-annita (Figuras 4.5.3-4.5.6) y debe involucrarse en el balance de las cantidades absolutas de $^{[IV]}Al$ en las biotitas estudiadas. La sustitución Si-vacante no ha sido implicada en ningún trabajo consultado para explicar las variaciones composicionales en biotitas de metapelitas y gneises.

- **Vacantes octaédricas.** Las relaciones existentes entre $^{[VI]}Al$ y Sum VI indican que el exceso de $^{[VI]}Al$ podría estar controlado por la sustitución dioctaédrica (di-tri) ya que las biotitas analizadas se proyectan sobre la línea representativa del vector di-tri (Figuras 4.5.4-4.5.6, 4.5.8 y 4.5.9). Sin embargo, las correlaciones del $^{[VI]}Al$ con Fe, Mg y Sum VI son malas, y en cualquier caso serían positivas con Sum VI (Figuras 4.5.5, 4.5.6, 4.5.8 y 4.5.9), lo que sugiere que el $^{[VI]}Al$ y las vacantes octaédricas no varían mediante la sustitución di-tri. Parte de la ocupancia octaédrica varía según el vector Si-vacante.

- **Ti.** Las malas correlaciones entre Ti y $^{[IV]}Al$ indican que la sustitución Ti-tschermak no puede explicar las cantidades absolutas de Ti ni sus variaciones (Figuras 4.5.4-4.5.6 y 4.5.8-4.5.9). Las correlaciones negativas del Ti con el resto de componentes octaédricos sugieren que el balance del Ti controla las vacantes octaédricas en las biotitas analizadas mediante las sustituciones Ti-vacante y/o Ti-Al-vacante. Ambas sustituciones parecen necesarias ya que en la Figura 4.5.9 es evidente que las variaciones en Mg y $^{[IV]}Al$ están controladas por las sustituciones Ti-vacante y Ti-Al-vacante, respectivamente. Esto explica que estos cationes muestran una correlación positiva (Tabla 4.5.7) explicable por el vector $Ti_2^{[VI]}(O)Mg_1^{[VI]}Al_2$, que no es sino el resultado de la combinación lineal $1/2 \cdot Ti\text{-vac} + 1/2 \cdot Ti\text{-Al-vac}$. No obstante, la pendiente de las rectas de regresión en los diagramas Sum VI vs Ti es más próxima a la del vector Ti-Al-vacante, lo que indica que esta última sería responsable de gran parte de las variaciones de Ti y $^{[IV]}Al$. La operatividad de la sustitución Ti-Al-vacante explica el hecho de que las correlaciones entre $^{[IV]}Al$ vs $^{[VI]}Al$, Fe, y Mg no sugieren la operatividad de la sustitución tschermak en la explicación de las variaciones composicionales.

- **Variaciones en Mg/Fe.** Las relaciones anteriores indican que las variaciones en Mg están preferentemente controladas por las variaciones en Ti mediante la sustitución Mg-Ti-vacante. Sin embargo, las variaciones en Ti no controlan las variaciones en Fe, que están relacionadas con las de $^{[IV]}Al$ (que no muestra relación alguna con el Ti) mediante la sustitución Si-vacante. Por lo tanto, Fe y Mg no se comportan de la misma manera ante las variaciones de Ti, por lo que estos cationes no son equivalentes en la reacción de sustitución Ti-vacante. Estas relaciones son consistentes con la evidencia experimental aportada por Abrecht y Hewitt (1988), que indica una partición preferente del Mg en la sustitución Ti-vacante, y con la correlación negativa entre el Ti y la razón Mg/Fe, correlación que es generalmente observada en biotitas metamórficas (ver referencias más arriba). Sin embargo, destaca el hecho de que los fuertes aumentos en Ti se corresponden con descensos muy débiles en la razón Mg/Fe (Figuras 4.5.4-4.5.6 y 4.5.8-4.5.9), lo cual es el

resultado de la operatividad de la sustitución Ti-Al-vacante ya que gran parte de los fuertes descensos en Ti se balancearían con fuertes aumentos de $^{[VI]}Al$, y en menor medida con aumentos en Mg a través de la sustitución Ti-vacante.

• **Capa interlaminar.** Aunque las correlaciones positivas entre Sum XII y $^{[VI]}Al$ detectadas en las metapelitas grafitosas (Figuras 4.5.4-4.5.6) podrían sugerir la operatividad de la sustitución talco, no se detectan correlaciones entre Sum XII y $^{[VI]}Al$ en muestras individuales con espectros composicionales amplios (e.g., T329, T348, Figuras 4.5.8 y 4.5.9), lo cual excluye la operatividad de esta sustitución y de procesos de cloritización significativos. En algunas muestras el K presenta buenas correlaciones positivas con Ti y negativas con $^{[VI]}Al$, Mg y Sum VI, sugiriendo la operatividad de sustituciones complejas como $Ti^{[VI]}(O)K^{[VI]}Al_{-1}Mg_{-1}^{[XII]}(O)_{-1}$. Ya sea esta sustitución realmente operativa o represente cierta cloritización de las biotitas, en este trabajo se prefiere la sustitución talco en la modelización de las biotitas ya que es un vector comúnmente utilizado en otros casos (e.g., Dymek, 1983). Sin embargo, y dado que el valor cristalquímico real de las vacantes interlaminares y sus relaciones con el resto de los componentes son cuestiones no resolubles sin análisis independientes de H (Dyar et al., 1992), en este trabajo consideraremos la sustitución talco exclusivamente para mantener las constricciones algebraicas necesarias de la integridad cristalquímica de esta fase. Por otra parte, la ausencia de cloritización significativa indica que los altos contenidos en $^{[VI]}Al$ son una característica cristalquímica de estas biotitas, más aún si se tiene en cuenta que la presencia de cierta cantidad de Fe^{3+} en posiciones tetraédricas (Guidotti y Dyar, 1991) haría aumentar aún más las cantidades de $^{[VI]}Al$.

De las descripciones anteriores es evidente que poco puede decirse de las variaciones composicionales relacionables con el grado metamórfico. Contrariamente al caso de las moscovitas, y a efectos de comparar biotitas de distintas muestras, no existe criterio de selección de valores de Ti, tales como media, máximo o mínimo, ya que las tendencias de variación relacionadas con la descompresión tienden hacia polos opuestos. No obstante, en el caso de tomar los valores máximos como indicativos de las condiciones de equilibrio a baja P, las cantidades de Ti aumentan en la secuencia $Gr+Grt \rightarrow St+Bt+Grt+And \rightarrow St+Bt+Grt+Fib+And \pm Ky \rightarrow St+Bt+Grt+Ky+Fib+And \pm Crd$ (Tablas 4.5.2-4.5.4 y Figura 4.5.1). Esto es interesante, ya que sugiere que durante la descompresión se mantuvo la estructura térmica heredada de las condiciones de P intermedia que, como se dedujo de la composición de las moscovitas, supone incrementos de temperatura en el mismo sentido que el especificado anteriormente.

Por otra parte, la tendencia de variación de la razón Mg/Fe en las biotitas con el grado metamórfico no es única y depende de las asociaciones de fases silicatadas presentes. En el caso de asociaciones donde no coexiste clorita (e.g., asociaciones divariantes $St+Bt+Grt$ o $St+Bt+Als$ en el sistema KFMASH) ni fases que "secuestren" Fe como sulfuros (e.g., Guidotti, 1970, 1974; Mohr y Newton, 1983; Guidotti et al., 1988), la razón Mg/Fe desciende con el grado metamórfico (Chinner, 1965; Guidotti, 1978; Guidotti, 1984; Guidotti et al., 1988; Holdaway et al., 1988). Las variaciones en la razón Mg/Fe de las metapelitas analizadas en este trabajo desciende en el sentido del aumento del grado tanto al considerar valores mínimos, máximos o medias (Tablas 4.5.2-4.5.4). Sin embargo, no puede asegurarse que estas variaciones sean las existentes durante las condiciones de P intermedia, esto es, que la composición de la biotita en equilibrio con las fases de P intermedia (granate y estauroлита) esté representada en los rangos observados para cada muestra. Como se describe en el Capítulo 5.4, las variaciones en la razón Mg/Fe de las biotitas con el grado deben interpretarse en el mismo sentido que las de Ti, i.e., que representan la tendencia al equilibrio a baja P.

4.5.5. GNEISES LEUCOCRATOS Y ROCAS ASOCIADAS

Gran parte de la heterogeneidad composicional de las biotitas de los gneises leucocratos es debida al efecto composicional de los sistemas analizados. Sin embargo, en la mayor parte de las muestras se detectan variaciones no menos importantes (Figura 4.5.1), particularmente en aquellas en que coexisten fases AFMTi precoces desestabilizadas, como granate (e.g. gneises bandeados, T336), rutilo (e.g., enclave restítico, T376) o moscovita (e.g., dique de microgranito T494).

Los aspectos composicionales más sobresalientes de estas biotitas son similares a los ya descritos en las biotitas de las metapelitas grafitosas, i.e., las elevadas cantidades de ^{VI}Al , que en un gran número de análisis supera 1 átomo pfu y llegan hasta casi 1.5 átomos pfu, y un rango de variación del Ti muy amplio (0.039 y 0.531 átomos pfu) que parece controlar las variaciones del resto de los componentes (Tabla 4.5.4, Figuras 4.5.1 y 4.5.7). Es importante recordar que en casi todas las muestras estudiadas de gneises leucocratos no coexisten grafito ni óxidos de Ti, por lo que las biotitas no están saturadas en Ti para las condiciones de equilibrio y pueden contener cantidades apreciables de Fe^{3+} . En todas las muestras se detectan cantidades de Ti elevadas (Figura 4.5.1), lo cual es esperable en biotitas de rocas de grado alto. Las cantidades menores en Ti las presentan las biotitas asociadas a los pseudomorfs de granate, y las cantidades más altas los análisis de biotita del enclave restítico (T376), de acuerdo con la coexistencia de rutilo e ilmenita.

Considerando todos los datos, las correlaciones elementales (Tabla 4.5.4, Figura 4.5.7) no son muy significativas debido a la combinación de efectos composicionales de los sistemas y los problemas de equilibrio interno en las muestras. Sin embargo, la mayor parte de las observaciones hechas anteriormente al respecto de las variaciones en las biotitas de las metapelitas grafitosas aplican igualmente a las de los gneises leucocratos:

- ausencia de correlación entre ^{IV}Al y ^{VI}Al , que no favorece la operatividad de la sustitución tk
- correlación positiva entre Fe y ^{VI}Al , que favorece la operatividad de la sustitución Si-vac
- correlación positiva entre ^{VI}Al y Sum VI, que no favorece la operatividad de la sustitución di-tri
- correlaciones negativas entre Ti y ^{VI}Al y Sum VI, que sugieren la operatividad de la sustitución Ti-Al-vac
- escaso rango de variación de las vacantes interlaminares, que sugiere la ausencia de cloritización

Sin embargo, por comparación con las metapelitas grafitosas, los rangos de variación de Fe, Mg y Mg/Fe son bastante más amplios. En parte esto es debido a la consideración de sistemas distintos, ya que las biotitas con Mg/Fe > 0.5 pertenecen al enclave restítico (T376) y un gran número de gneises presentan biotitas con razones Mg/Fe < 0.5. No obstante, rangos amplios de variación en Mg/Fe también se detectan en muestras individuales. Además, existe una clara correlación positiva entre Ti y Mg, y una correlación negativa entre Ti y Fe que resulta en la correlación positiva entre Mg/Fe y Ti. Estas relaciones impiden considerar la operatividad de la sustitución Ti-vacante en el balance de las variaciones de Mg (por contraposición a las metapelitas), aunque esta sustitución sí podría balancear parte de las variaciones en Fe. Esto es contrario a las evidencias experimentales al respecto de la partición Fe-Mg en la sustitución Ti-vacante (e.g., Abrech y Hewitt, 1988; ver también Brigatti et al., 1991). La fuerte correlación negativa entre Fe y Mg sugiere que gran parte de los cambios en estos elementos pueden balancearse por la sustitución $FeMg_{-1}$, lo cual puede explicar el hecho de que la pendiente de la correlación entre Fe y ^{VI}Al no es paralela al vector Si-

vacante (i.e., existe un exceso de Fe respecto de $^{[VI]}Al$ en Figura 4.5.7). Estos resultados se confirman al considerar las muestras individualmente, aunque el comportamiento de la solución sólida es variable según el tipo de roca. A pesar de la inadecuación de las sustituciones tschermak y talco para explicar las variaciones composicionales, estos vectores son necesarios para explicar las posiciones absolutas de los análisis en el espacio composicional. En los apartados que sigue se presentan los datos de algunas muestras representativas.

4.5.5.1. GNEISES BANDEADOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE

De las 4 muestras analizadas de este tipo de gneises, en este apartado se presentan los resultados de la muestra T336 dado que se dispone de un mayor número de análisis de todos los tipos texturales de biotita: placas de la matriz afectadas por la deformación, placas decusadas que pseudomorfizan al granate y las lamelas intercrecidas producto de descomposición fengítica de moscovitas primarias (Figura 4.5.10, Tabla 4.5.8). Estas últimas fueron analizadas con una sonda de $0.5\mu m$ debido a su tamaño muy fino, aunque no se observan pérdidas significativas de los elementos alcalinos (Figura 4.5.10). Respecto de las biotitas de las metapelitas, es de destacar la composición más rica en Fe, aunque las cantidades de Al son similares a pesar de que no coexisten fases que saturadas en Al. Las cantidades de $^{[VI]}Al$ llegan a ser particularmente elevadas en esta muestra (máximo de 1.375 átomos pfu).

Tabla 4.5.8. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para los análisis de biotita de la muestra T336 (gneis bandado con Bt+Ms+Grt) incluyendo los análisis de lamelas intercrecidas en moscovita hechos con una sonda de $0.5\mu m$. (n=37).

	Min	Max	Media	σ	$^{[IV]}Al$	$^{[VI]}Al$	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.284	5.563	5.377	0.064										
$^{[IV]}Al$	2.437	2.716	2.623	0.064										
$^{[VI]}Al$	0.898	1.375	1.112	0.128	0.310									
Ti	0.039	0.400	0.219	0.124	-0.436	-0.930								
Fe	2.957	3.840	3.366	0.245	0.578	0.785	-0.939							
Mn	0.014	0.044	0.026	0.008	0.481	0.793	-0.860	0.852						
Mg	0.606	1.139	0.900	0.159	-0.410	-0.897	0.931	-0.931	-0.839					
Sum VI	5.443	5.802	5.624	0.093	0.706	0.743	-0.908	0.950	0.845	-0.814				
Na	0.032	0.077	0.057	0.012	-0.457	-0.086	0.158	-0.279	-0.372	0.187	-0.350			
K	1.674	1.823	1.759	0.036	0.147	-0.475	0.357	-0.167	-0.337	0.230	-0.256	-0.173		
Sum XII	1.727	1.878	1.820	0.034	0.003	-0.508	0.410	-0.264	-0.471	0.305	-0.370	0.193	0.927	
Mg/Fe	0.164	0.385	0.272	0.065	-0.478	-0.874	0.945	-0.964	-0.843	0.991	-0.868	0.196	0.211	0.285

Las variaciones pueden modelizarse en función de las cantidades en Ti (rango de 0.04 a 0.40 átomos pfu), que son más bajas en las placas que pseudomorfizan al granate y mayores en las lamelas intercrecidas en moscovita, mientras que las placas de la matriz foliada presentan valores intermedios (Figura 4.5.10). Nótese que los dos primeros tipos de biotita son texturalmente tardíos y relacionables con los procesos reaccionales ligados a la descompresión, por lo que de nuevo se detectan balances de masa locales en microdominios. El elevado contenido en Ti de las lamelas de biotita intercrecidas en placas de moscovita primaria son consistentes con el elevado contenido en Ti de estas últimas (máximo de 0.13 átomos pfu, Capítulo 4.4.4.1). Dado que la descomposición de las moscovitas fengíticas induce reajustes menores en los cristales de la matriz, los cambios composicionales mayores en las biotitas de estas muestras han sido inducidos casi exclusivamente por la descomposición de granate. Por ello, en este caso, puede considerarse que el polo composicional rico en Ti de las biotitas de la matriz representa la composición precoz previa a los reajustes composicionales.

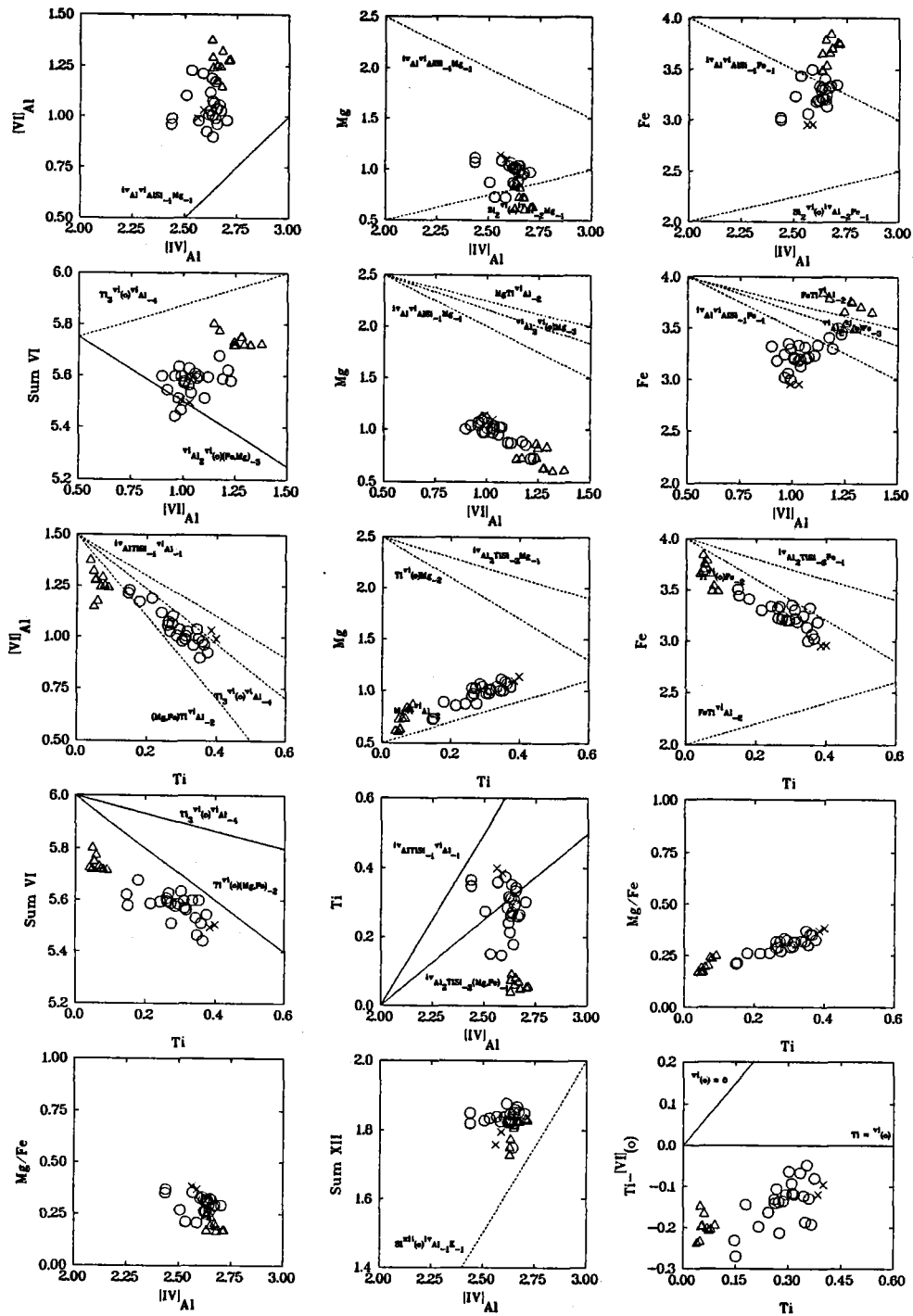


Figura 4.5.10. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de la muestra T336 (gneis bandeado con Ms+Bt+Grt). Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1. Los dos análisis de lamelas intercrecidas en placas de moscovita primaria se obtuvieron con sonda de 0.5 μm , aunque en este caso no se observan pérdidas apreciables de elementos alcalinos.

Los valores absolutos y correlaciones de los componentes (Figura 4.5.10) son consistentes con todos los puntos señalados anteriormente para el conjunto de gneises leucocratos (i.e., i.e., operatividad de los vectores Ti-Al-vacante, Si-vacante, y FeMg_{-1} , e inoperatividad de la sustitución Ti-Mg-vacante), por lo que no se insistirá en ellos. No obstante, más adelante se volverán a analizar cuantitativamente los cambios composicionales de estas biotitas.

4.5.5.2. RESTITAS CON BIOTITA+RUTILO+DISTENA+GRANATE

Las heterogeneidades composicionales de biotita en la muestra T376 son también notables (Figura 4.5.11, Tabla 4.5.9), a pesar de que sólo existe un tipo petrográfico de biotita (placas de grano medio a grueso) que forma la mayor parte del enclave. Las variaciones composicionales están asociadas a procesos reaccionales que implican la pseudomorfosis parcial del rutilo por ilmenita, la descomposición de la propia biotita para formar $\text{And}+\text{Qtz}+\text{Ilm}$, y el reemplazamiento de granate en los bordes por biotita. En la Figura 4.5.11 se distinguen los análisis de placas de biotita en contacto con granate e ilmenita (menos de 100 μm de distancia) del resto de los análisis de áreas de las mismas placas más alejadas. Puede apreciarse que los análisis de biotita en contacto con ilmenita que pseudomorfiza parcialmente al rutilo son similares a los análisis de áreas más alejadas, si bien los análisis de las áreas próximas a granate son claramente distinguibles

Tabla 4.5.9. Estadística básica y matriz de correlación Pearson para los análisis de la muestra T376 (enclave restítico con Bt+Ky+Rt+Grt). (n=30).

	Min	Max	Media	σ	[IV]Al	[VI]Al	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum VI	Na	K	Sum XII
Si	5.311	5.613	5.497	0.093										
[IV]Al	2.387	2.689	2.503	0.093										
[VI]Al	0.703	1.313	0.928	0.144	0.462									
Ti	0.049	0.531	0.358	0.115	-0.669	-0.885								
Fe	2.216	3.198	2.721	0.279	0.786	0.364	-0.649							
Mn	0.003	0.018	0.009	0.003	0.240	0.488	-0.536	0.187						
Mg	1.209	1.837	1.509	0.178	-0.672	-0.479	0.600	-0.919	-0.149					
Sum VI	5.378	5.748	5.529	0.096	0.864	0.543	-0.843	0.862	0.370	-0.676				
Na	0.055	0.098	0.078	0.008	0.027	0.423	-0.428	-0.153	0.316	0.249	0.195			
K	1.577	1.791	1.714	0.044	0.347	-0.170	0.058	0.113	0.012	-0.062	0.032	-0.153		
Sum XII	1.671	1.849	1.794	0.041	0.381	-0.059	-0.063	0.112	0.102	-0.037	0.104	0.058	0.976	
Mg/Fe	0.380	0.823	0.567	0.127	-0.686	-0.433	0.624	-0.963	-0.184	0.983	-0.747	0.194	-0.047	-0.036

Los análisis de las placas de biotita que no están próximas a granate destacan por los elevados contenidos en Ti (máximo de 0.531 átomos pfu), lo cual no es de extrañar dada la presencia de fases que saturan al Ti, y la elevada razón Mg/Fe (máximo de 0.823) por comparación con el resto de biotitas analizadas de metapelitas grafitosas y gneises leucocratos. Los análisis cercanos a granate presentan contenidos menores, aunque variables, en Ti (mínimo de 0.049 átomos pfu) y en la razón Mg/Fe, y de nuevo estas composiciones pobres en Ti son ricas en [VI]Al, que supera 1.25 átomos pfu (Figura 4.5.11).

Las variaciones composicionales detectadas en estas biotitas son similares a las de las biotitas de los gneises bandeados consideradas más arriba, aunque su posición absoluta está desplazada en el espacio composicional. Las variaciones del Ti controlan las variaciones en [VI]Al y Sum VI (sustitución Ti-Al-vacante), existe una fuerte correlación negativa entre Mg y Fe (sustitución FeMg_{-1}) y positiva entre Ti y Mg (lo que excluye la sustitución Ti-vacante), y existe una correlación positiva entre Fe y [IV]Al (sustitución Si-vacante; nótese que la correlación negativa entre Mg y [VI]Al, que podría sugerir la operatividad de la sustitución tschermak, puede explicarse por el efecto de la sustitución FeMg_{-1}).

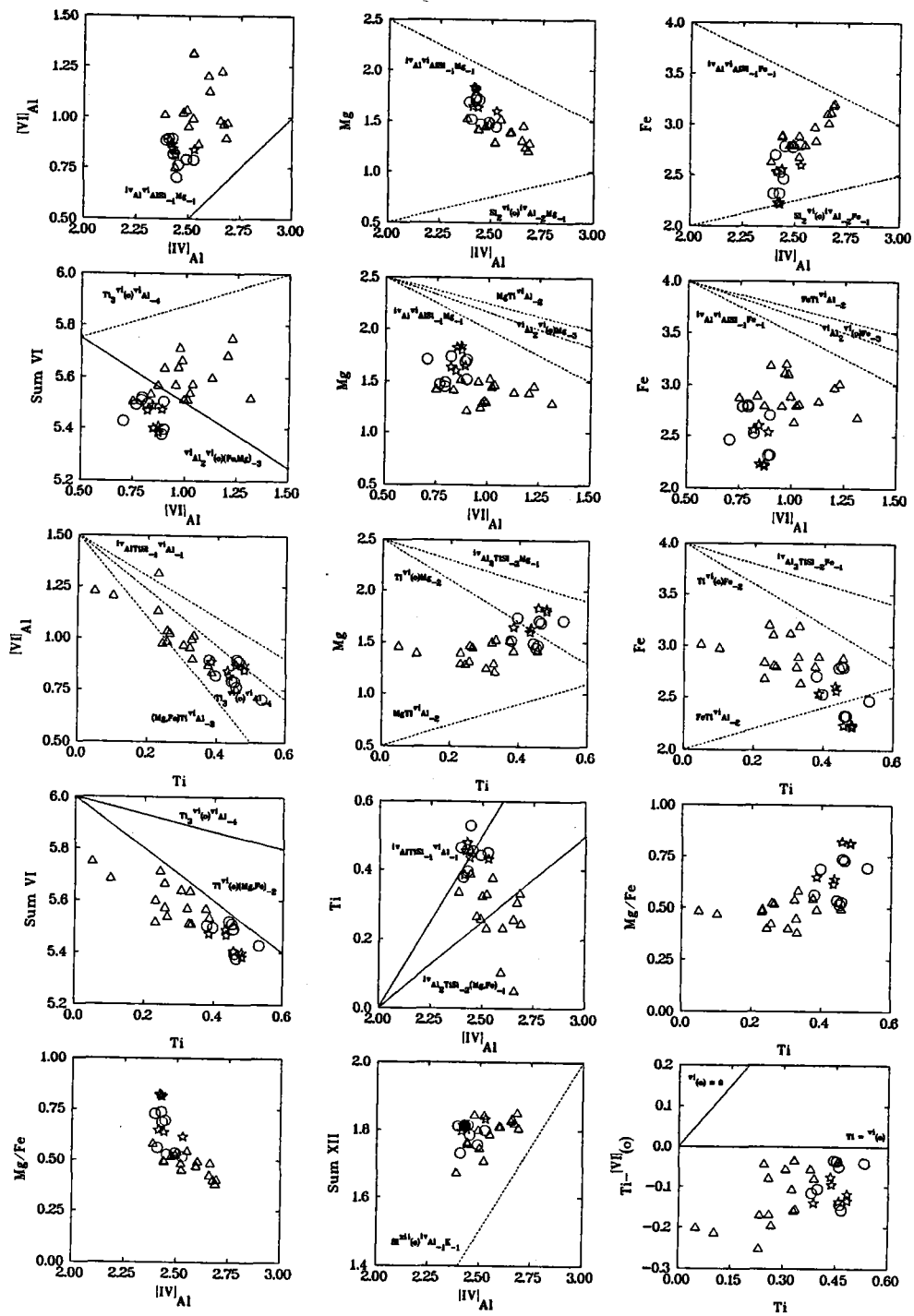


Figura 4.5.11. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de la muestra T376 (enclave restítico con Bt+Rt+Ky+Grt). Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

Los cambios composicionales de estas placas de biotita debidos a su implicación en texturas reaccionales puede observarse en las Figuras 4.5.12 y 4.5.13, que representan transversales elementales sobre cristales individuales desde granos de rutilo pseudomorfizados hasta agregados de And+Qtz+Ilm. En la Figura 4.5.12 puede observarse el descenso en Ti y aumento en $^{[VI]}Al$ en las áreas próximas a los pseudomorfos de And+Qtz+Ilm, y las similitudes entre las áreas en contacto con ilmenita y las zonas algo más alejadas. No obstante, en la zona inmediatamente en contacto con ilmenita se detecta un débil descenso en Ti y aumento en $^{[VI]}Al$. El resto de los componentes, particularmente Fe, Mg y $^{[IV]}Al$, presentan un comportamiento aparentemente errático de difícil interpretación. Nótese que el Fe y $^{[VI]}Al$ mantienen una estrecha relación que sugiere la operatividad del vector Si-vacante, y que no puede ser interpretada como el resultado de cloritización ya que en las zonas donde se observan los incrementos en Fe y $^{[VI]}Al$ no se observan descensos en Ti ni aumentos en $^{[VI]}Al$. Igualmente puede observarse un comportamiento antipatético entre Fe y Mg (i.e., $FeMg_{-1}$) no relacionable con variaciones en Ti.

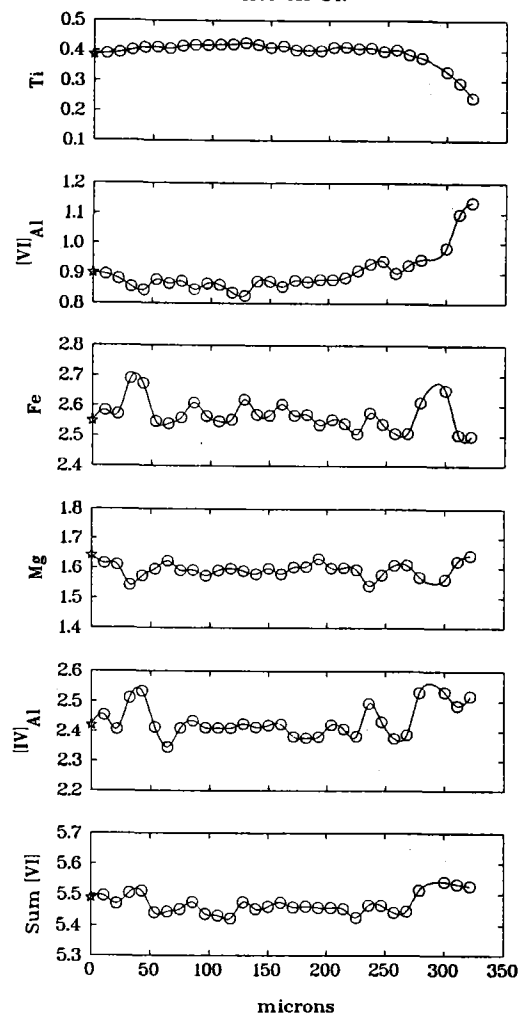


Figura 4.5.12. Perfiles elementales (base catiónica) a lo largo de una placa de biotita de la muestra T376 (enclave restítico con $Br+Rt+Ky+Grt$) desde el contacto con ilmenita producto de pseudomorfosis parcial de rutilo (estrella, a la izquierda de los perfiles) hasta un área donde se encuentra parcialmente reemplazada por agregados de And+Qtz+Ilm (derecha de los perfiles).

El hecho de que la variación en Ti pueda modelarse por la sustitución Ti-Al-vacante se ilustra en la Figura 4.5.13, donde la variación en Sum VI a lo largo de la transversal compara mejor con la modelización según este vector que según el vector Ti-vacante (que predice un fuerte aumento final en Sum VI no detectado). La interferencia del vector Si-vacante, que también afecta a las variaciones en Sum VI, puede explicar los saltos en esta variable a lo largo de la transversal coincidiendo con los saltos en Fe y ^{VI}Al , pero no invalida la operatividad del vector Ti-Al-vacante como mecanismo de balance del Ti y ^{VI}Al , como se indica por el buen ajuste entre la variación detectada en ^{VI}Al y el modelo según la sustitución Ti-Al-vacante (Figura 4.5.13).

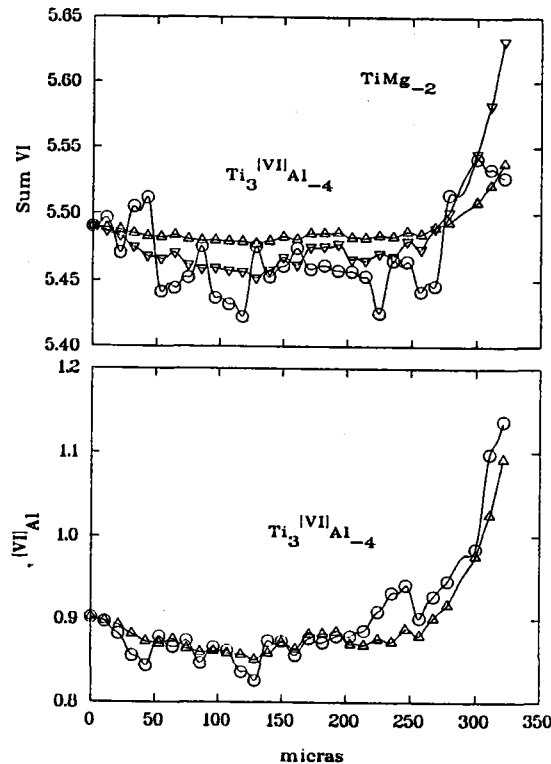


Figura 4.5.13. Perfiles de Sum VI y ^{VI}Al a lo largo de la placa de biotita de la Figura 4.5.12 (círculos), y modelos de perfiles basados en los vectores Ti-Al-vacante ($Ti_3^{VI}Al_4$, triángulos) y Ti-vacante ($TiMg_{-2}$, triángulos invertidos). La construcción de los modelos se ha realizado según las siguientes ecuaciones de balance de masa: $SumVI_i = SumVI_{i-1} - (Ti_i - Ti_{i-1}) * 1/3$, para el modelo según el vector $Ti_3^{VI}Al_4$; $SumVI_i = SumVI_{i-1} - (Ti_i - Ti_{i-1})$, para el modelo según el vector $TiMg_{-2}$; y $^{VI}Al_i = ^{VI}Al_{i-1} - (Ti_i - Ti_{i-1}) * 4/3$, para el modelo según el vector $Ti_3^{VI}Al_4$, partiendo del análisis de la izquierda (estrella) en contacto con ilmenita que reemplaza a rutilo.

En resumen, las relaciones existentes entre Ti, Fe y Mg permiten concluir de nuevo que la correlación positiva entre Ti y Mg/Fe no es debida al balance del Ti, ya que este componente varía mediante la sustitución Ti-Al-vacante, sino que deriva de cambios composicionales concurrentes que implican la operatividad de los vectores $MgFe_{-1}$ y Si-vacante. Este comportamiento aparentemente anómalo del Ti permite el rápido incremento en ^{VI}Al al operar la sustitución Ti-Al-vacante, lo cual puede explicar las anómalas cantidades de ^{VI}Al de estas muestras por comparación con otras muestras naturales.

4.5.5.3. GNEISES APLÍTICOS CON MOSCOVITA±BIOTITA±GRANATE Y DIQUE DE MICROGRANITO T494

La biotita es muy escasa en los gneises aplíticos, por lo que el número de análisis es muy limitado (Apéndice 2 Tabla B). Además, en algunos casos como en la muestra T335 (sólo dos granos analizados) no son de buena calidad, ya que presentan fuertes deficiencias de masa. Por esta razón, las conclusiones extraíbles de estas biotitas son limitadas. No obstante, es interesante mostrar las relaciones de la muestra T493, en la que se dispone de análisis de lamelas intercrecidas con And+Kfs que pseudomorfizan las placas de moscovita y de granos de la matriz asociados a bordes de granate (Figura 4.5.14). Puede observarse la clara distinción composicional mostrada por los mayores contenidos en Ti y menores contenidos en ^{VI}Al de las lamelas intercrecidas en las placas de moscovita primarias. Todas las consideraciones al respecto de los vectores que permite describir las variaciones composicionales en los gneises bandeados son aplicables a esta muestra, donde también se observa la correlación positiva entre Ti y Mg/Fe.

En el dique de microgranito (Figura 4.5.15) pueden distinguirse las placas de la matriz de las lamelas de biotita que sobrecrecen (reemplazan) las placas de moscovita ígnea (ver Capítulo 4.4.4.5). Aunque los contenidos en Al de ambos tipos de biotita son similares, las placas que sobrecrecen moscovita son más ricas en ^{VI}Al (hasta 1.20 átomos pfu) y más pobres en ^{VI}Al (y Fe, Mg y Sum VI) (Figura 4.5.15). Los contenidos en Ti de ambos grupos se solapan (ca. 0.33 átomos pfu), y el rango de variación este elemento es muy limitado por comparación con el resto de muestras analizadas. Por lo tanto, los mayores contenidos en ^{VI}Al de las placas sobrecrecidas no pueden relacionarse con la operatividad de la sustitución Ti-Al-vacante. Este hecho y las diferencias composicionales entre los dos tipos de biotitas de esta muestra pueden relacionarse con los procesos reaccionales que afectan a las placas de moscovita ígnea, y sugieren la intervención de una fase líquida en la reacción dado que no coexisten otras fases AFMTi como granate y óxidos de Fe-Ti.

La menor ocupancia octaédrica de las biotitas sobrecrecidas en placas de moscovita es consistente con su origen por descomposición de moscovita, ya que es previsible un aumento en la solubilidad del componente dioctaédrico moscovita. De hecho, la correlación positiva entre Sum VI y ^{VI}Al en esta muestra es distintiva respecto de las correlaciones negativas observadas en el resto de las muestras tratadas hasta ahora, y sugiere la operatividad del vector di-trioctaédrico para explicar una parte sustancial de las variaciones composicionales. Por lo tanto, las variaciones en las vacantes octaédricas y ^{VI}Al no parecen controladas en este caso por las variaciones en Ti, al menos dentro del grupo de composiciones de biotitas sobrecrecidas sobre moscovita (Figura 4.5.15). Una observación similar puede hacerse al reconsiderar la muestra T493 (Figura 4.5.14), ya que las lamelas intercrecidas en placas de moscovita presentan una ocupación octaédrica menor que las asociadas a granate. Sin embargo, al considerar todo el conjunto de análisis para esta muestra, la correlación positiva entre Sum VI y ^{VI}Al haría excluir la operatividad del vector di-tri. Esto sugiere que, en este caso, los vectores que describen variaciones composicionales entre granos de distinto origen pueden no tener significación cristalquímica, a pesar de encontrarse en la misma roca, lo cual puede interpretarse como el resultado del aislamiento, respecto de la matriz, de las lamelas intercrecidas de biotita en las placas de moscovita. En este sentido, Guidotti et al. (1975, p. 853) notaron "*the dangers of trying to infer crystallochemical relationships in rock-forming solid solutions using data based on specimens from many different parageneses*".

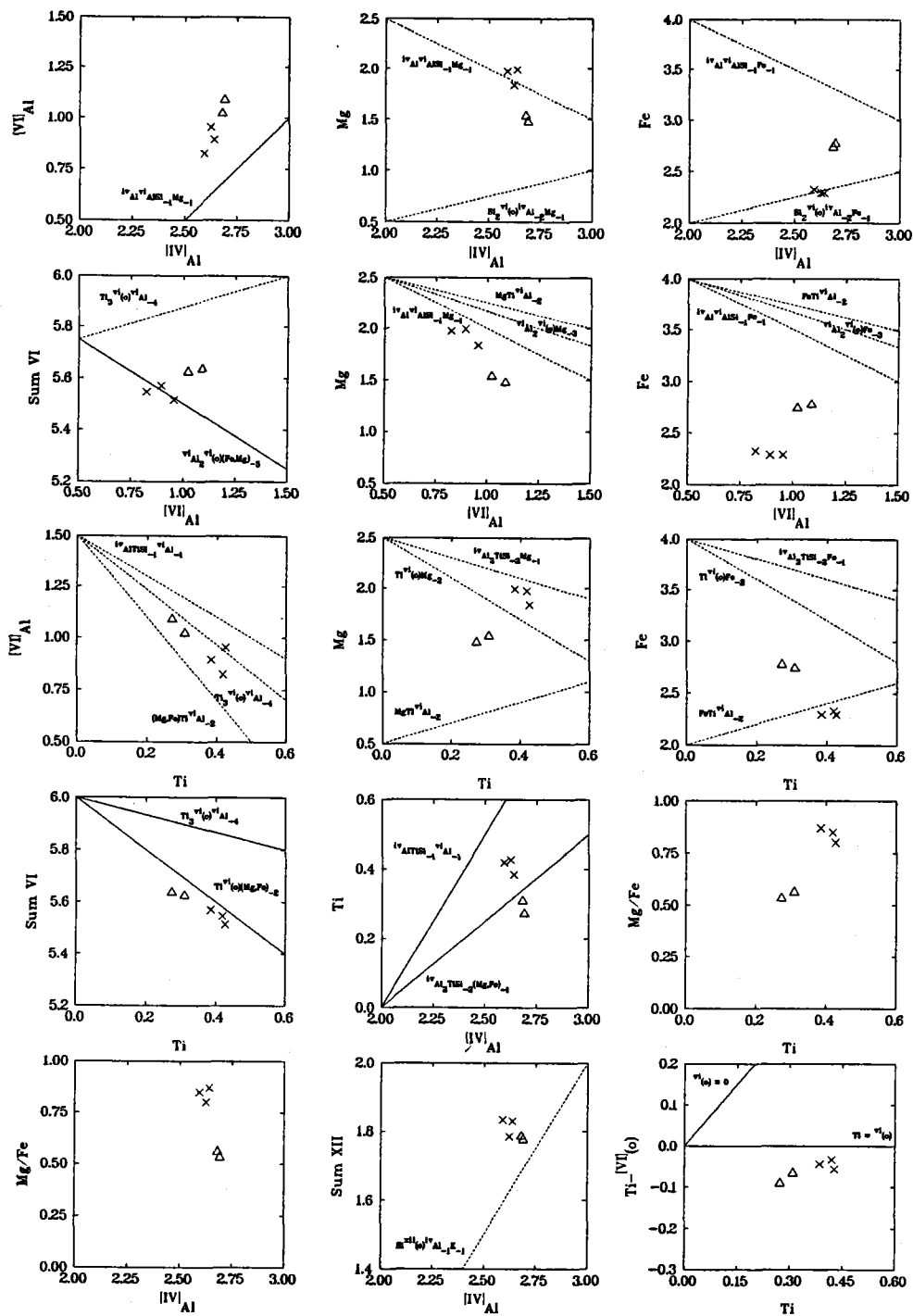


Figura 4.5.14. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de la muestra T493 (gneis aplítico con Ms+Br+Grt). Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

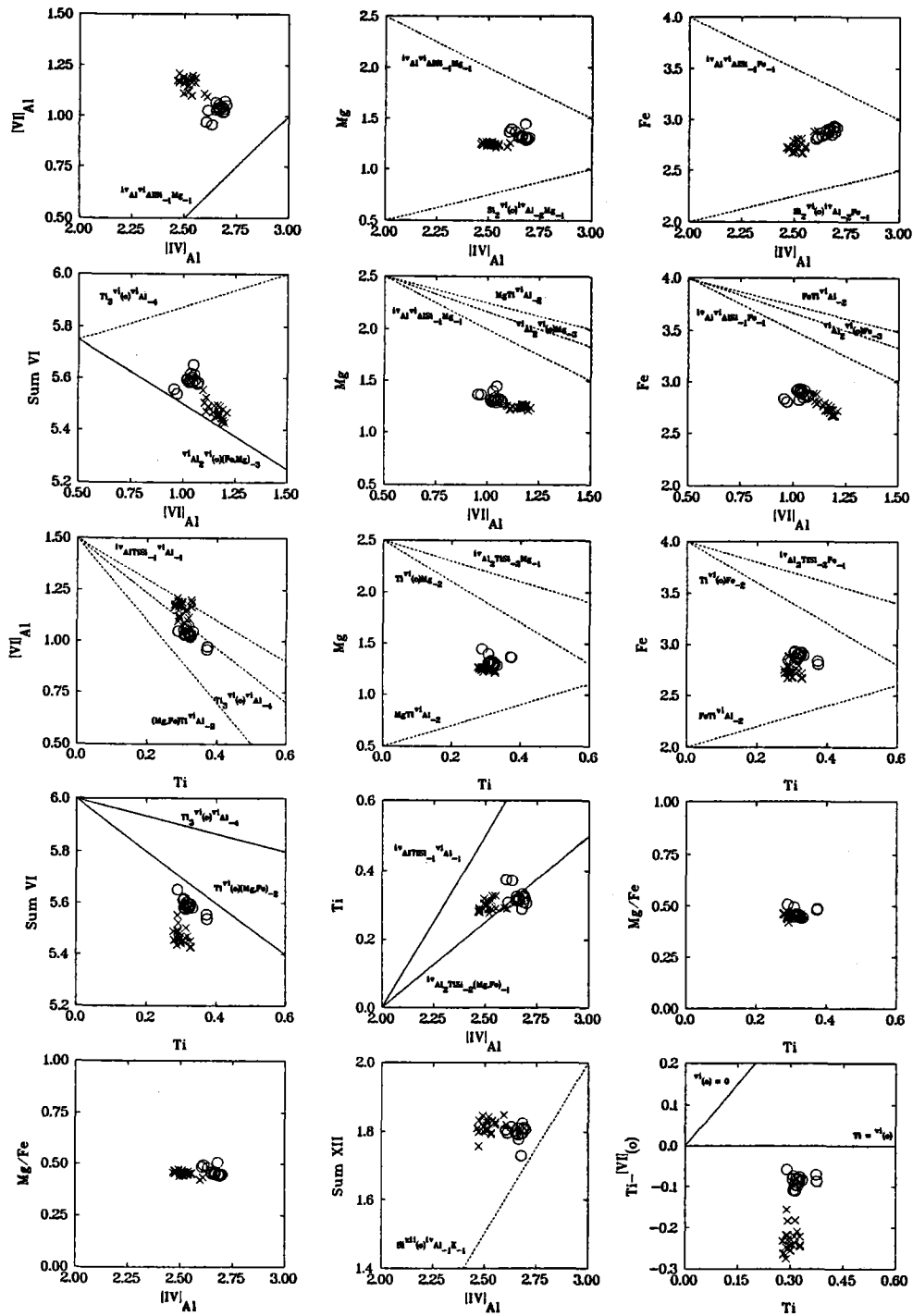
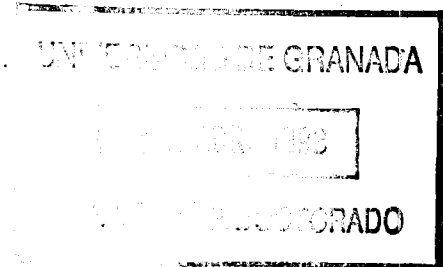


Figura 4.5.15. Diagramas de variación binarios (base catiónica) que muestran el espectro composicional de las biotitas de la muestra T494 (dique de microgranito con Ms+Bt). Los vectores como en la Figura 4.5.4. Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.



4.5.5.4. CORRELACIÓN POSITIVA ENTRE Ti Y Mg/Fe

Como ya se ha indicado, este comportamiento es anómalo por comparación con otras biotitas naturales de ambientes metamórficos e ígneos (ver referencias más arriba). No obstante, Monier y Robert (1986b) describen un comportamiento similar en biotitas de leucogranitos no saturados en Ti donde no coexisten óxidos de Fe-Ti y presentan moscovitas con altos contenidos en Ti. Aunque Monier y Robert (1986b) no ofrecen explicación alguna a este fenómeno, sugieren que es debido a un efecto de la composición de los sistemas, de manera que los magmas leucograníticos más ricos en Ti presentan los valores de Mg/Fe más altos.

Cabe resaltar que el estudio de Monier y Robert (1986b) y todos los estudios citados anteriormente han tratado de variaciones composicionales **entre muestras**, por lo que las variaciones composicionales son asignables a cambios en las variables intensivas o a cambios en las composiciones de los sistemas. En el presente caso y dado que el espectro composicional se presenta en **muestras individuales** que pudieron contener cierta proporción de fundido durante las reacciones de descomposición de fases precoces (gneises aplíticos y ¿bandedados?), no es simple relacionar las variaciones en la composición de las biotitas con equilibramientos parciales con un fundido cuya razón Mg/Fe variase. En estas rocas, este comportamiento debe asignarse más bien al efecto de la descomposición de las fases AFM sin intervención de fases saturadas en Ti (\pm fundido) y a la posible metaestabilidad de las composiciones de biotita generadas dadas sus elevadas cantidades de ^{VI}Al , aunque también es posible que pueda influir variaciones en la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} en sistemas donde f_{O_2} no se encuentra tamponada. Estos aspectos se tratarán a continuación.

4.5.6. CUANTIFICACIÓN DE LOS CAMBIOS COMPOSICIONALES MEDIANTE VECTORES DE INTERCAMBIO

En este apartado se modelizan los cambios composicionales en las biotitas de las muestras T348 (gneis pelítico con cordierita) y T336 (gneis bandedado con Ms+Bt+Grt) ya que presentan espectros composicionales particularmente amplios que pueden relacionarse directamente con procesos reaccionales determinados entre las fases coexistentes. Además, estas muestras presentan correlaciones entre Ti y Mg/Fe distintas, negativa y positiva, respectivamente. La variación composicional tan extrema de estas muestras individuales parece anormal por comparación con otros casos naturales, lo que hace de estas muestras casos muy interesantes.

4.5.6.1. VECTORES DE INTERCAMBIO MÚLTIPLES

La cuantificación de los vectores de intercambio se ha realizado mediante el Análisis de Componentes Principales. Como es de esperar, los resultados son estadísticamente satisfactorios para las muestras seleccionadas debido a las buenas correlaciones y fuertes covarianzas existentes entre los distintos componentes catiónicos (Tabla 4.5.10). El análisis se ha realizado para las dos muestras de dos maneras: (A) sin excluir ningún componente de la fórmula estructural, y (B) excluyendo un componente de la capa tetraédrica (Si) y otro de la octaédrica (Fe para T348, y Mg para T336) para satisfacer las constricciones de balance de masa, además de los componentes minoritarios (Mn, Na) e interlaminares (K, ^{XI}O) (Tabla 4.5.10, ver Labotka, 1983). Nótese que en el segundo tipo de cálculo las constricciones de balance de masas en las capas tetraédrica y octaédrica están satisfechas, aunque el balance de cargas es peor, mientras que en el

primer tipo de cálculo no existen constricciones de balance de cargas y masa, pero el ajuste de las cargas es mejor. El procedimiento A no es correcto desde el punto de vista estadístico y algebraico dadas las dependencias lineales existentes en las variables, lo que supone que debe excluirse 1 variable por cada restricción estequiométrica de balance de masa como se ha hecho en el caso B. Sin embargo, los resultados de los cálculos (B) dependen fuertemente del componente octaédrico que se excluye del análisis. Por lo tanto, los cálculos A se utilizarán a efectos comparativos respecto de los cálculos B. En la Tabla 4.5.10 puede apreciarse que los resultados son mejores desde el punto de vista estadístico en el caso B, debido esencialmente a la exclusión de los componentes interlaminares que muestran escasa variación y correlaciones más deficientes. No obstante, los vectores de intercambio múltiples deducibles en ambos casos son muy similares.

Tabla 4.5.10. Tres primeros Componentes Principales y % varianza total explicada para los análisis de biotita de las muestras T348 (gneis pelítico con cordierita) y T336 (gneis bandeado con Ms+Bt+Grt).

	T348						T336					
	A			B			A			B		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Si	-0.080	0.305	-0.232	-0.076*	0.577*	-0.312*	0.291	-4.551	6.605	-0.377*	-4.962*	16.776*
[^{IV} Al]	0.080	-0.305	0.232	0.076	-0.577	0.312	-0.291	4.551	-6.605	0.377	4.962	16.776
[^{VI} Al]	0.552	0.138	-0.553	0.559	0.073	-0.653	-0.940	-5.348	-7.967	1.164	-9.186	7.050
Ti	-0.603	0.030	0.101	-0.607	0.124	0.055	1.011	1.896	2.437	-1.274	3.582	0.148
Fe	0.065	-0.773	-0.019	0.051*	-1.315*	0.374*	-2.026	3.136	5.960	2.558	4.318	-7.720
Mn	0.007	-0.007	0.009	-	-	-	-0.058	-0.030	-0.211	0.073	-0.077	0.185
Mg	0.386	0.365	0.690	0.394	0.660	0.585	1.283	2.740	-4.038	-1.583*	3.858*	6.081*
[^{VI} (o)]	-0.398	0.251	-0.208	-0.397	0.458	-0.361	0.732	-2.364	3.707	-0.938	-2.495	-5.744
Na	0.004	0.018	0.028	-	-	-	0.025	-0.473	0.369	-	-	-
K	-0.059	-0.009	0.148	-	-	-	0.075	1.954	4.181	-	-	-
[^{XII} (o)]	0.055	-0.007	-0.181	-	-	-	-0.097	-1.445	-4.170	-	-	-
Δ carga	0.025	0.018	0.049	0.063	-0.018	-0.133	0.013	0.162	0.424	0.115	-1.994	2.058
Δ masa	0.009	0.006	0.015	0.000	0.000	0.000	0.005	0.066	0.268	0.000	0.000	0.000
% Var	80.237	15.437	2.335	91.229	5.646	2.409	87.409	7.134	2.847	90.639	6.518	2.256

Nota: * En B, Si y Fe (T348), y Si y Mg (T336), son dependientes del resto de componentes tetraédricos y octaédricos. Ver el texto para la justificación de los cálculos A y B.

En la Tabla 4.5.10 puede observarse que los componentes principales I (CP-I) afectan mayoritariamente a las variaciones en la capa octaédrica, específicamente Ti, [^{VI}Al], Mg y [^{VI}(o)], mientras que los CP-II afecta a la capa tetraédrica, Fe y [^{VI}(o)].

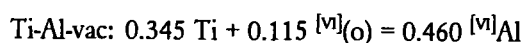
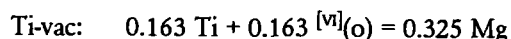
El vector de intercambio múltiple (VIM) para la muestra T348 deducido del CP-IB (normalizado a 0.5 átomos intercambiados de Ti) es:

$$0.063 \text{ Si} + 0.5 \text{ Ti} + 0.327 [\text{VI}(\text{o})] = 0.063 [\text{IV}(\text{Al})] + 0.460 [\text{VI}(\text{Al})] + 0.042 \text{ Fe} + 0.325 \text{ Mg} \quad (4.40)$$

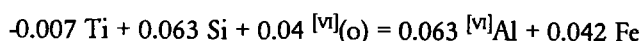
que compara bien con el VIM deducido del CP-IA:

$$0.066 \text{ Si} + 0.5 \text{ Ti} + 0.330 [\text{VI}(\text{o})] + 0.049 \text{ K} = \\ = 0.066 [\text{IV}(\text{Al})] + 0.458 [\text{VI}(\text{Al})] + 0.054 \text{ Fe} + 0.006 \text{ Mn} + 0.320 \text{ Mg} + 0.003 \text{ Na} + 0.046 [\text{XII}(\text{o})] \quad (4.41)$$

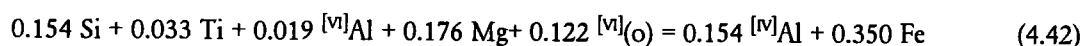
Es evidente el control de las vacantes por el Ti, aunque este elemento no puede balancearse exclusivamente por una sustitución y necesita de las sustituciones Ti-vacante (con Mg) y Ti-Al-vacante. Asumiendo todo el Mg y $^{[VI]}Al$ balanceados por estas sustituciones, la descomposición del VIM-IB en vectores más simples es:



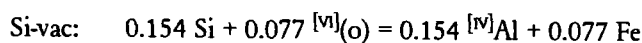
quedando un resto de:



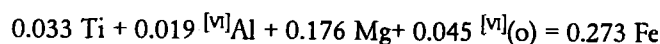
que puede considerarse bastante ajustado a la sustitución Si-vacante. No obstante, el segundo componente principal puede interpretarse como reflejo de esta sustitución. El VIM-IIB resultante del CP-IIB (normalizado a 0.35 átomos de Fe intercambiados) es:



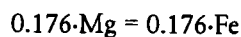
que puede descomponerse en:



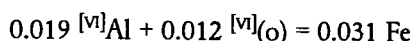
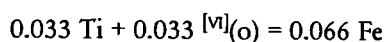
y un resto de:



que no puede sino interpretarse como evidencia del intercambio $MgFe_{-1}$:



y las sustituciones Ti-Fe-vacante y di-trioctaédrica (en escasa proporción):



Por lo tanto, puede concluirse que el balance en la capa tetraédrica mediante la sustitución Si-vacante va acoplado con el intercambio directo $MgFe_{-1}$. La importancia cuantitativa de este intercambio es sin embargo limitada, ya que ha sido detectado en el segundo componente principal que explica sólo el 5.6 % de la varianza de la base de datos para la muestra T348. Esto se traduce en la ausencia de correlación entre $^{[VI]}Al$ y Mg/Fe (Figura 4.5.9, Tabla 4.5.7).

Estos resultados permiten confirmar la operatividad de las sustituciones Si-vacante (con Fe), Ti-vacante (con Mg) y Ti-Al-vacante en el balance de las variaciones composicionales de las capas tetraédrica y octaédrica. No obstante, indican que la dirección de sustitución mayoritaria en la capa tetraédrica, Si-vacante (VIM-IIB), no es totalmente consistente con las direcciones de las sustituciones en la capa octaédrica (VIM-

IB) ya que las biotitas con contenidos en Ti altos y bajos presentan todos contenidos altos en Fe. Es probable que la fuente de estas inconsistencias se deba a las variaciones en $^{[VI]}Fe^{3+}$ no evaluables.

El mismo tipo de análisis para la muestra T336 da un VIM-IB (normalizado a 0.4 átomos de Ti):

$$\begin{aligned} 0.118 \text{ Si} + 0.400 \text{ Ti} + 0.497 \text{ Mg} + 0.295 \text{ }^{[VI]}(o) &= \\ &= 0.118 \text{ }^{[VI]}Al + 0.365 \text{ }^{[VI]}Al + 0.803 \text{ Fe} + 0.023 \text{ Mn} \end{aligned} \quad (4.43)$$

que compara bien con el VIM-IA:

$$\begin{aligned} 0.115 \text{ Si} + 0.400 \text{ Ti} + 0.508 \text{ Mg} + 0.290 \text{ }^{[VI]}(o) + 0.010 \text{ Na} + 0.030 \text{ K} &= \\ &= 0.115 \text{ }^{[VI]}Al + 0.372 \text{ }^{[VI]}Al + 0.802 \text{ Fe} + 0.023 \text{ Mn} + 0.038 \text{ }^{[XII]}(o) \end{aligned} \quad (4.44)$$

y afecta a las capas octaédrica y, en menor medida, a la tetraédrica. Las diferencias más importantes respecto al VIM-IB calculado para la muestra T348 son la localización de Mg en el mismo lado de la ecuación que el Ti y $^{[VI]}(o)$, y los fuertes incrementos en Fe. Esto demuestra que las variaciones en Mg no pueden modelizarse por la sustitución Ti-vacante, y que los cambios en Fe no pueden balancearse mayoritariamente por la sustitución Si-vacante. Además, las cantidades de Mg intercambiado son lo suficientemente elevadas como para considerar que gran parte del mismo debe balancearse mediante la sustitución directa $MgFe_{-1}$. Teniendo esto en cuenta, y el hecho de que el $^{[VI]}Al$ debe balancearse por la sustitución Ti-Al-vacante, la mejor selección para la descomposición del vector anterior en vectores simples es:

$$\begin{aligned} \text{Si-vac: } & 0.118 \text{ Si} + 0.059 \text{ }^{[VI]}(o) = 0.118 \text{ }^{[VI]}Al + 0.059 \text{ Fe} \\ \text{Ti-Al-vac: } & 0.274 \text{ Ti} + 0.091 \text{ }^{[VI]}(o) = 0.365 \text{ }^{[VI]}Al \\ \text{Ti-vac: } & 0.126 \text{ Ti} + 0.126 \text{ }^{[VI]}(o) = 0.252 \text{ Fe} \end{aligned}$$

quedando un resto de:

$$0.497 \text{ Mg} + 0.018 \text{ }^{[VI]}(o) = 0.492 \text{ Fe} + 0.023 \text{ Mn}$$

que se ajusta muy bien al intercambio $MgFe_{-1}$. Por lo tanto, las variaciones composicionales pueden describirse por las mismas sustituciones que la muestra T348, i.e., Si-vacante, Ti-vacante, y Ti-Al-vacante, aunque en este caso la sustitución Ti-vacante involucra al Fe y el balance del Mg debe relacionarse directamente con el intercambio $MgFe_{-1}$. Estas diferencias en el comportamiento del Mg implican que la razón Mg/Fe descienda al descender las cantidades de Ti. No obstante, dado que en esta muestra no coexisten grafito e ilmenita, es muy probable que los efectos no considerados de razones Fe^{3+}/Fe^{2+} variables tengan una importancia fundamental en la explicación de las correlaciones negativas entre Fe y Ti, invalidando la operatividad de los cálculos anteriores, particularmente en lo referente al vector Ti-vacante con Fe.

4.5.6.2 TRANSFORMACIÓN DE LA BASE CATIONICA EN BASE DE VECTORES DE INTERCAMBIO

De la discusión anterior, puede concluirse que gran parte de las **variaciones** composicionales de las biotitas analizadas pueden explicarse por la operatividad de cuatro sustituciones simples que afectan a las capas tetraédrica y octaédrica y que escritas en el sentido de disminución del Ti serían: Ti-vacante $Mg_2Ti_{-1}^{[M]}(O)_{-1}$, Ti-Al-vacante $^{[M]}Al_4Ti_{-3}^{[M]}(O)_{-1}$, Si-vacante $^{[M]}Al_2MgSi_{-2}^{[M]}(O)_{-1}$ y $FeMg_{-1}$. La elección de estos vectores está condicionada por las correlaciones y covarianzas observadas entre los distintos componentes, y no por las cantidades absolutas de los mismos en el espacio composicional. Por esta razón, estos vectores se consideran representativos de los procesos reaccionales ligados a la descompresión ya que éstos son los causantes de la heterogeneidad composicional de la biotita en muestras individuales. Nótese que estos vectores se han escrito considerando flogopita como término aditivo, pero la sustitución Ti-vacante debe implicar tanto a Fe como Mg, y la sustitución Si-vacante debe implicar mayoritariamente a Fe. En el caso de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt y las restitas, gran parte de la variación en Mg debe balancearse mediante la sustitución $FeMg_{-1}$, mientras que este vector debe considerarse como un operador matemático en el caso de las metapelitas grafitosas debido a su limitada implicación en los VIM, y en el caso de los gneises aplíticos y el dique de microgranito, es conveniente incluir el vector di-trioctaédrico. El vector $MgMn_{-1}$ describe parte de las variaciones composicionales en los gneises con Ms+Bt+Grt (nótese la correlación negativa entre Mg y Mn, Tabla 4.5.8), aunque su baja concentración en el resto de las muestras estudiadas hace que estas correlaciones no se observen y que su uso sea meramente como operador. Por otra parte, para la modelización de la solución sólida es apropiado (aunque no necesario) incluir las sustituciones tschermak, NaK_{-1} y talco, dados las fuertes desviaciones absolutas del *join* flogopita-annita. Teniendo esto en cuenta, el número de vectores significativos es 9 (Ti-vac, Ti-Al-vac, Si-vac, $FeMg_{-1}$, $MnMg_{-1}$, di-tri, tk, NaK_{-1} y tlc), de entre los que hay que elegir 7 linealmente independientes (más el componente aditivo flogopita) para describir totalmente el sistema homogéneo biotita.

En las dos muestras seleccionadas T348 y T336, el vector di-tri puede excluirse, por lo que para describir el sistema debe elegirse entre los vectores Ti-vacante y Ti-Al-vacante. En este trabajo se ha considerado más oportuno seleccionar el vector Ti-Al-vacante ya que explica mejor las variaciones composicionales observadas. No obstante, el análisis anterior apunta a la necesidad de implicar ambas sustituciones en el balance del Ti. La matriz de transformación de la base cationica en base vectorial se muestra en la Tabla 4.5.11.

Nótese que esta transformación de componentes supone describir una composición dada en función de las desviaciones del componente flogopita, i.e., el valor de este componente será en todos los casos =1. Por ejemplo, la molécula de siderofilita se describe en esta base como: $1\text{-phl} + 4\text{-FeMg}_{-1} + 2\text{-tk}$, y la molécula $K_2Ti_{1.5}Mg_4[Al_4Si_4]O_{20}(OH)_4$: $1\text{-phl} + 2\text{-tk} + 0.5\text{-Ti-Al-vac}$. Por lo tanto, las desviaciones composicionales se explican exclusivamente por los vectores de intercambio. Más aún, el uso de los vectores $FeMg_{-1}$, $MnMg_{-1}$ y NaK_{-1} permite condensar el sistema y considerar exclusivamente los cambios en función del resto de vectores, lo cual es apropiado dado que no es posible discernir el 'reparto' de estos cationes en las sustituciones heterovalentes acopladas. En la Tabla 4.5.12 se presentan la matriz de correlación de estas variables nuevas para los datos de las muestras T348 y T336. Puede apreciarse la fuerte interrelación entre los vectores tk, Si-vac y Ti-Al-vac. En la Figura 4.5.16 se ilustran las variaciones composicionales de ambas muestras T348 y T336 en términos de los vectores seleccionados en la Tabla 4.5.11. En esta figura puede apreciarse la utilidad de este tipo de transformaciones en la evaluación de los cambios composicionales

por comparación con las bases catiónicas. No obstante, las deducciones que siguen son totalmente dependientes de la elección del sistema de vectores elegido.

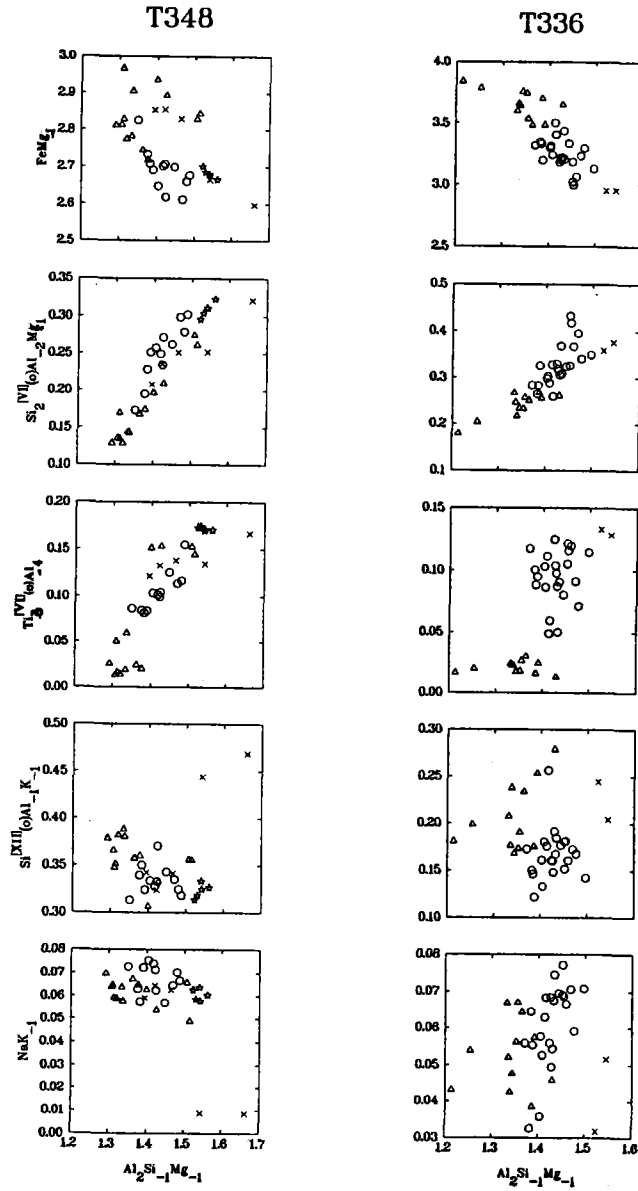


Figura 4.5.16. Diagramas de variación binarios para las biotitas de las muestras T348 (gneis pelítico con cordierita) y T336 (gneis bandeado con Ms+Br+Gr) proyectadas en términos de los vectores de intercambio deducidos en base a las variaciones catiónicas respecto del vector tshermak (Tabla 4.5.11). Símbolos como en la Figura 4.5.1 y Tabla 4.5.1.

Tabla 4.5.11. Matriz de coeficientes para la transformación de los análisis de biotita en coordenadas moleculares de vectores de intercambio seleccionados para las biotitas. Para realizar la transformación, la inversa de esta matriz debe multiplicarse por la matriz de los análisis expresados en términos catiónicos.

	phl	FeMg ₁	MnMg ₁	NaK ₁	tk	Si-vac	Ti-Al-vac	tlc
Si	6	0	0	0	-1	2	0	1
Ti	0	0	0	0	0	0	3	0
Al	2	0	0	0	2	-2	-4	-1
Fe	0	1	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	1	0	0	0	0	0
Mg	6	-1	-1	0	-1	-1	0	0
Na	0	0	0	1	0	0	0	0
K	2	0	0	-1	0	0	0	-1

Tabla 4.5.12. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para las biotitas de las muestras T348 y T336 expresadas en términos de los vectores de la Tabla 4.5.11.

A. Muestra T348, excluyendo los análisis hechos con un tamaño de sonda de 0.5µm (número de observaciones: 33).

	Min	Max	Media	σ	FeMg ₁	MnMg ₁	NaK ₁	tk	Si-vac	Ti-Al-vac	tlc
FeMg ₁	2.612	2.966	2.760	0.094	1.000						
MnMg ₁	0.012	0.032	0.022	0.004	0.338	1.000					
NaK ₁	0.049	0.075	0.064	0.006	-0.284	0.166	1.000				
tk	1.292	1.562	1.419	0.078	-0.465	-0.579	-0.202	1.000			
Si-vac	0.129	0.323	0.227	0.062	-0.611	-0.507	-0.014	0.937	1.000		
Ti-Al-vac	0.013	0.175	0.102	0.054	-0.213	-0.446	-0.204	0.896	0.865	1.000	
tlc	0.307	0.388	0.342	0.022	0.194	0.369	-0.224	-0.549	-0.610	-0.702	1.000

B. Muestra T336 (número de observaciones: 37).

	Min	Max	Media	σ	FeMg ₁	MnMg ₁	NaK ₁	tk	Si-vac	Ti-Al-vac	tlc
FeMg ₁	2.957	3.840	3.366	0.245	1.000						
MnMg ₁	0.014	0.044	0.026	0.008	0.852	1.000					
NaK ₁	0.032	0.077	0.057	0.012	-0.279	-0.372	1.000				
tk	1.214	1.545	1.406	0.065	-0.828	-0.613	0.239	1.000			
Si-vac	0.179	0.433	0.301	0.059	-0.850	-0.740	0.434	0.832	1.000		
Ti-Al-vac	0.013	0.133	0.073	0.041	-0.939	-0.860	0.158	0.696	0.745	1.000	
tlc	0.122	0.279	0.183	0.036	0.259	0.462	-0.163	-0.034	-0.321	-0.410	1.000

Las correlaciones positivas entre los vectores Ti-Al-vacante y Si-vacante indican que a medida que las composiciones están más desviadas hacia términos de Ti se necesitan mayores cantidades del componente Si-vacante, lo que implica disminuir los contenidos en ^[IV]Al y Fe (i.e., en FeMg₁) ya que estos componentes presentan signo negativo en el vector Si-vacante, en concordancia con las observaciones hechas en el análisis de las variaciones de los componentes catiónicos. Sin embargo, la interpretación de las variaciones del vector tschermak no es tan inmediata. Nótese que del análisis de la base catiónica se dedujo que esta sustitución no era significativa en la explicación de las variaciones composicionales, y sin embargo en la Tabla 4.5.12 y Figura 4.5.16 se observan buenas correlaciones con el resto de componentes que harían deducir su operatividad. Destacan las correlaciones positivas entre Ti-Al-vac y tk que contrastan con las correlaciones negativas entre Ti y ^[VI]Al (Tablas 4.5.7 y 4.5.8). Esto debe interpretarse en el contexto del uso del vector tschermak como operador matemático, ya que en este caso sus variaciones refejan los cambios necesarios para

balancear el resto de los cambios composicionales (nótese que el $^{[VI]}Al$ debe balancearse mediante los vectores tk y Ti-Al-vac). Por lo tanto, las correlaciones positivas entre tk y Ti-Al-vac no indican que aumenten las desviaciones hacia los términos eas-sid en las composiciones ricas en Ti, sino que mayores cantidades de $Al_2Si_1Mg_1$ son necesarias para balancear los contenidos de Ti_3Al_4 en estas composiciones debido a las necesidades de balance de masa impuestas por el signo negativo del Al en la sustitución Ti-Al-vac y positivo en la sustitución tk. Otra lectura de esta relación es que la estabilización de composiciones ricas en Ti "consume" componente tchermak, mientras que las composiciones pobres en Ti presentarían unas cantidades de componente tk próximo al valor real ($tk = ^{[VI]}Al$ cuando $Ti = 0$), que no obstante serían elevadas por comparación con otras biotitas naturales (i.e., $tk = 1.2-1.3$, Tabla 4.5.12).

La importancia de las sustituciones Ti-Al-vacante y Si-vacante en la explicación de los espectros composicionales observados en las muestras estudiadas contrasta con su escaso reconocimiento en otros estudios de biotitas. El autor de este trabajo no ha encontrado referencias de casos naturales donde se implique a la sustitución Si-vacante (generalmente se admite la operatividad de la sustitución di-tri, excluida en el presente caso), y sólo ha encontrado una referencia explícita en Labotka (1983) para la sustitución Ti-Al-vacante ya que en la mayor parte de los casos en que se ha detectado un control del Ti sobre las vacantes octaédricas se ha implicado la operatividad de la sustitución Ti-vacante (ver referencias más arriba). La explicación de estas divergencias se encuentra en el estado de desequilibrio de las muestras estudiadas, esto es, en la posible composición metaestable de las biotitas ricas en Al resultante de un control cinético (i.e., limitada difusión de los elementos).

4.5.7. VARIACIONES COMPOSICIONALES: EFECTOS ESTRUCTURALES, CONTROL CINÉTICO Y METAESTABILIDAD

4.5.7.1. EFECTOS ESTRUCTURALES DE LAS VARIACIONES COMPOSICIONALES

Teniendo en cuenta las anomalías composicionales encontradas, es interesante evaluar los cambios composicionales en términos de sus efectos sobre la estructura. Es conocido desde hace tiempo que existen diferencias significativas entre las dimensiones laterales de las capas tetraédrica (mayor) y octaédrica (manor) de las micas (dioctaédricas y trioctaédricas), lo que impide un ajuste preciso de las mismas según un modelo ideal de cristal exento de deformaciones (e.g., Donnay et al., 1964a y b; Radoslovich y Norrish, 1962; Hazen y Wones, 1972; Zussman, 1979; Bailey, 1984b). Esta característica ha sido considerada fundamental por numerosos autores en la explicación de los límites de solubilidad de distintos componentes y de las variaciones composicionales observadas en la solución sólida biotita (e.g., Hazen y Wones, 1972; 1978; Guidotti et al., 1975, 1977). El desajuste de ambas capas puede acomodarse en los cristales reales mediante distorsiones estructurales, tales como modificación de las distancias interatómicas de las capas ideales, corrugación de la capa tetraédrica (i.e., los oxígenos basales de las capas tetraédricas no serían coplanares), aplastamiento de la capa octaédrica (i.e., modificación de los ángulos de enlaces), y/o rotación de los tetraedros (Radoslovich y Norrish, 1962). Hazen y Wones (1972), tras hacer una revisión estructural de tales mecanismos, concluyen que la deformación por rotación de los tetraédros dentro del plano de las capas es el mecanismo más importante para acomodar el desajuste de ambas capas, lo que produce una distorsión de la simetría hexagonal ideal (ver Figura 8 de Hazen y Wones, 1972 o Figura 4 de Zussman, 1979).

Efectos Estructurales en el Plano Ideal de la Biotita

El ángulo de rotación tetraédrica α varía en función de la composición de las capas tetraédrica y octaédrica (Radoslovich y Norrish, 1962) o lo que es lo mismo, de las distancias interatómicas medias (Donnay et al, 1964a; Hazen y Wones, 1972, 1978). Partiendo de la estructura de la flogopita ($\alpha = 7-8^\circ$, Bailey, 1984b), a medida que el Fe^{2+} (de radio iónico $r = 0.78 \text{ \AA}$) sustituye al Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$) la capa octaédrica se expande y el ángulo de rotación disminuye (Hazen y Burham, 1973) hasta el límite teórico de 0° , donde la simetría de la capa tetraédrica será la hexagonal ideal. Bajo condiciones de presión atmosférica (ver Hazen, 1977, y Hazen y Wones, 1978, para el efecto de P sobre el ángulo de rotación tetraédrica), este límite coincide con biotitas de composición $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ ca. 0.33 dentro del *join* flogopita-annita (Hazen y Wones, 1978). Esto implica que, puesto que la capa tetraédrica no puede expandirse más por rotación (i.e., el ángulo de rotación no puede ser menor de cero; Hazen y Wones, 1972), el término extremo annita es inestable (la annita no existe como fase natural ni ha sido sintetizada). Biotitas más ricas en Fe solo son posibles si se modifican las relaciones $\text{Si}:[\text{IV}]\text{Al} = 6:2$ de la capa tetraédrica, y/o si entran en la capa octaédrica iones más pequeños como Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$), $[\text{VI}]\text{Al}^{3+}$ ($r = 0.535 \text{ \AA}$), o Ti^{4+} ($r = 0.605 \text{ \AA}$), lo cual promovería la sustitución adicional de Mg^{2+} por Fe^{2+} .

En el caso de modificarse las relaciones $\text{Si}:[\text{IV}]\text{Al} = 6:2$ mediante la sustitución tschermak, se modifican las dimensiones de las capas tetraédrica y octaédrica. La sustitución de Si ($r = 0.26 \text{ \AA}$) por $[\text{VI}]\text{Al}$ ($r = 0.39 \text{ \AA}$), aumenta el tamaño medio de los tetraedros y se expande lateralmente la capa tetraédrica, y al sustituirse Mg y/o Fe por $[\text{VI}]\text{Al}$ disminuye la dimensión media de los octaedros y la capa octaédrica se contrae lateralmente. Por tanto, el avance de la sustitución tk supone un incremento en las diferencias de las dimensiones laterales de ambas capas, aumentando la distorsión y el ángulo de rotación tetraédrica cualquiera que sea el punto composicional del *join* flogopita-annita considerado (Hewitt y Wones, 1975; Hazen y Wones, 1978; Circone et al, 1991), aunque de lo dicho anteriormente se deduce que el desajuste será menor en biotitas ricas en Fe^{2+} . Esta es la razón por la que, manteniendo otros factores constantes, ha sido reconocido un enriquecimiento generalizado en Al a medida que las biotitas se hacen más ricas en Fe (Guidotti et al., 1975; Hazen y Wones, 1978; Guidotti, 1984).

Dentro del sistema definido por el plano ideal de la biotita existen limitaciones a la cantidad de sustitución tk (i.e., a la cantidad de $[\text{VI}]\text{Al}$) impuestas por el grado de rotación tetraédrica. Los estudios experimentales llevados a cabo dentro del plano ideal de la biotita (Crowley y Roy, 1964; Rutherford, 1973; Hewitt y Wones, 1975; Robert, 1976a) han identificado sistemáticamente la imposibilidad de sintetizar biotitas con composiciones dentro del *join* eastonita-siderofilita ($[\text{VI}]\text{Al} = 2$). El límite superior para la sustitución tk se ha encontrado en 1.5 átomos pfu de $[\text{VI}]\text{Al}$. Hewitt y Wones (1975) relacionan este límite con la rotación tetraédrica máxima posible para mantener en la estructura los átomos de K en las posiciones interlaminares. A medida que el ángulo de rotación tetraédrica aumenta (i.e., aumento de la sustitución tk), las dimensiones de las posiciones interlaminares disminuyen, y pasan de una coordinación 12 con $\alpha = 0^\circ$, a una coordinación 6 (empaquetamiento compacto) con $\alpha = 30^\circ$ (Donay et al., 1964b), lo que genera una disminución la distancia media interatómica media K-O. Los cálculos de Hewitt y Wones (1975) indican que las cantidades máximas de $[\text{VI}]\text{Al}$ (1.3 y 1.5 átomos pfu para los sistemas magnésico y ferroso, respectivamente) suponen ángulos de rotación máximos (14.7° y 12° , respectivamente), y distancias interatómicas K-O mínimas (2.77 \AA y 2.89 \AA , respectivamente) para mantener la estructura de las K-biotitas estables. Sin embargo, Hewitt y Wones (1975) demostraron que la sustitución de K^+ por iones más pequeños

de Na^+ en las posiciones interlaminares, permite la incorporación de mayores cantidades de Al, y por lo tanto de mayor rotación tetraédrica. Aunque usualmente este hecho no es identificado o tenido en cuenta en el estudio de muestras naturales, en algunos casos ha podido demostrarse una correlación positiva entre las razones Fe/Mg y K/Na (Dymek, 1983), de manera que biotitas más ricas en Mg (i.e., con ángulos de rotación tetraédrica probablemente mayores) presentan mayores cantidades de Na. No obstante, cabe también la posibilidad teórica de relacionar la introducción de vacantes en las posiciones interlaminares a través de la sustitución talco en biotitas aluminicas (i.e., con ángulos de rotación tetraédrica elevados), ya que se reduciría la cantidad de $^{[VI]}\text{Al}$, ayudando a contraer la capa tetraédrica y disminuir el ángulo de rotación tetraédrica. En este caso, la introducción de Al no tendría que suponer necesariamente la sustitución de K por Na.

Recientemente, Circone et al. (1991) han sintetizado micas trioctaédricas en el *join* phl-eas con cantidades de sustitución tschermak superiores a las indicadas por Hewitt y Wones (1975), con cantidades de $^{[VI]}\text{Al}$ de 1.9 átomos pfu (i.e., eastonita casi pura, $X_{\text{cas}}=0.92$) y valores del ángulo de rotación tetraédrica α de 15.7° . Circone et al. (1991) sugieren que las discrepancias con los resultados de Hewitt y Wones (1975) se deben a una probable sobreestimación de las cantidades de $^{[VI]}\text{Al}$ y de los valores calculados de α (que suelen exceder en $2\text{-}3^\circ$ a los observados experimentalmente, Weiss et al., 1987) en las muestras de estos últimos, lo cual implicaría incrementar las distancias interatómicas K-O mínimas estables (2.77 \AA) que sirvieron de base a Hewitt y Wones para establecer el límite de solubilidad de eastonita en $X_{\text{cas}} = 0.67$. Circone et al. (1991) concluyen que los límites propuestos por Hewitt y Wones (1975) para la sustitución de $^{[IV,VI]}\text{Al}$ pueden ser precisos en términos de los parámetros estructurales limitantes (i.e., α , dado que sus propios valores calculados estarían sobreestimados en $2^\circ\text{-}3^\circ$), pero no en las cantidades máximas de $^{[IV,VI]}\text{Al}$. No obstante, en un estudio posterior de las propiedades termodinámicas de las biotitas sintetizadas por Circone et al. (1991), Circone y Navrotsky (1992) predicen la existencia de una región de inmiscibilidad en el *join* phl-eas, y concluyen que parte de las composiciones de flogopitas aluminicas sintetizadas por estos autores son metaestables. La región de inmiscibilidad calculada es consistente con las composiciones de biotitas magnésicas naturales de rocas metamórficas de grado medio y alto (datos de Guidotti, 1984), y sugieren una reducción de la región inmiscible en sistemas ricos en Fe, en concordancia con las cantidades mayores en $^{[VI]}\text{Al}$ de biotitas ricas en Fe naturales. Por otro lado, los resultados de Circone et al (1991, su Tabla 2) no indican variaciones en la ocupancia interlaminar del K, que se acerca mucho a los teóricos 2 átomos pfu incluso en composiciones muy aluminicas. Aunque Circone et al. (1991) no llegan a discutir tal hecho, puede deducirse de tales datos que la sustitución talco no parece operar en sus composiciones más aluminicas a pesar de la dificultad en acomodar el K. Estos autores justifican tal acomodamiento por desplazamientos del K en la estructura y aumento de c .

Por lo tanto, los resultados de Circone et al (1991) no invalidan los límites de solubilidad de $^{[IV,VI]}\text{Al}$ por la sustitución tschermak propuestos por Hewitt y Wones (1975) y sugeridos por numerosos autores (Crowley y Roy, 1964; Rutherford, 1973; Robert, 1976a) en base a constricciones estructurales. No obstante, este límite de solubilidad no parece alcanzarse en la naturaleza dado que los valores máximos de $^{[VI]}\text{Al}$ encontrados por numerosos autores no suelen superar 1 átomo pfu (Guidotti, 1984), valor que es menor que los valores máximos sugeridos por Hewitt y Wones (1975), por lo que es probable que otros componentes modifiquen la región de inmiscibilidad.

Efectos Estructurales Debidos a Sustituciones Extrañas al Plano Ideal de la Biotita

Las cantidades de $^{[IV]}Al$ y $^{[VI]}Al$ pueden aumentar respecto de los valores sugeridos por Hewitt y Wones (1975) si se producen desviaciones composicionales fuera del plano ideal de la biotita, esto es, si $^{[IV]}Al$ y/o $^{[VI]}Al$ están controlados por otras sustituciones además de la sustitución tschermak. Robert (1976a), en un estudio experimental de la dependencia de T sobre la sustitución de $^{[IV]}Al$ y $^{[VI]}Al$ en biotitas magnésicas identificó cantidades no balanceables de estos componentes por la sustitución tk. El defecto en $^{[IV]}Al$ fue interpretado como el resultado de la introducción de vacantes octaédricas a través de la sustitución $Si_2^{[VI]}(O)^{[IV]}Al_2^{[VI]}Mg_1$ (Si-vacante). El límite de solubilidad encontrado a 600 °C y 1 kbar en el sistema magnésico fue de 1.63 átomos de $^{[VI]}Al$, que cabe suponer algo más amplio en el sistema ferroso. Aunque no es posible deducir con seguridad el efecto de la sustitución Si-vacante sobre el ángulo de rotación tetraédrica, cabe inferir una reducción en la dimensión de la capa tetraédrica y un aumento en dimensión de la capa octaédrica ya que es probable que la vacante tenga un radio iónico mayor que el Mg ($r_{vac}=0.9$ Å en moscovita, Güven, 1971), por lo que α disminuiría. Por lo tanto, esta sustitución se verá favorecida en biotitas aluminicas con fuertes desajustes intercapa (e.g., composiciones magnésicas ricas en Al), justificando la introducción de vacantes octaédricas y desbalances tschermak entre $^{[VI]}Al$ y $^{[IV]}Al$ para reducir el valor de α .

El efecto de la sustitución di-trioctaédrica ($Al_2^{[VI]}(O)Mg_3$) puede ser contrario al anterior ya que el aumento de la dimensión de la capa octaédrica por la introducción de una vacante puede no compensar el descenso debido a la sustitución de 2 de los 3 átomos de Mg-Fe por 2 átomos de $^{[VI]}Al$. De hecho, el ángulo de rotación tetraédrica es mayor en moscovita (ca 13°, Zussmann, 1979) que en flogopita, annita y en las composiciones límite aluminicas respectivas detectadas en estudios experimentales (ver más arriba). De este comportamiento puede predecirse que la sustitución dioctaédrica no esta favorecida en biotitas puesto que en todos los casos tenderá aumentar el desajuste estructural, lo cual está de acuerdo con los resultados de Robert (1976a) en el sistema magnésico. No obstante, la solubilidad de moscovita debería aumentar en composiciones ferrosas ya que tendría un efecto similar al de Fe^{3+} y la sustitución tschermak en la estabilización de composiciones con $Mg/(Mg+Fe) < 0.33$ (ver más arriba).

Por lo que respecta a la introducción de $^{[VI]}Ti^{4+}$, su menor radio iónico comparado con Fe^{2+} y Mg^{2+} induce, en principio, una disminución en las dimensiones laterales de la capa octaédrica y un aumento consiguiente del ángulo de rotación tetraédrico. Por lo tanto, las constricciones anteriores sobre el límite superior de sustitución tk no se ven modificadas por la presencia de Ti en la estructura. Sin embargo, dependiendo de la sustitución particular que tenga lugar, el efecto de la introducción de Ti sobre el ángulo de rotación tetraédrica es variable. La sustitución que produciría mayores distorsiones sería Ti-tschermak, puesto que además de reducir la dimensión de la capa octaédrica, aumentaría la de la capa tetraédrica por la sustitución de Si por $^{[VI]}Al$. Los resultados experimentales de Abrecht y Hewitt (1988) sugieren que la sustitución Ti-vac en su término extremo magnésico está favorecida sobre el término ferroso, mientras que la Ti-tk operaría en todo el rango Mg-Fe de las biotitas. La sustitución Ti-tk sobre annita (teóricamente inestable ya que tendría un valor de α negativo) estabiliza la estructura a pesar de la introducción de $^{[VI]}Al$ ya que posibilita un valor positivo de α , de la misma manera que la sustitución tk. Aunque estos autores no explican como es posible tal sustitución en biotitas magnésicas, cabe suponer que no esté favorecida, puesto que el ángulo de rotación tetraédrica aumentaría, lo cual justifica, al menos en parte, el hecho comúnmente observado de que el Ti aumenta en biotitas con relaciones Mg/Fe menores. Por otra parte, el hecho de que la introducción de Ti a través de la sustitución Ti-vac esté favorecida en biotitas magnésicas parece deberse a la

facilidad de las mismas para acomodar los cambios en la capa octaédrica y a un posible efecto de expansión de esta última con esta sustitución (Abrecht y Hewitt, 1988). La sustitución Ti-vac puede aumentar la dimensión lateral de la capa octaédrica puesto que el tamaño menor del $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$ respecto de Mg se compensaría por el tamaño mayor de la vacante (de la misma manera que en la sustitución Si-vacante anteriormente discutida), que tenderá a expandirse dada la alta carga del Ti. Esta sustitución no sería posible individualmente en las Fe-biotitas, dado que éstas no pueden expandir la capa tetraédrica (Hazen y Wones, 1972), mientras que la rotación tetraédrica puede expandir la capa octaédrica en las Mg-biotitas y por lo tanto acomodar al Ti y la vacante en sustitución de dos átomos de Mg (Abrecht y Hewitt, 1988). El efecto de la sustitución Ti-Al-vacante no puede estimarse ya que no se conocen las dimensiones de la vacante octaédrica, aunque de lo dicho más arriba puede predecirse un aumento de la dimensión de la capa octaédrica ya que por cada 4 átomos de $^{[VI]}\text{Al}$ se intercambian 3 átomos de Ti de radio iónico mayor y se introduce una posición vacante posiblemente de radio iónico también mayor. Por lo tanto, composiciones ricas en Ti balanceado por la sustitución Ti-Al-vacante tenderán a disminuir el valor de α , y no debería estar favorecida en composiciones de biotita ricas en Fe por las mismas razones que la sustitución Ti-Mg-vacante.

Brigatti et al. (1991) han puesto de manifiesto la "preferencia" del Ti sobre las posiciones octaédricas M1, mayores y más distorsionadas que las M2. Estudios estructurales en biotitas favorecen una "preferencia" del Fe por las posiciones M1 y del Mg por las posiciones M2 (e.g., Bohlen et al., 1980; Brigatti et al., 1991), si bien algunos estudios sugieren lo contrario (e.g., Takeda y Ross, 1975; ver también Bailey, 1984b para más detalles). Si el Ti está "ordenado" en la estructura, no es de extrañar el comportamiento diferencial en la partición Mg/Fe en los dos tipos de sustituciones. No obstante, suele considerarse la ausencia de ordenamiento en las biotitas ígneas y metamórficas de alto grado (e.g., Bohlen et al., 1980).

4.5.7.2. CONTROL CINÉTICO Y METAESTABILIDAD

Estas consideraciones sobre los efectos de las sustituciones sobre la estabilidad estructural son interesantes para las inferencias que siguen al respecto de las variaciones composicionales detectadas en el presente trabajo. Aunque los valores de $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ de estas biotitas, próximos a 0.33 (Figura 4.5.3) sugerirían que $\alpha = 0$, esta cifra no es significativa debido a las fuertes desviaciones del *join* flogopita-annita de las biotitas analizadas, tanto en componentes tschermak como en otros componentes. En el análisis que sigue se analiza el efecto de las variaciones composicionales inducidas por los balances de masa locales sobre la distorsión de la estructura.

Metapelitas Grafíticas

En las biotitas de metapelitas grafíticas, donde la variación en Mg/Fe es limitada, todos los cambios composicionales concurrentes al disminuir el Ti tienden previsiblemente a aumentar α respecto del valor original (i.e., el descenso de Ti mediante las sustituciones Ti-Al-vacante y Ti-Mg-vacante, y el aumento de Mg por la sustitución FeMg_1 tienden a disminuir la dimensión de la capa octaédrica, y el aumento de Fe y $^{[IV]}\text{Al}$ mediante la sustitución Si-vacante tiende a disminuir la dimensión de la capa octaédrica y aumentar la dimensión de la capa tetraédrica, ver más arriba). Por el contrario, las composiciones ricas en Ti deben presentar un valor de α menor, puesto que todos los cambios composicionales tienden a minimizar el valor de α sobre todo por expansión de la capa octaédrica. Si las sustituciones que operan tanto en la capa tetraédrica como octaédrica lo hacen interaccionando de manera compleja para minimizar la distorsión

tetraédrica y estabilizar la estructura, puede concluirse que las composiciones ricas en Ti y más pobres en Al de las biotitas de las metapelitas estudiadas son las composiciones estructuralmente más estables, y que las composiciones pobres en Ti y ricas en Al son metaestables bajo las condiciones de blastesis a baja P. Como se ha indicado más arriba, esto es consistente con las inferencias sobre las asociaciones de fases en el sistema KFMATiSH, esto es, coexistencia de ilmenita a baja P (cf. Guidotti et al., 1977), y con el efecto de P sobre la solubilidad del Ti en la biotita detectado experimentalmente (Robert, 1976b; Foley, 1990). Esto concuerda con las conclusiones de Guidotti et al. (1977, p. 446) al respecto del efecto de otras sustituciones en biotitas magnéticas: *"The important point is that the Ti, Si, and ^[IV]Al substitutions are exactly those required to achieve a better fit between tetrahedral and octahedral sheets, and thus minimize the amount of tetrahedral rotation otherwise required by high Mg/Fe in an aluminous biotite"*. Debe tenerse en cuenta que la metaestabilidad inferida de las composiciones ricas en Al y pobres en Ti bajo las condiciones de baja P lo es por comparación con las composiciones ricas en Ti. La presencia de estas composiciones metaestables sólo se explica por el efecto cinético de la limitada difusión de Ti y Al en los sistemas considerados.

Si se consideran las relaciones composicionales entre los distintos tipos petrográficos definidos en las metapelitas grafitosas (Tabla 4.5.5), los aumentos en Fe, ^[IV]Al, ^[VI]Al y descensos en Ti se observan en las biotitas decusadas de los agregados de Bt±Ms±Pl±Qtz que pseudomorfizan granate y estaurolita, i.e., fases reactantes ricas en Fe y Al y pobres en Ti. La liberación de Al asociada a la descomposición de estas fases debe acomodarse esencialmente en la biotita neoformada mediante la sustitución tschermak. Sin embargo, el análisis del espacio reaccional en estas rocas predice que la descomposición de estas fases implica la formación de silicato de Al (ver Capítulo 5.4), que no existe en estas áreas de reacción, por lo que es previsible un exceso de Al que debe acomodarse en la biotita mediante un progreso ulterior de la sustitución tschermak si la difusión de Al es limitada. Esto implica una sobresaturación en Al de estas biotitas, esto es, una composición es metaestable, aunque está claro que no es posible acomodar todo el Al en exceso en la biotita, lo cual explica la blastesis de moscovita (que es fase reactante) en los pseudomorfos. Esta sobresaturación en Al respecto de la concentración en equilibrio justifica que su composición se acerque a los valores máximos de ^[VI]Al sugeridos por Hewitt y Wones (1975) y esté fuera del rango detectado por Guidotti (1984) (i.e., ^[VI]Al > 1.25 átomos pfu). Sin embargo, las biotitas asociadas a And+Ilm neoformadas, resultantes de la descomposición de estaurolita y granate pero implicando también rutilo como reactante (ver Capítulo 5.4), presentan contenidos de Ti mayores y de Al menores. En este caso, el Al puede acomodarse en el silicato de Al neoformado, por lo que la composición de la biotita no está sobresaturada en este componente, de acuerdo con sus menores cantidades de ^[VI]Al (< 1 átomo pfu).

La predecible distorsión de la estructura de las biotitas ricas en Al y pobres en Ti debe implicar la operatividad de sustituciones que tiendan a una mayor estabilidad estructural. Para evaluar esto es necesario partir de una estructura fuertemente distorsionada (α elevado) en la que los balances de los elementos están dominados por la sustitución tschermak. Comparando este polo de bajo Al y alto Ti (estable a baja P) con el polo de alto Al y bajo Ti (metaestable), el efecto de los cambios composicionales mayores (i.e., Ti-vac y Si-vac) es reducir las fuertes desviaciones hacia composiciones aluminicas que se dan en las composiciones pobres en Ti. Dicho de otra manera, las composiciones ricas en Ti "consumen" el componente tschermak en exceso de las composiciones ricas en Al y pobres en Ti mediante la sustituciones Ti-vac y Si-vac, de acuerdo con lo deducido anteriormente en la cuantificación de los vectores de intercambio. La operatividad de estas dos sustituciones en lugar de la sustitución tschermak para explicar los cambios composicionales debe

entenderse en el contexto de su mayor efectividad en la reducción de α , lo cual es previsiblemente debido a la implicación de vacantes octaédricas de radio iónico mayor que los cationes octaédricos.

Estas relaciones apoyan el fuerte control de los balances de masa locales durante las reacciones de descomposición de las fases precoces y de la difusión de los componentes entre las áreas reactantes sobre la composición de las biotitas neoformadas. Puesto que las variaciones de Fe y Mg no son muy amplias en las biotitas de estas rocas, es obvio que la difusión de estos elementos debió ocurrir sin dificultad. Sin embargo, en la descripción de procesos de difusión, un componente elemental no puede considerarse aisladamente sino que debe implicarse como componentes de intercambio debido a las necesidades estequiométricas de las fases implicadas (Braddy, 1975). Por lo tanto los vectores Ti-Al-vacante y Si-vacante (y FeMg_1), que explican la heterogeneidad composicional de las biotitas de las metapelitas grafitosas, pueden entenderse como componentes que describen la limitada difusión de Al y Ti entre distintas áreas o microdominios (posiblemente no mayores de 1-2 mm en términos de difusión efectiva) de estas rocas durante la descomposición de estaurólita y granate. En otras palabras, el problema fundamental en la reequilibración de la biotita es la limitada difusión del Ti y Al, que controlan las variaciones de ^{VI}Al y Ti mediante el vector Ti-Al-vacante y ^{IV}Al y Fe mediante el vector Si-vacante. La operatividad de estos vectores puede considerarse como un proceso metaestable ya que relacionan la composición estable rica en Ti con la composición metaestable rica en Al y pobre en Ti.

Existe cierta controversia relativa al efecto que el Ti puede ejercer en la razón Mg/Fe de las biotitas, que puede justificarse por constricciones de estabilidad cristalquímica. Dahl (1969) y Dalmeller (1974a y b) sugirieron que el contenido de Ti influencia la razón Mg/Fe de las biotitas (y por lo tanto los coeficientes de reparto Mg/Fe entre ésta y otras fases ferromagnesianas, específicamente granate, lo cual influye en las temperaturas calculadas a partir del mismo; ver Indares y Martignole, 1985). Por el contrario, Guidotti et al. (1977, 1988) consideran que la razón Mg/Fe impuesta por otras constricciones (estructurales y de asociaciones de fases) controlan las cantidades de Ti en la biotita. En el presente caso, las variaciones de la razón Mg/Fe son bajas, y se correlacionan negativamente con el Ti, que muestra fuertes variaciones. Esto sugiere que el Ti no controla las cantidades de Fe y Mg en las biotitas, lo cual favorece la interpretación de Guidotti et al. (1977, 1988) ya que se pueden considerar a los microdominios dentro de muestras individuales como sistemas con saturación en Ti variable (dependiendo de la presencia o no de fases saturadas en Ti en las reacciones locales).

Gneises Leucocratos

En el caso de las biotitas de los gneises leucocratos, la situación es similar a la discutida anteriormente excepto por el hecho de que en estas biotitas existe un descenso en Mg y aumento en Fe al descender las cantidades de Ti que es anómalo por comparación con otros casos naturales. Este hecho implica que, en las biotitas de los gneises leucocratos, el efecto de las sustituciones Ti-Al-vacante y Si-vacante sobre la distorsión tetraédrica (aumento de α al proceder hacia las composiciones ricas en Al y pobres en Ti) tienden a compenarse con los efectos debidos al descender las cantidades Mg y aumentar las cantidades de Fe por el intercambio FeMg_1 (descenso de α) ya que la variación en Mg/Fe es bastante amplia. Por lo tanto, parece que las distintas sustituciones no tienen como efecto último minimizar el valor de α en estas biotitas ya que los efectos sobre la distorsión tienden a cancelarse mutuamente. Esto puede entenderse si se considera que, en este caso, las composiciones ricas en Ti y pobres en Al no son neoformadas sino relictas de las condiciones de P intermedia.

En cualquier caso, el efecto cinético de tasas de difusión limitadas de Ti y Al en la matriz de estas rocas puede justificar las composiciones de la biotita ricas en Al y pobres en Ti producidas por reacciones asociables a la descompresión. En el caso de los gneises bandeados, las variaciones composicionales de las biotitas de la matriz son debidas a la liberación de Fe y Al durante la descomposición del granate, de manera que tienden hacia un polo pobre en Ti y Mg, y rico en Fe, ^[IV]Al y ^[VI]Al. Las elevadas cantidades de Al de estas composiciones sugieren sobresaturación en Al de estas biotitas, y pueden considerarse también metaestables ya que el intercambio con las moscovitas y biotitas de la matriz ricas en Ti debería haber producido composiciones más ricas en este componente y más pobres en Al (las lamelas de biotita asociadas a procesos de descomposición de moscovitas primarias presentan cantidades de Ti mayores que las de la matriz). Por lo tanto, el desequilibrio composicional es igualmente el resultado de balances de masa locales en microdominios, en un contexto con fuertes problemas en la difusión de Ti y Al, aunque en este caso también deben implicarse tasas de difusión de Fe y Mg limitadas dadas las fuertes variaciones en estos componentes en muestras individuales. Estas limitaciones en la difusión de Ti, Al, Fe y Mg en la matriz, que explican la operatividad de las sustituciones Ti-Al-vacante, Si-vacante y FeMg₁, deben extenderse también a la difusión volumétrica en el interior de cristales de biotita, ya que las composiciones de placas de biotita adyacentes a pseudomorfos de And+Qtz en los enclaves restíticos son ricas en Al y pobres en Ti por comparación con las áreas que no han reaccionado.

El fuerte control de los balances de masa locales durante las reacciones de descomposición de las fases precoces y de la difusión de Ti, Al, Fe y Mg entre las áreas reactantes sobre la composición de las biotitas neoformadas puede explicar la anómala correlación positiva entre Ti y Mg/Fe. Sin embargo, existen ciertas incertidumbres resultantes de la posible variación de la razón Fe³⁺/Fe²⁺ en las biotitas debido a la inexistencia de asociaciones que taponen f_{O2} en estas rocas. De hecho, la operatividad de la sustitución Ti-Fe-vacante, necesaria en el balance de los cambios composicionales de las biotitas de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (ver el análisis de componentes principales más arriba), contradice las evidencias experimentales de Abrecht y Hewitt (1988) y las inferencias sobre el comportamiento de estos componentes en biotitas naturales (referencias más arriba). Es por tanto probable que la sustitución Ti-Fe-vacante sea aparente y que refleje otras sustituciones como TiO²⁻₂Fe²⁺₋₁(OH)⁻₋₂ (Ti-oxi) y TiO²⁻₂Fe³⁺₋₁(OH)⁻₋₁ (no descrita más arriba), que tendrían efectos similares sobre las variaciones en Fe e indicarían cambios en la razón Fe³⁺/Fe²⁺ en las biotitas ricas en Al y pobres en Ti respecto de las composiciones relictas. Debe notarse que la correlación positiva entre Mg/Fe_{total} y Ti en los enclaves restíticos con grafito se debe esencialmente a la presencia de composiciones ricas en Fe equilibradas con granate, que se localiza en los bordes del enclave analizado T376 donde no se observa grafito, y que posiblemente haya interactuado con el gneis porfiroide encajante. En las composiciones asociadas a las texturas reaccionales del interior del enclave (i.e., Rt → Ilm y Bt → And+Ilm+Qtz) las variaciones en Ti no parecen controlar la razón Mg/Fe. Desafortunadamente no se pueden ofrecer explicaciones ulteriores debido a la ausencia de estimaciones independientes de Fe³⁺, aunque se sugiere un aumento significativo en Fe³⁺/Fe²⁺ de las biotitas pobres en Ti de los gneises leucocratos. Esto es consistente con el hecho de que un aumento significativo en Fe³⁺/Fe²⁺ se detecta igualmente en las moscovitas recristalizadas de baja P de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (ver Apartado 4.4 y García-Casco et al., 1993).

4.5.8. CONCLUSIONES

Las heterogeneidades composicionales detectadas en las biotitas pueden describirse mediante complejas interacciones entre los componentes que afectan esencialmente a las capas tetraédrica y octaédrica, modificando sustancialmente la ocupación octaédrica. El análisis de estas variaciones mediante métodos gráficos, algebraicos y estadísticos revelan que los cambios composicionales se describen mediante vectores de intercambio complejos cuya descomposición en vectores simples es difícil y no exenta de incertidumbre (cf. Holdaway, 1980; Labotka, 1983). No obstante, las sustituciones simples que parecen ejercer mayor influencia son la sustitución Ti-Al-vacante, Si-vacante, Ti-vacante y FeMg₁. Las dos primeras sustituciones no son comúnmente consideradas responsables de los balances de masa en los cambios composicionales detectados en otras biotitas naturales. A pesar de los fuertes cambios detectados en la capa tetraédrica, y las fuertes desviaciones hacia composiciones aluminicas, el análisis anterior no favorece la operatividad de la sustitución tschermak en la explicación de los cambios composicionales, posiblemente debido a la efectividad de las sustituciones Ti-Al-vac y Si-vac en la modificación de la distorsión tetraédrica por implicar vacantes octaédricas, de radio iónico mayor que los cationes octaédricos. No obstante, la sustitución tschermak es necesaria para explicar la posición absoluta de los análisis en el espacio composicional. Es muy probable que las reacciones homogéneas Ti-Al-vacante y Si-vacante hayan progresado metaestablemente respecto de otras sustituciones como tschermak, Ti-vacante, Ti-tschermak, y di-trioctaédrica.

La operatividad metaestable de las sustituciones anteriores se considera relacionada con los procesos reaccionales en desequilibrio (i.e., balances de masa locales y limitada difusión en Ti y Al, $\pm\text{Fe} \pm\text{Mg}$) que han sufrido estas rocas. Esto explica las tendencias composicionales hacia polos opuestos del espacio composicional cuando se consideran las composiciones resultantes de estas reacciones a baja P. En las metapelitas grafitosas, las fuertes variaciones en Ti no parecen controlar la razón Mg/Fe de las mismas, lo que sugiere que la difusión de los cationes Mg y Fe no estuvo tan limitada como la del Ti. Estos resultados son consistentes con las inferencias de Guidotti et al. (1977). En estas rocas, las menores cantidades de Ti y mayores de Al en las biotitas de pseudomorfos de granate no es relacionable con temperaturas de formación más bajas, sino con la sobresaturación en Al y subsaturación en Ti debidos a la disponibilidad de estos elementos en las áreas reactantes donde no están implicados silicatos de Al ni óxidos de Fe-Ti. Por el contrario, las generadas junto con andalucita+ilmenita (o cordierita+ilmenita en los GPE) presentan cantidades mayores de Ti y menores de Al, de acuerdo con implicación de rutilo en las reacciones y la presencia de ilmenita y andalucita en los pseudomorfos. Dado que las asociaciones de baja P incluyen ilmenita, las biotitas asociadas a texturas reaccionales con And+Ilm($\pm\text{Crd}$) deben representar composiciones cercanas al equilibrio a baja P para el sistema saturado en Ti, de acuerdo con las limitadas evidencias experimentales disponibles que indican una mayor solubilidad del Ti a baja P y con las inferencias al respecto de la minimización de la distorsión tetraédrica que estaría maximizada en las composiciones (metaestables) de las biotitas de bajo Ti y alto Al de los pseudomorfos de granate. Las biotitas de la matriz, con cantidades de Ti intermedias, podrían reflejar hasta cierto punto las composiciones de equilibrio anteriores a las reacciones de descompresión, aunque este no parece ser el caso de las biotitas de los gneises pelíticos si se tienen en cuenta las relaciones de partición Fe-Mg entre estas biotitas de la matriz (que definen al foliación) y el granate coexistente. Aunque las biotitas de los distintos tipos de metapelitas se solapan composicionalmente, los contenidos en Ti tienden a aumentar, y la razón Mg/Fe tienden a descender con el

grado, lo cual es asignable a diferencias en la temperatura de equilibramiento a baja P (heredadas de las condiciones de P intermedia previas a la descompresión).

La correlación positiva entre Ti y Mg/Fe detectada en las biotitas de los gneises leucocratos (inter-muestra e intra-muestra) es totalmente anómala si se compara con prácticamente todos los estudios que han tratado el problema en biotitas ígneas y metamórficas (e.g., Guidotti, 1984; Abrecht y Hewitt, 1988, y referencias más arriba). Es probable que este comportamiento esté relacionado con las limitaciones en la difusión de Fe y Mg en estas rocas y con variaciones sustanciales en la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} de estas biotitas, que tendería a aumentar al descender las cantidades de Ti.

4.6. GRANATE

4.6.1. INTRODUCCIÓN

En el presente apartado se presentan las características composicionales de los granates de las rocas analizadas, poniendo especial énfases en la descripción de distintos patrones de zonación encontrados mediante transversales elementales, mapas de isoconcentración y diagramas binarios y triangulares. Los elementos analizados en los granates han sido Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg y Ca. Las sumas de los óxidos de estos elementos expresados en % en peso indican que no existen deficiencias de masas significativas atribuibles a otros elementos no analizados (Apéndice II Tabla G) En todos los casos se presentan los análisis normalizados a 12 oxígenos y $Fe_{total} = Fe^{2+}$. Se considera que las fórmulas son más precisas sin el Fe^{3+} calculado por estequiometría ya que la leve desviación de la suma total de cationes de los teóricos 8 átomos pfu es indicativa de la ausencia de Fe^{3+} . Además las cantidades calculadas de Fe^{3+} por estequiometría son positivas y negativas, lo cual indica que la dispersión analítica sería la causa mayor de variación en las cantidades de Fe^{3+} calculado. Por lo tanto, no existen complicaciones derivadas de problemas analíticos y/o métodos de normalización de las fórmulas estructurales.

La ausencia de cantidades significativas de Ti y Cr (que se encuentran por debajo del límite de detección, Apéndice 2 Tabla G) justifica igualmente considerar las desviaciones de Al de las cantidades estequiométricas (2 átomos pfu) como el resultado de dispersión analítica. Por lo tanto, la solución sólida puede modelizarse exclusivamente en términos de las variaciones en las posiciones cúbicas distorsionadas de coordinación 8 (o posiciones X). De esta manera, los componentes linealmente independientes y variables independientemente de los granates analizados son 4: Fe^{2+}_{total} , Mg, Mn y Ca. La normalización molar de estos 4 componentes (i.e., $x_i = n_i / \sum n_i$) es equivalente a transformar los análisis en términos de los correspondientes componentes moleculares almandino (alm, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$), piropo (prp, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), espesartina (sps, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) y grosularia (grs, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) (Apéndice 2 Tabla G), que son los componentes típicos de granates almandínicos de secuencias metamórficas (e.g., Harte y Henley, 1966; Hollister, 1966; Atherton, 1968). Hay que señalar que esta modelización molecular no es totalmente equivalente a la modelización algebraica basada en 8 componentes (Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg y Ca) ya que en las fórmulas estructurales no existen las constricciones Al = 2 y Si = 3, aunque las diferencias numéricas en los resultados son mínimas.

4.6.2. LA ZONACION DEL GRANATE EN METAPELITAS

Desde el advenimiento del uso de la microsonda electrónica con fines analíticos, la mayor parte de los estudios sobre rocas metamórficas ha mostrado la presencia de zonación en el granate (e.g., Hollister y Albee, 1965; Hollister, 1966; Harte y Henley, 1966; Atherton y Edmunds, 1966; Evans y Guidotti, 1966; Atherton, 1968). Esta característica de desequilibrio es el resultado de una difusión intracristalina ineficaz para homogeneizar granos individuales (excepto en el grado alto), por lo que los patrones de zonación de los granates pueden utilizarse para deducir la evolución del metamorfismo (e.g., Tracy et al., 1976; Thompson et al., 1977b; Spear et al., 1990; Robinson, 1991), aunque con importantes limitaciones resultantes del desconocimiento de la importancia de los procesos de difusión (e.g., Florence y Spear, 1991).

Los patrones de zonación de granates detectados desde los años 60 son muy variados, dependiendo de los tipos de rocas, asociaciones de fases, historia reaccional, etc. En el caso de metapelitas y rocas aluminicas pobres en Ca, la variabilidad en la zonación del granate es extrema, característica que llevó a Tracy (1982, p. 392) a señalar que *"one is still struck by the variety of patterns that emerge from seemingly similar garnets taken from seemingly similar rocks"* y a Robinson (1991, p. 1782) a calificarla de *"can of worms"* al proyectar la composición de granates de rocas acadienses de Massachusetts en el diagrama ternario Mn-Mg-Fe. No obstante, a pesar de esta variabilidad, un gran número de granates de rocas aluminicas presentan patrones de zonación similares que muestran descensos en Mn y Fe/Mg, y aumentos en Fe y Mg del núcleo al borde de los cristales (Hollister, 1966). Este patrón, denominado zonado normal, se considera relacionado con crecimiento progrado, ya que tanto los análisis de microsonda como análisis por vía húmeda de concentrados de granate han demostrado un consistente descenso en Mn y Fe/Mg de esta fase con el grado metamórfico (Goldschmidt, 1921; Miyashiro, 1953; Harte y Henley, 1966; Atherton, 1968; Hollister, 1969a; Miyashiro y Shido, 1973). Las variaciones en Ca han sido generalmente obviadas o deficientemente descritas, quizás debido a las bajas concentraciones de este elemento en granates almandínicos y al desarrollo de patrones de zonación del Ca comúnmente más aleatorios que los de Mn, Mg y Fe, con los que no suele mostrar relaciones claras (e.g., Harte y Henley, 1966; Atherton, 1968; Brown, 1969; Hollister, 1969a; Crawford, 1977; Olimpo y Anderson, 1978; Hickmott y Spear, 1992). En algunos casos las cantidades de Ca descienden hacia los bordes (e.g., Harte y Henley, 1966; Atherton, 1968) lo cual ha sido considerado a veces como una característica de zonados normales (de Béthune et al., 1975; Spear, 1988c).

Por otra parte, en metapelitas de grado medio y alto se detectan inversiones de la zonación normal, que en la mayor parte de los casos involucran aumentos en Mn y Fe/Mg y descensos en Mg hacia los bordes (e.g., Evans y Guidotti, 1966; Crawford, 1966; Hollister, 1969a; Grant y Weiblen, 1971; Guidotti, 1974; Tracy et al., 1976; Tracy, 1982; Speer, 1982; Roll, 1987). Estas inversiones se describen como zonación inversa, aunque no siempre se detectan variaciones paralelas en Mn y Fe/Mg, y se suelen relacionar con procesos retrógrados, tanto de crecimiento como de difusión.

4.6.3. METAPELITAS GRAFITOSAS

Los granates de las muestras de metapelitas grafitosas analizadas en este trabajo exhiben una variedad de patrones de zonación, incluyendo patrones normales e inversos, incluso en cristales de una misma muestra. Dado que la preservación de patrones de zonación variados en muestras individuales es muy

interesante al ser potencialmente informativa de la historia reaccional sufrida por estas rocas, es importante correlacionar los tipos texturales de granate encontrados con las características composicionales (cf. Robinson, 1991).

Los distintos tipos texturales de granates diferenciados en los esquistos y gneises pelíticos se pueden agrupar en dos grandes grupos (Capítulo 3.1.1.1, Tabla 3.1.1): El **grupo I** está constituido por porfidoblastos (abreviados 'pfd', Apéndice 2 Tabla G) de tamaño de grano fino a medio (0.25-1 mm de radio) con grado de pseudomorfosis variable por agregados orientados o decusados de biotita y moscovita \pm plagioclasa \pm cuarzo \pm cordierita. Debido a las posibles modificaciones y complicaciones composicionales derivadas de los procesos de descomposición, los porfidoblastos de tendencia idioblástica se han diferenciado de los blastos moderada a fuertemente pseudomorfizados (abreviados 'psd', Apéndice 2 Tabla G). El **grupo II** incluye una gran variedad de tipos de granate de tamaño de grano muy fino ($r < 0.125$ mm), generalmente incluidos en porfidoblastos de plagioclasa y estaurólita (abreviados 'inc Pl' y 'inc St', respectivamente, Apéndice 2 Tabla G) y con texturas de reemplazamiento de tipo atolón en cuyo núcleo se encuentran micas (biotita, y en menor medida, moscovita) y la fase que los aloja, i.e., plagioclasa o estaurólita. En este grupo también se incluyen los blastos de granate incluidos en porfidoblastos de moscovita y turmalina (abreviados 'inc Ms' e 'inc Tu', respectivamente, Apéndice 2 Tabla G) que se encuentran en los gneises pelíticos, y blastos de tamaño de grano fino ($r < 0.25$ mm) que aparecen dispersos o en agregados en la matriz (abreviados 'mtrx', Apéndice 2 Tabla G). Como se apreciará a continuación, éste grupo II presenta características composicionales distintivas que no son fáciles de correlacionar con el crecimiento de los porfidoblastos del grupo I, lo cual es en parte debido a que estos blastos se encuentran incluidos en porfidoblastos de fases cuyo crecimiento fue diacrónico. Por esta razón, y aunque la lógica más común haría describir las características composicionales de los granates en función de los tipos de asociaciones de fases presentes, en el presente caso es más conveniente proceder a su descripción por grupos texturales.

4.6.3.1. GRUPO I: PORFIDOBLASTOS

Esquistos con Estaurólita+Biotita+Granate+Andalucita

Todos los cristales analizados de las rocas investigadas con la asociación St+Bt+Grt+And son porfidoblastos con estado de pseudomorfosis variable, pero en general limitado. Presentan zonación normal, con descenso de Mn, Ca y Fe/Mg, y aumento de Mg y Fe de núcleo a borde (Figuras 4.6.1, 4.6.2 y 4.6.3). Los valores absolutos de los distintos componentes son similares en todos los casos, y gran parte de las leves diferencias encontradas pueden asignarse a problemas de corte. La disposición de la zonación es regular y concéntrica (Figura 4.6.3), aunque presenta débiles disconformidades respecto de los bordes idioblásticos aún en los cristales mejor conservados. No existen discontinuidades ni inversiones en la zonación. Las recurrencias observadas en la transversal T447a (Figura 4.6.1) se deben a los efectos del crecimiento rotacional (Figura 4.6.3), como lo demuestra el hecho de que la transversal T447b (Figura 4.6.1), que corresponde a otro porfidoblasto aparentemente no rotacional de la misma muestra, presenta un patrón de zonación idéntico sin tales recurrencias. A pesar de que el porfidoblasto rotacional de la muestra T447 no presenta evidencias de reemplazamiento, ha debido sufrir procesos de disolución en los bordes paralelos a la foliación principal ya que la distribución de la zonación es cortada en estos bordes (Figura 4.6.3, ver Figura

3.1.1a). Esto puede extenderse a otros porfidoblastos de otras muestras, y corrobora la inestabilidad de granate durante el desarrollo de D_2 en estos esquistos.

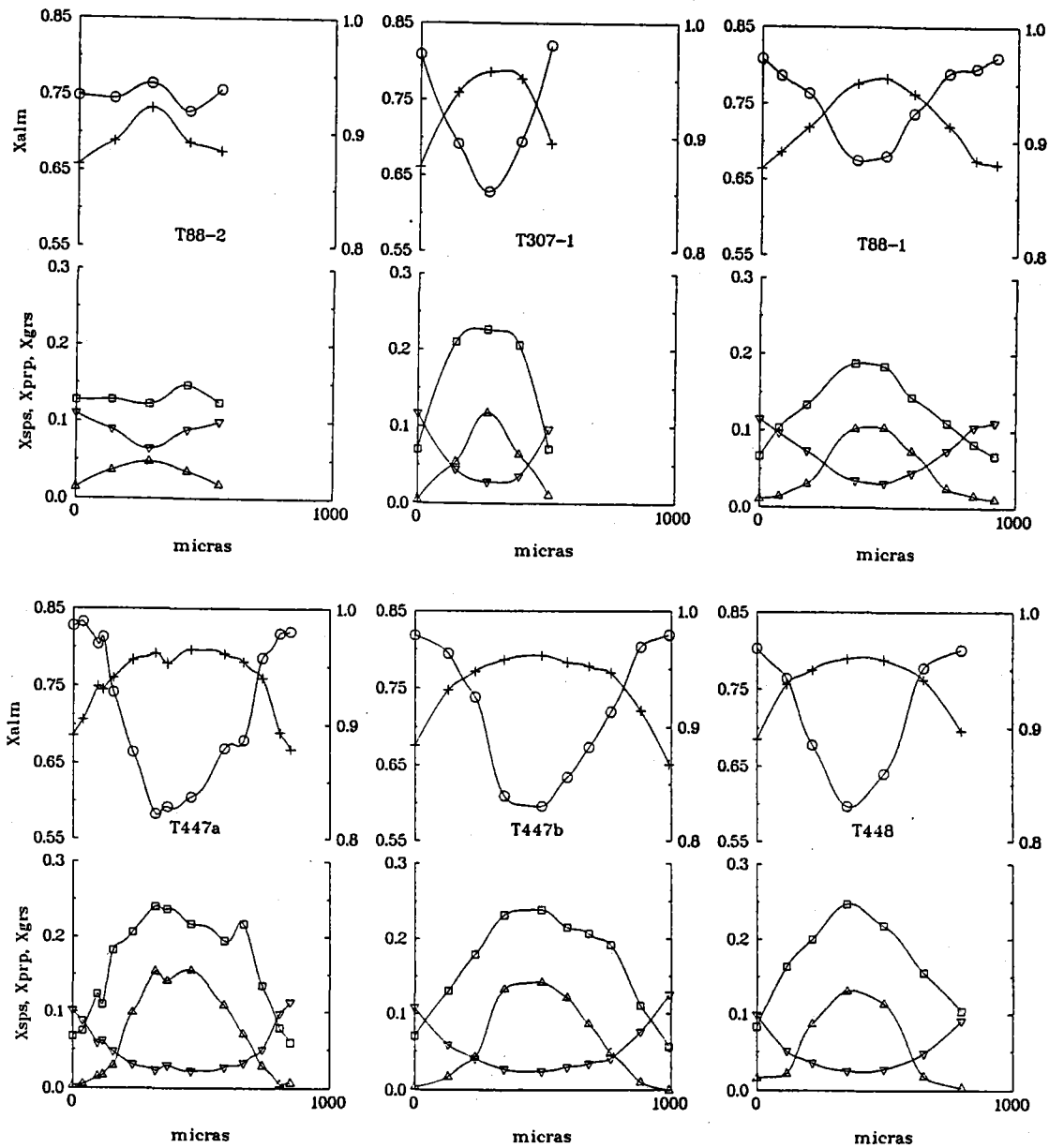


Figura 4.6.1. Perfiles de zonación de porfidoblastos de granate de los esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+And$. Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espesartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $Fe/(Fe+Mg)$. La escala de $Fe/(Mg+Fe)$ se representa en la ordenada derecha. Los dos perfiles de la muestra T447 corresponden a un grano rotacional con inclusiones (T447a) y a un grano con S_1 oblicua a S_2 aparentemente no rotacional (T447b).

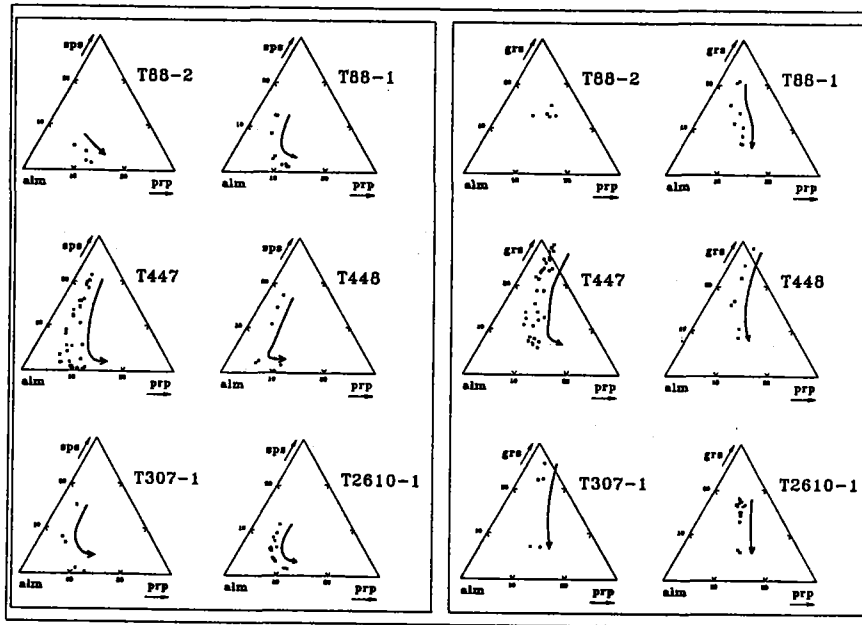


Figura 4.6.2. Diagramas ternarios sps-alm-prp y grs-alm-prp para los porfidoblastos de granate de los esquistos grafitosos con $St+Bi+Grt+And$. Las flechas apuntan hacia el borde.

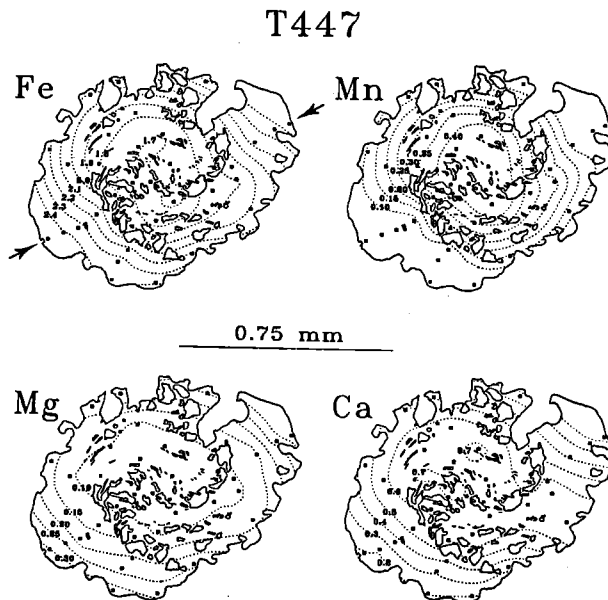


Figura 4.6.3. Líneas de isoconcentración de Fe, Mn, Mg y Ca que muestran la zonación concéntrica en el porfidoblasto rotacional de granate de la muestra T447 (Figura 3.1.1a). Las flechas marcan el perfil T447a en la Figura 4.6.1. Nótese que el zonado aparece débilmente influenciado por el crecimiento rotacional, y que los bordes laterales superior izquierdo e inferior derecho (paralelos a la foliación principal) cortan a la zonación en contraposición con los bordes superior derecho (idioblástico) e inferior izquierdo.

Una característica importante de estos granates es la alta concentración de Ca, que en todos los casos es el segundo componente más abundante en la mayor parte del volumen total de los cristales (0.2-0.25 moles de grs en los núcleos). Sólo en las últimas 100 μm cerca de los bordes se puede observar que la concentración de Mg es mayor que la de Ca, aunque el Mn siempre se mantiene en concentraciones menores que las de Ca. La distribución antipatética de Mn+Ca y Fe+Mg no permite concluir si existen relaciones de sustitución específicas entre los cationes de cada par. No obstante, es significativo que las recurrencias en Ca del perfil T447a están compensadas por Fe (Figura 4.6.1), lo que indica que el vector CaFe_1 es significativo en el desarrollo de la zonación. Por contra, los porfidoblastos de la muestra con la asociación Grt+Bt (T88-2) muestran una zonación menos acusada aunque también es normal, con patrones planos para el Ca y débil enriquecimiento en Mn en los núcleos (Figuras 4.6.1 y 4.6.2).

Esquistos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita \pm Distena

Todas las muestras analizadas de rocas que presentan esta asociación contienen granate, aunque en la mayor parte de ellas son granates del grupo II. Sólo las muestras T329 (sin distena) y T2610-14 (con distena) presentan granate porfidoblástico (Figuras 4.6.4, 4.6.5 y 4.6), si bien el grado de reemplazamiento es mayor que en los esquistos sin fibrolita (Figura 4.6.6). Es por lo tanto probable que la ausencia de granate porfidoblástico en un gran número de estas muestras se deba a reacciones de descomposición del mismo que hubieran progresado hasta su completa desaparición.

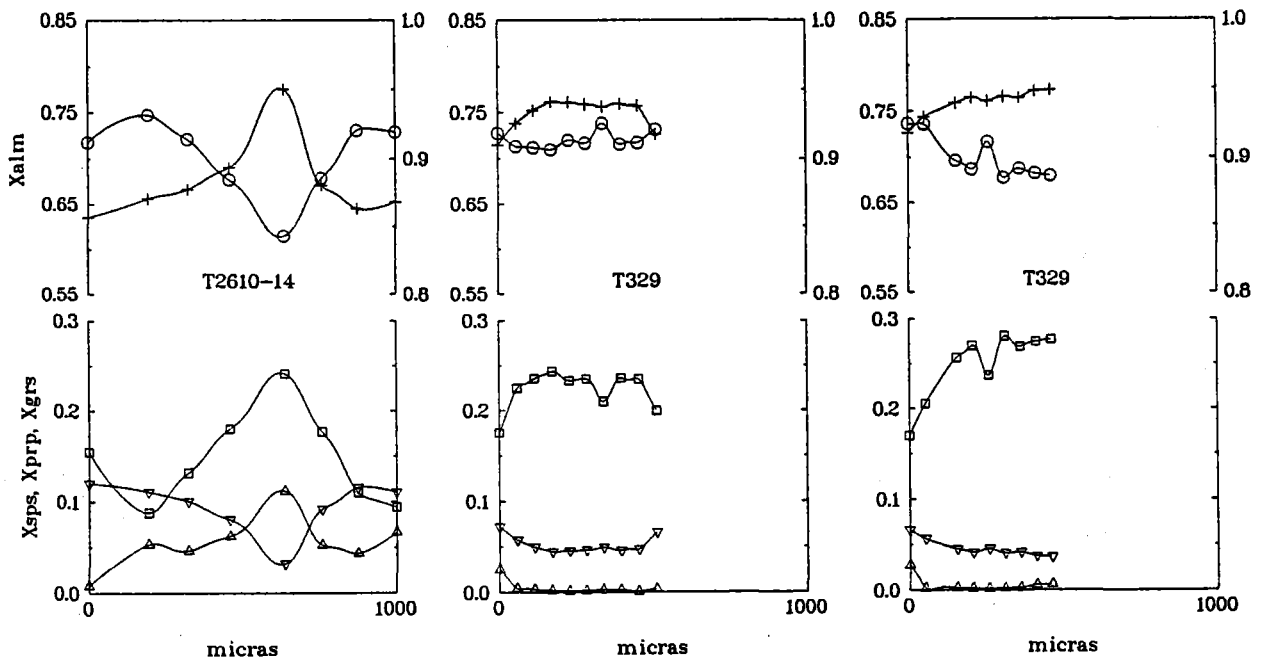


Figura 4.6.4. Perfiles de zonación de porfidoblastos de granate de los esquistos grafitosos con $\text{St+Bt+Grt+Fib+And}(\pm\text{Ky})$. Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$. La escala de $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ se representa en la ordenada derecha. Los dos perfiles de la muestra T329 corresponden a un sólo grano en avanzado estado de reemplazamiento.

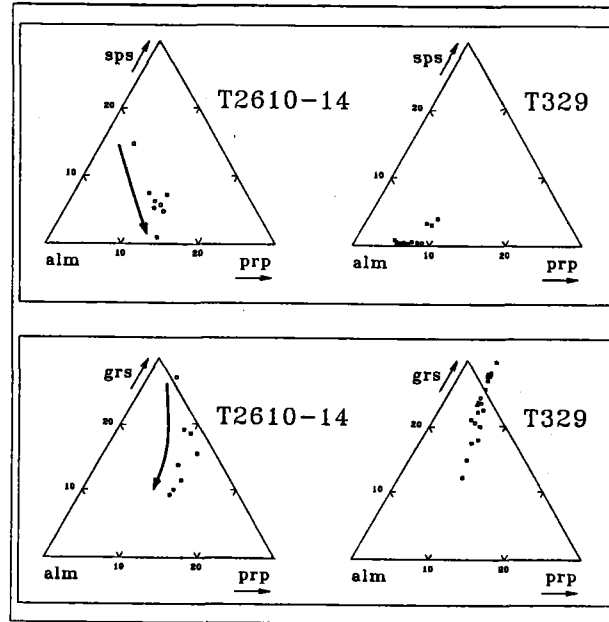


Figura 4.6.5. Diagramas ternarios sps-alm-prp y grs-alm-prp para los porfidoblastos de granate de los esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky)$. Las flechas apuntan hacia el borde. Nótese el bajo contenido en espesartina de porfidoblasto de la muestra T329 y su elevada concentración en grosularia.

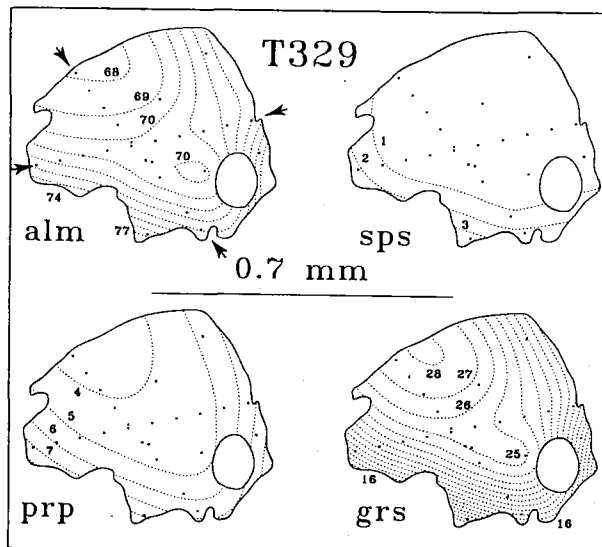


Figura 4.6.6. Curvas de isoconcentración en % de alm, sps, prp, y grs que muestran la zonación en el porfidoblasto de granate de la muestra T329 fuertemente pseudomorfizado. Las flechas marcan los perfiles en la Figura 4.6.4. Nótese que el zonado aparece cortado en los bordes y la fuerte variación en alm y grs.

En el caso de la muestra T2610-14, la zonación de los porfidoblastos es bastante irregular, aunque tendente a normal y similar a la de los porfidoblastos de los esquistos con St+Bt+Grt+And, aunque presentan inversiones (i.e., aumentos) en Ca y Mn en los bordes (Figura 4.6.4). En el caso de la muestra T329, el cristal está fuertemente desestabilizado y parcialmente reemplazado por biotita, como lo demuestra la disconformidad de la zonación con los bordes del cristal (Figura 4.6.4 y 4.6.6). En este cristal destaca el bajo contenido en Mn que se considera característico del núcleo a pesar del estado de disolución avanzado que presenta este cristal ya que los valores de $Fe/(Mg+Fe) = 0.9$ son similares a los del núcleo del cristal de la muestra T2610-14 (Figuras 4.6.4, 4.6.5 y 4.6.6). Nótese que el Mn muestra un enriquecimiento en el borde que no es correspondido por aumentos en la razón $Fe/(Mg+Fe)$ (Figuras 4.6.4 y 4.6.5), lo cual puede relacionarse con el proceso de reemplazamiento. Los contenidos en Ca de estos porfidoblastos, que llegan hasta ca. 0.3 moles de grosularia en el núcleo, también son muy altos. Los patrones de zonación del Ca y Fe antipatéticos en los dos casos descritos indican la importancia del intercambio $CaFe_1$ en la explicación de la zonación. Esto es claramente observable en el caso del cristal de la muestra T329 donde el Mn y Mg prácticamente no varían.

Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita+Cordierita

Prácticamente todas las muestras de gneises pelíticos contienen granates porfidoblásticos, aunque por contraste con las rocas anteriores, los patrones de zonación son más heterogéneos. Se han detectado los siguientes casos:

- **Patrones normales.** Son similares a los encontrados en los esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And (e.g., T327, Figuras 4.6.7, 4.6.8 y 4.6.9), tanto en cantidades absolutas de todos los componentes en los núcleos y bordes como en la ausencia de recurrencias y de inversiones en los bordes. No obstante, presentan razones $Fe/(Mg+Fe)$ de los bordes más bajas que en los anteriores, lo que sugiere condiciones formación de grado más alto (ver más adelante), y parece que existe una débil inversión de la zonación en $Fe/(Mg+Fe)$ hacia la zona externa, como puede observarse en el diagrama alm-prp-grs (de la Figura 4.6.8). La zonación está débilmente truncada por los bordes, aunque no parece que el porfidoblasto de la Figura 4.6.9 haya sufrido disolución (ver Figura 3.1.1d). Destacan las fuertes variaciones en Ca y Fe que en gran parte se compensan (i.e., $CaFe_1$), y las cantidades elevadas de Ca de los núcleos (ca. 0.25 moles de grs, Figuras 4.6.7 y 4.6.9).

- **Patrones normales con zonación oscilante en Ca.** Estos porfidoblastos se han detectado en la muestra T312, donde presentan una clara zonación textural definida inclusiones de cuarzo alrededor de los núcleos limpios de inclusiones y por bordes intercrecidos con cuarzo (Figura 3.1.1e). En este caso, las cantidades absolutas de los componentes difieren de las encontradas en los porfidoblastos con zonación normal de los gneises pelíticos y de los esquistos (T312 en las Figuras 4.6.7 y 4.6.8). Los núcleos presentan cantidades mayores de Mn (ca. 0.2 moles de sps) y Fe (> 0.70 moles de alm) y cantidades menores y homogéneas de Ca (ca. 0.05 moles de grs). En el caso del porfidoblasto #12 (Apéndice 2 Tabla G, Figura 4.6.7), se encuentran fuertes oscilaciones en Ca coincidiendo con los bordes sobrecrecidos, que suponen un brusco incremento que llega hasta $X_{grs} > 0.1$ seguido de un brusco descenso hasta $X_{grs} = 0.02$ y finalmente de un incremento más suave hasta $X_{grs} = 0.05$ hacia el borde. Este zonado se encuentra en otros porfidoblastos de la misma muestra, aunque no de manera tan completa ya que faltan los incrementos finales en X_{grs} . Los bordes presentan valores bastante elevados de la razón $Mg/Fe (> 0.2)$. En las últimas decenas de micras de los

bordes pueden observarse muy ligeras inversiones en la zonación en términos de Fe/Mg, pero no son sistemáticas en todos los bordes ni de entidad cuantitativa importante.

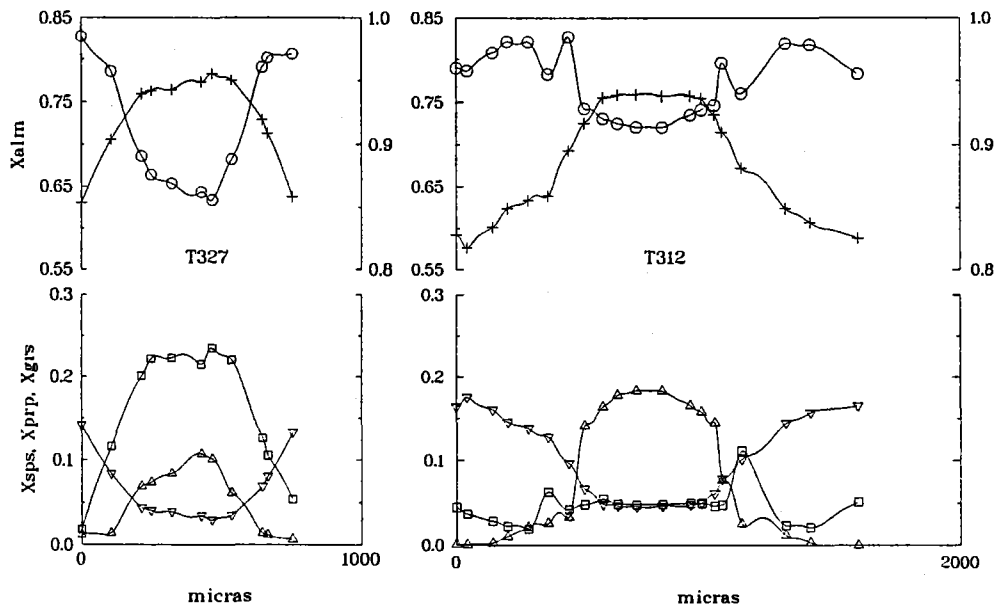


Figura 4.6.7. Perfiles de zonación de porfidoblastos de granate de gneises pelíticos con $St+Bi+Grt+Ky+Fib+And$ (T327 con zonado normal, y T312 con zonado normal y oscilante en Ca). Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espesartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $Fe/(Fe+Mg)$. La escala de $Fe/(Mg+Fe)$ se representa en la ordenada derecha.

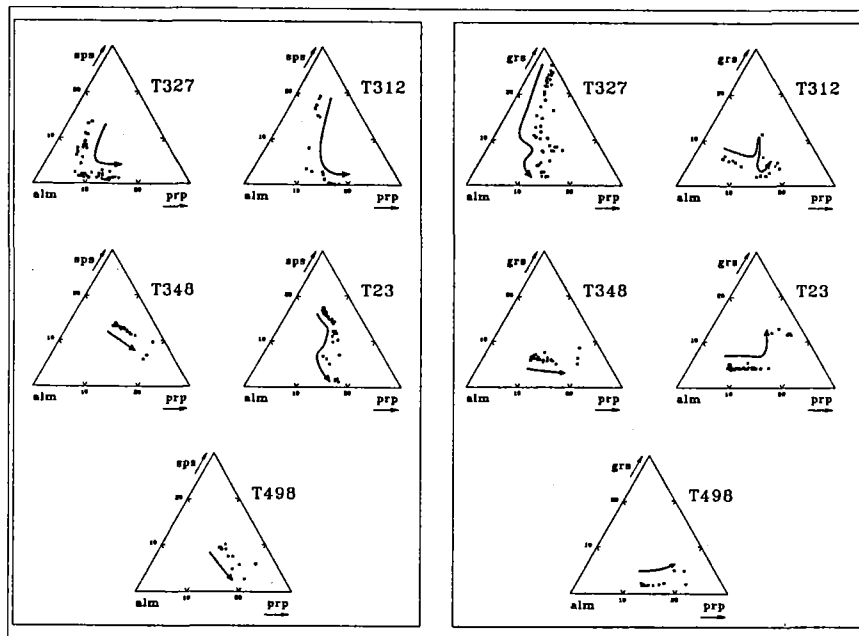


Figura 4.6.8. Diagramas ternarios $sps-alm-prp$ y $grs-alm-prp$ para los porfidoblastos de granate de los gneises pelíticos con $St+Bi+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)$. Las flechas apuntan hacia los bordes. Ver el texto para los distintos tipos de zonación.

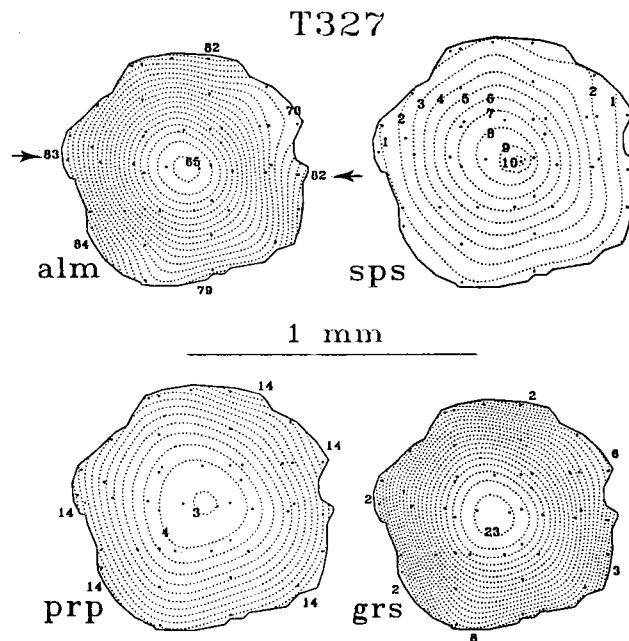


Figura 4.6.9. Curvas de isoconcentración en % de alm, sps, prp, y grs que muestran la zonación en el porfidoblasto de granate de la muestra T327. Las flechas marcan el perfil en la Figura 4.6.7.

De nuevo se observa una estrecha relación entre la peculiar zonación oscilatoria del Ca y la del Fe, que muestra que ambos componentes presentan un comportamiento antipatético representable por el vector CaFe_1 . Las bajas cantidades de Ca en los núcleos (por comparación con los porfidoblastos anteriormente descritos) parecen haber favorecido la elevada concentración de Fe en los núcleos. Las variaciones en Mn parecen compensarse con las de Mg, sugiriendo el intercambio MnMg_1 . Estas conclusiones son igualmente aplicables a los porfidoblastos con zonación normal, a pesar de que las variaciones de Ca y Mn ocurren en el mismo sentido.

• **Patrones irregulares con núcleos pobres en Ca.** En todos los casos registrados los cristales son xenoblásticos y presentan estadios de reemplazamiento importantes (Figuras 4.6.10-4.6.13). En las muestras T498 y T348 el granate está reemplazado por agregados piníticos $\pm\text{Bt}\pm\text{Ms}$, y su zonación aparece truncada por los bordes de los granos (Figuras 4.6.11 y 4.6.13). Los cristales de la muestra T23 no presentan coronas de reacción, pero el truncamiento tan claro de la zonación sugiere igualmente un proceso de disolución importante que ha afectado sobre todo al borde sobrecrecido (Figura 4.6.12).

La zonación observada en estos cristales es diferenciable de las anteriores ya que las cantidades de Ca son muy bajas y no muy variables ($X_{\text{grs}} < 0.05$), excepto en los bordes de algunos cristales donde se detectan fuertes incrementos de X_{grs} , como es el caso del cristal de la muestra T23 mostrado en la Figura 4.6.12 (hasta $X_{\text{grs}} = 0.15$) y en el caso de relictos incluidos en las coronas de agregados piníticos de la muestra T348 (no mostrado en los perfiles pero identificables en la Figura 4.6.8). Por otra parte, los valores de la zonación Mg/Fe en los bordes de estos granates es elevada, mayor en todos los casos de 0.2 y hasta 0.27 en el caso de la muestra T498 (Figura 4.6.10). En esta muestra se registran inversiones de la zonación en Mg/Fe que coinciden con incrementos en Ca detectados en relictos dentro de los agregados piníticos (Figuras 4.6.10, 4.6.11). Estas características sugieren que estos granates son similares a los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca,

aunque la ausencia de incrementos oscilantes en Ca quizás se deba a la importante disolución que han sufrido. Por otra parte, las relaciones composicionales sugieren el acople de los pares Ca-Fe y Mn-Mg en la explicación de la zonación.

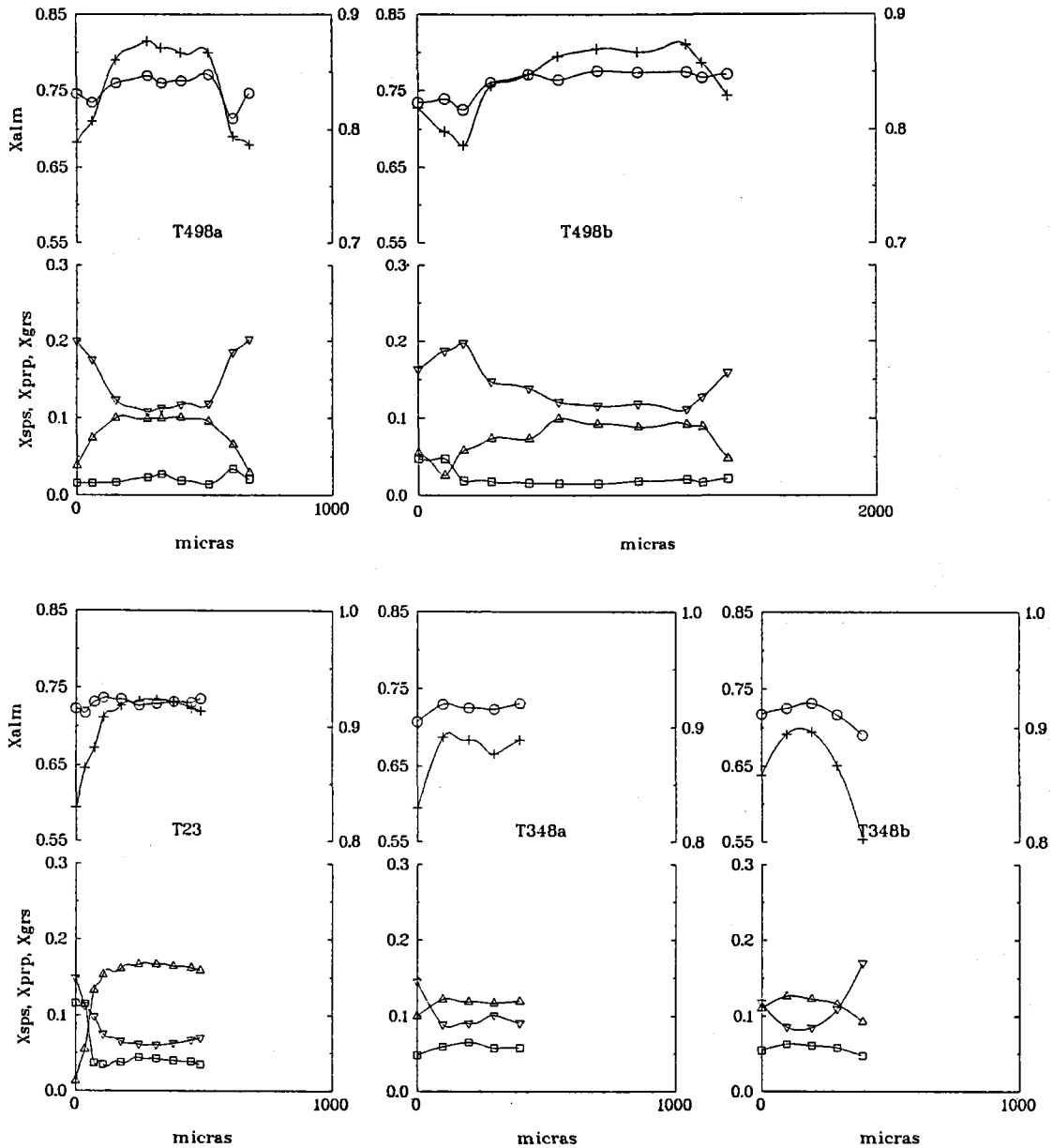


Figura 4.6.10. Perfiles sobre porfiroblastos de granate con zonación irregular y cantidades bajas en Ca de gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And\pm Crd$. Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $Fe/(Fe+Mg)$. La escala de $Fe/(Mg+Fe)$ se representa en la ordenada derecha (nótese el cambio de escala para la muestra T498). En todos los casos los porfiroblastos están parcialmente pseudomorfizados.

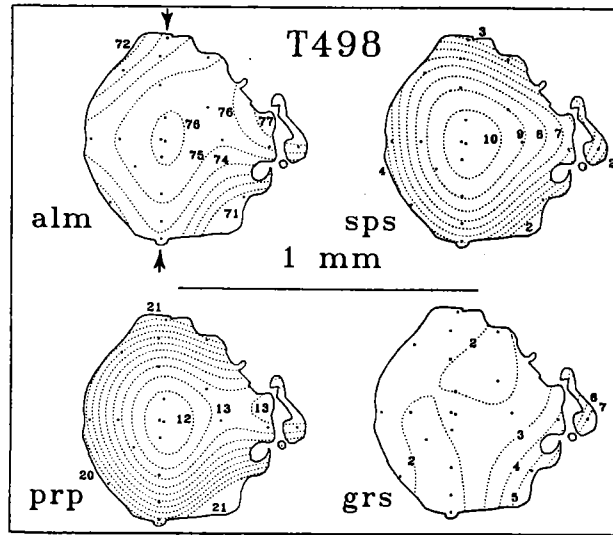


Figura 4.6.11. Curvas de isoconcentración en % de alm, sps, prp, y grs que muestran la zonación en el porfidoblasto de granate de la muestra T498 (gneis pelítico con cordierita). Las flechas marcan el perfil T498a en la Figura 4.6.10. Nótese la baja concentración en Ca.

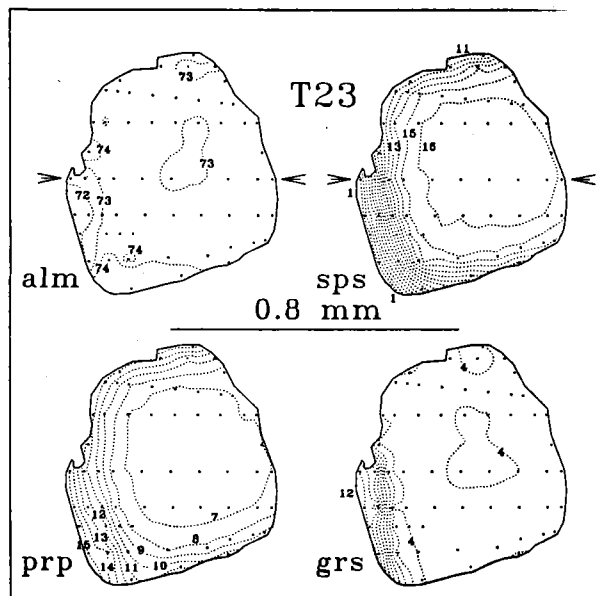


Figura 4.6.12. Curvas de isoconcentración en % de alm, sps, prp, y grs que muestran la zonación en el porfidoblasto de granate de la muestra T23 (gneis pelítico sin cordierita). Las flechas marcan el perfil en la Figura 4.6.10. Nótese la fuerte zonación (particularmente Ca) detectada hacia el borde inferior izquierdo que está ausente en el resto de los bordes.

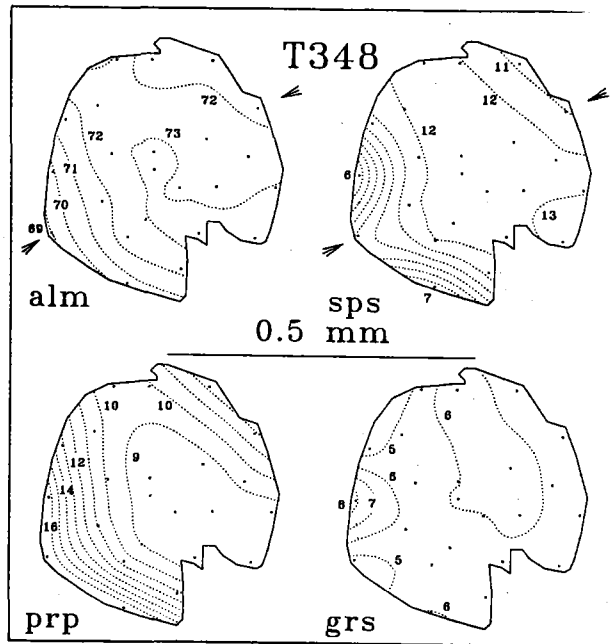


Figura 4.6.13. Curvas de isoconcentración en % de alm, sps, prp, y grs que muestran la zonación en el porfidoblasto de granate de la muestra T348 (gneis pelítico con cordierita). Las flechas marcan el perfil T348b en la Figura 4.6.10.

4.6.3.2. GRUPO II: GRANOS DE TAMAÑO FINO E INCLUSIONES

Los granates del grupo II son similares en los esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And\pm Ky$ (Figura 4.6.14) y en los gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And\pm Crd$ (Figura 4.6.15), aunque en los primeros sólo se encuentran en la matriz e incluidos en estauroлита y plagioclasa mientras que en los segundos también están incluidos en moscovita y turmalina (Tabla 3.1.1). No existen diferencias en función de la fase en la que están alojados, e.g., nótese las similitudes entre T330 inc Pl, T327 inc St, y T327 inc Ms, así como que los patrones de Ca en los granates incluidos en plagioclasa son muy variables (Figuras 4.6.14 y 4.6.15), con fuertes variaciones en algunos cristales a pesar del tamaño de grano tan pequeño (e.g., T307-7 inc Pl, -Figura 4.6.14, T23 inc Ms, -Figura 4.6.15). A pesar de la heterogeneidad composicional y del tamaño de grano tan fino que presentan (radio menor de $100\ \mu m$), los patrones de zonación de estos cristales son distintivos en cuanto que la mayor parte de ellos son **inversos** en todo el volumen de los cristales, con aumentos en Mn y $Fe/(Mg+Fe)$, y descenso en Mg de núcleo a borde (Figuras 4.6.14 y 4.6.15). En estas figuras puede observarse que (1) los valores de Mn y Fe/Mg tienden a ser bajos, en general similares a los de los bordes de los granates porfidoblásticos y (2) las cantidades de Ca son variables y se distribuyen de manera normal (i.e., descendiendo hacia los bordes), inversa o irregular.

Aunque no existe un patrón de zonación constante en Ca, de nuevo puede observarse como las variaciones de Ca y Fe están claramente acopladas, con patrones de zonación antipatéticos. Esto es particularmente claro en los casos en que los patrones de Fe y Ca son aleatorios o tendentes a planos (e.g., T450 inc Pl -Figura 4.6.14, T312 mtrx, y T327 mtrx -Figura 4.6.15-), y en los casos en que los patrones de Mg y Mn son planos (e.g., T18-17 inc Pl -Figura 4.6.14, T328 inc. Pl -Figura 4.6.15-). Sin embargo, en los casos en

que el patrón de Mn es constante y el de Mg varía (e.g., T23 inc Ms, Figura 4.6.15) o viceversa (e.g., T327 inc Ms, T327 inc St, Figura 4.6.15), puede observarse que las variaciones en Ca también se compensan con variaciones antipatéticas en Mg (i.e., $CaMg_1$) y Mn (i.e., $CaMn_1$), respectivamente. La heterogénea distribución de la zonación en Ca de este tipo de granates sugiere que su cristalización corresponde a estadios diferentes durante la evolución P-T. A este respecto, los granos incluidos en placas de moscovita del gneis pelítico T23 difieren claramente de los granos incluidos en dominios lepidoblásticos de moscovita de los gneises pelíticos T327 y T328. Estos últimos son similares a los incluidos en estauroлита de las mismas muestras, donde existen además evidencias texturales (discutidas en el Capítulo 3.1.1.1) que indican que los granates del grupo II de los dominios lepidoblásticos crecieron con anterioridad a la estauroлита y fueron incluidos posteriormente por la misma.

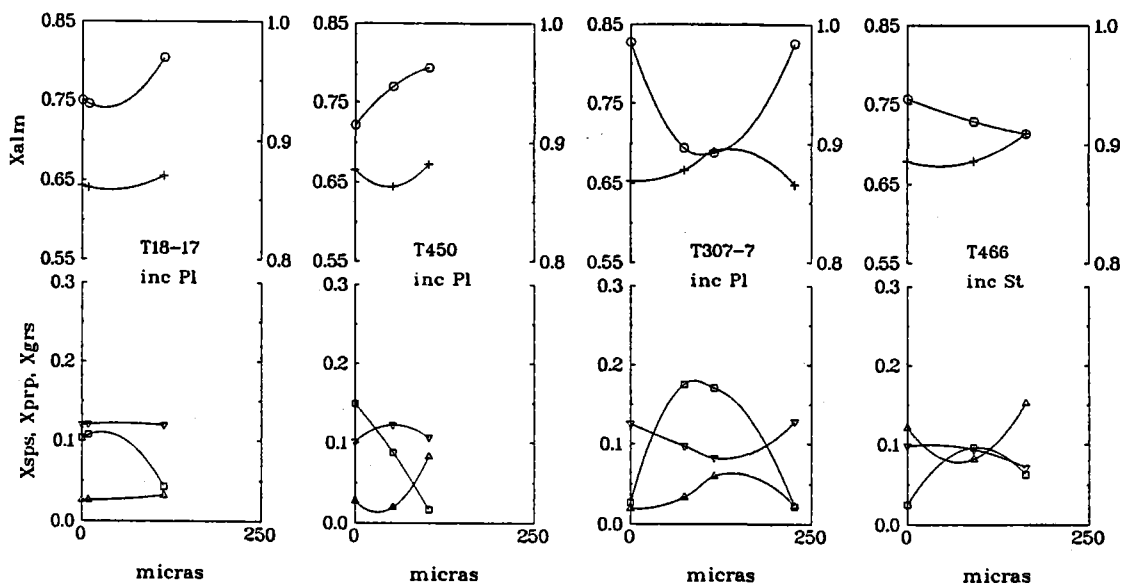


Figura 4.6.14. Perfiles sobre granos de granate del grupo II de esquistos grafitosos con $St+Br+Grt+Fib+And(\pm Ky)$. Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $Fe/(Fe+Mg)$. La escala de $Fe/(Mg+Fe)$ se representa en la ordenada derecha. Nótese la zonación inversa y la heterogeneidad en los patrones de zonación, incluso en granos incluidos en la misma fase.

La comparación de la zonación y composición de los porfidoblastos y los granos del grupo II en rocas individuales no permite establecer relaciones claras al respecto de estadios de crecimiento comunes (Figura 4.6.16). Por ejemplo, las cantidades relativamente elevadas en Ca dificultan la comparación de estos granates con los porfidoblastos con zonación irregular de los gneises pelíticos. Tampoco pueden establecerse relaciones con los porfidoblastos con zonación normal ya que, aunque la composición de los bordes es similar en términos de todos los componentes, los núcleos presentan cantidades significativamente mayores en Fe y Mg y menores en Mn y Fe/Mg . El único tipo de porfidoblastos con el que se pueden establecer analogías es el que presenta patrones oscilantes en Ca de la muestra T312, en particular con la zona intermedia donde se registran las oscilaciones en Ca. Nótese que gran parte de las composiciones de los granates del grupo II se alinean verticalmente en valores de $Fe/(Fe+Mg) \approx 0.9$, al igual que la zona con oscilaciones en Ca de los porfidoblastos de la muestra T312, aunque la razón $Fe/(Mg+Fe)$ no es constante

(Figura 4.6.16). Las cantidades absolutas de Mn son consistentes con esta relación, ya que son igualmente bajas en la zona intermedia de los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca.

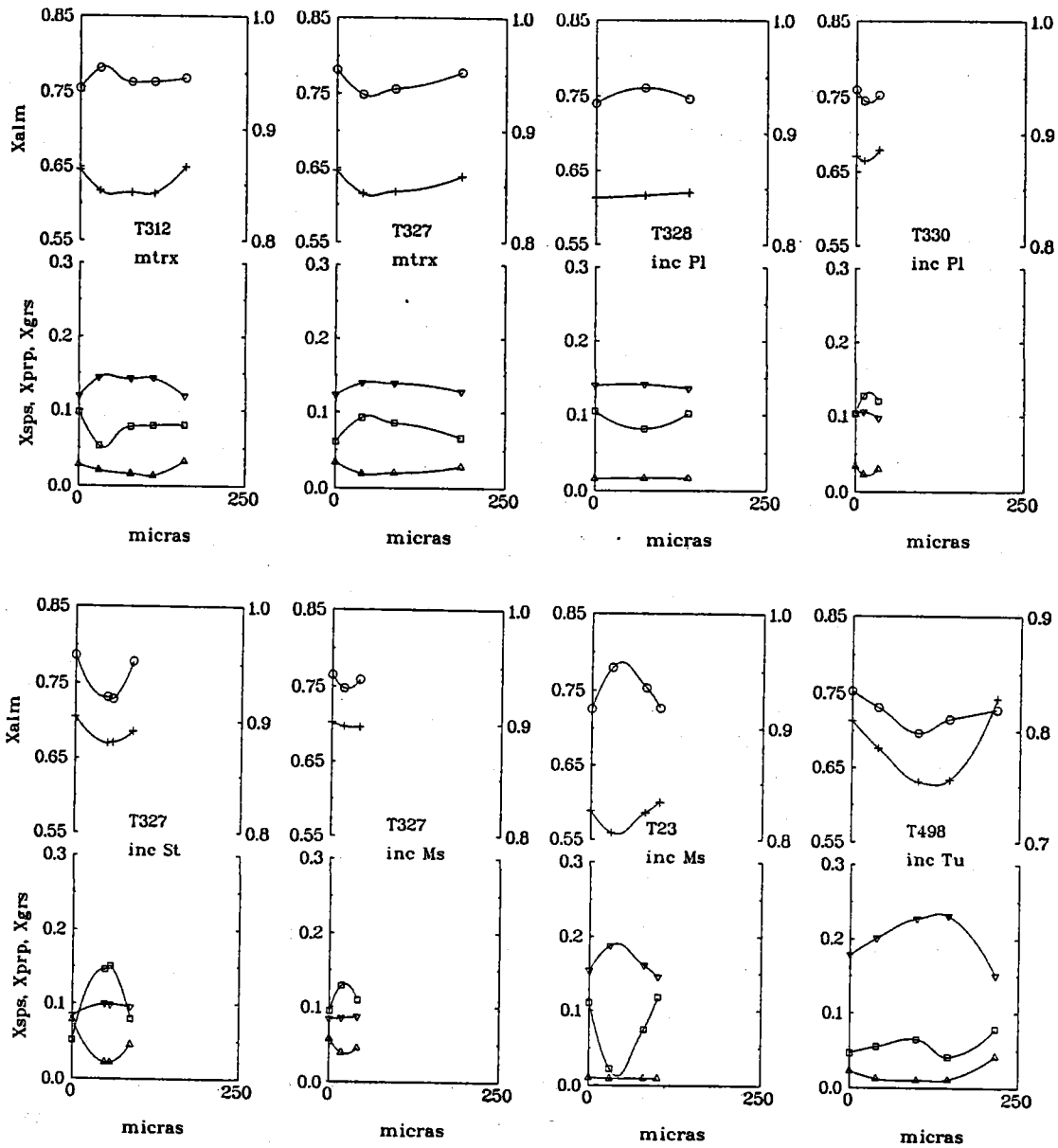


Figura 4.6.15. Perfiles sobre granos de granate del grupo II de gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)$. Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $Fe/(Mg+Fe)$. La escala de $Fe/(Mg+Fe)$ se representa en la ordenada derecha. Nótese la zonación inversa y la heterogeneidad en los patrones de zonación, incluso en granos incluidos en la misma fase.

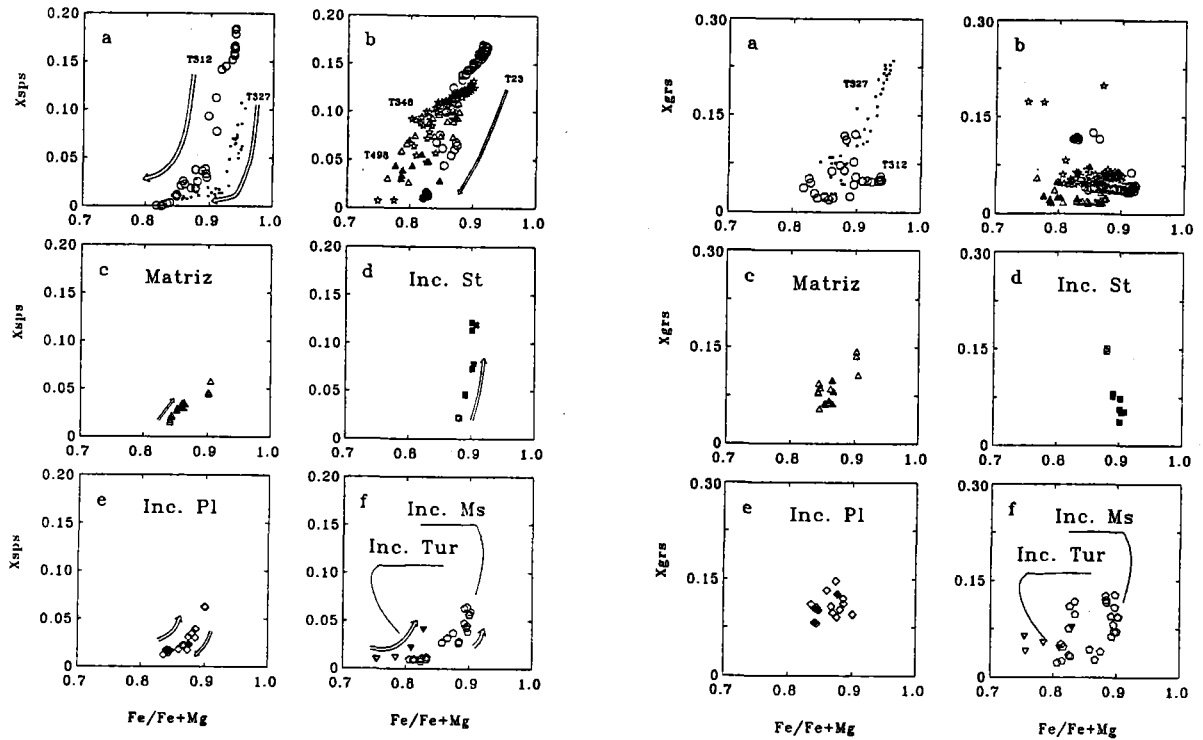


Figura 4.6.16. Diagramas de variación binarios que muestra las diferencias entre los granates de los grupos I y II en los gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)$. Los símbolos distintos en las figuras a y b representan cristales individuales. Los símbolos en las figuras c, d, e y f representan los distintos tipos petrográficos. Los símbolos rellenos representan bordes de algunos granos. Las flechas apuntan hacia los bordes.

4.6.3.3. RESUMEN

Las características anteriormente descritas en los distintos tipos de granates estudiados pueden resumirse como sigue:

- Los porfidoblastos de las asociaciones de grado menor (esquistos con $St+Bt+Grt+And$) se encuentran en toda la secuencia de metapelitas grafitosas hasta las roca de mayor grado (gneises pelíticos), aunque en un gran número de muestras de esquistos con fibrolita y gneises pelíticos han podido ser totalmente reabsorbidos. Estos porfidoblastos están caracterizados por patrones de zonación normal s.s. y altos contenidos en Ca en los núcleos.
- Sin embargo, la mayor parte de los porfidoblastos de las asociaciones de mayor grado (los gneises pelíticos) presentan características composicionales, como cantidades más bajas de Ca y patrones de zonación oscilantes y planos en Ca, distintivas respecto de los porfidoblastos de asociaciones de menor

grado. La razón Mg/Fe de los bordes de los porfidoblastos de los gneises pelíticos es mayor que la de los porfidoblastos de los esquistos grafitosos con y sin fibrolita.

- Los granates del grupo II forman un grupo heterogéneo, diferenciable de los porfidoblastos. Generalmente presentan zonación inversa en Mn y la razón Fe/Mg, y no se encuentran diferencias en función de la fase que los aloja ni en función de la asociación de fases de la matriz (i.e., esquistos grafitosos con $\text{Fib} \pm \text{Ky}$ vs gneises pelíticos con Ky). Todas las evidencias apuntan a un origen independiente, aunque posiblemente relacionable con el crecimiento de la zona intermedia de los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca.
- Las cantidades de Ca son elevadas, sobre todo en los porfidoblastos con zonación normal, y en todos los casos el intercambio CaFe_{-1} es significativo en la explicación de todos los patrones de zonación. Esta característica sugiere que equilibrios con plagioclasa tuvieron un papel relevante en el crecimiento del granate en estas rocas.

4.6.4. GNEISES LEUCOCRATOS Y ROCAS ASOCIADAS

Los cristales de granate de los **gneises bandeados** con $\text{Ms} + \text{Bt} + \text{Grt}$ son xenomorfos de tamaño fino a medio ($r < 1.5$ mm) y reemplazados parcialmente por $\text{Ms} + \text{Bt} + \text{Pl} \pm \text{Qtz}$ (abreviados 'pfd' en el Apéndice 2 Tabla G). Presentan patrones de zonación planos en los núcleos, que son ricos en Ca (hasta 0.3 moles de grosularia) y muy pobres en Mg y Mn (Figuras 4.6.16-4.6.19). En algunos bordes se observan fuertes descensos en Ca y aumentos antipatéticos en Fe (i.e., CaFe_{-1}) y cierto aumento en Mn, mientras que la razón Mg/Fe desciende. En el cristal ilustrado en la Figura 4.6.19 puede observarse que esta zonación es cortada por los bordes xenomorfos del cristal, aunque la distribución de la zonación no es concéntrica alrededor del núcleo rico en Ca. Este fenómeno, que es común a otros cristales de la misma lámina, sugiere cierta modificación difusional de la zonación (ver más adelante). Esto explica que los granos de tamaño de grano más finos de la misma lámina presenten cantidades menores de Ca.

Granates texturalmente similares a los anteriores caracterizan los **esquistos moscovíticos** con $\text{Ms} + \text{Bt} + \text{Grt} \pm \text{Kfs}$ intercalados en los gneises, aunque suelen presentar un tamaño de grano más fino (abreviados 'mtrx' en el Apéndice 2 Tabla G). Las características composicionales de la mayor parte de estos granates son también comparables, i.e., presentan cantidades altas de Ca y bajas de Mn (Figura 4.6.17). Las variaciones entre distintas muestras son de rango mayor que las detectadas dentro de muestras individuales, como puede apreciarse en la razones Mg/Fe (Figura 4.6.17). Destacan por su heterogeneidad los granates de la muestra T499b (Figuras 4.6.17 y 4.6.18), un esquisto moscovítico con abundante turmalina que llega a estar incluida en los porfidoblastos de granate. En este caso se registran concentraciones muy bajas en Ca sin apenas variación (< 0.05 moles de grosularia) y fuertes incrementos en Mn los bordes, aunque de nuevo las variaciones en la razón Fe/Mg son prácticamente nulas (Figuras 4.6.17 y 4.6.18).

En los **gneises aplíticos** el granate aparece con tamaño de grano pegmatítico (abreviados 'pegm' en el Apéndice 2 Tabla G) y con tamaño de grano fino (abreviados 'mtrx' en el Apéndice 2 Tabla G). Los granates pegmatíticos son únicos por su elevado contenido en Mn, que llega hasta 0.55 moles de espesartina en los núcleos (superando la concentración en almandino), mientras que las cantidades de grosularia y piropero son muy bajas (Figuras 4.6.17 y 4.6.20). El patrón de zonación es plano en la mayor parte del volumen de los cristales, y en los bordes desciende el Mn (0.35 moles de espesartina) y aumentan Fe y Ca (Figura 4.6.20). No existen variaciones significativas en la razón Mg/Fe (Figura 4.6.17 y 4.6.20). Los granates de tamaño de grano

fino son similares en composición a los de los gneises bandeados, particularmente en lo referente a las elevadas cantidades de Ca (hasta 0.25 moles de grosularia) y bajos contenidos en Mn, aunque los valores de la razón Mg/Fe son los más altos detectados del conjunto de muestras de gneises leucocratos y rocas asociadas analizadas (Figura 4.6.17).

En el **enclave restítico** T376 con Bt+Ky+Rt+Grt, el granate se localiza en los bordes del enclave, formando una especie de manto o corona discontinua compuesta de granos xenoblásticos de grano muy fino que limita el enclave. Esta textura sugiere que estos cristales son el resultado de procesos reaccionales entre la biotita del enclave y el gneis glandular encajante, por lo que este tipo ha sido denominado 'corona' en el Apéndice 2 Tabla G. La composición de estos granates no es homogénea a pesar de su pequeño tamaño de grano. Presentan fuertes variaciones en la razón Mg/Fe y en Ca, mientras el Mn es escaso y aumenta al descender la razón Mg/Fe (Figura 4.6.17 y Tabla 4.6.1). Las correlaciones elementales indican que gran parte de las variaciones en Ca son balanceadas por Fe (i.e., $CaFe_1$) y en menor medida por Mg (i.e., $CaMg_1$), mientras que las variaciones en Mn parecen balancearse con Mg (i.e., $MnMg_1$).

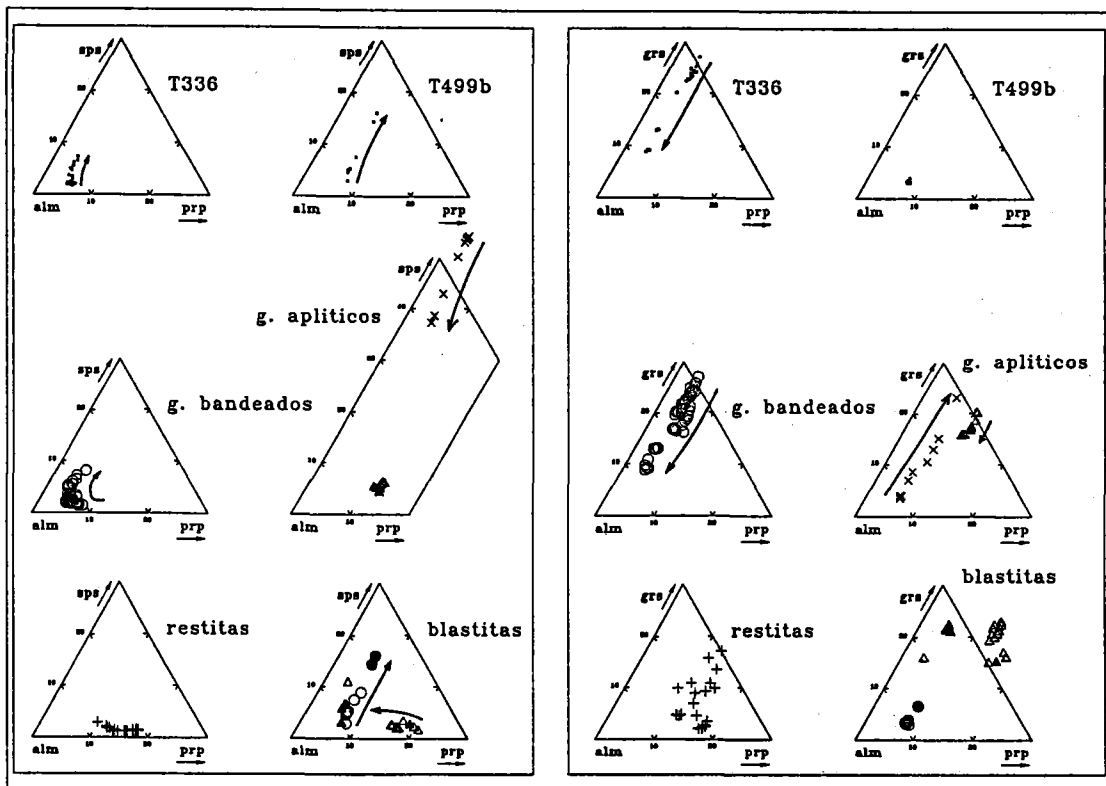


Figura 4.6.17. Diagramas ternarios $sps-alm-prp$ y $grs-alm-prp$ para los granates de los gneises leucocratos y rocas asociadas. T336: gneis bandeado con $Ms+Bt+Grt$. T499b: esquisto moscovítico con $Ms+Bt+Grt$ y abundante turmalina. Los símbolos rellenos representan bordes de algunos granos. Las espas en los gneises aplíticos corresponden a granates espesartínicos de tamaño de grano pegmatítico. En el resto de diagramas los distintos símbolos corresponden a muestras distintas. Las flechas apuntan hacia los bordes.

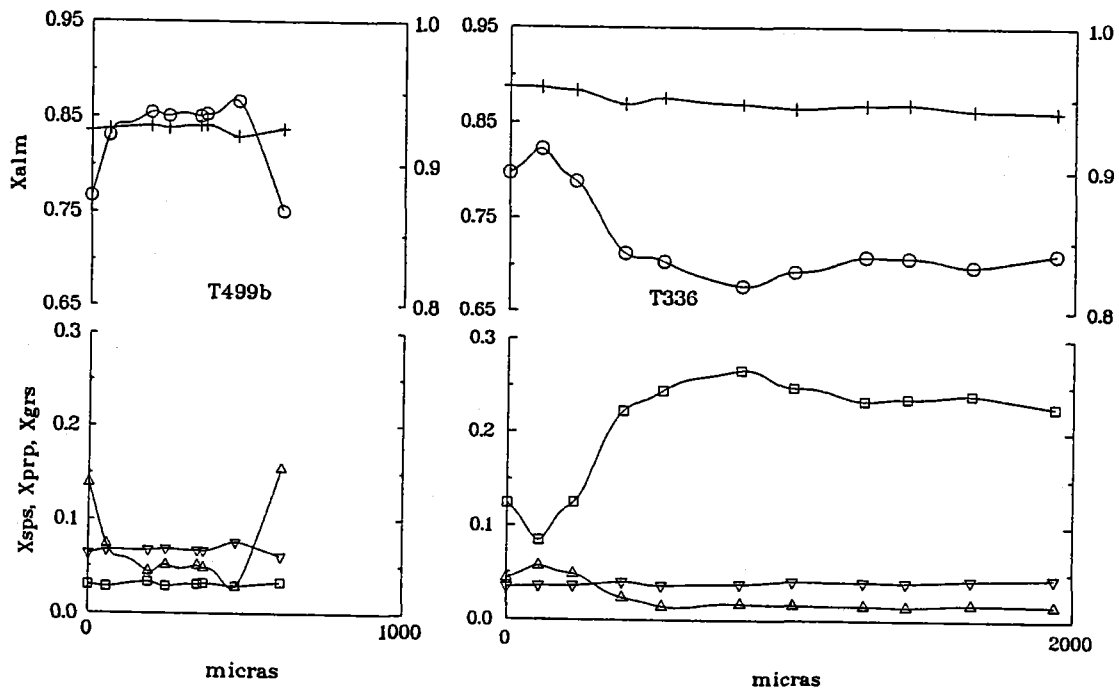


Figura 4.6.18. Perfiles sobre granos de granate de esquistos moscovíticos (T449b) y gneises bandeados (T336). Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espesartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: $Fe/(Fe+Mg)$. La escala de $Fe/(Mg+Fe)$ se representa en la ordenada derecha.

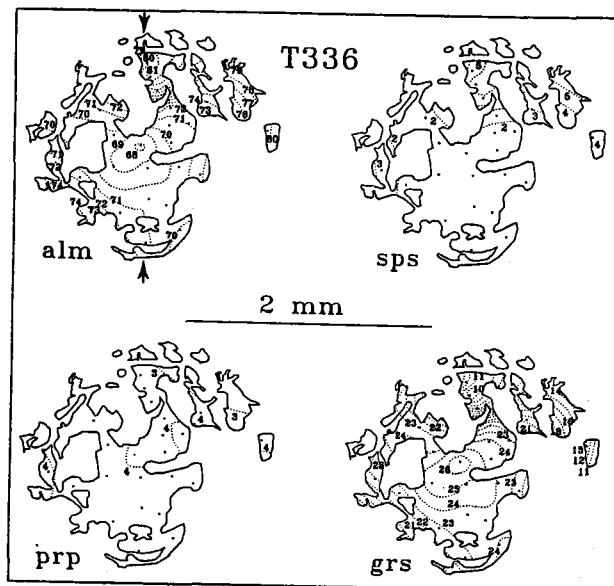


Figura 4.6.19. Líneas de isoconcentración en % de alm, sps, prp, y grs que muestran la zonación en un cristal de granate fuertemente pseudomorfizado por $Pt+Qtz$ de la muestra T336 (gneis bandeado). Las flechas marcan el perfil T336 en la Figura 4.6.18.

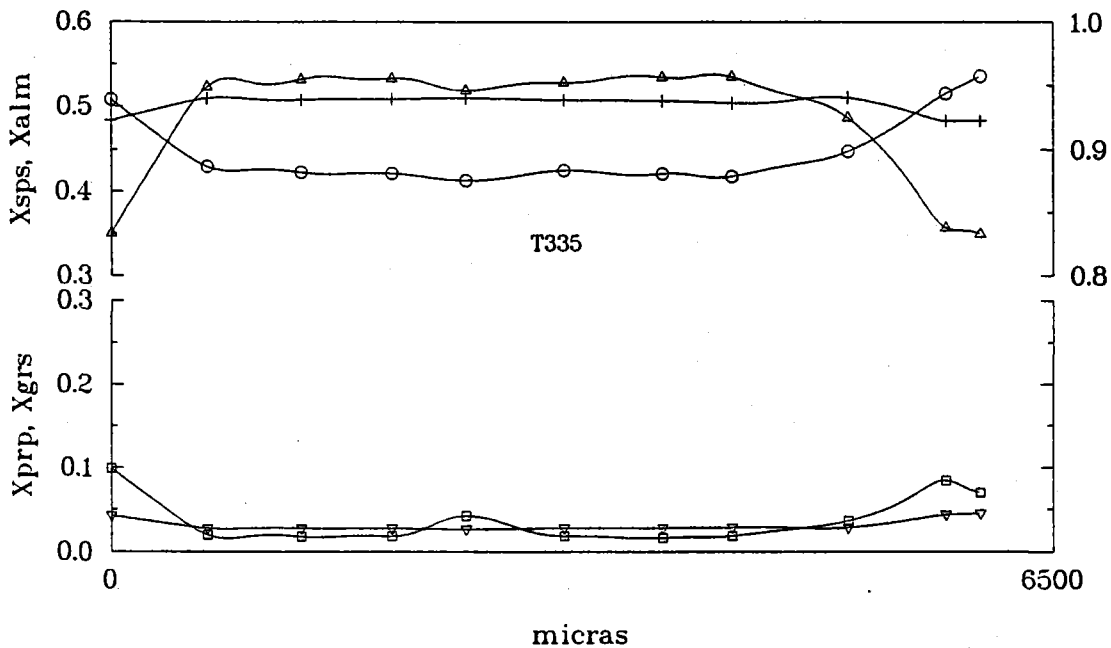


Figura 4.6.20. Perfiles sobre un grano pegmatítico de granate del gneis aplítico T335. Símbolos: Círculos: almandino, Triángulos: espesartina, Triángulos invertidos: piropo, Cuadrados: grosularia, Cruces: Fe/(Fe+Mg). La escala de Fe/(Mg+Fe) se representa en la ordenada derecha.

Tabla 4.6.1. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para los análisis de granate del enclave restítico T376 con Bt+Ky+Rt+Grt (número de observaciones = 20).

	Min	Max	Media	σ	alm	sps	prp	grs	Fe/Fe+Mg
alm	0.693	0.821	0.775	0.036	1.000				
sps	0.010	0.026	0.014	0.004	0.596	1.000			
prp	0.089	0.173	0.138	0.025	0.109	-0.518	1.000		
grs	0.020	0.170	0.073	0.047	-0.876	-0.268	-0.572	1.000	
Fe/Fe+Mg	0.821	0.899	0.849	0.023	0.152	0.679	-0.965	0.340	1.000

La fuerte variación en la razón Fe/Mg en los granates de esta muestra contrasta con las observadas en el resto de los granates de los gneises leucocratos y rocas asociadas. Esto es claramente observable en el diagrama ternario sps-prp-alm de la Figura 4.6.17, donde la distribución de las composiciones forma una línea curva alargada casi paralela al *join* prp-alm y débilmente cóncava hacia el vértice sps. Tendencias similiares a ésta, con cantidades de Mn muy bajas correlacionadas negativamente con Mg/Fe han sido descritas en granates de grado medio-alto a alto que han sufrido retrogresión, aunque las cantidades de Ca de los aquí presentados son significativamente más elevadas que las descritas en otras áreas (e.g., Tracy et al., 1976; Roll, 1987; Robinson, 1991).

4.6.5. SIGNIFICADO DE LOS PATRONES DE ZONACION Y ORIGEN DE LOS GRANATES

Como ya se ha indicado, la variedad de texturas y patrones de zonación encontrados en los granates estudiados permiten extraer información cualitativa de los procesos reaccionales y de la evolución P-T sufridos en la serie de metapelitas.

4.6.5.1. METAPELITAS GRAFITOSAS

Patrones Normales

La interpretación de la zonación del granate está fuertemente condicionada por la forma clásica de campana en los perfiles de Mn. Hollister (1966) y Atherton (1968) ofrecieron modelos alternativos basados en el concepto de fraccionación durante el crecimiento de los cristales, asumiendo que (1) no existe difusión intracristalina en el granate, (2) la matriz es homogénea y por lo tanto la difusión en la misma es perfecta y (3) el coeficiente de fraccionación global entre el granate y el resto de la roca (i.e., fases coexistentes) es una constante, esto es, que el proceso es isotérmico. La naturaleza física de estos modelos implica considerar que el elemento fraccionado se retira del sistema, por lo que sólo la capa más externa del cristal está en equilibrio con la matriz y el interior no es accesible para reaccionar con el sistema. Aunque empíricos, estos modelos demostraron ser apropiados para describir la zonación en Mn del granate, ya sea en condiciones implícitamente isotérmicas (i.e., coeficiente de fraccionación constante) o politérmicas (i.e., coeficiente de fraccionación variable a lo largo del perfil; Atherton, 1968). Sin embargo, existe un número de argumentos para desechar el modelo de fraccionación isotérmico durante el crecimiento (Tracy, 1982; Loomis y Nimick, 1982; Loomis, 1982). La alternativa a los modelos de fraccionación isotérmica son los modelos de partición por reacción, que consideran la zonación como el resultado de (1) procesos de crecimiento en equilibrio en los que la composición del borde está controlada en todo momento por equilibrios multivariantes entre las distintas fases coexistentes, y/o (2) procesos de crecimiento en desequilibrio (por sobrepaso) en los que la composición está controlada además por la difusión intracristalina y/o la cinética de reacción en la superficie de los cristales (Brown, 1969; Kretz, 1973; Trzcinski, 1977; Loomis, 1976, 1978a, 1978b, 1979, 1982; Loomis y Nimick, 1982; Cygan y Lasaga, 1982; Lasaga, 1983; Spear, 1988c; Florence y Spear, 1991).

Clásicamente se considera que la clorita es la principal fuente de Mn que finalmente resulta concentrado en el granate, por lo que equilibrios con clorita en condiciones de grado bajo son comúnmente considerados responsables de la zonación en Mn, Fe y Mg (aunque Tracy et al., 1976, no recurren a la clorita sino a otras fases como estaurolita). Los modelos de crecimiento en equilibrio son satisfactorios en la descripción de los perfiles de zonación del Mn y de los elementos mayores Fe y Mg (que no pueden modelizarse mediante fraccionación Rayleigh), implementando constricciones termodinámicas que permiten evaluar el equilibramiento continuo entre el granate y otras fases ferromagnesianas mediante diagramas T-X (o P-X) pseudobinarios o pseudoternarios y explicar las discontinuidades en la zonación por la operatividad de una o varias reacciones multivariantes progradas de generación y/o consumición de granate (A.B. Thompson, 1976a; Tracy et al., 1976; Thompson et al., 1977b; Loomis y Nimick, 1982; Tracy, 1982; Spear y Selverstone, 1983, Spear, 1988c; Robinson, 1991). Los resultados de todas las modelizaciones anteriores indican que la zonación normal del granate, caracterizada por un descenso en Mn y un aumento en la razón Mg/Fe de núcleo a borde, es el resultado de crecimiento progrado (referencias anteriores y Spear et al., 1991).

La zonación en Ca, aunque no ha sido tan estudiada como las zonaciones en Fe-Mg-Mn, también ha sido explicada por relaciones de reacción entre el granate y fases cálcicas como epidotas y plagioclasa (e.g., Brown, 1968; Crawford, 1977; Olimpo y Anderson, 1978; Spear et al., 1991). Las variaciones en Ca no pueden ser directamente relacionadas con la P y T, excepto si se consideran los equilibrios pertinentes con el resto de fases coexistentes, particularmente plagioclasa (Spear et al., 1991). Las modelizaciones de Spear et al. (1991) para metapelitas con $\text{Gr} + \text{Bt} + \text{Chl} + \text{Qtz} + \text{Ms} + \text{Pl} + \text{H}_2\text{O}$ predicen formas de campana para la zonación en Ca similares a la zonación normal en Mn bajo condiciones de crecimiento progrado isobárico, o con débiles variaciones de P. En condiciones de fuertes incrementos de P ($\pm\Delta T$) el patrón resultante es inverso (i.e., aumenta el Ca hacia el borde).

Si la zonación del granate resulta del progreso distintos equilibrios operativos durante el metamorfismo progrado, las secciones más internas de los patrones de zonación de granates de rocas de mayor grado deberían ser similares a los patrones de zonación de los granates de rocas de menor grado en secciones estructuralmente continuas. Sin embargo, esto no es siempre así, como fué apuntado por Hollister (1969a), quien observó que los núcleos de granates de metapelitas con Chl+St no comparan en términos de Mn y Mg/Fe con los bordes de los granates de metapelitas con clorita y sin estauroлита (de grado más bajo), y que la razón Mg/Fe de los núcleos de los granates de distintas zonas aumentaba al aumentar el grado. Hollister interpretó estas relaciones como el resultado de un sobrepaso de la reacción de formación de granate ($\text{Chl} + \text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Gr} + \text{Bt} + \text{H}_2\text{O}$) en las rocas de grado mayor, por lo que la temperatura de nucleación habría sido mayor en estas últimas. El metamorfismo de las rocas estudiadas por Hollister (1969a) es de contacto, y por lo tanto las posibilidades de sobrepaso de reacciones son elevadas. Los modelos de crecimiento en desequilibrio (e.g., Loomis, 1982) permiten explicar estas características, en consonancia con consideraciones relativas a las velocidades de nucleación y crecimiento de granate (Kretz, 1973). A pesar de que las posibilidades de fuerte sobrepaso de las reacciones de formación de granate son menores durante el metamorfismo regional (e.g., Walther y Wood, 1984; Spear, 1988c), patrones de zonación no correlacionables en rocas de grado distinto se han observado también en secuencias metamórficas regionales (e.g., Tracy et al., 1976; Fletcher y Greenwood, 1979). Dada la similitud composicional de las metapelitas estudiadas, Tracy et al. (1976, p. 767) concluyeron que "*the higher-grade assemblages did not pass through the whole prograde sequence, but followed independent P-T trajectories*". Estos autores indicaron, no obstante, que los patrones de zonación de granates en metapelitas de grado medio a alto eran consistentes con reacciones continuas específicas dentro de cada zona metamórfica diferenciada.

De todo lo anterior puede concluirse que los porfidoblastos de las metapelitas descritos anteriormente son consistentes en general con crecimiento progrado. La presencia de porfidoblastos con patrones de zonación normal similares en toda la serie de metapelitas grafitosas y las composiciones similares de los núcleos sugiere que los presentes en las rocas de mayor grado (i.e., gneises pelíticos) son relictos de menor grado, aunque estos últimos han podido experimentar un crecimiento a mayor temperatura ya que la razón Mg/Fe es mayor en sus bordes. Las fuertes variaciones en Ca en los porfidoblastos con zonación normal no pueden considerarse exclusivamente en términos de variaciones de P ya que igualmente pueden ser el resultado de crecimiento isobárico (e.g., Spear et al., 1991). El crecimiento de los núcleos de estos granates posiblemente implicase la descomposición de clorita y plagioclasa (componente anortita) dada la elevada cantidad de Mn y Ca en los núcleos. Otras fases cálcicas, como epidotas, son también posibles, aunque no se han observado relictos de las mismas en las rocas de grado más bajo.

Sin embargo, el hecho de que los perfiles de los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca y de los porfidoblastos con patrones irregulares y cantidades bajas en Ca de los gneises pelíticos no puedan relacionarse con los perfiles de los porfidoblastos con zonación normal de las asociaciones de grado menor no es fácilmente explicable por modelos de metamorfismo progrado. La existencia de granates en los gneises pelíticos similares a los de los esquistos con St+Bt+Grt+And, excluye los modelos de sobrepaso de las reacciones de generación de granate de Hollister (1969a) y de trayectorias P-T independientes de Tracy et al. (1976). El hecho de que los valores de Mn sean elevados y los de Mg/Fe sean bajos en los núcleos de los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca sugiere que éstos crecieron inicialmente a partir de fases como clorita en grado bajo. Las bajas cantidades en Ca de estos núcleos deben explicarse por una composición global de los sistemas, más rica en Na en este caso, que ha favorecido la mayor abundancia de plagioclasa por lo que el Ca se encontraba "secuestrado" durante la cristalización de los núcleos de granate. Sin embargo, el crecimiento de los bordes de los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca y de aquellos con patrones irregulares en Ca (que aumenta hacia los bordes) deben ser el resultado de reacciones progradas de grado más alto sufridas exclusivamente por algunos de los gneises pelíticos. Como se discute en el Capítulo 5.4., los incrementos finales de Ca en estos porfidoblastos puede relacionarse con la desestabilización de estauroлита en condiciones progradas de P intermedia (campo de estabilidad de distena).

Patrones Inversos

Es bien conocido el hecho de que a medida que la temperatura aumenta, la difusión intracristalina aumenta. En el caso del granate, este hecho tiende a modificar la zonación de crecimiento (e.g., Anderson y Buckley, 1973; Loomis, 1975; Yardley, 1977; Lasaga et al., 1977; Loomis, 1978a y b; Lasaga, 1983; Loomis et al., 1985; Elphick et al., 1985; Spear, 1988c, 1991; Florence y Spear, 1991). Los modelos de zonación por difusión volumétrica han sido generalmente aplicados a rocas de grado medio a alto para explicar (1) la relajación y homogenización de los perfiles generados durante el crecimiento progrado y (2) la inversión del zonado normal en los bordes de los cristales (i.e., aumento de Mn y descenso de Mg/Fe) por reequilibramiento retrógrado (e.g., Grant y Weiblen, 1971; Tracy et al., 1976; Tracy, 1978; Anderson y Olimpo, 1977; Woodsworth, 1977; Yardley et al. 1980; Tracy y Dietsch, 1982; Dempster, 1985; Lindström et al., 1991). En algunos casos, particularmente en rocas de grado alto, se interpreta que las reacciones responsables de las inversiones en la zonación son reacciones retrógradas simples de intercambio catiónico con las fases de la matriz (e.g., $\text{FeMg}_1 [\text{Grt}] = \text{FeMg}_1 [\text{Bt}]$). Este tipo de reacciones no explican los incrementos en Mn asociados a las inversiones, sobre todo si la mayor parte del Mn ha sido previamente fraccionado en los núcleos del granate, por lo que en otros casos se implican reacciones complejas de transferencia neta en las que el granate se produce o se consume. En el caso de que el granate crezca, es previsible un descenso en Mn hacia el borde, acompañado de un aumento en la razón Mg/Fe si la reacción es prograda o de un descenso de la misma si la reacción es retrograda (Roll, 1987). Esto es debido a la partición preferente del Mn en el granate respecto del resto de las fases comunes en rocas aluminicas (Robinson, 1991). En el caso de que se el granate se consuma al mismo tiempo que sufre difusión intracristalina, es previsible un aumento en Mn en el borde ya que este componente se empobrecería menos que el Fe y Mg durante el progreso de la reacción debido a su fuerte partición en el granate (e.g., Karabinos, 1983). En este caso, la razón Mg/Fe se comportaría de manera similar al caso anterior en función de que la reacción sea prograda o retrograda. Estas inferencias permiten esquematizar el origen de las distintas combinaciones de patrones de variación en Mn y Mg/Fe, tal y como sigue:

- Descenso de Mn y aumento de Mg/Fe hacia el borde implica crecimiento progrado.
- Descenso de Mn y descenso en Mg/Fe implica que el borde es de crecimiento retrógrado.
- Aumento de Mn y descenso de Mg/Fe implica que el borde ha sufrido disolución retrógrada.
- Aumento de Mn y aumento de Mg/Fe implica que el borde ha sufrido disolución prograda.

aunque las inferencias derivadas sólo son aplicables siempre que otras fases ricas en Mn no participen en las reacciones. Así, Hollister (1969a) interpretó la inversión de la zonación en Mn y Fe/Mg en granates de la zona de la estauroлита como el resultado de la operatividad de reacciones progradas en las que la ilmenita es fase reactante, que liberaría Mn y Fe (ver también Evans y Guidotti, 1966; Tracy et al., 1976). Ejemplos de disolución del granate son comunes en rocas de grado medio (incluso con clorita presente) a alto, donde reacciones como $\text{Grt} + \text{Ms} = \text{Bt} + \text{Sil} + \text{Qtz}$ (Evans y Guidotti, 1966) y $\text{Grt} + \text{Kfs} + \text{H}_2\text{O} = \text{Bt} + \text{Sil} + \text{Qtz}$ (Tracy et al., 1976) han sido aplicadas en sentido retrógrado para explicar las inversiones en Mn y Mg/Fe de la zonación. Las modelizaciones de homogeneización difusional del granate predicen modificaciones retrógradas observables en cristales con radio de ca. 1000 μm y menores bajo condiciones típicas de grado medio, i.e., 550-600 °C, y velocidades de enfriamiento moderadas, i.e., $dT/dt < -10$ °C/Ma (ver Spear, 1988, 1991; Florence y Spear, 1991). En la literatura no han sido investigadas las modificaciones difusionales de la zonación del granate debidas a cambios de presión. No obstante, a temperaturas suficientemente elevadas (> 550 °C) para que la difusión volumétrica en el granate sea efectiva, el progreso de reacciones di- o multivariantes en sentido progrado (i.e., deshidatación) o retrogrado (i.e., rehidratación) por cambios de presión produce modificaciones difusionales en la zonación del granate que deben ser consistentes con los cambios composicionales predecibles de los equilibrios heterogéneos.

Según las evidencias anteriores, la zonación inversa de los granates del grupo II de las metapelitas grafitosas podría interpretarse como el resultado de modificaciones difusionales retrogradas, que habrían sido operativas incluso para condiciones de dT/dt elevadas y a temperaturas entre 550-600 °C debido al escaso tamaño de grano de los cristales (radio menor de 125 μm ; ver Florence y Spear, 1991). Sin embargo, este no parece ser el caso, ya que las relaciones texturales de estos granates sugieren que el proceso que dió lugar a la inversión de la zonación debe relacionarse con el proceso de reemplazamiento que dió lugar a las texturas en atolón y con la blastesis de los porfidoblastos donde se encuentran alojados los granates, i.e., estauroлита, plagioclasa, moscovita, y turmalina, que son fases "progradas". Es concebible que los núcleos habrían sufrido una menor modificación difusional, por lo que estarían más desplazados del equilibrio que los bordes y se disolverían preferencialmente. Además, la relación entre la modificación difusional y la disolución de estos granates es consistente con el hecho de que, en general, la zonación inversa afecta tanto al Mn como a la razón Mg/Fe (ver más arriba). En los casos en que no existen texturas de reemplazamiento, el desarrollo de la zonación inversa debe asignarse igualmente a procesos reaccionales entre el granate y la matriz previos a la blastesis de los porfidoblastos, ya que aunque posibles intercambios tardíos con estauroлита y turmalina podrían explicar las inversiones de la zonación, esto es imposible para el caso de los cristales incluidos en plagioclasa y, probablemente, en moscovita. Por lo tanto, todas estas relaciones texturales y composicionales de los granates del grupo II indican que el proceso de disolución y modificación difusional debió ser relativamente precoz, toda vez que se encuentran incluidos en porfidoblastos de plagioclasa y estauroлита, y no relacionado con el enfriamiento final de la secuencia metamórfica.

Existen evidencias, en relación con la inversión de la partición Fe-Mg entre granate y estauroлита (que se presentan en el Capítulo 5.4), que indican que los bordes de los porfidoblastos de granate del grupo I y los

núcleos de los granates del grupo II no están en equilibrio con estaurolita, particularmente en las rocas de mayor grado (gneises pelíticos). Según el modelo presentado en el Capítulo 5.4, la blastesis de los granates del grupo II estuvo asociada a procesos de descomposición de estaurolita bajo condiciones alpinas progradadas a P intermedia (campo de estabilidad de distena), y su modificación difusional y reemplazamiento no tuvo lugar bajo condiciones retrógradadas (i.e., $-\Delta T$), sino que reflejan los estados iniciales de la descompresión en condiciones de P intermedia bajo los que creció nuevamente la estaurolita. Esto es consistente con (1) los bajos valores de Mn y altos de Mg/Fe de los núcleos de estos granates, que sugieren temperaturas elevadas, (2) que su blastesis puede relacionarse con los bordes con zonación oscilante en Ca, y (3) el hecho de que la modificación de la zonación es variable en distintos granos, de manera que la zonación normal hipotéticamente original se preserva en algunos cristales (e.g., T307-7 inc Pl, Figura 4.6.14). Además, los efectos de la modificación difusional de los patrones de zonación de estos granates (aumento de Mn y descenso de Mg/Fe hacia los bordes) son consistentes con los cambios composicionales predecibles del efecto de $-\Delta P$ en la asociación de fases $St+Grt+Bt+Qtz+Ms+H_2O$ en el sistema modelo KFMASH y sistemas de multicomponentes de dimensión mayor. Las reacciones responsables de tales efectos son anteriores a las responsables del reemplazamiento de granate y estaurolita por $Fib+Bt+Ilm$ y $And+Bt+Ilm$.

La ausencia de inversiones de la zonación significativas en los porfidoblastos aparentemente bien conservados de las metapelitas grafitosas (e.g., T327, T312) puede explicarse por su mayor tamaño de grano respecto de los granates del grupo II, aunque es indicativa de que el proceso reaccional fue rápido respecto de la difusión intracristalina, y debió implicar esencialmente disolución (e.g., Hollocher, 1987). Aunque es probable que algunos perfiles de los porfidoblastos de granate no esten completos debido a procesos de disolución durante la descompresión de la secuencia, en los casos en que se preservan bordes idioblásticos la composición es similar en distintos puntos de los mismos y tampoco se detectan inversiones (e.g., T447 - Figura 4.6.3-, T327 -Figura 4.6.9), por lo que se sugiere que la ausencia de zonación inversa en los bordes es una característica original de los porfidoblastos de estas rocas. Esto sugiere una evolución metamórfica post-crecimiento de los porfidoblastos rápida y marcada por débiles cambios en T durante la descompresión, dado que las condiciones de temperatura en los gneises pelíticos debieron ser próximas o mayores de 600 °C (Capítulo 5.4), i.e., posiblemente suficientes para permitir procesos difusionales más amplios en los porfidoblastos aparentemente bien conservados, con radios cercanos a 500 μm (al menos en los gneises pelíticos). Estas inferencias son consistentes con otras evidencias independientes, tales como las texturas de descomposición de moscovita descritas anteriormente (Capítulos 4.4, 5.6.2; García-Casco et al., 1993) y la escasa dispersión de las edades de enfriamiento (Capítulo 5.6.1., y Monié et al., en prensa).

Hipótesis pre-alpina

Dado que los granates del grupo II se encuentra incluidos en porfidoblastos de plagioclasa y estaurolita, que pudieran considerarse precoces, es posible considerar la posibilidad de que su blastesis no esté relacionada con ciclo metamórfico alpino que generó las asociaciones actuales. En este caso, estos granates evidenciarían un ciclo metamórfico alpino precoz o pre-alpino, y su zonación inversa podría explicarse por el reequilibramiento de cristales preexistentes durante el metamorfismo progrado alpino bajo condiciones de T menores que las sufridas durante su blastesis (nótese que las cantidades de Mn y razones Mg/Fe de estos granates indican temperaturas más elevadas que las de los núcleos de los porfidoblastos). Existen sin embargo evidencias contrarias a esta interpretación alternativa. En primer lugar, permanece inexplicado el porqué los granates del grupo II presentan cantidades tan bajas de Mn, toda vez que serían relictos donde el

Mn debería estar fraccionado. Más aún, si estos granates perteneciesen a un evento metamórfico anterior, es concebible que hubieran servido de puntos de nucleación de granate neoforado alpino, i.e., deberían haber sido recrecidos por granate de composición similar a la de los núcleos de los porfidoblastos, algo que no ha sido observado (ver Rumble y Finnerty, 1974, para evidencias de polimetamorfismo en la zonación de granate) y que es particularmente evidente en los granates del grupo II presentes en la matriz (e.g., T312 y T327, Figura 4.6.15). Por otra parte, su escaso tamaño de grano hubiera sido suficiente como para haber permitido un reequilibramiento y homogeneización durante el metamorfismo alpino, al menos en los granates de la matriz no incluidos en porfidoblastos de los gneises pelíticos. Sin embargo, los granates del grupo II de la matriz y los incluidos en estauroлита, plagioclasa, moscovita, y turmalina de los gneises pelíticos no están en equilibrio con esta fase, como lo evidencia la inversión en la partición Fe-Mg (ver Capítulo 5.4.), que también se observa al considerar los bordes de los porfidoblastos de granate coexistentes en las mismas muestras. Esta característica hace necesario considerar que ambos grupos de granates son representativos de procesos reaccionales asociados al ciclo alpino. Además, no existe justificación clara para que se encuentren exclusivamente en las metapelitas de grado (alpino) mayor, i.e., esquistos con fibrolita y gneises pelíticos. Por todas estas razones, y por la consistencia entre los hechos observacionales y las predicciones del análisis termodinámico de los sistemas sometidos a descompresión, en este trabajo no se considera probable la hipótesis pre-alpina en la explicación de la naturaleza de los granates del grupo II.

4.6.5.2. GNEISES LEUCOCRATOS

Respecto de la composición de los granates de los gneises leucocratos y rocas asociadas, puede concluirse que la presencia de patrones de zonación predominantemente planos indica condiciones de temperatura elevada. La ausencia de zonaciones normales similares a las encontradas en los esquistos puede explicarse por un crecimiento a T y P constante y/o a procesos homogeneización por difusión volumétrica durante el crecimiento o con posterioridad al mismo (e.g., Florence y Spear, 1991). En cualquier caso, parece claro que el descenso en Ca y aumento en Mn y Fe/Mg en cristales individuales y en rocas individuales de gneises bandeados, gneises aplíticos y esquistos moscovíticos indican procesos de reequilibramiento posteriores al pico de T y P. Al igual que en los granates del grupo II de las metapelitas grafitosas, este reequilibramiento debe relacionarse con la disolución del granate durante la descompresión de la secuencia, tal y como indican las composiciones y texturas reaccionales de moscovitas y biotitas. La mayor temperatura sufrida por estas rocas (> 650 °C, Capítulo 5.5) ha condicionado este comportamiento diferencial respecto del de los porfidoblastos de granate de las metapelitas grafitosas durante su disolución debida a la descompresión, ya que en estos últimos no se observan modificaciones difusionales importantes.

Cristalización Ignea vs Blástica

Granates espesartínicos. Un origen ígneo es claro para el caso de los granates espesartínicos de algunos gneises aplíticos (e.g., Clarke, 1981; Baldwin y Knorring, 1983; du Bray, 1988 y referencias contenidas en los mismos). En base a síntesis experimental, Green (1977) sugiere que el componente espesartina estabiliza el granate en equilibrio con líquidos silíceos a baja P (hasta 3 kbar). En general, la zonación de los granates ígneos ricos en espesartina implica aumentos de Mn hacia la periferia de los cristales, lo que se interpreta como el resultado del proceso de fraccionación magmática que hace aumentar la razón $Mn/(Fe+Mg+Mn)$ en el líquido debido probablemente a la cristalización de otras fases

ferromagnesianas además del granate (i.e., biotita). La zonación normal de los granates espartánicos de la muestra T335, con descensos en Mn y aumentos en Mg/Fe, Fe y Ca hacia los bordes (Figura 4.6.20), es contraria a la observada en otros casos de granates ígneos (Green, 1977; Clarke, 1981). Para explicar esta zonación es necesario asumir que la cristalización del granate implicó la fraccionación del Mn y la evolución del líquido hacia composiciones más pobres en Mn/(Fe+Mg+Mn), por lo que se supone que la cristalización de turmalina (con tamaños de grano pegmatítico) fue diacrónica a la del granate, posiblemente anterior (la fraccionación de biotita no se considera ya que aparece en cantidades extremadamente bajas). La baja concentración en Ca de estos granates puede correlacionarse con el comportamiento antipatéctico del Ca y Mn durante los procesos de diferenciación magmática, y con contrastado efecto de la presión sobre la concentración de estos componentes en granates ígneos (cf. Green, 1977). Se considera que esto es indicativo de que la cristalización de estos granates ocurrió a baja presión, lo cual está de acuerdo con escasa desviación de las moscovitas coexistentes hacia composiciones tetrasilícicas (ver Figura 4.4.12, muestra T335).

Granates ricos en grosularia. La baja concentración en Mn y alta concentración en Ca de los granates de tamaño de grano fino de las aplitas es consistente con una cristalización a alta P a partir de un líquido pobre en Mn (Green, 1977; Anderson y Rowley, 1981; Zen, 1988), como también lo indican las fuertes desviaciones de las moscovitas de estas muestras hacia composiciones tetrasilícicas (Figura 4.4.12). Las similitudes composicionales con los granates de los gneises bandeados sugieren que estos últimos también podrían haber cristalizado a partir de un líquido a alta P. Las relaciones texturales en los leucogneises sugieren un origen ígneo ya que se encuentran incluidos en porfiroclastos y fenocristales de feldespatos. No obstante, la composición rica en Ca puede ser una característica composicional ígnea original o el resultado de reequilibramiento en condiciones subsólidas, ya que equilibrios subsólidos con plagioclasa a alta P producirían igualmente granates ricos en Ca. Esto mismo aplica a los granates de los esquistos moscovíticos.

Granates del enclave restítico. Las texturas de estos granates, su distribución periférica, sus relaciones con la biotita del enclave y su composición sugieren que el granate creció por incompatibilidad entre la biotita del enclave y la asociación granítica del gneis porfiróide que lo engloba, y que posteriormente sufrió un proceso de reequilibramiento difusional y fue parcialmente reemplazado por biotita. Su crecimiento debió ser precoz, quizás con la participación de un fundido ya que el gneis glandular contiene biotita en la matriz claramente estable y fragmentos de estos enclaves con Grt y Bt se encuentran incluidos dentro de cristales porfiróides de feldespato-K. Además, la elevada concentración en Ca de las composiciones originales indica la participación de una fase cálcica. La única fase cálcica del enclave es apatito, que se encuentra disperso en el interior del mismo sin relaciones texturales con el granate de los bordes, por lo que difícilmente deben estar implicados en las reacciones entre biotita y granate. Las fases del gneis glandular que están directamente en contacto con el granate del enclave son cuarzo y feldespato-K, no habiéndose detectado plagioclasa en contacto directo con granate, lo que podría favorecer la participación de una fase líquida. Los modelos presentados en el Capítulo 5.5 sugieren además la participación de especies iónicas. El incremento en Mn y descenso de Mg/Fe que muestran estos granates son indicativos de un proceso de reequilibramiento a partir de una composición original pobre en Mn con Mg/Fe alto (Figura 4.6.17). El fuerte descenso en Mg/Fe es explicable desde el punto de vista de balances de masa en reacciones de intercambio si se tienen en cuenta el tamaño fino de los cristales de granate y la elevada razón volumétrica Bt/Grt. El fuerte descenso en Ca, compensado fundamentalmente por un incremento en Fe, indican que cantidades significativas de otras fases cálcicas debieron estar implicadas en las reacciones de reequilibramiento de granate, quizás un fundido y/o especies iónicas.

4.7. ESTAUROLITA

4.7.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha indicado, la estaurolita es una fase común en la serie de metapelitas grafitosas (Apéndice 2 Tabla S). Por el contrario, es inexistente en el complejo gneísico de Torrox y en la banda de Rompealbardas, incluso en rocas de composición apropiada (i.e., blastitas, esquistos, restitas). En la zona de transición entre los gneises pelíticos y gneises leucocratos de Torrox, no obstante, existen pequeños blastos en rocas metapelíticas ricas en moscovita similares a los esquistos moscovíticos intercalados con los leucogneises. En las metapelitas grafitosas la estaurolita se presenta como porfidoblastos de tamaño de grano fino a grueso, parcialmente pseudomorfizados por And+Bt+Ilm , y, a partir de los esquistos con $\text{St+Bt+Grt+Fib+And}(\pm\text{Ky})$, por Fib+Bt+Ilm . En los gneises pelíticos cordieríticos se encuentra además parcialmente pseudomorfizada por Crld+Bt+Ilm .

4.7.2. FORMULA ESTRUCTURAL Y ERRORES E INCERTIDUMBRES ANALÍTICAS

A pesar de ser una fase cuya solución sólida es relativamente limitada dentro del sistema FMASH, la estaurolita presenta una características cristalquímicas bastante complejas, y aún en la actualidad existen bastantes problemas no solucionados o bien caracterizados incluso en lo referente a su fórmula estructural (Griffen y Ribbe, 1973; Ribbe, 1982; Holdaway et al., 1986b). Su estructura monoclinica (Náray-Szabó y Sasvári, 1958) puede considerarse formada por capas alternantes a lo largo de [010] con estructura de distena, de composición constante y con las posiciones estructurales totalmente ocupadas ($^{[VI]}\text{Al}_2^{[IV]}\text{SiO}_5$), y monocapas de un átomo de grosor de composición aproximada $^{[VI]}\text{Al}_{0.7}^{[IV]}\text{Fe}_2(\text{OH})_2$ (cf. Ribbe, 1982). El conocimiento impreciso de la cristalquímica de esta monocapa (denominada de hidróxido de Fe) es la fuente de las incertidumbres relativas a la cristalquímica de la estaurolita, dado que todas las variaciones composicionales tienen lugar en las posiciones estructurales de esta capa (4 tetraedros $^{[IV]}\text{Fe}$, 2 octaedros $\text{Al}(3\text{A})$, $\text{Al}(3\text{B})$, $\text{U}(1)$ y $\text{U}(2)$, y 4 posiciones de protones $\text{P}(1\text{A})$ y $\text{P}(1\text{B})$), incluyendo posiciones vacantes en cantidades variables (Tabla 4.7.1, Smith, 1968; Ribbe, 1982; Holdaway et al., 1986b, 1991).

Juurinen (1956) postuló la fórmula simplificada $\text{H}_4\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{48}$ (nótese que no está balanceada, a menos que la mitad del Fe sea trivalente) en base a seis análisis químicos, y Ganguly (1972) sugirió la estequiometría ideal $\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{46}(\text{OH})_2$. Sin embargo, datos cristalográficos y químicos sobre muestras naturales (e.g., Smith, 1968; Griffen y Ribbe, 1973; Griffen et al., 1982) han permitido establecer que el número de cationes en la estructura, incluido el H, no es fijo, aunque sí el número de aniones, i.e., 48 O, lo que permite normalizar los cationes a 96 cargas negativas. Smith (1968) sugirió la fórmula $^{[VI]}\text{Fe}_4^{[VI]}\text{Al}_{18}^{[IV]}\text{Si}_8\text{O}_{48}\text{H}_{-4}$, donde Fe y Al ocupan predominantemente las posiciones tetraédricas y octaédricas de la monocapa, respectivamente, aunque ambos elementos ocuparían también otras posiciones. Griffen et al. (1982), en base a estudios estadísticos sobre un número elevado de muestras naturales, sugirieron la fórmula $(\text{Fe,Mg,Zn})_{25.6-1.25x}\text{Al}_{1.5x-8.2}\text{Si}_{16.2-0.5x}\text{O}_{48}\text{H}_{-4}$ ($16.6 \leq x \leq 18.6$).

Independientemente de los problemas cristalquímicos de detalle derivados del refinado de estructuras, uno de los aspectos que confiere mayor imprecisión en el cálculo de la fórmula estructural de la estaurolita es la variabilidad en las cantidades de H (e.g., Lonker, 1983). Siguiendo a Takéuchi et al. (1972), Lonker

(1983) y Holdaway et al. (1986a) han establecido que las cantidades de H en la estauroлита oscilan entre 1.8 a 4.2 átomos pfu en función de la asociación de fases (los valores más altos en asociaciones con f_{O_2} elevadas) y de las condiciones de metamorfismo (los valores menores a temperaturas mayores). Evidentemente, en ausencia de análisis independientes de H, si se asume una cantidad de H fija (el valor de 4 H es el más comúnmente utilizado) pueden generarse variaciones composicionales que son un artefacto de tal normalización estructural.

Tabla 4.7.1. Modelo de ocupancia de Smith (1968) para la estauroлита de Pizzo Forno y modelo de Holdaway et al. (1986b) (Tomado de Holdaway et al., 1986b).

Posición	Multiplicidad	Ocupancia (%) Smith (1968)	Ocupancia (%) Holdaway et al. (1986b)
Capa de distena ($8^*Al_2SiO_5$)			
Si	8	93Si, 6Al, 1(o)	96Si, 4Al
Al(1A)	4	93Al, 5Mg, 2(o)	100Al
Al(1B)	4	93Al, 5Mg, 2(o)	100Al
Al(2)	8	93Al, 5Mg, 2(o)	100Al
Monocapa de hidróxido de Fe ($\approx 2^{[VI]}Al_{0.7}^{[IV]}Fe_2(OH)_2$)			
$[IV]Fe$	4	59Fe, 29Al, 4Ti, 8(o)	64Fe, 23Mg, 3Ti, 2Li, 1Zn, 7(o)
Al(3A)	2	28Al, 14Fe, 58(o)	68Al, 13Fe ³⁺ , 19(o)
Al(3B)	2	19Al, 9Fe, 72(o)	-
U(1)	2	5Fe, 3Mn, 92(o)	10Fe, 2Mn, 88(o)
U(2)	2	3Fe, 1Mn, 96(o)	-
P(1A)	4	38H, 62(o)	7H, 93(o)
P(2A)	4	48H, 52(o)	76H, 24(o)

Problemas añadidos son (1) la ausencia de determinaciones de Fe³⁺ (y su asignación a posiciones $[IV]Fe$ o $[VI]Al(3)$), y (2) la ausencia de determinaciones de Li. Respecto del primer problema, los datos analíticos (e.g., Juurinen, 1956) y los estudios de espectroscopía Mössbauer (e.g., Dyar et al., 1991 y referencias en el citado trabajo) indican que la mayor parte del Fe es Fe²⁺ en la estauroлита. Las cantidades medias de Fe³⁺ estimadas por Dyar et al. (1991) y Holdaway et al. (1991) son ~3.5% y ~7% del total del Fe en estauroлитas de rocas reducidas (coexistentes con ilmenita con $(X_{hem})^{ilm} < 0.1$) y oxidadas (coexistentes con ilmenita con $(X_{hem})^{ilm} > 0.1$, y/o magnetita), respectivamente. Dyar et al. (1991) sugirieron una asignación tetraédrica para este Fe³⁺, ya sea en las posiciones $[IV]Fe$ o, más probablemente, sustituyendo al Al en las posiciones Al(2) de la capa de distena. Es de notar que estos autores no detectaron Fe³⁺ en 13 de las 23 muestras de estauroлитas naturales analizadas, entre las cuales se encuentra la única muestra en que el grafito es una fase coexistente (muestra 203, Tabla 2 de Dyar et al., 1991 y Tabla 1 de Holdaway et al., 1991). Para estas muestras, Dyar et al. (1991) asignaron un valor de Fe³⁺ de 3% del total del Fe, dado que el límite de resolución en espectroscopía Mössbauer es 4%. Es pues probable, que las cantidades de Fe³⁺ de estauroлитas coexistentes con grafito sean menores de 3% del total del Fe, y en cualquier caso, expresar Fe_{total} como Fe²⁺ no implica cometer errores sustanciales en el cálculo de la fórmula estructural para este tipo de muestras.

Mayores problemas se derivan de la ausencia de estimaciones de Li, dado que las cantidades de este catión suelen ser relativamente altas (en torno a 0.2 átomos pfu sobre 96 cargas negativas, analizado con

sonda iónica por Dutrow et al., 1986 y Holdaway et al., 1986b), lo cual supone frecuentemente proporciones atómicas de Li mayores que las del Zn y del mismo orden de magnitud que las del Mg. Dutrow et al. (1986), Holdaway et al. (1986b, 1991), y Dutrow (1991) proponen que la incorporación de Li en la estaurolita se verifica en las posiciones tetraédricas $^{[IV]}\text{Fe}$, sustituyendo primariamente al Fe^{2+} . La no consideración del Li puede por lo tanto oscurecer las variaciones composicionales de un determinado grupo de estaurolitas.

En base a las variaciones composicionales observadas en 31 análisis completos (aunque sin Fe^{3+}) de estaurolitas de metapelitas de composiciones normales (i.e., excluyendo estaurolitas de esquistos hornbléndicos y estaurolitas magnésicas), Holdaway et al. (1986b) hicieron dos sugerencias en caso de no disponerse de análisis de H y/o Li (en cualquier caso, la normalización debe hacerse a 96 cargas negativas): (1) para rocas donde la estaurolita coexiste con granate y biotita, asumir una cantidad media de H y Li de 3.06 y 0.2 átomos pfu, respectivamente, y (2) en rocas reducidas (e.g., con grafito presente), asumir que $\text{Si} + \text{Al}_{\text{total}} = 25.53$. Ambas sugerencias son aplicables a todas las muestras analizadas en el presente estudio. Posteriormente, en base a los análisis de Fe^{3+} por espectroscopía Mössbauer de Dyar et al. (1991), que incluían parte de las 31 muestras de Holdaway et al. (1986b), Holdaway et al. (1991) sugirieron normalizar a $\text{Si} + \text{Al}_{\text{total}} - 1/3 \text{Li} + 2/3 \text{Ti} + \text{Fe}^{3+} = 25.55$ átomos pfu.

Holdaway y colaboradores han insistido en todos los trabajos publicados recientemente en que las variaciones composicionales observadas al normalizar a 44 O y 4 (OH) son un artefacto de la normalización. Así, la correlación negativa entre $\text{Al}' (= \text{Al}_{\text{total}} - ^{[IV]}\text{Al}$ en posiciones Si) y $\text{Fe}(\text{+ Mn})+\text{Zn}+\text{Mg}$ observada por Griffen et al. (1982) no sería real (ver más adelante). Siguiendo la normalización de Holdaway et al. (1986b) no existe posibilidad de correlación entre el Al' y el resto de los cationes puesto que las cantidades del primero están fijadas a 17.53 átomos pfu. No obstante, las variaciones composicionales se "transfieren" a otras variables, específicamente el H^+ calculado. Otros autores ha utilizado normalizaciones de tipo intermedio entre las dos anteriores, tales como la basada en 45 O y 3(OH) de Giaramita y Day (1991a y b).

Debido a estos problemas, en este trabajo se presentan los análisis normalizados a (1) 44 O y 4(OH), ya que es la normalización más común en la literatura tras las indicaciones de Smith (1968) y Griffen y Ribbe (1973) (e.g., Fletcher y Greenwood, 1979; Labotka, 1980; Yardley, 1981; Griffen et al., 1982; Pigage y Greenwood, 1982; Pigage, 1982; Bickle y Archibald, 1984; Delor et al., 1984; McLellan, 1985; Lang y Rice, 1985a y b), y (2) a $\text{Si} + \text{Al}_{\text{total}} = 25.53$ siguiendo la normalización original de Holdaway et al. (1986b), que se ha considerado más adecuada que la normalización de Holdaway et al. (1991) dada la ausencia de análisis de Li y Fe^{3+} . En ambos casos, se asume $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$, ocupación tetraédrica completa por Si y Al, y que el Ti es tetravalente y ocupa posiciones $\text{Al}(3)$ o $^{[IV]}\text{Fe}$. En el caso de la normalización a $\text{Si} + \text{Al}_{\text{total}} = 25.53$, las cantidades de H son, lógicamente, variables. Más adelante se analizan las particularidades asociadas a cada normalización.

4.7.3. VARIACIONES COMPOSICIONALES

Los análisis de estaurolita de todas las muestras investigadas presentan sumas de los óxidos entre 96 y 99.1%, con una media de 97.7% en peso (Tabla 4.7.2). Por lo tanto, si la deficiencia de masa sobre 100% fuese representativa de las cantidades de H_2O no analizado, éstas oscilarían entre 4 y 0.9% en peso, con una media de 2.3% en peso. Holdaway et al. (1986a, y b, 1991) han presentado evidencias para suponer que las variaciones en H de las estaurolitas de composición normal están controladas por reacciones de sustitución que implican al Fe^{2+} , particularmente:



(abreviada FeH_2). Al margen de los problemas relativos al estado de oxidación del Fe, que en el presente caso no son particularmente graves debido a la presencia de grafito (ver más arriba), variaciones composicionales debidas a esta sustitución se detectarían, en muestras donde el H no ha sido analizado, por la existencia de correlaciones positivas entre el Fe y la suma total de óxidos, tal y como puede apreciarse en la Tabla 4.7.2. No obstante, la correlación entre ambas variables no es buena ($r = 0.505$, Tabla 4.7.2a), lo que indica que parte de la variación en el total de óxidos es debida a dispersión analítica (especialmente para los casos con totales más bajos). Por lo tanto, puede asumirse que existe cierta variación en las cantidades de H de las estauroлитas analizadas, lo cual justifica la evaluación de los análisis normalizados a $Si + Al_{total} = 25.53$ para permitir variaciones en H (Tabla 4.7.2b).

Tabla 4.7.2. Estadísticas básicas y matriz de correlación Pearson para todos los análisis de estauroлитas. Número de observaciones=198.

a). Normalización a 44 O y 4(OH).

	Min	Max	Media	σ	Si	Al'	Al _{tot}	Ti	Fe ²⁺	Mn	Zn	Mg	Si+Al	FMZM	Mg/Fe
Si	7.312	7.885	7.667	0.109											
[IV]Al	0.115	0.688	0.333	0.109											
Al'	17.200	17.726	17.451	0.101	-0.366										
Al _{tot}	17.416	18.301	17.784	0.173	-0.841	0.811									
Ti	0.085	0.218	0.145	0.025	0.024	-0.489	-0.299								
Fe ²⁺	2.605	3.270	2.989	0.103	-0.261	-0.552	-0.157	0.123							
Mn	0.000	0.139	0.077	0.023	0.240	-0.223	-0.280	-0.071	-0.086						
Zn	0.014	0.288	0.133	0.063	0.210	-0.488	-0.416	0.155	-0.141	0.357					
Mg	0.391	0.637	0.501	0.046	0.171	-0.299	-0.281	0.024	-0.014	-0.267	-0.054				
Si+Al	25.200	25.726	25.451	0.101	-0.366	1.000	0.811	-0.489	-0.552	-0.223	-0.488	-0.299			
FMZM	3.297	4.010	3.699	0.123	-0.003	-0.870	-0.503	0.180	0.747	0.198	0.445	0.283	-0.870		
Mg/Fe	0.127	0.213	0.168	0.017	0.255	-0.075	-0.204	-0.021	-0.377	-0.221	-0.003	0.931	-0.075	-0.013	
Total	95.992	99.143	97.670	0.565	-0.205	-0.156	0.038	0.054	0.505	-0.040	-0.274	-0.038	-0.156	0.261	-0.215

b). Normalización a 48 = O y Si + Al = 25.53 átomos pfu

	Min	Max	Media	σ	Si	Al'	Al _{tot}	Ti	Fe ²⁺	Mn	Zn	Mg	FMZM	Mg/Fe	Total
Si	7.288	7.923	7.691	0.124											
[IV]Al	0.077	0.712	0.309	0.124											
Al'	17.530	17.530	17.530	0.000	-0.097										
Al _{tot}	17.607	18.242	17.839	0.124	-1.000	0.097									
Ti	0.084	0.219	0.146	0.026	0.152	-0.035	-0.152								
Fe ²⁺	2.588	3.313	2.998	0.110	-0.026	-0.021	0.026	0.180							
Mn	0.000	0.139	0.077	0.023	0.275	0.021	-0.275	-0.059	-0.048						
Zn	0.014	0.289	0.133	0.064	0.308	0.017	-0.308	0.167	-0.075	0.363					
Mg	0.390	0.640	0.503	0.046	0.245	-0.067	-0.245	0.051	0.047	-0.250	-0.032				
FMZM	3.276	4.063	3.711	0.136	0.253	-0.028	-0.253	0.233	0.786	0.213	0.459	0.322			
Mg/Fe	0.127	0.213	0.168	0.017	0.243	-0.053	-0.243	-0.019	-0.344	-0.220	-0.003	0.921	-0.004		
Total	95.992	99.143	97.670	0.565	-0.142	-0.016	0.142	0.057	0.489	-0.038	-0.272	-0.030	0.253	-0.215	
H ⁺	2.795	4.702	3.713	0.365	-0.570	0.064	0.570	-0.505	-0.626	-0.235	-0.492	-0.337	-0.895	-0.074	-0.156
Carga ⁺	91.298	93.205	92.287	0.365											

Nota: FMZM = $Fe^{2+}_{total} + Mn + Zn + Mg$. Total = Suma de óxidos en % en peso. H⁺ estimado por diferencia de cargas sobre 96 cargas negativas. Carga⁺ no incluye las cantidades de H⁺ calculado.

En la Tabla 4.7.2a puede observarse que los rangos de variación de los cationes son pequeños y las correlaciones, en general, malas. Quizás de manera particular destaquen las variaciones del Al (total y Al'), que muestran correlaciones negativas con todos los cationes divalentes, especialmente con el Fe y la suma de

estos cationes (FMZM = Fe + Mn + Zn + Mg), tal y como se ilustra en la Figura 4.7.1a. Independientemente de las diferencias entre los distintos grupos de estaurolitas (proyectadas en función de las asociaciones de fases diferenciadas), este tipo de relación implicaría que las variaciones de $^{[VI]}Al$ deben ser compensadas por variaciones en los cationes divalentes, aunque no necesariamente en las mismas posiciones estructurales. De hecho puede observarse que las correlaciones del Mn y Mg con $^{[VI]}Al$ son malas. Estas relaciones indicarían que las sustituciones mayores son Fe_3Al_2 y Zn_3Al_2 , ya sea en las posiciones $^{[VI]}Fe$ (cf. Smith, 1968) como en las octaédricas Al(3) (cf. Smith, 1968, Holdaway et al., 1986b). Griffen et al. (1982) encontraron correlaciones similares al analizar un conjunto de 82 estaurolitas naturales normalizadas a 44 O y 4(OH) (Figura 4.7.1a), y llegaron a conclusiones similares relativas a los mecanismos de sustitución.

Como ya se ha indicado, Holdaway y colaboradores consideran que las variaciones composicionales observadas al normalizar a 44 o y 4 (OH), y específicamente la correlación negativa entre $Fe(+Mn)+Zn+Mg$ y Al' observada anteriormente y por Griffen et al. (1982), no sería real sino un artefacto de la normalización (cf. Holdaway et al., 1986a, p. 1135). No obstante, la normalización de Holdaway et al. (1986b), aunque posiblemente más correcta, supone que el H^+ presenta correlaciones negativas con todos los cationes, excepto, lógicamente, Al_{total} y Al' , que no varía (Tabla 4.7.2b). Esto sugeriría que las variaciones composicionales más importantes están controladas por reacciones de sustitución tales como FeH_2 (Holdaway et al., 1991), como puede apreciarse en la Figura 4.7.1b, aunque también puede ser un artefacto de la normalización.

Para investigar el grado de consistencia de los dos tipos de normalizaciones estructurales se ha sometido la base de datos disponible al Análisis de Componentes Principales. Los resultados se presentan en las Tablas 4.7.3a y b para los cationes localizados en la monocapa (las variaciones composicionales en la capa de distena, i.e., $^{[IV]}Si$, son mínimas, y por lo tanto no modifican sustancialmente los resultados). Puede apreciarse que para la normalización a 44 O y 4 OH (Tabla 4.7.3a), la varianza explicada por el componente principal I (CP-I) es de sólo el 59%, mientras que en la normalización a $Si+Al_{total} = 25.53$ átomos pfu (Tabla 4.7.3b) la varianza explicada por el CP-I aumenta hasta el 91%. Según estos resultados las variaciones composicionales pueden explicarse mejor siguiendo esta última normalización estructural. Sin embargo, en ambos casos no se observa que las sumas de cationes con cosenos directores negativos (i.e., Al y H, respectivamente) y positivos presenten las proporciones estequiométricas resultantes de las sustituciones Fe_3Al_2 o FeH_2 (nótese que los vectores de intercambio múltiples resultantes de los CP-I no están balanceados de carga; esto es en parte el resultado de no incluir en el análisis factorial las variaciones en la capa de distena, aunque al hacerlo esta discrepancia tampoco se solventa).

Resultados similares a estos se obtienen en el caso de someter al análisis subconjuntos de la población de datos, tales como análisis de muestras con una misma asociación de fases, análisis de una misma muestra o análisis de un sólo cristal (ver más adelante). Esto es indicativo de que para explicar las limitadas variaciones composicionales de las estaurolitas analizadas se necesitan (1) cambios composicionales tanto en Al' como en H y/o (2) fuertes cambios en Li u otros componentes no analizados.

Los datos disponibles no permiten profundizar más. La selección de la normalización estructural más apropiada es un problema de elección arbitraria, ya que ambos modelos inducen heterogeneidades composicionales que son un artefacto de los mismos. No obstante, la normalización a $Si+Al_{total} = 25.53$ de Holdaway et al (1986b) parece internamente más consistente que la normalización a 44 O y 4 OH, aunque en este caso las variaciones en H deben considerarse, en el mejor de los casos, como la suma de variaciones de H y Al' .

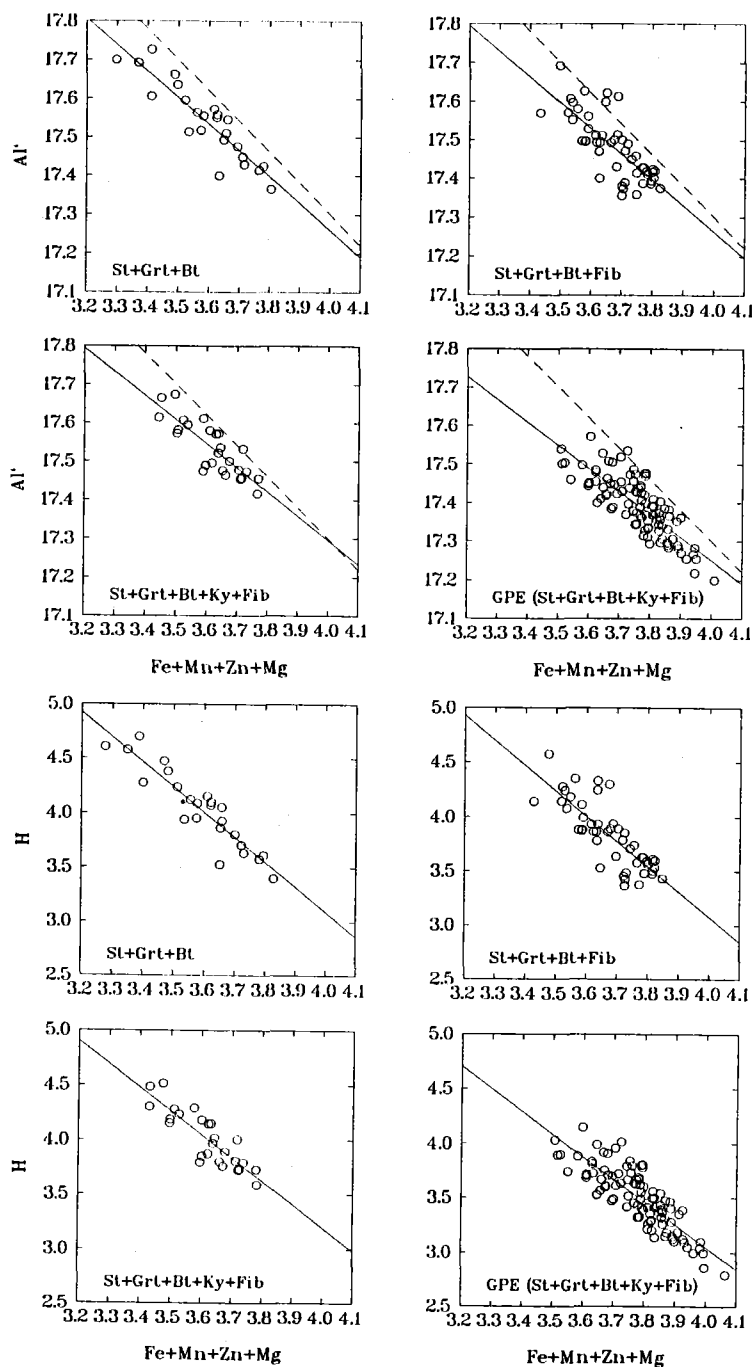


Figura 4.7.1. a) Al' ($=Al_{total}^{IV}/Al$ en posiciones de Si) vs $Fe+Mn+Zn+Mg$ (normalización a 44 O y 4 OH) y b) H calculado vs $Fe+Mn+Zn+Mg$ (normalización a Si + $Al_{total} = 25.53$ átomos y 96 cargas negativas) para todas las estaurolitas analizadas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And, esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+Fib+And, esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And y gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd). Las líneas continuas representan regresiones y las líneas discontinuas en a) la regresión obtenida por Griffen et al. (1982). Nótese la similitud entre ambos tipos de diagramas, resultante de la 'transferencia' de las heterogeneidades composicionales de Al' a H según la normalización estructural.

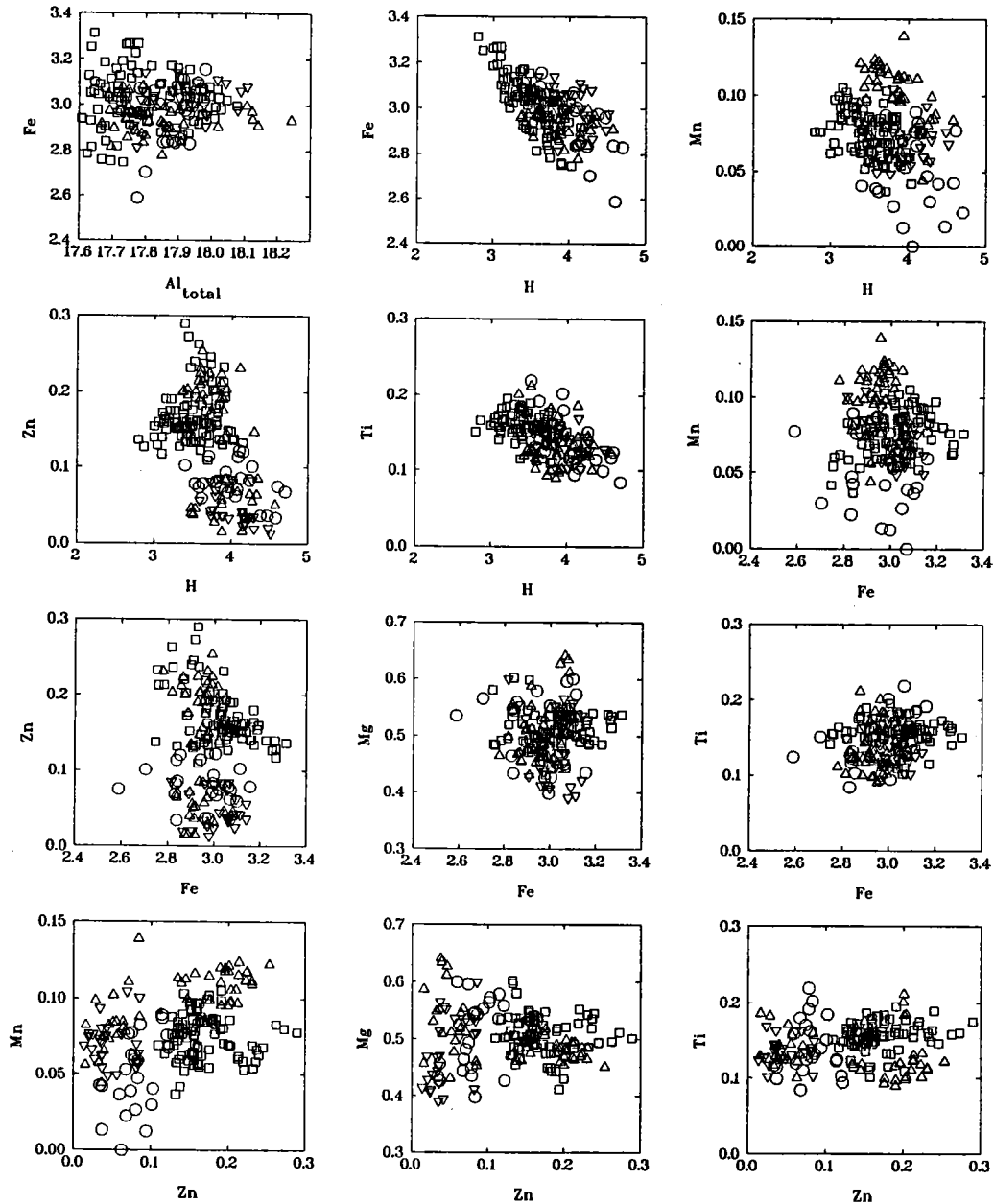


Figura 4.7.2. Diagramas de variación binarios (base catiónica normalizada a $Si+Al_{total} = 25.53$) que muestran el espectro composicional para todas las estaurolitas analizadas. Círculos: esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+And$; triángulos: esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+Fib+And$; triángulos invertidos: esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$; cuadrados: gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crd)$.

Tabla 4.7.3. Matriz de covarianza, tres primeros Componentes Principales y % varianza total explicada, para todos los análisis de estauroлита. Número de observaciones = 198.

a). Normalización a 44 O y 4(OH).

	Al'	Ti	Fe	Mn	Zn	Mg	I	II	III
Al'	0.010						-5.560	-5.326	4.277
Ti	-0.001	0.001					0.561	0.915	-1.098
Fe	-0.006	0.000	0.011				5.314	-7.198	4.152
Mn	-0.001	-0.000	-0.000	0.001			0.133	1.098	2.944
Zn	-0.003	0.000	-0.001	0.001	0.004		1.013	7.286	9.546
Mg	-0.001	0.000	-0.000	-0.000	-0.000	0.002	0.493	1.219	-15.675
% de la varianza explicada							58.745	26.091	9.338

b). Normalización a 48 = O y Si + Al = 25.53 átomos pfu.

	H	Ti	Fe	Mn	Zn	Mg	I	II	III
H	0.133						-2.613	-1.416	1.359
Ti	-0.005	0.001					0.091	0.399	-0.827
Fe	-0.025	0.001	0.012				0.517	-9.470	4.734
Mn	-0.002	-0.000	-0.000	0.001			0.037	0.757	2.934
Zn	-0.011	0.000	-0.001	0.001	0.004		0.219	4.753	11.750
Mg	-0.006	0.000	0.000	-0.000	-0.000	0.002	0.109	0.795	-13.817
% de la varianza explicada							91.370	5.659	1.805

4.7.3.1. VARIACIONES COMPOSICIONALES RELACIONADAS CON EL GRADO METAMÓRFICO

En la Figura 4.7.1 puede observarse que la estauroлита tiende a incrementar los contenidos en Fe+Mn+Zn+Mg a medida que aumenta el grado metamórfico, desde los esquistos con St+Bt+Grt+And (ca .3.1 átomos pfu) a los gneises pelíticos (ca. 4 átomos pfu). No obstante, los espectros composicionales se solapan en todos los tipos de rocas, particularmente en los esquistos grafitosos, que no sobrepasan el valor de FMZM = 3.8 y que pueden considerarse indistinguibles entre sí en términos de FMZM. Las únicas composiciones distinguibles son las correspondientes a las estauroлитas de los gneises pelíticos. A este respecto, es significativa la diferenciación composicional clara entre las estauroлитas de los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And y los dos esquistos grafitosos analizados con la misma asociación de fases AFM (Figura 4.7.1). Estas diferencias deben interpretarse como indicativas de (1) variaciones en las variables intensivas asociadas a cada zona y/o (2) efectos composicionales de los sistemas.

Las variaciones composicionales en términos de cationes individuales no están tan claras como las ilustradas en la Figura 4.7.1, tal y como puede apreciarse en la Figura 4.7.2. Las cantidades de Ti (0.08-0.22 átomos pfu, Tabla 4.7.2b) y Mn (0.00-0.14) son bajas y presentan variaciones no sistemáticas. El Zn aumenta de 0.01 a 0.29 átomos pfu al aumentar el grado (Figuras 4.7.2 y 4.7.3), lo cual concuerda con el comportamiento conocido de esta fase que particiona preferentemente el Zn respecto de resto de las fases coexistentes (e.g., Guidotti, 1970; Ashworth, 1975; Nemeč, 1978; Labotka, 1979). De las correlaciones observadas, parece que las variaciones del Zn no están controladas por variaciones en el resto de cationes divalentes sino por Al o H. No obstante, dadas las limitaciones anteriormente expuestas, esto no permite concluir que el Zn se aloja preferentemente en posiciones octaédricas. La distribución del Zn es algo errática en relación con las distintas asociaciones de fases diferenciadas, lo cual también ha sido observado en otras

áreas (cf. Guidotti, 1970, Holdaway et al., 1988), y puede relacionarse con las cantidades modales de estaurolita (Guidotti, 1970; McLellan, 1985). Es interesante señalar que los esquistos grafitosos con la asociación St+Bt+Grt+Ky+Fib+And presentan los contenidos más bajos en Zn, menores que los de los esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And (Figura 4.7.3).

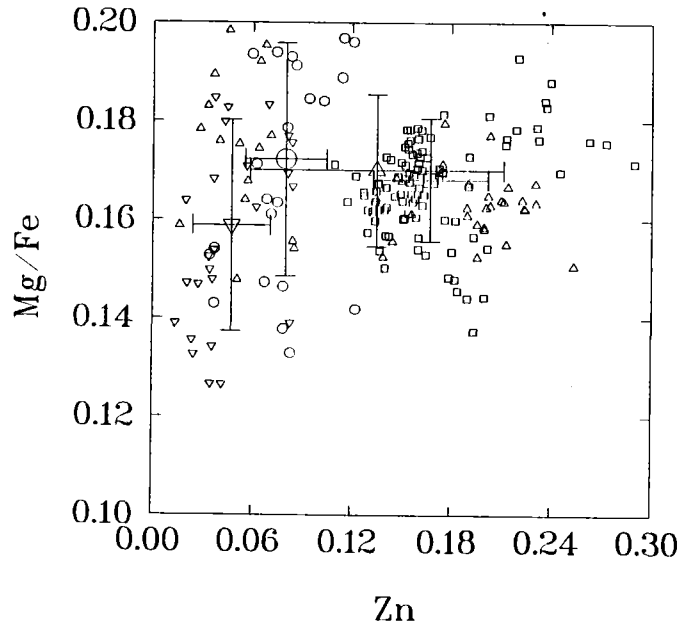


Figura 4.7.3. Diagrama Mg/Fe vs Zn para todas las estaurolitas analizadas. Símbolos como en la Figura 4.7.2. Para cada tipo de asociación, las cruces marcan la media y $\pm 1\sigma$ de ambas variables. Nótese que las variaciones en la razón Mg/Fe se solapan. Los valores mayores de Zn se detectan en las estaurolitas de gneises pelíticos (cuadrados), y los menores en esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And.

La razón Mg/Fe oscila entre 0.13 y 0.21, y no existen variaciones sistemáticas con el grado (Figuras 4.7.2 y 4.7.3); este comportamiento es común en estaurolitas de otras zonas metamórficas de P intermedia (e.g., Guidotti, 1970; Labotka, 1980; Lang y Rice, 1985b; Holdaway et al., 1988), aunque en algunos casos se han detectado descensos en la razón Mg/Fe con el grado (e.g., McLellan, 1985). Hay que indicar que la ausencia de variación en la razón Mg/Fe no implica, lógicamente, que el coeficiente de reparto (K_D^{Mg-Fe}) entre estaurolita y otras fases ferromagnesianas no varíe con el grado (e.g. Lang y Rice, 1985b). El escaso rango de variación en la razón Mg/Fe se debe al escaso rango de variación del Mg (0.39-0.64), ya que el Fe varía significativamente (2.59-3.31). En la Tabla 4.7.2 puede apreciarse que las correlaciones entre el Mg y Fe son nulas, indicando que las variaciones en Fe (y Mg/Fe) están esencialmente controladas por variaciones en Al y/o H.

4.7.3.2. VARIACIONES COMPOSICIONALES DENTRO DE MUESTRAS INDIVIDUALES

Las variaciones composicionales de estaurolitas dentro de muestras individuales son similares a las variaciones encontradas en el conjunto de muestras con su misma asociación de fases, tal y como se ilustra

en la Figura 4.7.4 y la Tabla 4.7.4 Las estaurolitas de las muestras seleccionadas en la Figura 4.7.4 lo fueron por presentar relaciones texturales que indican variados estadios de crecimiento (ver Capítulo 3.1.1.2). A pesar de ello, y al igual que en la discusión anterior relativa a los cambios composicionales entre las distintas asociaciones de fases, las variaciones en términos de cationes individuales no son sistemáticas, las correlaciones interelementales son malas, y no se observa zonación alguna en cristales con texturas de crecimiento (Figura 3.1.3c y d).

Tabla 4.7.4. Estadísticas básicas para las estaurolitas analizadas de las muestras T447, esquistos con St+Bt+Grt+And (n=8) y T329, esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And (n=9), T18-17, esquisto con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (n=24) y T327, gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And (n=10). Normalización a Si + Al = 25.53 átomos pfu.

	T447				T329				T18-17				T327			
	Min	Max	Media	σ	Min	Max	Media	σ	Min	Max	Media	σ	Min	Max	Media	σ
Si	7.555	7.747	7.629	0.074	7.623	7.833	7.749	0.067	7.422	7.759	7.601	0.101	7.597	7.894	7.759	0.100
[IV]Al	0.253	0.445	0.371	0.074	0.167	0.377	0.251	0.067	0.241	0.578	0.399	0.101	0.106	0.403	0.241	0.100
Al _{tot}	17.783	17.975	17.901	0.074	17.697	17.907	17.781	0.067	17.771	18.108	17.929	0.101	17.636	17.933	17.771	0.100
Ti	0.119	0.185	0.147	0.022	0.097	0.185	0.125	0.034	0.102	0.169	0.135	0.016	0.141	0.173	0.156	0.012
Fe ²⁺	2.705	3.113	2.992	0.146	2.779	2.975	2.881	0.067	2.867	3.141	3.036	0.070	3.023	3.313	3.200	0.096
Mn	0.000	0.047	0.029	0.016	0.078	0.111	0.096	0.010	0.049	0.093	0.068	0.011	0.062	0.080	0.072	0.006
Zn	0.059	0.103	0.082	0.016	0.064	0.231	0.165	0.061	0.014	0.084	0.045	0.022	0.117	0.175	0.139	0.015
Mg	0.526	0.600	0.563	0.026	0.465	0.554	0.504	0.030	0.390	0.565	0.472	0.057	0.485	0.549	0.519	0.021
FMZM	3.401	3.829	3.667	0.147	3.529	3.727	3.646	0.081	3.431	3.783	3.621	0.106	3.786	4.063	3.930	0.089
Mg/Fe	0.171	0.209	0.189	0.012	0.163	0.195	0.175	0.012	0.127	0.185	0.156	0.018	0.150	0.181	0.162	0.008
Total	97.460	98.581	97.987	0.314	96.717	97.864	97.121	0.346	97.265	98.990	98.196	0.472	97.962	98.362	98.190	0.137
H ⁺	3.398	4.274	3.861	0.319	3.427	4.241	3.870	0.278	3.590	4.515	4.027	0.256	2.795	3.624	3.166	0.270
Carga ⁺	91.726	92.602	92.139	0.319	91.759	92.573	92.130	0.278	91.485	92.410	91.973	0.256	92.376	93.205	92.834	0.270

Estas relaciones se ilustran con la muestra T18-17 (esquisto con St+Grt+Bt+Ky+Fib+And, Tabla 4.7.5 y Figuras 4.7.5 y 4.7.6), que contiene grandes porfidoblastos de estaurolita rotacional cuyos bordes incluyen a la foliación principal (i.e., su crecimiento es sin-D₂) y cuyos núcleos incluyen pequeños granates del grupo II (ver Figura 3.13d). Ni en los bordes que contienen grafito definiendo la S₁ = S_c ni en las zonas cercanas a los bordes de los granates incluidos pueden detectarse variaciones composicionales claras, excepto en Mg y la razón Mg/Fe que descienden hacia los bordes (Figura 4.7.6). No obstante, este débil descenso en la razón Mg/Fe no ha sido detectado en otros cristales de la misma muestra ni de otras muestras, por lo que su representatividad es dudosa. Aunque en otros estudios se han detectado zonaciones en la estaurolita (e.g., Hollister, 1970; Spear y Rumble, 1986), la zonación irregular en la mayor parte de los componentes de éste y otros cristales analizados de otras muestras que también presentan zonado textural e inclusiones de granate, sugiere que gran parte de la heterogeneidad composicional es errática, y posiblemente ligada a dispersión analítica. Dado que las variaciones composicionales en granos individuales son similares a las observadas en el conjunto de muestras, como se refleja por el Análisis de Componente Principales para la muestra T18-17 (aunque, lógicamente, los valores de los coeficientes de covarianza son menores en este caso, Tabla 4.7.6), es posible que estas últimas también se deban a dispersión analítica.

Por lo tanto, sobre las características composicionales de las estaurolitas analizadas sólo puede concluirse que (1) existe un incremento en Zn y en Fe+Mn+Zn+Mg a medida que aumenta el grado metamórfico, (2) las cantidades de Zn de los esquistos con distena son menores que las del resto de esquistos, y gneises pelíticos, y (3) la razón Mg/Fe es aparentemente constante, aunque parece descender hacia los bordes de algunos cristales con zonación textural. Estas relaciones, y el hecho de que gran parte de las variaciones composicionales detectadas sean erráticas, posiblemente debidas a la dispersión analítica, permiten tratar a la estaurolita como una fase de composición constante.

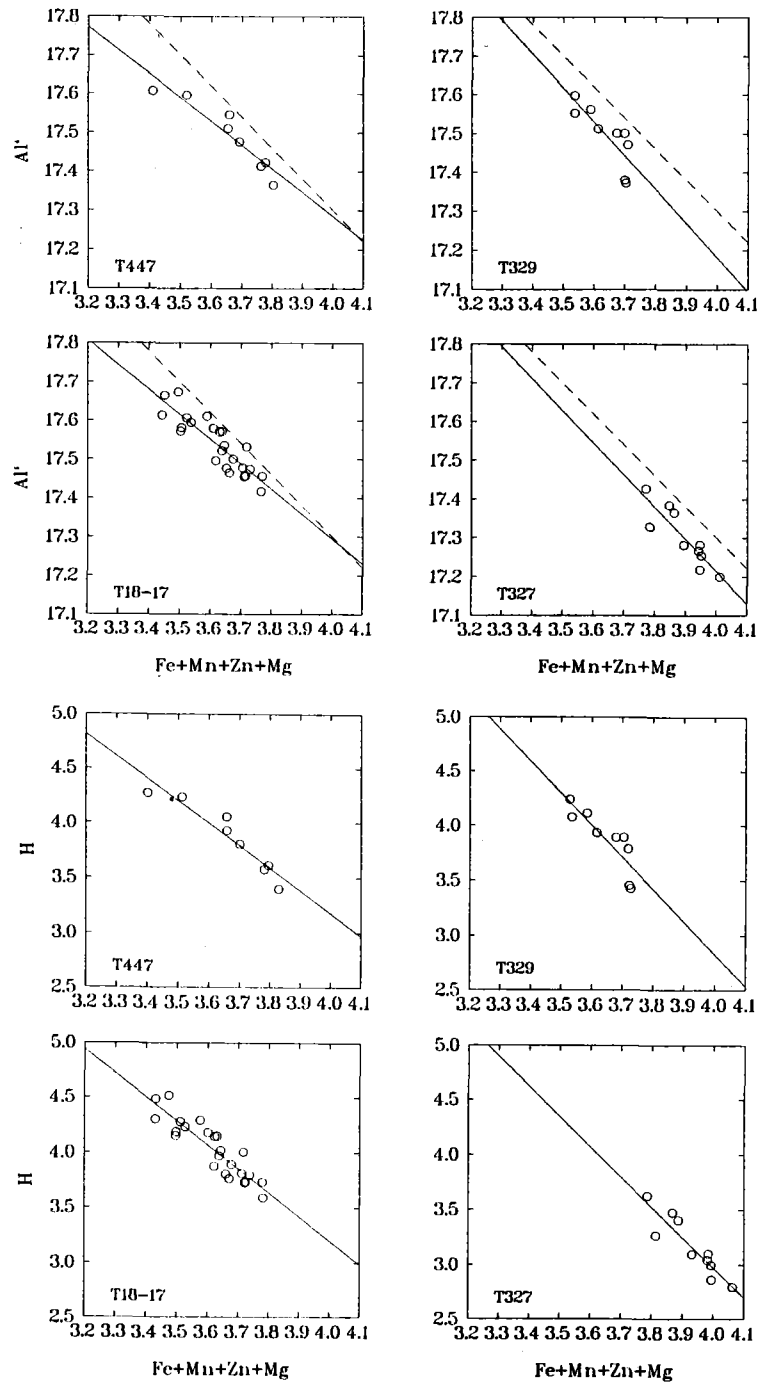


Figura 4.7.4. a) Al' ($=Al_{total}^{IV}/Al$ en posiciones de Si) vs $Fe+Mn+Zn+Mg$ (normalización a 44 O y 4 OH) y b) H calculado vs $Fe+Mn+Zn+Mg$ (normalización a $Si + Al_{total} = 25.53$ átomos pfu) para las estaurolitas de las muestras T447 (esquisto grafitoso con $St+Bt+Grt+And$), T329 (esquisto grafitoso con $St+Bt+Grt+Fib+And$), T18-17 (esquisto grafitoso con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$) T327 (gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$). Las líneas continuas representan regresiones y las líneas discontinuas en a) la regresión obtenida por Griffen et al. (1982).

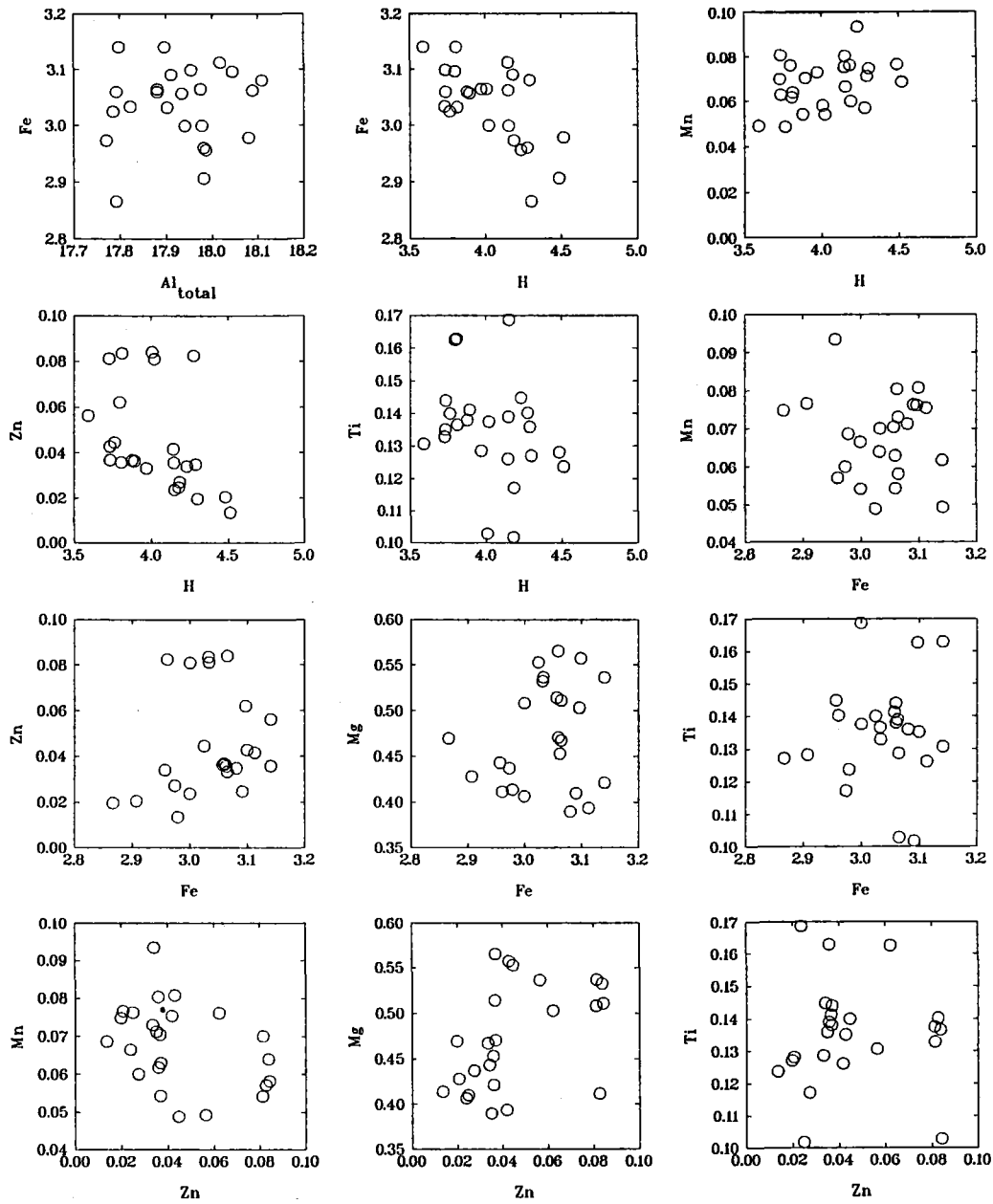


Figura 4.7.5. Diagramas de variación binarios (base catiónica normalizada a $Sr+Al_{total} = 25.53$) que muestran el espectro composicional de la estaurolita en la muestra T18-17 (esquisto con $St+Br+Grt+Ky+Fib+And$).

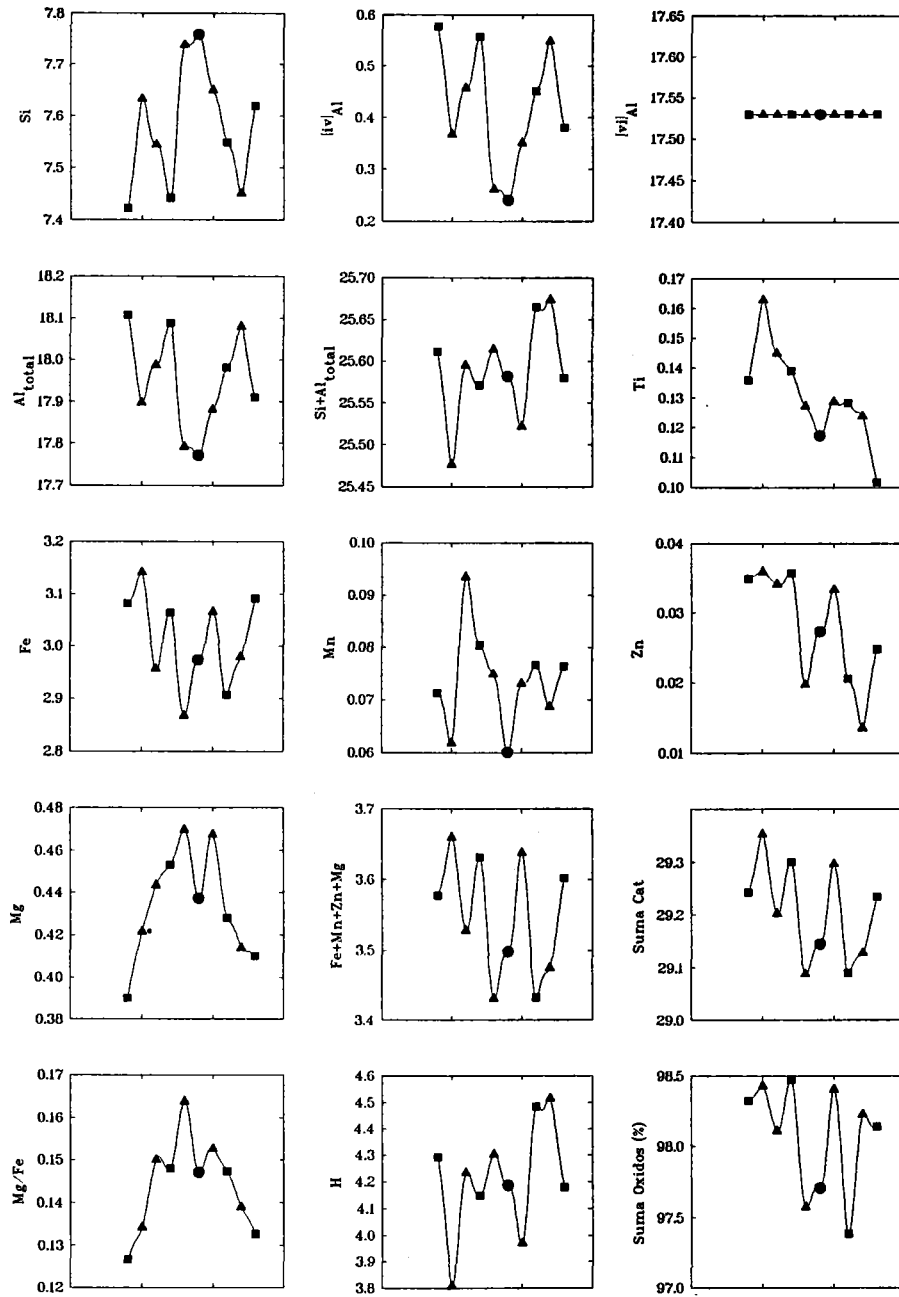


Figura 4.7.6. Perfiles elementales (base catiónica normalizada a $Si+Al_{total} = 25.53$) sobre el cristal rotacional de estaurolita de la muestra T18-17 (esquisto con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$ ilustrado en la Figura 3.1.3c). Nótese la ausencia de zonación clara, que tampoco se detecta en otros porfidoblastos de la misma muestra.

Tabla 4.7.5. Estadísticas básicas y matriz de correlación Pearson para los análisis de estaurólita de la muestra T18-17 (esquistos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And). Normalización a Si + Al = 25.53 átomos pfu. Número de observaciones = 24.

	Min	Max	Media	σ	Si	Al _{tot}	Ti	Fe ²⁺	Mn	Zn	Mg	FMZM	Mg/Fe	Total
Si	7.422	7.759	7.601	0.101										
[IV]Al	0.241	0.578	0.399	0.101										
Al _{tot}	17.771	18.108	17.929	0.101	-1.000									
Ti	0.102	0.169	0.135	0.016	-0.112	0.112								
Fe ²⁺	2.867	3.141	3.036	0.070	-0.088	0.088	0.099							
Mn	0.049	0.093	0.068	0.011	-0.476	0.476	0.020	-0.146						
Zn	0.014	0.084	0.045	0.022	0.007	-0.007	-0.003	0.192	-0.385					
Mg	0.390	0.565	0.472	0.057	0.422	-0.422	0.043	0.190	-0.291	0.457				
FMZM	3.431	3.783	3.621	0.106	0.121	-0.121	0.090	0.785	-0.230	0.544	0.730			
Mg/Fe	0.127	0.185	0.156	0.018	0.450	-0.450	0.024	0.004	-0.268	0.429	0.982	0.595		
Total	97.265	98.990	98.196	0.472	-0.401	0.401	0.088	0.583	0.279	0.207	0.149	0.536	0.046	
H ⁺	3.590	4.515	4.027	0.256	-0.467	0.467	-0.279	-0.641	0.374	-0.454	-0.783	-0.900	-0.677	-0.309
Carga+	91.485	92.410	91.973	0.256										

Nota: FMZM = Fe²⁺_{total} + Mn + Zn + Mg. Total = Suma de óxidos en % en peso. H⁺ estimado por diferencia de cargas sobre 96 cargas negativas. Carga+ no incluye las cantidades de H⁺ calculado.

Tabla 4.7.6. Matriz de covarianza, tres primeros Componentes Principales y % varianza total explicada, para los análisis de estaurólita de la muestra T18-17 (esquistos con St+Grt+Ky+Fib). Número de observaciones = 24.

a). Normalización a 44 O y 4(OH).

	Al'	Ti	Fe	Mn	Zn	Mg	I	II	III
Al'	0.005						-8.012	2.255	24.044
Ti	-0.000	0.000					0.317	-0.009	-26.510
Fe	-0.003	0.000	0.004				5.025	13.532	14.481
Mn	0.000	0.000	-0.000	0.000			-0.454	0.446	2.068
Zn	-0.001	-0.000	0.000	-0.000	0.001		1.179	-1.455	7.760
Mg	-0.003	0.000	0.000	-0.000	0.001	0.003	4.901	-9.796	24.505
% de la varianza explicada							65.508	26.335	3.500

b). Normalización a 48 = O y Si + Al = 25.53 átomos pfu.

	H	Ti	Fe	Mn	Zn	Mg	I	II	III
H	0.065						-3.674	1.097	8.234
Ti	-0.001	0.000					0.061	0.007	-16.071
Fe	-0.011	0.000	0.005				0.657	14.536	16.911
Mn	0.001	0.000	-0.000	0.000			-0.059	0.335	1.105
Zn	-0.003	-0.000	0.000	-0.000	0.001		0.147	-1.115	7.199
Mg	-0.011	0.000	0.001	-0.000	0.001	0.003	0.643	-8.301	29.767
% de la varianza explicada							93.526	4.754	0.867

4.8. FELDESPATOS

4.8.1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se presentan conjuntamente las características composicionales de la plagioclasa y el feldespato-K. Como ya se ha indicado, las asociaciones de fases de los gneises leucocratos son graníticas s.l., y coexisten dos feldespatos, mientras que en la secuencia de metapelitas grafitosas, incluyendo los gneises

pelíticos y los diferenciados leucocráticos de éstos, y en las metapelitas y esquistos moscovíticos intercalados en los gneises leucocratos no coexiste feldespato-K⁴.

Los elementos analizados en los feldespatos han sido Si, Al, Fe, Ca, Ba, Na y K, y las composiciones han sido normalizadas a 8 oxígenos (Apéndice 2 Tablas P y K). Los elementos Fe (expresado como Fe³⁺_{total}) y Ba no han sido analizados sistemáticamente, aunque el Ba se encuentra por debajo del límite de detección en las plagioclasas y en cantidades trazas en el feldespato-K, y el Fe se encuentra en cantidades trazas en ambas fases. Gran parte de las variaciones en estos elementos son erráticas, incluso en el caso del Ba en el feldespato-K, por lo que se consideran el resultado de dispersión analítica debido a su escasa concentración y/o deficiencias en el calibrado. Por ello, las variaciones de estos elementos no se tendrán en cuenta en las descripciones que siguen.

Las variaciones composicionales de los feldespatos se describen en términos de los tres componentes Ca, Na y K normalizados, i.e., anortita (an, CaAl₂Si₂O₈), albita (ab, NaAlSi₃O₈) y ortosa (or, KAlSi₃O₈). Esto supone ignorar las posibles deficiencias en los elementos alcalinos y alcalinotérreos (cationes A), y considerar que las variaciones en Si y Al son dependientes de las variaciones en Ca vs. Na y K. No obstante, las desviaciones de la estequiometría ideal, K_xNa_yCa_{1-(x+y)}Al_{2-(x+y)}Si_{2+(x+y)}O₈, detectadas en feldespatos naturales y sintetizados experimentalmente son de entidad menor (cf. Smith, 1974; Beatty y Albee, 1980; Ribbe, 1983; y referencias contenidas en estos trabajos). Por otro lado, en la normalización a 8 oxígenos las composiciones se desvían de la fórmula ideal anterior ya que no existen constricciones estequiométricas que impidan variar independientemente a Si, Al y las deficiencias en A. Por esta razón, en el presente caso la suma Ca+Ba+Na+K es generalmente < 1 y no se cumple que Si/(Al+Fe³⁺) = (3-Ca-Ba)/(1+Ca+Ba). No obstante, las variaciones en Si y Al se correlacionan claramente con las variaciones en Ca, y las desviaciones de la estequiometría ideal son muy limitadas, por lo que las descripciones se harán en términos de los tres componentes Ca, Na y K normalizados.

En los feldespatos de todas las muestras analizadas existen variaciones composicionales significativas que se correlacionan con los distintos tipos texturales diferenciados (Figura 4.8.1). Estas variaciones composicionales, que sólo en parte son debidas a zonación de los cristales, registran una historia de crecimiento/disolución compleja, e indican las dificultades existentes en el reequilibramiento de estas fases. Parte de estas variaciones son asignables a los procesos reaccionales ocurridos durante la descompresión.

4.8.2. METAPELITAS GRAFITOSAS

4.8.2.1. VARIACIONES COMPOSICIONALES INTRA-MUESTRA

Parte de las variaciones composicionales de las plagioclasas dentro de muestras individuales de este tipo de rocas son debidas a zonación de cristales individuales (ver más adelante), aunque en todos los casos en que se han analizado cristales zonados el rango de variación de éstos es menor que el del conjunto de la muestra. Esto sugiere la existencia de generaciones diferentes de plagioclasa cuyo crecimiento tuvo lugar través de distintas reacciones y/o bajo condiciones diferentes.

⁴ En los esquistos intercalados en los gneises leucocratos puede aparecer Kfs en algunas venas granitoides muy finas y en algunos casos como producto de descomposición de moscovita+cuarzo a baja P.

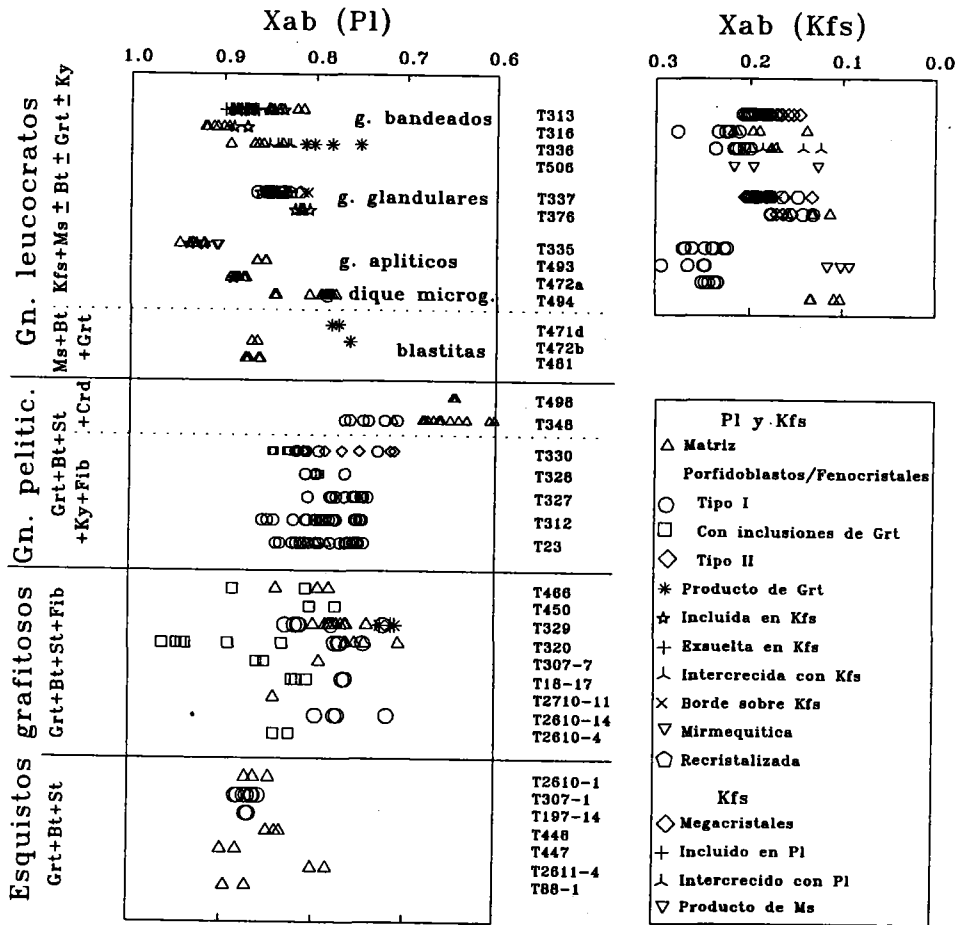


Figura 4.8.1. Espectro composicional de la plagioclasa y feldespato-K en las muestras estudiadas en términos de X_{ab} y X_{an} . Nótese la tendencia de los tipos texturales tardíos de la plagioclasa hacia composiciones más cálcicas en todos los tipos de rocas.

Porfidoblastos

Los tipos texturales de plagioclasa diferenciados en estas rocas se resumen en la Figura 4.8.1 (ver Capítulo 3. y Apéndice II Tabla P). Dentro de los porfidoblastos se han diferenciado 3 tipos. El más común es el denominado **tipo I** (círculos en Figura 4.8.1), cuyo crecimiento es pre- a sin- S_p y cuya zonación es generalmente inversa (i.e., X_{ab} descende hacia los bordes) u oscilante (en los gneises pelíticos). Dentro de este tipo también se encuentran los **porfidoblastos con inclusiones de granate** (cuadrados en Figura 4.8.1) ya que son similares en composición a los anteriores (particularmente en los gneises pelíticos, e.g., T330, Figura 4.8.1) y el patrón de zonación que presentan también inverso, caracterizado por núcleos amplios relativamente homogéneos y bordes finos más ricos en Ca. Sin embargo, en los esquistos con fibrolita estos porfidoblastos con inclusiones de granate presentan las composiciones más albiticas de todos los tipos analizados en los esquistos con fibrolita (e.g., esquistos con fibrolita T18-17 con distena y T320 sin distena), que llegan hasta albita casi pura ($X_{ab} = 0.963$ y $X_{an} = 0.024$, en T320, Apéndice 2 Tabla P), por lo que se han distinguido en la Figura 4.8.1. Estas relaciones sugieren que parte de los porfidoblastos de tipo I (o parte de

su zonación) pueden corresponderse con los porfidoblastos con inclusiones de granate, y son importantes en la deducción de la historia reaccional sufrida, en particular la relacionada con la blastesis y resorción de los granates del grupo II. El tercer tipo de porfidoblastos distinguido en estas rocas, denominado de **tipo II** (diamante en Figura 4.8.1), se encuentra sobre todo en los gneises pelíticos, y su aparición es más esporádica. Sus rasgos distintivos son una zonación en parches y la presencia de intercrecimientos con cuarzo, aunque composicionalmente son similares a los porfidoblastos de tipo I. No existen lagunas composicionales en estos porfidoblastos, y las zonas de parches más ricas en Ca que las zonas homogéneas.

Al igual que en el caso de los granates, los gneises pelíticos presentan la mayor variedad de patrones de zonación en los porfidoblastos de plagioclasa, incluyendo patrones oscilantes, zonados inversos y en parches que coexisten a la escala de la lámina delgada (Figura 4.8.2). Los cristales con zonación oscilante presentan un núcleo con zonado inverso, una o dos recurrencias intermedias y, aunque no generalizable en todos los cristales, bordes con zonación normal (Figura 4.8.2). En todos los tipos de porfidoblastos destaca la ausencia de simetría en el patrón de zonación respecto de los límites de los cristales, algo común en plagioclasas metamórficas (e.g., Fletcher y Greenwood, 1979). Esta característica puede explicarse por las dificultades en el

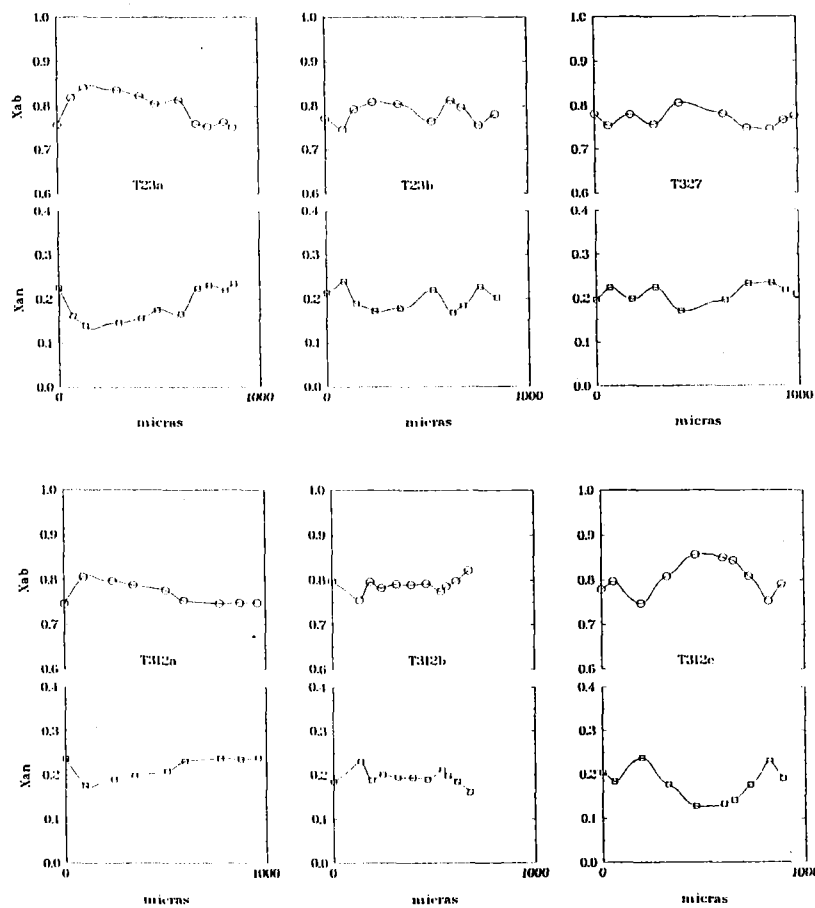
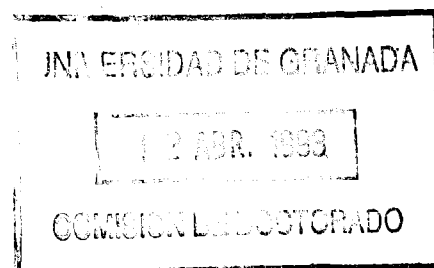


Figura 4.8.2. Perfiles sobre porfidoblastos de plagioclasa de tipo I de gneises pelíticos. Símbolos: Círculos: X_{ab} , Cuadrados: X_{an} . Nótese las variaciones en los perfiles de zonación de distintos cristales de muestras individuales (e.g., T312a, b y c).



reequilibrio de esta fase incluso bajo condiciones de grado alto (e.g., Johannes, 1978, 1980, 1984), lo cual induce una localización espacial heterogénea de los procesos de disolución y crecimiento asociados a las reacciones que implican cambios en la composición de equilibrio de la plagioclasa (cf. Crawford, 1977; Spear et al., 1991). Estas observaciones permiten concluir que la mayor parte de los patrones de zonación (inversos y oscilantes) detectados en los porfidoblastos de tipo I representan un registro composicional parcial.

Granos de la Matriz

Los granos de tamaño de grano fino a muy fino dispersos en la matriz (triángulos en la Figura 4.8.1) presentan composiciones solapadas con los porfidoblastos, aunque tiende a ser más ricos en Ca. Este aumento en Ca es relacionable con la descomposición de granate, ya que los granos de plagioclasa que reemplazan porfidoblastos de granate (asteriscos en la Figura 4.8.1, ver muestra T329) son particularmente ricos en Ca, y los granos de la matriz son más cálcicos en muestras con porfidoblastos de granate fuertemente reemplazados (e.g., T348, donde los granos de plagioclasa de la matriz presentan las composiciones más pobres en albita; X_{ab} ca. 0.6, Figura 4.8.1). Estas relaciones sugieren que la homogeneidad en algunas muestras (e.g., en los esquistos con St+Bt+Grt+And) es aparente y se debe al limitado número de análisis disponibles.

4.8.2.2. VARIACIONES COMPOSICIONALES RELACIONABLES CON EL GRADO METAMÓRFICO

El espectro composicional de las plagioclasas de las metapelitas grafitosas no es fácilmente interpretable en términos de una evolución metamórfica progradada simple, particularmente en el caso de las zonaciones oscilantes de algunos porfidoblastos en los gneises pelíticos. No obstante, a medida que el grado aumenta en las metapelitas grafitosas se observa que la composición "media" de la plagioclasa se hace más anortítica (Figura 4.8.1), aunque no se detectan saltos bruscos al variar la asociación de fases. Este incremento en X_{an} con el grado es consistente con la presencia de porfidoblastos con zonación inversa en todos los tipos de metapelitas grafitosas.

La interpretación del conjunto de datos, incluida la zonación de los porfidoblastos, sugiere que el incremento de X_{an} en la secuencia de metapelitas no es exclusivamente el resultado de procesos reaccionales ligados con la descompresión, sino que refleja una característica progradada ya que los núcleos de los porfidoblastos tienden hacia composiciones más anortíticas. Las variaciones en la composición de la plagioclasa en otras secuencias de metapelitas son contradictorias, ya que existe casos en los que la zonación de los porfidoblastos es normal (i.e., más albiticas en los bordes) y X_{ab} aumenta con el grado (e.g., Spear y Rumble, 1986; Treolar et al., 1989), y casos en que la zonación es inversa y X_{an} aumenta con el grado (e.g., Ghent, 1975; Fletcher y Greenwood, 1979; St-Onge, 1987; Stowell, 1989).

4.8.2.3. INTERPRETACIÓN DE LOS PATRONES DE ZONACIÓN EN PORFIDOBLASTOS

Los patrones de zonación inversos en todas las metapelitas grafitosas podrían explicarse como el resultado del crecimiento tardío de plagioclasa más cálcica producto descomposición de los porfidoblastos de granate durante la descompresión. Esto viene sugerido por el hecho de que la composición de algunos bordes de porfidoblastos es similar a la composición de los granos que reemplazan granate (e.g., T329, Figura 4.8.1). Según este modelo, parte de la plagioclasa pre-existente debería haber sufrido disolución y

recristalización sobre los porfidoblastos con una composición más cálcica; ya que no es probable que otras fases (e.g., moscovita, biotita, turmalina) puedan liberar suficiente Na para formar los bordes. Sin embargo, existe una clara relación entre las zonaciones en Ca de plagioclasa y granate que no es explicable por el modelo anterior. En los esquistos con St+Bt+Grt+And y con St+Bt+Grt+Fib+And±Ky existe un único patrón de zonación en Ca en los porfidoblastos de granate (grupo I), que muestran zonación normal con descenso de Ca hacia los bordes y, correspondientemente, un único patrón de zonación en Ca en los porfidoblastos de plagioclasa, que muestran zonación inversa con aumento de Ca hacia los bordes. En los gneises pelíticos, los tipos de zonación en los porfidoblastos de granate de los gneises pelíticos, incluyendo zonados normales y oscilatorios, y, correspondientemente, los patrones de zonación de los porfidoblastos de tipo I de plagioclasa son inversos y oscilatorios. Esta correlación es consistente con los elevados contenidos en grosularia de los porfidoblastos de granate con zonación normal de todos los tipos de metapelitas grafitosas, que hace concebible el que la composición efectiva de estos sistemas estuviera influenciada por procesos de fraccionación en términos de Ca que han debido influir en la composición de la plagioclasa coexistente en equilibrio (Crawford, 1977; Spear et al., 1991). El incremento de X_{an} con el grado (Figura 4.8.1) no puede interpretarse, pues, como el resultado de un mayor grado de homogeneización de la plagioclasa durante la descompresión en las rocas que han sufrido mayores temperaturas.

La existencia de patrones oscilantes en los porfidoblastos los gneises pelíticos debe relacionarse cambios en las condiciones de equilibramiento (P-T- a_{H_2O}) y/o cambios en la asociación de fases tales, tales como la aparición de distena (muy abundante en los gneises pelíticos). Esto puede deducirse del hecho que los núcleos de los porfidoblastos con zonación oscilante presentan zonación inversa (correlacionable con la de los porfidoblastos de los esquistos grafitosos) antes de sufrir oscilaciones. Por otra parte, las oscilaciones en la zonación de la plagioclasa no se consideran suficientemente bruscas para ser relacionadas con lagunas composicionales en la solución sólida ab-an, esto es, con crecimiento de composiciones en equilibrio localizadas en lados opuestos de superficies de solvus (e.g., la laguna de la peristerita, cf. Crawford, 1977; Ashworth y Evirgen, 1985). Tampoco parece probable que las zonaciones oscilantes en Ca de plagioclasa y granate estén controladas por otras fases cálcicas que hayan sido consumidas previamente (e.g., epidota), dado que este tipo de zonación es exclusivo de las metapelitas de grado mayor y no coexisten otras fases cálcicas en metapelitas de grado menor (i.e., esquistos con y sin fibrolita). El consumo de fases cálcicas habría producido fuertes discontinuidades en los patrones de zonación, pero no tendría porqué generar varias recurrencias como las observadas en algunos porfidoblastos de plagioclasa (Figura 4.8.2) y granate (Figura 4.6.7).

La composición más albítica de los porfidoblastos con inclusiones de granate, y su patrón de zonación inverso que incluye composiciones en los bordes proximas o solapadas con las composiciones de los núcleos de los porfidoblastos de tipo I, sugiere que su crecimiento es anterior al de estos últimos, i.e., bajo condiciones de grado menor en un modelo de metamorfismo progrado. Sin embargo, estas inferencias no son consistentes por razones en parte discutida en el apartado dedicado al granate: (1) este tipo de granates y plagioclasas sólo se encuentran mayoritariamente en las metapelitas grafitosas de grado mayor, i.e., esquistos con fibrolita y gneises pelíticos, cuando un modelo progrado implicaría que deberían encontrarse predominantemente en rocas de grado menor, (2) las características composicionales de los núcleos de los granates del grupo II no son consistentes con un crecimiento a baja temperatura ya que los valores de X_{sp} y Fe/Mg son bajos, y (3) los patrones de zonación inversa y texturas de disolución de los granates incluidos son inconsistentes con condiciones progradadas (i.e., + ΔT), lo que indica que la blastesis de los porfidoblastos

que los incluyen (plagioclasa, estauroлита, moscovita y turmalina) no se debe a incrementos de T. En el modelo de evolución metamórfica presentado en este trabajo (Capítulo 5.4), estas composiciones más albiticas de los porfidoblastos de plagioclasa puede explicarse por un crecimiento bajo condiciones de alta presión y temperatura.

Como ya se ha indicado en el Capítulo 4.6.5.1, la hipótesis pre-alpina no es factible ya que no explica porqué los porfidoblastos de plagioclasa donde se alojan los granates son composicionalmente distintos de los porfidoblastos de plagioclasa de tipo I, a menos que los propios porfidoblastos de plagioclasa con inclusiones de granate también fomaran parte de la asociación relicta (i.e., metamorfismo alpino precoz o pre-alpino). Esto es poco probable ya que habría que extender esta edad pre-alpina a los porfidoblastos de estauroлита, moscovita, y turmalina con inclusiones de granate, lo cual es inconsistente desde el punto de vista del análisis textural, micro-estructural y composicional de estas fases.

4.8.3. GNEISES LEUCOCRATOS Y METAPELITAS INTERCALADAS

4.8.3.1. PLAGIOCLASA

Las plagioclasas de los gneises leucocratos son más albiticas que las de las metapelitas grafitosas (Figura 4.8.1). No existen diferencias composicionales claras en función de los distintos tipos de rocas, aunque la plagioclasa del gneis aplítico T335 es particularmente sódica (recuerdese que la composición de la moscovita coexistente en esta muestra es igualmente rica en Na por comparación con la moscovita del resto de gneises aplíticos) y la del dique de microgranito T494 es relativamente cálcica, comparable en términos de X_{an} a la de los cristales producto de descomposición de granate en otras muestras (e.g., gneises bandeados, esquistos moscovíticos). Dentro de muestras individuales existen variaciones significativas entre granos, y de nuevo la composiciones de los granos asociados a reemplazamiento de cristales de granate presentan las composiciones más cálcicas (Figura 4.8.1), tanto en gneises bandeados con Ms+Bt+Grt (e.g., T336) como en los esquistos moscovíticos con Grt (e.g., T472b). A pesar de estas heterogeneidades composicionales a la escala de la lámina delgada, en los gneises leucocratos y rocas asociadas no suelen encontrarse cristales de plagioclasa zonados. Sólo ocasionalmente pueden observarse débiles patrones zonales, particularmente en cristales idiomorfos incluidos en megacristales de feldespato-K. Se trata de zonados inversos, con alguna recurrencia oscilante (T313, gneis bandado con Ms+Bt+Grt, Figura 4.8.3) con núcleos xenomorfos ($X_{an} = 0.09$) sobrecrecidos por bordes idiomorfos más anortíticos ($X_{an} = 0.13$) (ver Figura 3.2.1d). Estas relaciones texturales son consistentes con un crecimiento de estos cristales de plagioclasa en contacto con un líquido, a pesar de que la zonación es inversa. En los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt, el incremento en Ca registrado en las plagioclasas de la matriz ($X_{an} = 0.10-0.20$) sugiere una tendencia al reequilibramiento favorecida por la deformación milonítica sufrida por estas rocas y asignable a la descompresión de la secuencia, como lo indican las composiciones anortíticas de la plagioclasa asociada a pseudomorfos de granate ($X_{an} = 0.20-0.25$).

4.8.3.2. FELDESPATO-K

En el caso del feldespato-K, se encuentran también variaciones composicionales entre muestras y dentro de muestras individuales. Mientras el feldespato-K de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt es similar al de los gneises porfiroides con Ms+Bt y megacristales de Kfs, el feldespato-K de los gneises aplíticos es el

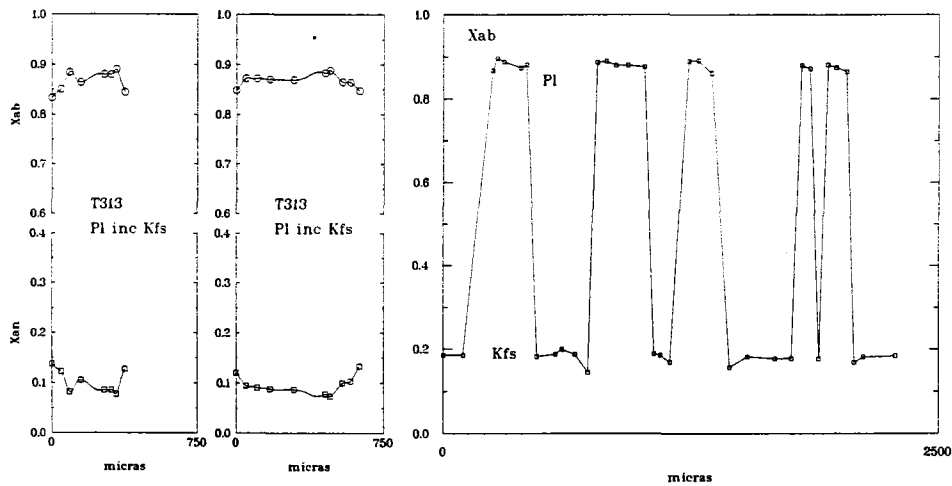


Figura 4.8.3. Perfiles sobre porfidoblastos de plagioclasa incluidos en megacristales de Kfs (Símbolos: Círculos: X_{ab} , Cuadrados: X_{an}) y sobre feldespato-K con exsoluciones peritíticas de gneises bandeados (T313).

más rico en Na (hasta $X_{ab} = 0.3$) y el del dique de microgranito es el más pobre en Na (X_{ab} ca. 0.1, Figura 4.8.1). Dentro de muestras individuales de gneises bandeados, los megacristales y granos mayores de feldespato-K muestran composiciones algo más albíticas ($X_{ab} = 0.23-0.21$) que los granos de tamaño de grano fino de la matriz ($X_{ab} = 0.19-0.18$), excepto cuando los primeros muestran evidencias de exsolución (e.g. T313, $X_{ab} = 0.18$). En estos casos puede observarse claramente un descenso en Na en el feldespato adyacente a las exsoluciones peritíticas (Figura 4.8.3). No se han detectado variaciones composicionales en los granos de tamaño de grano mayor asignables a zonación por crecimiento, tanto en estos gneises como en los gneises porfiroides con Ms+Bt. La tendencia al descenso en X_{ab} se observa claramente en los cristales de feldespato-K producto de descomposición de moscovita a baja P, que presentan las composiciones más pobres en Na (e.g., gneis aplítico T493, Figura 4.8.1). Por lo tanto, las variaciones composicionales inducidas durante la descompresión implican un descenso continuado en X_{ab} , lo cual es consistente con una cierta pérdida de T a medida que desciende la presión (Luth, 1974).

Las variaciones composicionales entre muestras pueden explicarse teniendo en cuenta el efecto de la composición de los sistemas además del efecto de P y T sobre la solubilidad del albita en el feldespato-K. En la Figura 4.8.4 se presentan las composiciones medias de los feldespatos coexistentes en los gneises analizados en el diagrama ternario or-ab-an. Estas composiciones medias no incluyen los tipos texturales tardíos (i.e., asociados a pseudomorfos, fases intercrecidas, etc.). El feldespato-K está representado por megacristales y fenocristales (matriz solo en el caso del dique de microgranito T494), y la plagioclasa está representada por inclusiones no peritíticas dentro de los fenocristales de feldespato-K, fenocristales o granos de la matriz (en el caso de los gneises aplíticos). En esta figura puede observarse que a medida que el feldespato-K presenta menos componente albítico las plagioclasas son más ricas en anortita. Esta figura no debe ser considerada como un diagrama de fases isotérmico-isobárico, a pesar de que las *tie-lines* son divergentes. Más bien, este hecho es el resultado del efecto de la composición global de los sistemas, lo cual es claramente apreciable al observar como las *tie-lines* de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt se localizan en

el centro del espectro composicional, quedando a un lado aplitas con $Ms \pm Bt \pm Grt$ y al otro lado los gneises porfiroides con $Ms+Bt$ y el dique de microgranito con $Ms+Bt$ (recuérdese la composición rica en ab de la plagioclasa de la aplita T335, y la composición rica en an de la plagioclasa del dique de microgranito T494). Sin embargo, este diagrama sugiere que no existen diferencias significativas en la temperatura de equilibramiento de los cristales de feldespatos precoces, esto es, en los que no son claramente subsólidos y asignables a equilibramiento a baja P. Esto es consistente con un modelo de descompresión quasi-isotérmica.

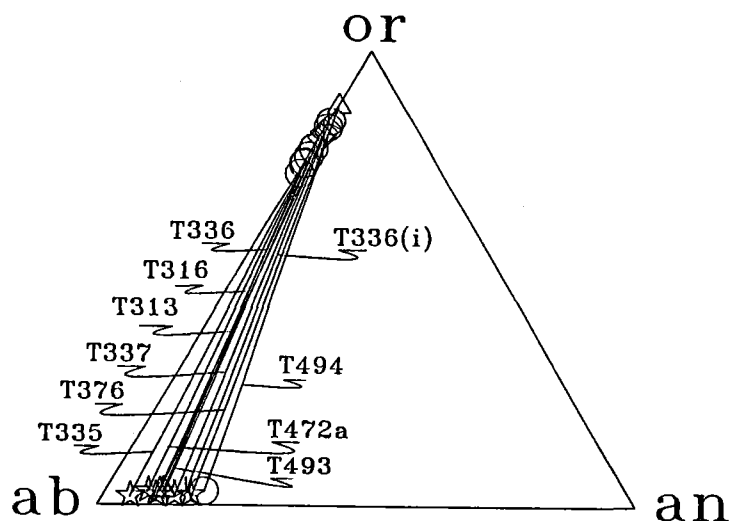


Figura 4.8.4. Diagrama ternario or-ab-an para las medias de feldespato-K y plagioclasa texturalmente precoces de gneises leucocratos. Símbolos como en la Figura 4.8.1. Las composiciones de T336(i) corresponden a inclusiones de plagioclasa en fenocristales de Kfs, por contraposición con las composiciones de T336 que corresponden a fenocristales de Pl y Kfs.

4.9. TURMALINA

4.9.1. INTRODUCCIÓN

La turmalina se encuentra como fase accesoria (aunque no siempre presente) en los esquistos grafitosos y gneises pelíticos, si bien en algunas muestras de gneises pelíticos con cordierita la abundancia de esta fase puede ser más elevada, hasta un 10% modal. Texturalmente aparece como porfidoblastos idiomorfos de tamaño de grano fino (<0.5 mm) a medio (>0.5 mm), con zonado óptico concéntrico (típicamente núcleos verde claro y bordes verde oscuro a marrón) o sin zonar (en tonos verde oscuro a marrón). En algunos gneises pelíticos la turmalina incluye a fases precoces, particularmente granates del grupo II de tamaño de grano fino con zonación inversa (e.g., T498; ver Figura 3.1.2g), mientras que en otras muestras se asocia a la blastesis de andalucita (e.g., T23). Sus relaciones blastesis-deformación sugieren igualmente una historia larga en estas rocas, incluyendo un posible origen detrítico para algunos núcleos y crecimiento pre- y postcinemático (Figura 3.1.2c). Sin embargo, la turmalina no presenta evidencias

texturales de reemplazamiento comunes en otras fases ferromagnesianas (granate, estaurolita), lo cual apunta a una estabilidad continua a lo largo de toda la trayectoria P-T sufrida por estas rocas.

En los gneises leucocratos la turmalina también es fase accesoria de todos los tipos de rocas presentes, tanto en los esquistos moscovíticos como en los gneises (bandeados, glandulares y aplíticos), donde forma parte de la matriz y megacrístales aislados o en bolsadas pegmatoides. En los gneises aplíticos la turmalina es particularmente abundante. En el caso del gneis aplítico T335, además de megacrístales pegmatoides zonados, la turmalina se encuentra en cristales xenomorfos en la matriz, incluida en cristales de moscovita primaria, y en pequeños cristales nucleados en los bordes de estos mismos cristales de moscovita; en este último caso presenta texturas simplectíticas con cuarzo. En algunos esquistos moscovíticos la abundancia de turmalina es particularmente elevada (hasta el 20-30% modal) como en el caso de la muestra analizada T499b (de la banda de gneises de Rompealbardas) donde se encuentra incluida en blastos precoces de granate. Por lo tanto, si la abundancia de turmalina es un carácter no primario de estos esquistos (i.e., no sedimentario) e implica una importante interacción entre este tipo de rocas y fluidos ricos en B, hay que concluir que la interacción con los fluidos fue precoz, asociada a condiciones de alta P.

Se han analizado las turmalinas de 9 rocas (Apéndice 2 Tabla T): 1 esquisto con St+Bt+Grt+And (T448), dos esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And (T320, T329), dos gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Bt+Ky+Fib+And (T23, T328), un gneis pelítico con St+Bt+Grt+Fib+And+Crd (T498), un gneis bandeadado con Ms+Bt+Grt (T336), un gneis aplítico con Ms+Bt+Grt (T335), y un esquisto moscovítico con Ms+Bt+Grt (T499b). En el resto de las rocas analizadas la ausencia de turmalina a la escala de las láminas delgadas ha impedido su análisis. El número de análisis disponible (53 en total) no es adecuado para un estudio detallado de la composición de esta fase a pesar de su interés como indicador petrogenético (cf. Henry y Guidotti, 1985), aunque sí han permitido una caracterización en relación con los tipos de rocas donde se encuentra. Además, las variaciones composicionales (relacionadas con los tipos de rocas y el grado metamórfico) han podido ser evaluadas dentro de ciertas limitaciones en términos de sustituciones catiónicas.

4.9.2. FORMULA ESTRUCTURAL Y ERRORES E INCERTIDUMBRES ANALÍTICAS

4.9.2.1. FÓRMULA ESTRUCTURAL

La turmalina es un borosilicato complejo cuya composición, aunque muy variable, puede representarse con la fórmula ideal $[X]X^{[VI]}Y_3^{[VI]}Z_6(BO_3)_3^{[IV]}Si_6O_{18}(OH,F)_4$ (e.g., Buerger et al., 1962). El B se encuentra en coordinación 3, y, dado su tamaño, no se sustituye por otros elementos en cantidades apreciables (e.g., Fortier y Donay, 1975) aunque se han descrito turmalinas con algo de Al (e.g., Schmetzer et al., 1979) y vacantes (e.g., Foit y Rosenberg, 1979) en las posiciones del B. Las posiciones tetraédricas están ocupadas esencialmente por Si, y por algo de Al (Deer et al., 1966; Foit y Rosenber, 1977); se ha sugerido también la posible sustitución de B por Si en las posiciones tetraédricas (e.g., Loewenstein, 1956; Barton, 1969; Donay y Barton, 1972), si bien no se han documentado casos naturales con apreciable B en exceso de 3 átomos pfu. Las posiciones octaédricas son de dos tipos, Z e Y, e incluyen una gran variedad de cationes que confieren a la solución sólida de la turmalina gran parte de su complejidad química. Las posiciones Z, más regulares, están ocupadas esencialmente por Al, si bien se encuentran otros cationes como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Ti, Cr, V^{3+} en cantidades subordinadas; las posiciones Y, mayores y más distorsionadas, admiten una gran

variedad de cationes monovalentes (Li), divalentes (Fe, Mg, Mn), trivalentes (Al, Fe, Cr, V) y cuadrivalentes (Ti) (ver Foit y Rosenberg, 1977, Henry y Guidotti, 1985, y referencias contenidas en estos trabajos). Las posiciones poliédricas X de coordinación 9 están ocupadas esencialmente por Na y en menor medida Ca, aunque también presentan cantidades minoritarias de K y Mg (e.g., Foit y Rosenberg, 1979).

Los refinados estructurales y los análisis de turmalinas confirman la existencia de desviaciones composicionales de las turmalinas naturales de la fórmula ideal anterior. Particularmente significativas son las debidas a la presencia de vacantes, tanto en las posiciones Y (minoritarias) como X (generalizables a un gran número de turmalinas naturales), y cantidades variables de H y O (Buerger et al., 1962; Barton, 1969; Donay y Barton, 1972; Fortier y Donay, 1975; Foit y Rosenberg, 1977; Rosenberg y Foit, 1979, Schmetzer et al., 1979; Nuber y Schmetzer, 1984; Foit, 1989). En general, las composiciones de turmalinas normalizadas en base a 18 O, 4(OH,F) y 3BO₃ (la normalización comúnmente usada en la literatura) resultan en fórmulas estructurales con deficiencias en las posiciones Y y X. No obstante, la existencia de cantidades de O variables, sistemáticamente mayores de los 31 oxígenos asumidos en la estequiometría ideal, supone que esta normalización es incorrecta. De la misma manera que en otras fases hidratadas, esto resulta en una estequiometría con cargas variables, i.e., a medida que las cantidades de (OH) disminuyen el total de cargas positivas y negativas aumentan (de 49, para el caso de (OH)=4, a 52, para (OH)=1, y asumiendo 3BO₃). En consecuencia, la no consideración de cantidades variables de O induce incertidumbre en las fórmulas estructurales normalizadas a 49 unidades de carga electrostática (i.e., 24.5 oxígenos según la fórmula ideal anterior). No obstante, Henry y Guidotti (1985) señalaron que las determinaciones estructurales de turmalinas próximas a la serie dravita-schorlo indican ocupancias casi totales en las posiciones Y, y sugirieron recalcular las fórmulas estructurales sobre la base de Sum Y = 3 asumiendo que el balance de cargas se mantiene por pérdida de un protones y ganancia de oxígeno, lo cual permite hacer una estimación de la cantidad de (OH,F) en la fórmula. La sugerencia de Henry y Guidotti (1985) fue confirmada por Foit et al. (1989), quienes señalaron que el cálculo de la fórmula estructural de la muestra refinada por Foit (1989) sobre la base de 4(OH) daba lugar a una sobresaturación de los oxígenos ligados a los protones y a una ocupancia en las posiciones octaédricas Y (o 9b) muy escasa, mientras que el recálculo de la fórmula ajustando la saturación de oxígeno daba 3.38 (OH) y las vacantes en las posiciones Y prácticamente se reducía a cero. En base a estos resultados, Foit et al. (1989) también consideraron recalcular las fórmulas estructurales derivadas de análisis de microsonda de manera que Sum Y = 3, y ofrecer valores variables de OH.

Por otra parte, pequeños excesos en Si sobre 6 átomos pfu son comunes en las fórmulas estructurales normalizadas a 24.5 oxígenos ofrecidas en la literatura (e.g., Henry y Guidotti, 1985; Jolliff et al., 1986; De Pieri y Jobstraibizer, 1988; Kassoli-Fournaraki, 1990), aunque rara vez han sido descritos en refinados de estructuras (e.g., Gorskaya et al., 1982). Dado que estos excesos son difíciles de conciliar con la estructura de esta fase, algunos autores han sugerido normalizar las fórmulas estructurales en base catiónica sobre 6 átomos de Si pfu (e.g., Jolliff et al., 1986). No obstante, no existen evidencias para considerar que el Si no pueda ser sustituido parcialmente por Al, lo cual da escasa justificación a la normalización a Si = 6 átomos pfu (cf. Gallagher, 1988).

Los elementos analizados por microsonda electrónica en este trabajo han sido Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Mg, Ca, Na, K y F (Apéndice 2 Tabla T). De ellos, Cr y Zn se presentan en cantidades trazas o menores del límite de detección (i.e., 0.01 % en peso de los óxidos correspondientes). La precisión en el análisis del F se considera mala, aunque se ofrece en las fórmulas estructurales. De la introducción anterior queda claro

que las composiciones de turmalinas obtenidas con microsonda electrónica inducen incertidumbres importantes en las fórmulas estructurales basadas en 24.5 oxígenos debido a los elementos no analizables (H, Li y B) y a la imposibilidad de distinguir Fe^{2+} y Fe^{3+} . La ausencia de análisis de B no introduce errores importantes dado que es muy probable que su abundancia se aproxime a los teóricos 3 átomos pfu, pero la ausencia de análisis de H y O, y en menor medida Li, sí es considerada como una causa importante en la precisión de las composiciones. Por otra parte, se considera que la ausencia de análisis independientes de Fe^{3+} y Fe^{2+} introduce imprecisiones de importancia menor, al menos en las turmalinas coexistentes con grafito en metapelitas (cf. Henry y Guidotti, 1985; Foit et al., 1989, mostraron que las cantidades de Fe^{3+} son subordinadas respecto de Fe^{2+} en base a espectroscopía Mössbauer de schorlos pegmatíticos).

Las fórmulas estructurales de las turmalinas analizadas han sido calculadas sobre la base de 49 cargas (i.e., 24.5 oxígenos o $18 \text{ O}, 4(\text{OH},\text{F})$ y 3BO_3) siguiendo los procedimientos más usuales de asignación de cationes en las distintas posiciones estructurales (cf. Foit y Rosemberg, 1977; Henry y Guidotti, 1985):

- El B ocupa totalmente las posiciones de coordinación 3.
- Las posiciones tetraédricas están ocupadas por Si y, en caso de presentarse en cantidades menores de 6 átomos pfu, por Al hasta la ocupación completa.
- En las posiciones Z se asignan 6 átomos de Al.
- El resto del Al, Cr, Ti, $\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$, Mn, Zn, y Mg asignan a las posiciones Y.
- El Ca, Na, K, se asignan a las posiciones X.

Como ya se ha indicado antes, hay que indicar que esta fórmula estructural es incorrecta en términos cristalquímicos ya que (1) es muy probable que $(\text{OH},\text{F}) < 4$, (2) no se considera la partición de elementos en más de una posición octaédrica (e.g., R^{2+} en posiciones Y y Z), (3) no se considera la posibilidad de que parte del Mg se localice en posiciones X, y (4) es probable que las cantidades absolutas de vacantes en las posiciones Y estén sobreestimadas. No obstante, y como veremos más adelante, para la mayor parte de los propósitos relacionados con la modelización de la solución sólida no es necesario tener en cuenta los puntos (2) y (3). Los puntos (1) y (4) son de mayor importancia, ya que indirectamente afectan a las cantidades absolutas de otros componentes, como las vacantes en las posiciones X.

4.9.2.2. COMPONENTES MOLECULARES Y VECTORES DE INTERCAMBIO

En términos de componentes mayoritarios, la composición de las turmalinas suele adscribirse a las series de solución sólida dravita-schorlo y schorlo-elbaita (ver Tabla 4.9.1 para las fórmulas de los términos extremos). Esta última serie parece que presenta una laguna composicional (Deer et al., 1962). En la Tabla 4.9.1 se resumen los términos extremos comúnmente aceptados para describir la composición de las turmalinas. Todos estos términos extremos pueden ser explicados por sustituciones simples (i.e., homovalentes) y acopladas (i.e., heterovalentes) o combinaciones de las mismas a partir de cualquier término extremo seleccionado. Puede observarse como una gran cantidad de ellos no pueden evaluarse a partir de análisis de microsonda debido a la ausencia de estimaciones independientes de Li, H, O, y Fe^{3+} . Como ya se ha comentado, existen además problemas añadidos, como es la imposibilidad de repartir un un mismo catión en posiciones estructurales distintas (e.g., el término cálcico uvita). Existen además otras sustituciones potencialmente operativas a las que no se suelen asociar términos extremos debido al escaso rango de

variación de los cationes implicados. Este es el caso de la sustitución tschermak y de sustituciones que involucran al Ti.

Tabla 4.9.1. Componentes moleculares comunes de turmalina y vectores de intercambio.

Término extremo	Fórmula estructural			Vectores de intercambio		
	X	Y	Z	[IV]	(O,OH,F)	
dravita	Na	Mg ₃	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	
schorlo	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	FeMg ₁ (4.26)
tsiliasita	Na	Mn ₃	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	MnMg ₁ (4.46)
ferridravita*	Na	Mg ₃	Fe ³⁺ ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	Fe ³⁺ Al _{(z)-1} (4.47)
cromodravita	Na	Mg ₃	Cr ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	CrAl _{(z)-1} (4.48)
elbaita*	Na	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	LiAl _{(y)Mg₂} (4.49)
liddicoatita*	Ca	Li ₂ Al	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	CaLi ₂ Al _{(y)Na₁Mg₃} (4.50)
uvita*	Ca	Mg ₃	Mg ₁ Al ₅	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	CaMg _{(z)Na₁Al_{(z)-1}} (4.51)
dravita Na-deficiente	(o)	Mg ₂ Al	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ (OH) ₄	(o) _(x) Al _{(y)Na₁Mg₁} (4.52)
buergerita*	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ O ₃ F	Fe ³⁺ O ²⁻ Mg ²⁺ ₁ (OH) ₁ (4.53)
dravita H-deficiente*	Na	Al ₃	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ O ₃ (OH)	Al _{(y)O²⁻Mg₁(OH)₁} (4.54)
dravita H- y Na-deficiente*	(o)	Al ₃	Al ₆	(BO ₃) ₃ Si ₆	O ₁₈ O ₂ (OH) ₂	(o) _(x) Al _{(y)3Na₁Mg₃O²⁻₂(OH)₂} (4.55)

Otros vectores de intercambio no asociados a términos extremos específicos

tschermak (tk)	Al ₂ Si ₁ Mg ₁	(4.13)
Ti-tschermak (Ti-tk)	TiAl ₂ Mg ₁ Si ₂	(4.56)
Ti-vacante (Ti-vac)	Ti(o) _{(y)Mg₂}	(4.57)
Ti-espinela (Ti-sp)	TiMgAl _{(y)-2}	(4.58)
*	CaLiNa ₁ Mg ₁	(4.59)
	Mg _{(x)Mg_{(y)Na₁Al_{(y)-1}}}	(4.60)
	CaMg _{(y)Na₁Al_{(y)-1}}	(4.61)
y-deficiente (y-def)	Al _{(y)2(o)_{(y)Mg₃}}	(4.62)
	[IV]Al(o) _(x) [IV]Si ₁ Na ₁	(4.63)

Nota: *Términos extremos y vectores de intercambio no evaluables con análisis de microsonda normalizados a 24.5 oxígenos debido a (1) la imposibilidad de analizar Li, H, O, (2) distinguir entre Fe³⁺ y Fe²⁺, y (3) efectuar un reparto de un mismo catión en posiciones estructurales distintas. (o) = posición vacante. El término extremo dravita H-deficiente también se ha denominado olenita (cf. Burt, 1989). Algunos vectores se han nombrado como en las micas por conveniencia.

De la misma manera que en el caso de la estauroлита, no se pretende en este apartado ofrecer una evaluación crítica y exhaustiva de los los distintos mecanismos de sustitución y términos extremos asociados que explican las variaciones composicionales de las turmalinas (ver Burt, 1989, para una revisión reciente y muy completa). Sí merece la pena mencionar, no obstante, la importancia de las sustituciones (4.52) y (4.54) (Tabla 4.9.1) ampliamente estudiadas por F. F. Foit, P. E. Rosenberg y colaboradores (Foit y Rosenberg, 1977; Rosenberg y Foit, 1979, 1985; Rosenberg et al., 1986; Foit, 1989; Foit et al., 1989). La sustitución Na-deficiente (o)_(x)AlNa₁Mg₁ (4.52) implica la introducción de vacantes en las posiciones X (o 3a en la nomenclatura usada por Rosenberg y Foit, 1979 y Foit, 1989) en sustitución de Na, manteniéndose el balance cargas por la sustitución acoplada en las posiciones octaédricas de un catión trivalente por uno divalente (i.e., (o)_xR³⁺R²⁺₁). La mayor parte de los análisis de turmalinas naturales presentan valores de Sum X menores del teórico (1 átomo pfu), lo que es una evidencia de la importancia de esta sustitución. No obstante, otras sustituciones son posibles para explicar las variaciones en la ocupancia en X, tales como la sustitución (4.63), similar a la sustitución pirofilita en la moscovita. La escasa variación de Si en las

turmalinas naturales indica que esta sustitución no es operativa, aunque Foit et al. (1989) han sugerido su efectividad subordinada en algunas turmalinas deficientes en cationes alcalinos. Por otra parte, la sustitución de deshidroxilación (4.54) implica la sustitución de $(\text{OH})^-$ por O^{2-} , balanceándose de nuevo la estructura por la sustitución de un cation trivalente por otro divalente en posiciones octaédricas (i.e., $\text{R}^{3+}\text{O}^{2-}\text{R}^{2+}_{-1}(\text{OH})^-_{-1}$). La inspección de análisis con estimaciones independientes de H (Foit y Rosenberg, 1977) muestra deficiencias en (OH,F,Cl) sobre los 4 cationes teóricos, lo que sugiere la importancia de esta sustitución. Si esta sustitución se produce mediante un proceso de oxidación de Fe, el termino extremo asociado es la buergerita (Tabla 4.9.1). Foit y Rosenberg (1977) sugirieron que las sustituciones Na-deficiente (4.52) y de deshidroxilación (4.54) se acoplan en muestras naturales, dando lugar a composiciones deficientes en (OH) y cationes alcalinos, modelizables por la solución sólida $\text{R}^{+}_{1-x}\text{R}^{3+}_3\text{R}^{3+}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{O}_{3-x}(\text{OH})_{1+x}$. En el caso de turmalinas con razones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ bajas, el cation R^{3+} dominante es (lógicamente) Al, lo cual sugiere que turmalinas con excesos en Al pueden presentar estas sustituciones de manera significativa, siempre que el Li sea minoritario. Foit y Rosenberg (1977) concluyeron además, que la sustitución de deshidroxilación es más importante que la sustitución Na-deficiente en la explicación de la variabilidad composicional del conjunto de turmalinas estudiadas por ellos (i.e., aproximadamente 3:1). Por lo tanto, si los resultados de estos autores son generalizables, es muy importante tener en cuenta el efecto de cantidades de O en exceso sobre las teóricas dada la importancia de la sustitución Na-deficiente en turmalinas naturales cercanas al *join* dravita-schorlo.

4.9.3. ESPECTRO COMPOSICIONAL

A pesar del limitado número de análisis, se han detectado variaciones composicionales intermuestra asociadas a cambios en la composición de las rocas, y variaciones intramuestra asociadas a zonación de los cristales y a diferencias entre granos de distinta generación. El espectro composicional de las turmalinas estudiadas puede apreciarse en las Tablas 4.9.2 (todas las muestras), 4.9.3 (metapelitas grafitosas) y 4.9.4 (gneises leucocratos).

4.9.3.1. COMPOSICIÓN DE LA TURMALINA VS TIPO DE ROCA

Un primer acercamiento a la composición de las turmalinas estudiadas puede realizarse en términos de los efectos debidos a la composición del sistema. En un estudio sistemático de un gran número de análisis de turmalinas de rocas metamórficas, ígneas e hidrotermales publicados hasta la fecha, Henry y Guidotti (1985) ofrecieron diagramas triangulares catiónicos sobre base molar que permiten distinguir la composición de las turmalinas en función del tipo de roca (ver también Plimer y Lees, 1988). Tal y como señalan Henry y Guidotti (1985), este tipo de diagramas es interesante ya que los resultados derivados son independientes del tipo de normalización estructural elegida al proyectarse proporciones de componentes catiónicos. No obstante, presentan el inconveniente de perder la información relativa a los valores absolutos de los componentes (como en todas las proyecciones baricéntricas), que sí son función de la normalización. Además, este tipo de proyecciones considera al mismo tiempo el efecto acumulativo de un número potencialmente alto de sustituciones, por lo que no pueden deducirse las sustituciones operativas en una base de datos determinada.

Las composiciones de las turmalinas estudiadas se han proyectado en los diagramas $\text{Al}_{\text{total}}\text{-Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ $\text{Al}_{50}\text{Mg}_{50}$ y Ca-Fe-Mg de la Figura 4.9.1, donde también se han proyectado algunos componentes moleculares

de interés (ver Tabla 4.9.1) y los campos definidos por Henry y Guidotti (1985) en función del tipo de roca. Puede observarse que los datos se agrupan en dos poblaciones claramente diferenciadas que se corresponden con las muestras de metapelitas grafitosas (esquistos y gneises pelíticos) y de gneises leucocratos. Las turmalinas de los esquistos moscovíticos (T499b) asociados a los gneises leucocratos son similares a las de los gneises bandeados y aplíticos, a pesar de su composición pelítica. En el diagrama $Al_{total}-Fe_{50}Al_{50}-Al_{50}Mg_{50}$ (Figura 4.9.1) las muestras de metapelitas grafitosas se proyectan en el campo 4 correspondientes a metapelitas y metapsammitas con fases saturadas en Al, lo cual es consistente con las asociaciones de fases de estas rocas. Los tres análisis que se proyectan en el campo 5 de metapelitas y metapsammitas sin fases saturadas en Al corresponden al núcleo de un cristal zonado de la muestra muestra T320 (esquisto con St+Grt+Bt+Fib), mientras que el único análisis que presenta una razón $Fe/(Fe+Mg) > 0.5$ y se proyecta junto con las muestras de gneises leucocratos corresponde al núcleo de un cristal de la muestra T448 (esquisto con St+Grt+Bt). Por lo tanto, las composiciones de algunos núcleos parecen discordantes respecto del conjunto de análisis disponibles de metapelitas.

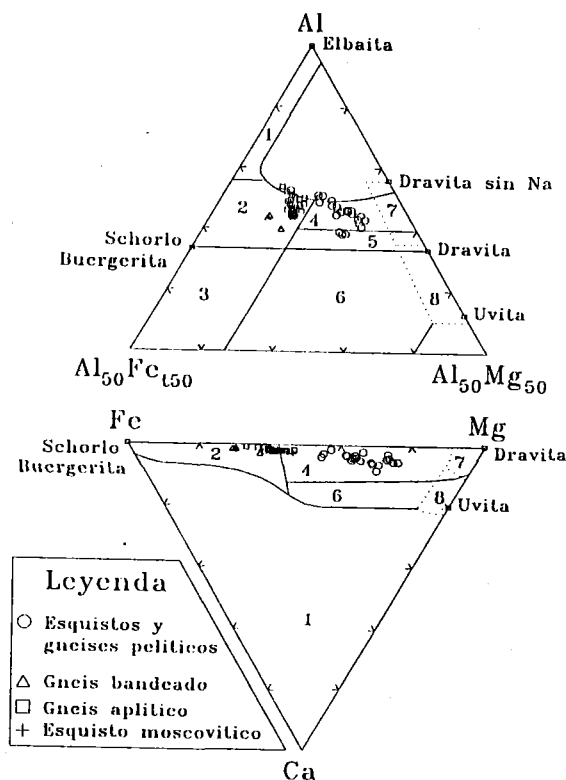


Figura 4.9.1. Proyección de los análisis de turmalina en los diagramas $Al_{total}-Fe-Mg$ y $Ca-Fe-Mg$, términos moleculares significativos (Tabla 4.9.1) y campos definidos por Henry y Guidotti (1985) para turmalinas de distintos tipos de rocas de (ligeramente modificado): 1: Pegmatitas y aplitas ricas en Li. 2: Granitoides pobres en Li y pegmatitas y aplitas asociadas. 3: Rocas con abundante cuarzo y turmalina ricas en Fe^{3+} (granitos alterados hidrotermalmente). 4: Metapelitas y metapsammitas con fases saturadas en Al (en el diagrama $Ca-Fe-Mg$ también se incluyen rocas con abundante cuarzo y turmalina). 5: Metapelitas y metapsammitas sin fases saturadas en Al. 6: Rocas con abundante cuarzo y turmalina ricas en Fe^{3+} , rocas de silicatos cálcicos y metapelitas. 7: Rocas ultramáficas de bajo Ca y metasedimentos ricos en Cr y V. 8: Metacarbonatos y metapiroxenitas (en el diagrama $Al_{total}-Fe-Mg$).

Tabla 4.9.2. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para todos los análisis de turmalina normalizados a 49 e.s.u (n=53, excepto para el Zn n=11).

	Min	Max	Media	σ	Si	[VI]Al _y	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum Y	Ca	Na	K	Sum X	Al _{tot}	Fe/Fe+Mg
Si	5.838	6.011	5.939	0.042													
[IV]Al	0.000	0.162	0.061	0.041													
[VI]Al _z	6.000	6.000	6.000	0.000													
[VI]Al _y	0.024	0.636	0.345	0.134													
Ti	0.035	0.168	0.082	0.025													
Cr	0.000	0.011	0.004	0.003													
Fe	0.570	1.767	1.165	0.324													
Mn	0.000	0.022	0.009	0.008													
Zn	0.000	0.021	0.005	0.006													
Mg	0.725	1.950	1.224	0.376													
Sum Y	2.771	2.953	2.830	0.037													
Ca	0.022	0.223	0.072	0.043													
Na	0.466	0.882	0.732	0.114													
K	0.000	0.029	0.012	0.008													
Sum X	0.565	0.965	0.816	0.108													
Al _{tot}	6.049	6.730	6.406	0.154													
Fe/Fe+Mg	0.226	0.709	0.491	0.140													
Na/Na+Ca	0.705	0.972	0.908	0.058													

Tabla 4.9.3. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para los análisis de turmalinas normalizados a 24.5 oxígenos de esquistos y gneises pelíticos estromáticos (n=22, excepto para el Zn, n= 9).

	Min	Max	Media	σ	Si	[VI]Al _y	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum Y	Ca	Na	K	Sum X	Al _{tot}	Fe/Fe+Mg
Si	5.838	6.005	5.922	0.039													
[IV]Al	0.000	0.162	0.078	0.039													
[VI]Al _z	6.000	6.000	6.000	0.000													
[VI]Al _y	0.089	0.636	0.327	0.153													
Ti	0.035	0.124	0.088	0.024													
Cr	0.000	0.011	0.006	0.003													
Fe	0.570	1.289	0.825	0.171													
Mn	0.000	0.021	0.002	0.005													
Zn	0.000	0.021	0.006	0.007													
Mg	0.805	1.950	1.596	0.288													
Sum Y	2.802	2.953	2.847	0.039													
Ca	0.022	0.223	0.108	0.046													
Na	0.466	0.824	0.652	0.084													
K	0.000	0.012	0.006	0.003													
Sum X	0.565	0.894	0.766	0.084													
Al _{tot}	6.117	6.730	6.406	0.170													
Fe/Fe+Mg	0.226	0.616	0.345	0.088													
Na/Na+Ca	0.705	0.968	0.858	0.060													

En este mismo diagrama, las composiciones de las turmalinas de gneises leucocratos y esquistos moscovíticos se proyectan en el campo 2 correspondiente a granitoides pobres en Li y pegmatitas y aplitas asociadas, aunque en el diagrama Ca-Fe-Mg (Figura 4.9.1) algunas composiciones se proyectan en el campo de las metapelitas (nótese que las composiciones que se adentran en el campo de metapelitas corresponden tanto al gneis aplítico T335 como al esquistos moscovítico T499b). Desafortunadamente, Henry y Guidotti (1985) no distinguieron complejos anatécicos enraizados, si bien estos resultados son consistentes con las características de turmalinas de rocas de composición similar (i.e., cuerpos graníticos plutónicos).

Los diagramas de la Figura 4.9.1 permiten hacer algunas generalizaciones adicionales. Las turmalinas de las metapelitas grafitosas son ricas en Mg (i.e., Fe/(Fe+Mg) < 0.5), mientras que las de los gneises leucocratos y rocas asociadas son ricas en Fe (Fe/(Fe+Mg) > 0.5) y más pobres en Ca (Tablas 4.9.3 y 4.9.4). Aunque no se diferencian en el diagrama, los análisis que presentan las razones Fe/(Fe+Mg) más bajas

Tabla 4.9.4. Estadística básica y coeficientes de correlación Pearson para los análisis de turmalinas normalizados a 24.5 oxígenos de gneises leucocratos (n=31, excepto para el Zn, n=2).

	Min	Max	Media	σ	Si	[^{VI}]Al _y	Ti	Fe	Mn	Mg	Sum Y	Ca	Na	K	Sum X	Al _{tot}	Fe/(Fe+Mg)
Si	5.862	6.011	5.952	0.040													
[^{IV}]Al	0.000	0.138	0.049	0.039													
[^{VI}]Al _z	6.000	6.000	6.000	0.000													
[^{VI}]Al _y	0.024	0.587	0.357	0.121	-0.521												
Ti	0.040	0.168	0.077	0.025	0.225	-0.577											
Cr	0.000	0.010	0.002	0.003													
Fe	1.178	1.767	1.407	0.130	0.477	-0.534	0.487										
Mn	0.003	0.022	0.014	0.005	0.084	-0.253	-0.522	0.039									
Zn	0.003	0.006	0.005	0.002													
Mg	0.725	1.223	0.959	0.114	0.015	-0.355	0.028	-0.584	0.137								
Sum Y	2.771	2.883	2.817	0.031	0.240	-0.195	0.674	0.412	-0.601	-0.123							
Ca	0.024	0.069	0.047	0.012	0.161	-0.552	0.040	-0.266	0.484	0.777	-0.318						
Na	0.608	0.882	0.788	0.099	-0.100	-0.429	-0.310	0.013	0.751	0.282	-0.712	0.503					
K	0.003	0.029	0.016	0.008	0.291	-0.425	-0.283	-0.058	0.728	0.385	-0.612	0.729	0.682				
Sum X	0.661	0.965	0.852	0.111	-0.052	-0.470	-0.292	-0.020	0.771	0.360	-0.710	0.604	0.992	0.755			
Al _{tot}	6.049	6.708	6.406	0.145	-0.704	0.973	-0.537	-0.568	-0.237	-0.306	-0.224	-0.508	-0.332	-0.436	-0.380		
Fe/(Fe+Mg)	0.533	0.709	0.594	0.044	0.213	-0.049	0.222	0.861	-0.061	-0.914	0.263	-0.614	-0.146	-0.264	-0.213	-0.092	
Na/(Na+Ca)	0.920	0.972	0.944	0.012	-0.184	0.324	-0.182	0.394	-0.106	-0.760	-0.020	-0.854	0.012	-0.426	-0.109	0.324	0.681

corresponden a las turmalinas del gneis pelítico con cordierita T498. Los análisis que presentan razones Fe/(Fe+Mg) más altas corresponden a las turmalinas de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt. Es interesante señalar que no se observan diferencias sustanciales en Al_{total} entre los dos tipos de turmalina, a pesar de pertenecer a asociaciones marcadamente distintas en términos de saturación en Al. Por otra parte, ambos tipos se proyectan cerca del *join* dravita-schorlo, aunque aparentemente desviadas hacia términos deficientes en alcalis y elbaita. Así, las turmalinas de los gneises bandeados se proyectan separadas de las de los gneises aplíticos, que parecen tender hacia composiciones más aluminicas (¿más ricas en Li?). Existe además una clara variación composicional en las turmalinas de esquistos grafitosos que supone un incremento de Al_{total} al aumentar Fe/(Fe+Mg), esto es, desviándose hacia el término extremo teórico de schorlo deficiente en Na (no proyectado en el diagrama, pero alineado con el término 'dravita sin Na'). Esta variación está relacionada con la zonación de algunos cristales y con el tipo de metapelita (ver más adelante).

4.9.3.2. ZONADO Y VARIACIONES INTRA-MUESTRA

Metapelitas Grafitosas

La zonación de los cristales individuales de turmalina estudiados es, en general, no muy fuerte, y parece que se hace menos pronunciada a medida que aumenta el grado metamórfico en las metapelitas (Figura 4.9.2). Las diferencias entre el núcleo y borde de la muestra T448 (esquisto con St+Bt+Grt+And, no representado en la Figura 4.9.2) son mayores que las de la muestra T320 (esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And), y estas a su vez mayores que las de las muestras T328 y T498 (gneises pelíticos). Las variaciones composicionales pueden correlacionarse con la zonación óptica, aunque los patrones de cambio de color (en general, de verde en el núcleo a marrón en el borde) no se corresponden con los mismos cambios composicionales (comparar la zonación contrapuesta de los cristales de las muestras T320 y T328 en la Figura 4.9.2).

Los perfiles elementales de los cristales de las muestras de metapelitas grafitosas sugieren una zonación continua (Figura 4.9.2), sin saltos composicionales bruscos, lo que excluiría considerar a los núcleos como

relictos detríticos (cf. Henry y Guidotti, 1985). La zonación mostrada por el cristal de la muestra T320 (esquisto) indica un fuerte acople de Al, Mg y Na, lo que sugiere la operatividad de la sustitución Na-deficiente (4.52) y el aumento las vacantes en las posiciones X hacia los bordes. Las variaciones en el resto de los elementos son escasas (Si, Ti) o no concluyentes (Fe), aunque parece que el Ca aumenta hacia los bordes. Los perfiles elementales de la muestra T328 (gneis pelítico) presentan una débil zonación contraria a la del cristal de la muestra anterior en términos de Na, Al y Mg, que indicaría un descenso de las vacantes en X hacia los bordes. Fe y Si muestran un comportamiento antipatético respecto de Mg, mientras que Ti y Ca aumentan y la razón Fe/(Fe+Mg) desciende hacia los bordes al aumentar el Mg y Na. No obstante, los valores absolutos de los distintos elementos son similares en ambos cristales. Sin embargo, el cristal de la muestra T498, un gneis pelítico con cordierita, presenta claras diferencias respecto de los anteriores, específicamente aumentos en Mg y descensos en Al_{total} y Fe, lo que supone unas razones Fe/(Fe+Mg) más bajas.

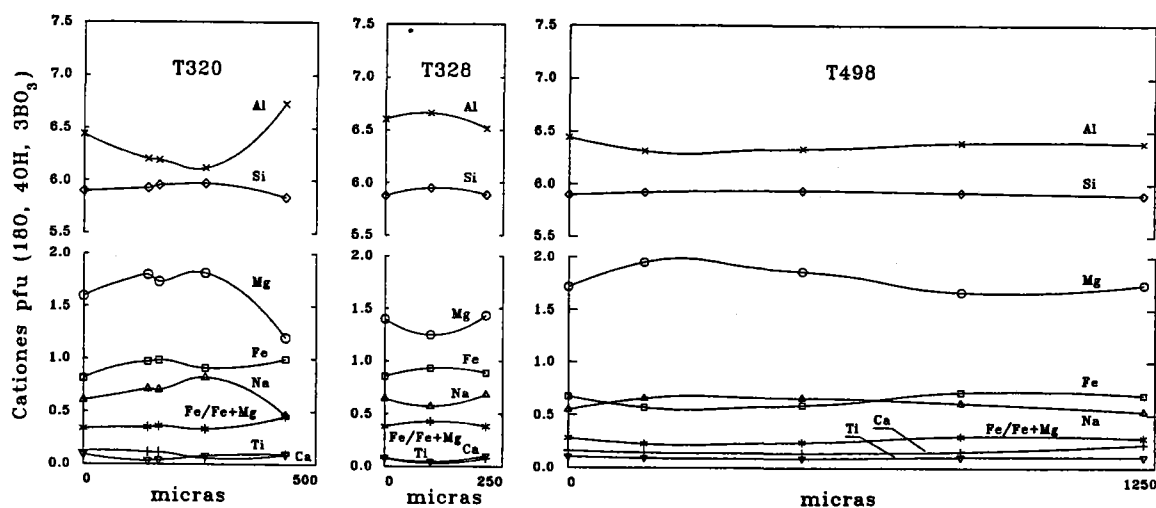


Figura 4.9.2. Perfiles elementales cuantitativos de borde a borde de distintos cristales de turmalina de metapelitas grafitosas (T320: esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And; T328: gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And; T498: gneis pelítico con St+Grt+Bt+Ky+Fib+And+Crd). Las escalas de los tres diagramas son proporcionales. El blasto de la muestra T320 presenta fuerte zonado óptico (núcleo verde claro y borde verde oscuro a marrón); el blasto de la muestra T328 presenta un débil zonado óptico en tonos verde oscuro a marrón; el blasto de la muestra T498 presenta un zonado óptico muy débil (tono marrón) aunque irregular, concentrándose los tonos algo más oscuros (más pobres en Mg) en los bordes y en parches dentro del núcleo, e incluye granate con zonación inversa (ver Capítulo 4.6, Figura 4.6.15).

Los incrementos absolutos y correlaciones elementales entre $^{[VI]}Al_{(y)}$, Mg Na y Sum X (Tabla 4.9.3) indican que la sustitución Na-deficiente (4.5.2) es la principal responsable de las variaciones composicionales en las turmalinas de las metapelitas grafitosas, en especial en los esquistos grafitosos (Figura 4.9.4), si bien la mala correlación entre Mg y Na en los gneises pelíticos (Figura 4.9.4) indica complicaciones adicionales. Dadas las correlaciones negativas entre Fe y Mg, y positivas entre $^{[VI]}Al_{(y)}$ y Fe, el intercambio $FeMg_{-1}$ puede explicar este hecho. Las correlaciones observadas indican además que el resto de sustituciones son minoritarias.

Gneises Leucocratos

Sólo se disponen de análisis suficientes de cristales individuales de la muestra T335 (Figura 4.9.3). Puede observarse que la zonación de débil, incluso en el cristal pegmatítico a pesar del zonado óptico. Los dos granos ilustrados en la Figura 4.9.3 son similares en composición. No obstante, existen diferencias composicionales entre éstos y los pequeños cristales con texturas simplectíticas con cuarzo nucleados en los bordes de cristales primarios de moscovita. Aunque estos cristales no están diferenciados en la Figura 4.9.4, pueden identificarse fácilmente por los bajos contenidos en Na (cerca de 0.6 átomos pfu, ver Apéndice 2 Tabla T).

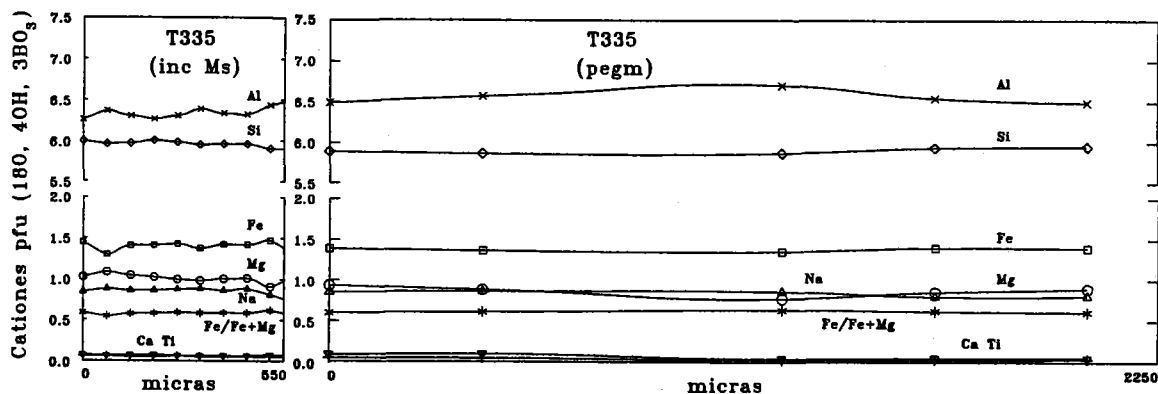


Figura 4.9.3. Perfiles elementales cuantitativos de cristales de turmalina del gneis aplítico T335. Las escalas de los dos diagramas son proporcionales. El cristal incluido en un cristal de moscovita primaria (inc Ms) presenta zonado óptico irregular con tono verde en la mayor parte del cristal y verde pálido en la parte izquierda del perfil, coincidiendo con la bajada en Fe; el cristal pegmatítico (pegm) presenta zonado óptico con un borde marrón de 500 micras (los dos análisis de la izquierda del perfil) y un núcleo homogéneo verde claro azulado (resto del perfil); debido al tamaño del cristal (>1 cm) el perfil está incompleto. Nótese que a pesar de este zonado óptico no existen variaciones composicionales relacionadas.

Igualmente distinguibles en la Figura 4.9.4 son los análisis de las turmalinas del gneis bandeado (triángulos), que presentan bajos contenidos en Na y Mg y cantidades elevadas de Fe. En conjunto, pueden apreciarse cómo las variaciones composicionales de las turmalinas de los gneises leucocratos son claramente contrapuestas a las de las metapelitas grafitosas. Destaca la correlación negativa entre $^{VI}Al_{(y)}$ y Fe, y la escasa correlación entre el $^{VI}Al_{(y)}$ y Na, lo que sugiere una escasa contribución de la sustitución Na-deficiente. No obstante, estas turmalinas presentan cantidades menores de ocupancia en las posiciones Y, lo cual implica la operatividad de la sustituciones que introduzcan vacantes en estas posiciones (e.g., 4.57 y/o 4.62) y/o de la sustitución de deshidroxilación (4.54). Nótese que en estas turmalinas existe una correlación positiva entre Fe y Sum X (Tabla 4.9.4), no observada en las metapelitas grafitosas (Tabla 4.9.3), lo cual sugiere la operatividad de la sustitución de deshidroxilación asociada al término extremo buergerita (4.53) y la presencia de Fe^{3+} en cantidades sustanciales. Esto no sería de extrañar dada la ausencia de grafito en estas rocas.

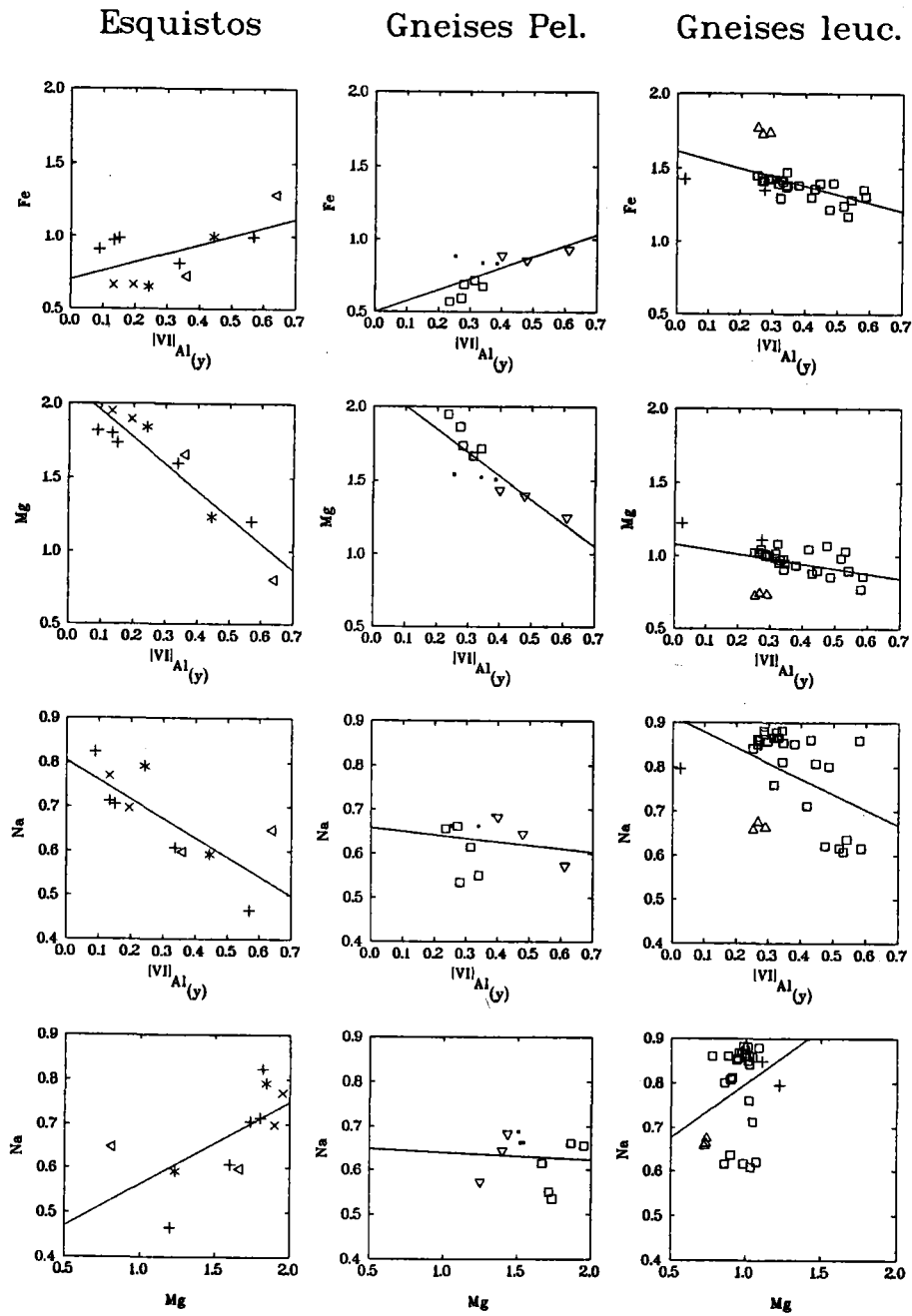


Figura 4.9.4. Diagramas de variación binarios para las turmalinas analizadas en los distintos tipos de rocas. Cationes normalizados a 24.5 oxígenos. Los símbolos se refieren a distintas muestras dentro de cada grupo. Los análisis de los cristales mostrados en las Figuras 4.9.2 y 4.9.3 son: T320 (esquisto) cruces, T328 (gneis pelítico) triángulos invertidos, T498 (gneis pelítico) cuadrados, y T335 (gneis leucocrato aplítico) cuadrados. Las líneas sólidas son líneas de regresión sobre todos los puntos de cada diagrama.

4.9.4. EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS COMPOSICIONALES MEDIANTE VECTORES DE INTERCAMBIO

La modelización de la solución sólida de la turmalina se ha efectuado en términos de vectores de intercambio siguiendo el procedimiento algebraico expuesto en el Capítulo 4.3, transformando la base catiónica a una base de vectores de intercambio y un componente aditivo (J.B. Thompson, 1982a). Este método es particularmente interesante en el caso de las turmalinas dado que permite sortear el problema de la asignación de un mismo elemento a posiciones estructurales distintas (cf. J.B. Thompson, 1982a, p. 21; ver también Burt, 1989). El término aditivo seleccionado es dravita, y los vectores de intercambio han sido seleccionados a partir de consideraciones teóricas, prácticas (ver más adelante) y en función de las correlaciones catiónicas observadas. Como es obvio, la normalización estructural elegida condiciona la selección de los vectores de intercambio, dado que gran parte de las sustituciones comunes en turmalina no pueden ser evaluadas (Tabla 4.9.1).

Las descripciones anteriores indican la importancia de las sustituciones Na-deficiente (4.52) y FeMg_1 , lo que sugiere la posibilidad de que existan sustituciones de deshidroxilación no evaluables con la normalización estructural elegida. Una evidencia indirecta que apoyaría esto es la sugerencia de Foit y Rosenberg (1977) de que las sustituciones Na-deficiente (4.52) y de deshidroxilación (4.54) van acopladas. En un intento de ajustar mejor las fórmulas estructurales, las mismas fueron recalculadas suponiendo que las vacantes en las posiciones Y son inexistentes y que las cantidades de OH son variables, siguiendo la sugerencia de Henry y Guidotti (1985) y Foit et al. (1989). Las cantidades de (OH,F) resultantes oscilan entre 3.241 y 3.846 (media=3.436, $\sigma=0.124$), valores que se corresponden con cantidades de O sobre los 18 teóricos no ligados a H y B de 18.759 y 18.154 (media=18.564, $\sigma=0.124$), respectivamente. Estas estimaciones coinciden con las de Henry y Guidotti (1985) y Foit et al. (1989).

Las cantidades de Si son mayores de 6 átomos pfu en 5 análisis de un total de 53 (Tabla Apéndice 2 Tabla T1), aunque tal exceso es de entidad menor (máximo de 0.011 átomos pfu, Tabla 4.9.2) y puede asumirse que es debido a dispersión analítica. Sin embargo, y como era esperable, la normalización a Sum Y = 3 resulta en un gran número de análisis con valores de Si > 6 (31 del total de 53 análisis), hasta un máximo de 6.087 átomos pfu (media=6.040, $\sigma=0.024$), lo cual no puede considerarse ajustado desde el punto de vista cristalquímico. Es muy probable que este resultado sea debido, al menos en parte, a la ausencia de análisis de otros elementos, particularmente Li, y a la posibilidad de que no todas las vacantes en las posiciones Y sean ficticias (ver más adelante). No obstante, las deficiencias absolutas en la ocupancia en Y son mayores que estos excesos en Si, por lo que si todas las vacantes en Y son ficticias se podría considerar la normalización a Sum Y = 3 más ajustada.

En este sentido, debe indicarse que la normalización estructural a Sum Y = 3 es simplemente una transformación lineal, esto es, que existe una dependencia entre Sum Y (normalización a 24.5 oxógenos) y OH (normalización a Sum Y =3) expresable como $\text{OH} = -6.000 + 3.333 \cdot \text{Sum Y}$; en el presente caso, la dependencia lineal tiene la forma: $\text{OH} = -5.983 + 3.329 \cdot \text{Sum Y}$ ($r = 0.999$). La pendiente de esta recta indica que, si Sum Y = 3, por cada -0.1 átomos pfu de incremento observado en la ocupancia en Y se produciría un cambio de -0.33 átomos de OH. Por lo tanto, dado que la transformación simplemente implica trasladar las variaciones en Sum Y a variaciones en OH sin modificar las proporciones de otras variables, las vacantes en las posiciones Y pueden usarse como estimación de las posibles cantidades de OH sin necesidad de llevar a

cabo la transformación. Por esta razón, y por el hecho de que en un gran número de análisis las cantidades de Si exceden el valor máximo de 6 átomos pfu, en este trabajo no se ha considerado oportuno normalizar los análisis a $\text{Sum Y} = 3$, aunque esta normalización podría ajustarse mejor a la realidad en los casos de que se disponga de análisis más completos. Tampoco se ha considerado oportuno normalizar a 6 átomos de Si dado que no existen ninguna razón para imposibilitar la existencia de sustituciones de Si por Al en las posiciones tetraédricas (cf. Gallagher, 1988). El vector seleccionado para modelizar las vacantes en Y (e indirectemente OH) es $\text{Al}_{(y)2}(\text{o})_{(y)}\text{Mg}_3$ (4.62, Tabla 4.9.1), similar al di-trioctaédrico en las micas.

Por otra parte, las variaciones observadas en Si son de entidad menor si se comparan con las de otras variables, particularmente las variaciones en las deficiencias en X, por lo que sus variaciones se modelizan con la sustitución tschermak (4.13) y no con la sustitución (4.63) sugerida por Foit et al. (1989). La sustitución tschermak, aunque limitada, no entra en contradicción con las correlaciones observadas (Tablas 4.9.3 y 4.9.4). La modelización de los cambios en Ti es difícil dado el carácter minoritario de este elemento. Henry y Guidotti (1985) consideraron la sustitución Ti-tschermak (4.56), mientras que Burt (1989) señaló la posibilidad de la sustitución Ti-espinela (4.58) (Tabla 4.9.1). Sin embargo, es interesante señalar la existencia de una correlación positiva entre Ti y Sum Y en las turmalinas de los gneises leucocratos (Tabla 4.9.4), lo cual podría considerarse como una evidencia para la estabilización del Ti a través de sustituciones que impliquen la introducción de vacantes en las posiciones Y, i.e., la sustitución Ti-vacante (4.57) (Tabla 4.9.1). A pesar de que esta posibilidad no ha sido considerada en ningún estudio precedente, la sustitución Ti-vacante (4.57) se considera en este caso más ajustada que las sustituciones de Ti anteriores. Las correlación negativa entre Ca y $^{[VI]}\text{Al}_{(y)}$ y positiva entre Ca y Mg (Tablas 4.9.3 y 4.9.4) sugieren claramente la operatividad de la sustitución uvita (4.51) o la sustitución (4.61). Puesto que la sustitución uvita no puede ser evaluada debido a la normalización estructural seleccionada, se considerará la operatividad de la sustitución (4.61) denominándola $v\text{Ca}$, aunque la única diferencia entre ambas es que el intercambio entre Mg y Al se verifica en las posiciones Y en lugar de Z. Las variaciones de elementos menores, Cr, Mn, Zn y K se modelizan por los vectores $\text{Cr}^{[VI]}\text{Al}_{(y)-1}$, MnMg_1 , ZnMg_1 y KNa_1 , respectivamente.

El conjunto de vectores de intercambio linealmente independiente seleccionado junto con el término aditivo dravita para mostrar las variaciones composicionales en las turmalinas estudiadas es el mostrado en la Tabla 4.9.5. Nótese que el número de componentes intercambio es 10, igual al número de componentes en las fórmulas estructurales (18, incluyendo B y H) menos el número de constricciones estequiométricas (8, incluyendo $B=3$ y $\text{OH}=4$) satisfechas por el componente aditivo dravita. La transformación de coordenadas supone explicar las composiciones por desviaciones del término externo dravita, ya que la transformación implica que $\text{dravita} = 1$ en todos los casos. Nótese que no se han distinguido las distintas posiciones estructurales para evitar problemas con la normalización estructural elegida, aunque algunas sustituciones pueden relacionarse con vectores particulares de la Tabla 4.9.1.

El resultado de la transformación de base puede apreciarse en la Figura 4.9.5. Esta figura representa la contribución de cada variable (catiónicas y vectores) en los componentes principales I y II (Tablas 4.9.6 y 4.9.7). Para el caso sobre base catiónica no se han reducido el número de variables en función de las constricciones estequiométricas, lo cual es estadísticamente incorrecto como se discutió para las biotitas (Capítulo 4.5). Por esta razón, además de desbalance de cargas aparece desbalance de masas en los componentes principales (o vectores de intercambio múltiples). Puede apreciarse como la mayor parte de las variaciones composicionales afectan a los cationes Fe y Mg (componente principal I en la Tabla 4.9.6 y base catiónica de la Figura 4.9.5), y en menor medida a $^{[VI]}\text{Al}_{(y)}$, Na y $(\text{o})_x$ (componente principal II en la Tabla

4.9.6 y base catiónica de la Figura 4.9.5), lo cual se traduce en que los vectores $FeMg_{-1}$ y $AlMg_{-1}Na_{-1}$ (Na-def) son dominantes en los componentes principales I y II de la Tabla 4.9.7, respectivamente, tal y como se ilustra en la Figura 4.9.5 (base vectorial).

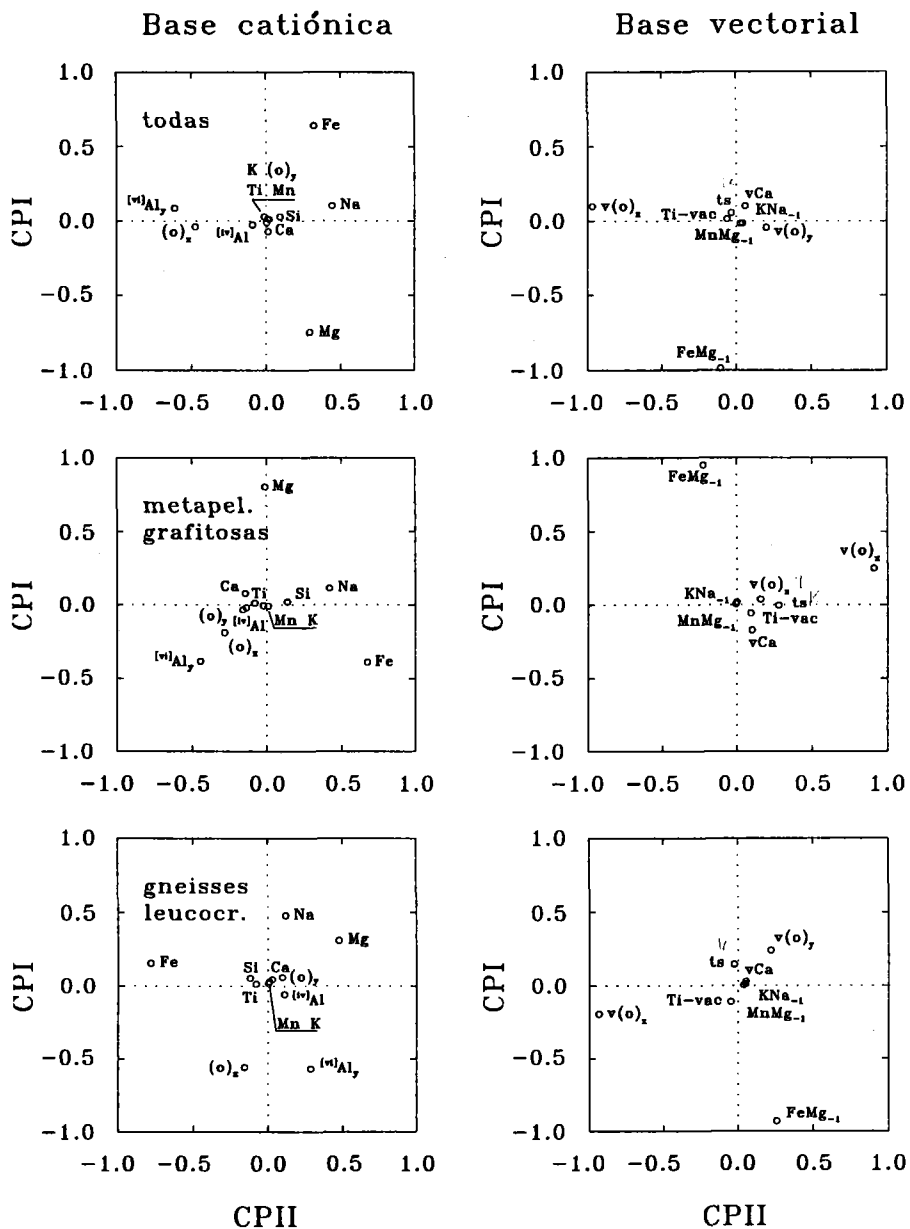


Figura 4.9.5. Diagramas binarios donde se representan la composición de los componentes principales I y II deducidos para todas las muestras, metapelitas grafitosas y gneiss leucocratos, en términos catiónicos (24.5 oxígenos, Tabla 4.9.6) y vectores de intercambio (Tabla 4.9.7). Nótese que la mayor parte de las variaciones composicionales se describen por los vectores $FeMg_{-1}$ y Na-deficiente (aunque no pueden evaluarse la sustitución de H-deficiente 4.54- ni las sustituciones de Li).

Tabla 4.9.5. Matriz de transformación de base catiónica a base vectorial para las turmalinas.

	Si	Al	Cr	Ti	Fe	Mn	Zn	Mg	Ca	Na	K
dravita	6	6	0	0	0	0	0	3	0	1	0
FeMg ₁	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	0	0
MnMg ₁	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	0	0
ZnMg ₁	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0
CrAl ₁	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
KNa ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1
Al ₂ Si ₁ Mg ₁ (tk)	-1	2	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
TiMg ₂ (Ti-vac)	-2	2	0	1	0	0	0	-1	0	0	0
CaMgNa ₁ Al ₁ (vCa)	0	-1	0	0	0	0	0	1	1	-1	0
Al ₂ Mg ₃ (y-def)	0	2	0	0	0	0	0	-3	0	0	0
AlMg ₁ Na ₁ (Na-def)	0	1	0	0	0	0	0	-1	0	-1	0

Nota: tk = tschermak; Ti-vac = Ti-vacante; y-def = y-deficiente; Na-def = Na-deficiente.

Tabla 4.9.6. Cuatro primeros componentes principales (normalizados a un módulo de 1), porcentaje de varianza explicada y balance de masa y carga sobre las variables catiónicas de la normalización estructural sobre 24.5 oxígenos.

	Total (n=53)				Metapelitas (n=22)				Gneises leucocratos (n=31)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Si	0.028	0.092	-0.151	-0.668	0.020	0.137	0.215	-0.646	0.056	-0.119	-0.163	0.651
[IV]Al	-0.027	-0.092	0.143	0.660	-0.021	-0.137	-0.214	0.633	-0.056	0.110	0.16	-0.644
[VI]Al _y	0.087	-0.613	0.419	-0.118	-0.382	-0.443	0.251	0.084	-0.568	0.286	0.454	0.171
Ti	-0.012	0.004	-0.113	0.128	0.011	-0.081	0.054	0.082	-0.015	-0.079	-0.142	-0.255
Fe	0.639	0.318	-0.392	0.154	-0.389	0.677	-0.415	0.001	0.159	-0.781	0.051	-0.090
Mn	0.012	0.011	0.024	-0.012	-0.009	0.010	0.008	0.002	-0.019	0.004	0.022	0.033
Mg	-0.751	0.292	-0.183	0.034	0.803	-0.009	-0.208	-0.033	0.312	0.477	-0.569	-0.051
(o) _y	0.029	-0.013	0.251	-0.161	-0.035	-0.160	0.280	-0.092	-0.061	0.096	0.191	0.207
Ca	-0.073	0.013	-0.035	0.162	0.078	-0.144	-0.310	-0.039	-0.047	0.029	-0.033	0.021
Na	0.104	0.442	0.513	-0.085	0.115	0.419	0.602	0.293	0.480	0.118	0.433	-0.009
K	0.009	0.019	0.025	-0.026	-0.002	0.006	0.006	0.014	-0.031	0.010	0.010	0.071
(o) _x	-0.040	-0.475	-0.503	-0.051	-0.191	-0.282	-0.298	-0.267	-0.558	-0.157	-0.410	-0.083
% Var.	82.179	12.538	3.813	0.764	81.625	12.436	3.124	1.378	42.939	37.109	16.671	2.764
Δcarga	0.014	-0.002	-0.005	0.028	-0.006	-0.023	-0.055	0.064	-0.006	-0.014	0.008	0.057
Δmasa	0.006	-0.001	-0.002	0.016	-0.003	-0.007	-0.030	0.031	-0.003	-0.005	0.005	0.023

Nota: Los coeficientes de Si y [IV]Al no coinciden ya que en el conjunto de datos hay algunas muestras con Si > 6. (o)=vacante

Tabla 4.9.7. Cinco primeros componentes principales (normalizados a un módulo de 1) y porcentaje de varianza explicada sobre las variables vectoriales resultantes de la transformación de base (ver Tabla 4.9.5).

	Total (n=53)				Metapelitas (n=22)				Gneises leucocratos (n=31)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
FeMg ₁	-0.986	-0.106	-0.032	0.074	0.949	-0.223	0.169	0.117	-0.931	0.256	0.174	-0.179
MnMg ₁	-0.018	0.026	0.050	-0.011	0.018	-0.002	-0.012	0.020	0.006	0.036	0.039	0.010
KNa ₁	-0.015	0.042	0.023	-0.030	0.005	-0.008	0.001	-0.017	0.012	0.050	0.014	0.089
tk	0.057	-0.034	0.327	0.938	-0.005	0.277	0.671	-0.513	0.150	-0.027	-0.194	-0.957
Ti-vac	0.014	-0.063	-0.350	0.170	-0.057	0.091	0.091	-0.056	-0.110	-0.049	-0.481	0.062
vCa	0.104	0.058	-0.234	0.149	-0.174	0.100	0.551	0.809	0.029	0.051	-0.137	0.152
y-def	-0.044	0.199	0.826	-0.233	0.037	0.156	-0.429	0.248	0.244	0.218	0.784	-0.122
Na-def	0.101	-0.969	0.173	-0.092	0.253	0.911	-0.158	0.059	-0.194	-0.937	0.255	-0.039
% Var.	87.325	9.093	1.779	1.092	77.225	14.308	4.075	2.120	53.935	37.918	4.180	3.632

Nota: Los vectores de intercambio se nombran como en la Tabla 4.9.5 excepto. Los coeficientes en negrita señalan sobre qué vector(-es) de intercambio están cargados los componentes principales.

Puesto que el porcentaje de la varianza total explicada por los dos primeros componentes principales en base vectorial excede del 95 % (Tabla 4.9.7), y estos componentes están cargados sobre los vectores $FeMg_1$ y Na-deficiente, respectivamente, puede concluirse que estas son las sustituciones más importantes que explican las variaciones composicionales de las turmalinas estudiadas, aunque no su posición absoluta en el espacio composicional. Puede observarse que los valores de Na y Sum X son, por lo general, menores en las metapelitas que en los gneises leucocratos (Figura 4.9.4), lo cual implicaría una mayor contribución del componente Na-deficiente en la explicación de la posición absoluta de las primeras en el espacio composicional. Sin embargo, la varianza explicada por el CPII, y por lo tanto por el vector Na-deficiente, en los gneises leucocratos es más elevada que en las metapelitas grafitosas, lo cual debido a la mayor varianza de Na y Sum X observada en estas muestras.

5

Relaciones P-T-X, Historia Reaccional y Evolución P-T-t

5.1. INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se pretende modelizar la historia metamórfica del área estudiada, en términos de las condiciones intensivas sufridas y de la naturaleza de las reacciones que han dado lugar a las distintas asociaciones. Como podrá comprobarse, existe una elevada incertidumbre en lo concerniente a la caracterización de las condiciones metamórficas sufridas por estas rocas, particularmente a P intermedia, ya que las fases granate, biotita, silicato de Al, plagioclasa, moscovita y feldespato-K, cuyos componentes de fase están implicados en los equilibrios mejor calibrados y más útiles en la estimación de las condiciones fisico-químicas en sistemas pelíticos y gneísicos como los estudiados en este trabajo (e.g., Essene, 1982, 1989; Pattison y Tracy, 1991; Berman, 1991, y referencias contenidas en estos trabajos), presentan fuertes heterogeneidades composicionales inducidas por procesos reaccionales sufridos durante la descompresión, y no existe garantía de que determinadas combinaciones de composiciones representen condiciones de equilibrio. A pesar de esta incertidumbre, es posible estimar las condiciones P-T sufridas en algunas rocas ya que las tendencias de variación composicional permiten extraer de las bases de datos aquellas composiciones que se infieren aproximadas a las condiciones de equilibramiento a alta P. No obstante, en otras rocas la estimación de T es imposible.

Otro objetivo de este Capítulo es ofrecer las bases para el análisis y modelización de los procesos reaccionales progradados y asociados a la descompresión. Los complejos patrones de zonación de los porfidoblastos de granate y la variabilidad composicional de los núcleos de los granates del grupo II sugieren que la evolución de las condiciones metamórficas pre-descompresión ha debido de ser compleja. Esto hace interesante un intento de interpretación de datos termobarométricos extraíbles de las rocas analizadas en términos de la evolución P-T precoz anterior al pico de presión que precedió a la descompresión. Los resultados obtenidos son interesantes ya que indican una historia metamórfica que parece no haber implicado un incremento lineal de P y T con anterioridad a la descompresión. No obstante, hay que indicar que la interpretación de estos datos como trayectorias P-T puede ser discutible por los problemas de equilibrio y selección de composiciones mencionados anteriormente. Sin embargo, las composiciones usadas en los equilibrios han sido elegidas en base a criterios texturales (Capítulo 3) y a las inferencias del estudio composicional de las fases (Capítulo 4). Se considera que, aunque los datos absolutos presenten una elevada

incertidumbre, la evolución general deducida es válida al menos cualitativamente, y en cualquier caso ofrece una nueva visión de la evolución metamórfica alpujárride por cuanto se evalúan las secciones P-T previas a la descompresión.

No obstante, el establecimiento de la secuencia reaccional debida a la descompresión (introducida en el Capítulo 3.1.2) es el aspecto que puede caracterizarse mejor debido a la abundancia de texturas reaccionales en todos los tipos de rocas y su relación con heterogeneidades composicionales de las fases. Por ello, en este trabajo se ofrecerán modelos reaccionales detallados que ilustran el particular proceso geológico sufrido por estas rocas, caracterizado por una fuerte y rápida descompresión y ulterior enfriamiento. Con este fin, se ofrecen además dataciones radiométricas sobre fases minerales de los gneises pelíticos y gneises leucocratos (en parte publicadas, Zeck et al., 1989; 1992; y en parte inéditas, Monié et al., en preparación) y una discusión al respecto de los procesos cinéticos que controlaron el progreso de las reacciones asociadas a la descompresión bajo condiciones de fuerte sobrepaso de las superficies P-T-X de equilibrio.

A continuación se presentan los métodos utilizados para estimar las condiciones P-T-X (Capítulo 5.2) y las técnicas de representación gráfica de diagramas de fases y de evaluación del espacio reaccional en los sistemas multicomponentes de cualquier varianza (Capítulo 5.3). La lectura de estos capítulos no es necesaria para el lector familiarizado, y se presentan con fines de referencia para los Capítulos 5.4 y 5.5.

5.2. MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE LAS RELACIONES P-T-X

5.2.1. RELACIONES TERMODINÁMICAS BÁSICAS

La condición de equilibrio heterogéneo entre las fases coexistentes en cualquier sistema, a P y T determinadas, es (e.g., Powell, 1978):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots \quad (5.1)$$

donde μ_i^α es el potencial químico del componente i en la fase α , definido como:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{P, T, n_{j \neq i}^\alpha} \quad (5.2)$$

donde G^α es la energía libre total de la fase α a P y T de interés y n_i^α es el número de moles del componente i en la fase α . Puesto que G es una función de estado extensiva, la ecuación (5.2) puede evaluarse sustituyendo G^α por $n \cdot G^\alpha$, y n_i^α por $X_i^\alpha \cdot n$, donde n es el número total de moles de la fase, G^α es la energía libre molar de la fase α , y X_i^α es la fracción molar de i en α . Por lo tanto, μ_i^α es la energía libre parcial molar del componente i en la fase α . La ecuación (5.2) establece que el potencial químico de un componente en una fase es una función de P, T y la composición de la fase. Para cualquier fase α , puede demostrarse que:

$$\mu_i^\alpha(P, T, X) = (\mu_i^\circ)^\alpha(P, T) + R \cdot T \cdot \ln a_i^\alpha(P, T, X) \quad (5.3)$$

donde R es la constante de los gases perfectos y T es la temperatura absoluta. La ecuación (5.3) representa la expansión de la función $\mu_i^\alpha(P, T, X)$ en dos funciones. La primera de ellas, $(\mu_i^\circ)^\alpha(P, T)$, es dependiente de P y T pero independiente de la composición, ya que representa el límite inferior de integración de $\mu_i^\alpha(P, T, X)$ respecto de X_i^α . Esto es, en el caso límite en que la fase esté constituida exclusivamente por el componente i (i.e., $n_j = 0$), $\mu_i^\alpha(P, T, X)$ corresponde a la energía libre molar

total de la fase, que se define como $(\mu_i^{\circ})^{\alpha} (= G^{\circ})^{\alpha}$ o estado estándar para la solución sólida. La segunda función del lado derecho de la ecuación (5.3) define la actividad del componente i en la fase, $a_i^{\alpha}(P,T,X)$, que es una función de P , T y la composición de la fase, y puede definirse como la función que describe los cambios de energía libre en la fase al desplazarse la composición de la solución sólida del término extremo i bajo condiciones determinadas de P y T . Las funciones que describen este comportamiento se denominan relaciones actividad-composición (a - X), y suelen expresarse como el producto de un término dependiente exclusivamente de la composición (i.e., la fracción molar X_i^{α}) y otro término dependiente de P , T y X denominado coeficiente de actividad, $\gamma_i^{\alpha}(P,T,X)$, de manera que $a_i = x_i \cdot \gamma_i$. De la igualdad (5.3), es aparente que la función de actividad depende del estado estándar elegido (e.g., Anderson, 1977; Powell, 1978; Ganguly y Saxena, 1987). La ecuación (5.3) puede hacerse más general sustituyendo $\mu_i^{\circ}(P,T)$ por μ_i^* , donde el asterisco indica un estado estándar cualquiera, no necesariamente definido por las propiedades del estado puro del componente i isoestructural con α a P y T de interés. No obstante, este último es el más comúnmente aplicado (al menos para las fases sólidas), y será el considerado en las ecuaciones que siguen si no se especifica lo contrario.

Para cualquier reacción química balanceada que pueda escribirse entre todos o parte de los componentes de fase de una asociación de fases en equilibrio como:

$$0 = \sum_i^m \nu_i M_i \quad (5.4)$$

donde m son los componentes de fase de las soluciones sólidas implicadas en la reacción, y ν_i son los coeficientes estequiométricos (por convenio, positivos en el lado derecho y negativos en el lado izquierdo de la reacción) asociados a cada fórmula-gramo M_i de los componentes, debe cumplirse la relación:

$$\Delta\mu_r = \sum_i^m \nu_i \mu_i = 0 = \sum_i^m \nu_i \mu_i^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \prod_i^m a_i^{\nu_i} \quad (5.5)$$

o de manera más compacta:

$$\Delta G_r(P,T,X) = 0 = \Delta G_r^{\circ}(P,T) + R \cdot T \cdot \ln K(P,T,X) \quad (5.6)$$

donde $\Delta G_r^{\circ}(P,T)$ es el cambio de energía libre molar asociada a la reacción entre las fases puras a P y T de interés (i.e., condiciones del estado estándar seleccionado) y $K(P,T,X)$ es la constante de equilibrio. La relación definida por la ecuación (5.6) es la base de un gran número de cálculos termodinámicos en equilibrio, incluidos los cálculos termobarométricos y de estimación de la composición del fluido coexistente con la asociación de fases sólidas ya que esta ecuación indica que los desplazamientos en el espacio P - T respecto de la localización en este espacio de la reacción entre las fases puras ($K=1$) tendrán un impacto en la constante de equilibrio, lo que permite evaluar P y T en función de los valores K observados.

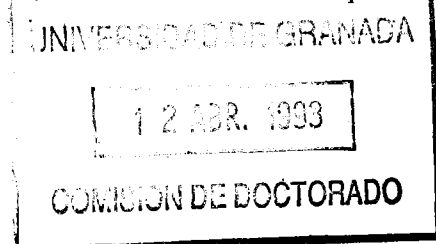
Puesto que para cualquier fase pura compuesta por el componente de fase i :

$$G_i^{\circ}(P,T) = G_i^{\circ}(1,T) + \int_1^P \nu_i^{\circ}(P,T) dP, \quad (5.7)$$

la ecuación (5.6) puede reescribirse (reordenando las funciones para las especies presentes en la fase fluida):

$$\Delta G_r^{\circ}(1,T) + \int_1^P \Delta \nu_s^{\circ}(P,T) dP + \int_1^P \Delta \nu_f^{\circ}(P,T) dP + RT \ln K_s + RT \ln \prod_f a_f^{\nu_f} = 0 \quad (5.8)$$

donde los subíndices s y f se refieren a componentes de fases sólidas y fluida, respectivamente. El uso de equilibrios con fines termobarométricos implica resolver la ecuación (5.8) para P o T , por lo que es conveniente seleccionar equilibrio en los que



no intervengan componentes de la fase fluida. Teniendo esto en cuenta, y las relaciones entre energía libre, entalpía y entropía de formación a 1 bar y 298.15 K, la ecuación (5.8) puede reescribirse para equilibrios donde no participan componentes de la fase fluida (e.g., Powell, 1978):

$$\Delta H_r^\circ(1,298) - T\Delta S_r^\circ(1,298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_1^P \Delta V_s^\circ(P,T) dP + RT \ln K = 0 \quad (5.9)$$

En esta ecuación, $\Delta H_r^\circ(1,298)$ y $\Delta S_r^\circ(1,298)$ son los cambios de entalpía y entropía molares de formación asociados a la reacción entre las fases puras a 1 bar y 298.15 K, obtenidos a partir de bases de datos y/o estimaciones experimentales específicas para la reacción evaluada. ΔC_p representa las sumatorias de las funciones de capacidad calorífica a presión constante para las fases puras, que se expresan como funciones polinómicas de T (e.g., del tipo Maier-Kelley) con un número de términos variable, por lo general no superior a 4 o 5 términos. Los coeficientes de estas funciones también se pueden encontrar tabulados en las bases de datos termodinámicas existentes. ΔV_s° representa el incremento de volumen molar de las fases puras asociado a la reacción a P y T. Para las fases sólidas pueden asumirse cambios negligibles de volumen con cambios en P y T, por lo que la integral correspondiente queda reducida a $\Delta V_s^\circ(1,298) \cdot (P-1)$, donde $\Delta V_s^\circ(1,298)$ es el cambio de volumen en la reacción a 1 bar y 298.15 K. No obstante, la integral de la función de volumen puede evaluarse también considerando los factores de compresibilidad y expansión térmica (e.g., Powell, 1978, para más detalles).

La ecuación (5.9) puede resolverse para T o P a partir de una estimación de la constante de equilibrio. Esta constante es evaluable si se conocen las relaciones entre la actividad de los componentes y composición de las fases, i.e., las relaciones a-X o modelos de actividad. En el caso más simple en que la solución sólida sea ideal y si la mezcla se da exclusivamente en una posición estructural (*single-site ideal mixing*), $a_i = (X_i)^n$ (n=multiplicidad de la posición estructural) y la estimación de T o P es inmediata si se conoce la composición de las fases. Sin embargo, en la mayor parte de los casos las soluciones sólidas no son ideales y suelen implicar más de una posición estructural (*multi-site*), por lo que las actividades de los componentes en esas fases son funciones complejas de P, T y la composición de la fase. En tal caso, para resolver la ecuación (5.9) es necesario expandir K (P,T,X), lo cual puede complicar la obtención de valores P-T. Conocidas P y T es posible calcular la composición de la fase fluida aplicando la ecuación (5.8), aunque las relaciones P-T-V de los fluidos implican complejas funciones de $V_f^\circ(P,T)$ y de modelos de solución en mezclas de fluidos.

5.2.2. EQUILIBRIOS TERMOBAROMÉTRICOS SELECCIONADOS

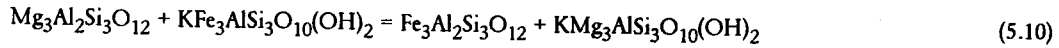
La información necesaria para evaluar la ecuación (5.6) obtiene generalmente de la determinación experimental de la posición P-T de la reacción entre las fases puras (i.e., ΔG_r°), y de datos calorimétricos o modelizaciones de datos experimentales y/o naturales (i.e., relaciones a-X). Por lo tanto, el uso de equilibrios de fases con fines termobarométricos se ha basado hasta hace poco en un número limitado de reacciones de las que se disponía de la información necesaria (e.g., Essene, 1982, 1989; Bohlen et al., 1983; Bohlen y Lindsley, 1987). El acercamiento es sencillo, y se basa en la identificación de la intersección en el espacio P-T de al menos dos equilibrios operativos en una roca determinada, eligiéndose los equilibrios de manera que sean fuertemente dependientes de T o P para que la intersección quede definida con la menor incertidumbre posible (e.g., Hodges y Spear, 1982; Spear, 1989; Hodges, 1991).

En el caso de las rocas pelíticas y gneísicas como las estudiadas en este trabajo, los equilibrios más utilizados como termómetro y barómetro son el basado en el intercambio Fe-Mg entre biotita y granate (termómetro GARB) y el basado en la reacción de transferencia neta entre los componentes Al_2SiO_5 , anortita, grosularia y SiO_2 en las fase aluminosilicato, plagioclasa, granate y cuarzo (barómetro GASP), respectivamente.

5.2.2.1. TERMÓMETRO GARB

Este termómetro se basa en la reacción de intercambio Fe-Mg entre granate y biotita, que puede expresarse:

piropo + annita = almandino + flopopita



(Saxena, 1969a; Thompson, 1976b; Ferry y Spear, 1978; Hodges y Spear, 1982; Perchuck y Larent'eva, 1983; Ganguly y Saxena, 1984, 1985; Indares y Martignole, 1985; Berman, 1990). Teniendo en cuenta que $a_i = X_i^3 \cdot \gamma_i^3$, la constante de equilibrio puede expresarse como:

$$R \cdot T \cdot \ln K = 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_\gamma \quad (5.11)$$

donde:

$$K_D = (X_{\text{prp}} \cdot X_{\text{ann}}) / (X_{\text{alm}} \cdot X_{\text{phl}}) = (\text{Mg/Fe})_{\text{Grt}} / (\text{Mg/Fe})_{\text{Bt}} \quad (5.12)$$

$$K_\gamma = (\gamma_{\text{prp}} \cdot \gamma_{\text{ann}}) / (\gamma_{\text{alm}} \cdot \gamma_{\text{phl}}) \quad (5.13)$$

Por lo tanto, K_D es el coeficiente de reparto Fe-Mg entre las fases biotita y granate.

Thompson (1976b) ofreció un calibrado empírico obtenido a partir de asociaciones naturales con temperaturas de equilibrio conocidas. Esta aproximación considera implícitamente las desviaciones de la idealidad de las fases ya que éstas contienen cantidades apreciables de otros componentes que sustituyen a Fe y Mg, por lo que K puede sustituirse por K_D directamente, aunque los cálculos conllevan los errores inherentes a la estimación independiente de P y T en las asociaciones que sirvieron para su calibrado. No obstante, algunos autores han señalado la validez de este calibrado (e.g., Indares y Martignole, 1985, para rocas de alto grado). La ecuación se obtiene mediante un análisis de regresión lineal de $\ln K_D$ sobre T, de la que se pueden extraer los valores de las funciones termodinámicas molares ΔH , ΔS y ΔV . La ecuación que representa el equilibrio se puede escribir como:

$$Y = a + b/T \quad (5.14)$$

donde $Y = n \cdot \ln K_D + \Delta V \cdot \Delta P / R \cdot T$, $a = \Delta S / R$ y $b = \Delta H / R$ (la constante de los gases perfectos, $R = 1.9872$ cal/K mol). Sustituyendo los valores obtenidos por Thompson (1976b) y reordenando (en todas las ecuaciones que siguen, T en K y P en bar):

$$0 = -1.560 + 2739.646/T + 0.0234 \cdot (P-1)/T - \ln K_D \quad (5.15)$$

$$T(\text{Th}) = \frac{2739.646 + 0.0234 \cdot (P-1)}{1.560 + \ln K_D} \quad (5.16)$$

donde $K_D = (\text{Fe/Mg})^{\text{Grt}} / (\text{Fe/Mg})^{\text{Bt}}$, esto es, el inverso del K_D definido en (5.12).

El calibrado de Ferry y Spear (1978) se basa en experimentos en el sistema binario puro Fe-Mg con composiciones ricas en Fe. La ecuación ofrecida es dependiente de K_D , por lo que su aplicación debe ceñirse a sistemas naturales de composición cercana al sistema binario y con Mg/Fe bajo. Ferry y Spear (1978) recomiendan el uso de su calibrado siempre que $X_{\text{grs}} + X_{\text{sps}} < 0.2$ y $X_{\text{MgAl}}^{\text{Bt}} + X_{\text{Tl}}^{\text{Bt}} < 0.15$. La ecuación es:

$$T(\text{F\&S}) = \frac{12454 + 0.057 \cdot P}{4.662 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D} \quad (5.17)$$

donde K_D es el coeficiente de reparto definido anteriormente en (5.12).

Perchuk y Larent'eva (1983) ofrecen también un calibrado experimental, pero utilizando fases naturales desviadas del sistema binario Fe-Mg, por lo que las estimaciones de T llevan implícitas desviaciones de la idealidad debidas a la presencia

de otros componentes (e.g., Mn en Grt, Ti en Bt), aunque debe tenerse en cuenta que las cantidades de Ca y Mn de los granates usados por estos autores son bajas. Perchuk y Larent'eva (1983) presentan dos ecuaciones que difieren en la estimación de ΔV para la reacción de intercambio, $0.0577 \text{ cal-bar}^{-1}$ (Perchuk et al., 1981) y $0.0246 \text{ cal-bar}^{-1}$ (Hewitt y Wones, 1975):

$$T(P\&L) = \frac{7843.7 + \Delta V \cdot (P - 6000)}{1.987 \cdot \ln K_D + 5.699} \quad (5.18)$$

donde K_D es el inverso del definido en (5.12). Algunos autores han coincidido en los buenos resultados de este calibrado (e.g., Bohlen y Lindsley, 1987; Chipera y Perkins, 1988).

El resto de los calibrados subsecuentes más relevantes introducen correcciones a-X a fin de tener en cuenta las desviaciones de la idealidad de las soluciones sólidas naturales. Estas correcciones se han añadido generalmente al calibrado experimental de Ferry y Spear (1978). Todos los estudios al respecto coinciden en la no-idealidad de ambas fases (ver Ganguly y Saxena, 1989), aunque prácticamente todos ellos se han focalizado en el problema de la solución sólida del granate, esto es, considerando que $\gamma_{\text{ann}} = \gamma_{\text{phl}} = 1$. No obstante, Indares y Martignole (1985) y Sengupta et al. (1990) han evaluado las expresiones de γ_{ann} y γ_{phl} a partir de datos naturales en asociaciones granulíticas.

Newton y Haselton (1981) y posteriormente Hodges y Spear (1982) consideran el efecto de la desviación de la idealidad de las soluciones de granate tomando el modelo de solución cuaternaria simétrica de Ganguly y Kennedy (1974) (o de mezcla simple, cf. Ganguly y Saxena, 1987, p.135). Este modelo considera sólo las interacciones binarias y no las multicomponentes en la expresión de la no-idealidad. Según este modelo:

$$RT \ln(\gamma_{\text{prp}}/\gamma_{\text{alm}}) = W_{\text{FeMg}}(X_{\text{alm}} - X_{\text{prp}}) + (W_{\text{MgCa}} - W_{\text{FeCa}}) \cdot X_{\text{grs}} + (W_{\text{MgMn}} - W_{\text{FeMn}}) \cdot X_{\text{sps}} \quad (5.19)$$

Los parámetros de Margules (W 's) para las soluciones binarias en el sistema cuaternario están sujetas a cierto debate. Newton y Haselton (1981) y Hodges y Spear (1982) consideran todos los parámetros de Margules = 0 excepto el parámetro de interacción entre Mg y Ca:

$$W_{\text{MgCa}} = 3300 - 1.5 \cdot T \text{ cal-mol de catión}^{-1} (= 13807.2 - 6.276 \cdot T \text{ J-mol de catión}^{-1}) \quad (5.20)$$

La ecuación resultante es:

$$0 = 12454 - 4.662 \cdot T + 0.057 \cdot P + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D + 3 \cdot (W_{\text{MgCa}})^{\text{Grt}} \quad (5.21)$$

$$0 = 12454 - 4.662 \cdot T + 0.057 \cdot P + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D + 3 \cdot (3300 - 1.5 \cdot T) \quad (5.22)$$

Reordenado:

$$T(H\&S) = \frac{12454 + 0.057 \cdot P + 3 \cdot 3300 \cdot X_{\text{grs}}}{4.662 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D - 4.5 \cdot X_{\text{grs}}} \quad (5.23)$$

Ganguly y Saxena (1984, 1985) sugieren valores distintos de 0 para los parámetros de mezcla de Margules del resto de las interacciones binarias, y ofrecen los siguientes resultados:

$$\Delta W_{Ca} = W_{MgCa} - W_{FeCa} = 3000 \pm 500 \text{ cal}\cdot\text{mol de catión}^{-1} \quad (5.24)$$

$$\Delta W_{Mn} = W_{MgMn} - W_{FeMn} = 3000 \pm 500 \text{ cal}\cdot\text{mol de catión}^{-1} \quad (5.25)$$

$$W_{FeMg} = W_{Fe-Mg} \cdot Mg/(Mg+Fe) + W_{Mg-Fe} \cdot Fe/(Mg+Fe) \quad (5.26)$$

$$W_{Fe-Mg} = 200 \text{ cal}\cdot\text{mol de catión}^{-1} \quad (5.27)$$

$$W_{Mg-Fe} = 2500 \pm 500 \text{ cal}\cdot\text{mol de catión}^{-1} \quad (5.28)$$

La ecuación resultante es:

$$0 = 12454 - 4.662 \cdot T + 0.057 \cdot P + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D + 3 \cdot [W_{FeMg} \cdot (X_{alm} - X_{prp}) + \Delta W_{Ca} \cdot X_{grs} + \Delta W_{Mn} \cdot X_{sps}] \quad (5.29)$$

Reordenando y sustituyendo:

$$T(G\&S) = \frac{12454 + 0.057 \cdot P + 3 \cdot (W_{FeMg} \cdot (X_{alm} - X_{prp} - 0.8) + 3000 \cdot X_{grs} + 3000 \cdot X_{sps})}{4.662 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D} \quad (5.30)$$

mas tarde modificada (Ganguly y Saxena, 1985) mediante la sustitución de $\Delta W_{Mn} = 3000 \text{ cal}\cdot\text{mol de catión}^{-1}$ por $\Delta W_{Mn} = 2500 \text{ cal}\cdot\text{mol de catión}^{-1}$.

Ganguly y Saxena (1984) definen los parámetros de mezcla, y por lo tanto el calibrado, para composiciones de X_{grs} y $X_{sps} < 0.3$, y para valores de $(Fe/Mg)^{Grt} > 3$; en caso contrario la suposición de mezcla asimétrica no ideal entre Fe-Mg no está garantizada, por lo que podría obviarse el parámetro W_{FeMg} en la formulación termométrica (como es el caso en granates ricos en prp de alto grado).

Indares y Martignole (1985) consideran, además de la no-idealidad del granate, el efecto del Ti y $[V]Al$ en la desviación de la idealidad de la biotita mediante un modelo de solución cuaternaria simétrica Fe-Mg-Ti-Al en las posiciones octaédricas (Ganguly y Kennedy, 1974). El cálculo de $\Delta W_{[VI]Al}^{Bt}$ ($= m = W_{Fe-Al} - W_{Mg-Al}$) y ΔW_{Ti}^{Bt} ($= n = W_{Fe-Ti} - W_{Mg-Ti}$) es empírico, por análisis de regresión sobre muestras de granulitas donde existen estimaciones independientes de P y T, advirtiendo además que es aplicable sólo en los casos en que el balance del $[VI]Al$ y Ti en la biotita se verifique mediante la sustitución Ti-vacante y di-trioctaédrica (ver Capítulo 4.5). No obstante, muchos autores han aplicado este modelo de solución sin establecer explícitamente si la solución de la biotita se ajusta a estas premisas (e.g., Berman, 1990). Por otra parte, Indares y Martignole (1985) sugieren que el parámetro de Margules que describe la no-idealidad de la solución Fe-Mg (i.e. W_{FeMg}) en el granate puede no ser válido para valores de $alm/prp < 3$, tal y como señalan Ganguly y Saxena (1984), y para condiciones de alta T, por lo que no incluyen este parámetro en las formulaciones termométricas. Desarrollan dos formulaciones distintas en base a los distintos valores asignados a los parámetros de mezcla del granate, siguiendo los modelos de Newton y Haselton (1981) y Hodges y Spear (1982) por una parte (modelo A), y de Ganguly y Saxena (1984) modificado para W_{FeMg} por otra (modelo B):

$$T(I\&M, A) = \frac{12454 + 0.057 \cdot P + 3 \cdot (3300 - 1.5 \cdot T) \cdot X_{grs} - 3 \cdot (454 \cdot X_{[VI]Al}^{Bt} + 6767 \cdot X_{Ti}^{Bt})}{4.662 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D} \quad (5.31)$$

$$T(I\&M, B) = \frac{12454 + 0.057 \cdot P + 3 \cdot 3000 \cdot (X_{grs} + X_{sps}) - 3 \cdot (1590 \cdot X_{[VI]Al}^{Bt} + 7451 \cdot X_{Ti}^{Bt})}{4.662 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D} \quad (5.32)$$

donde K_D es como en (5.12) (nótese que T no ha sido completamente despejada en (5.31)). Algunos autores han señalado los buenos resultados obtenidos con estas correcciones (Bohlen y Lindsley, 1987), aunque Ganguly y Saxena (1987, p 238) sugieren que estas correcciones puedan no ser satisfactorias para describir los efectos del Al y Ti en las biotitas ya que el rango de variación composicional de las biotitas usadas en las regresiones por Indares y Martignole (1985) es muy limitado para resultar en valores de ΔW_{MlAl}^{Bt} y ΔW_{Ti}^{Bt} significativos. Recientemente Sengupta et al. (1990) han evaluado $(W_{Fe-Al} - W_{Mg-Al})^{Bt}$ y $(W_{Fe-Ti} - W_{Mg-Ti})^{Bt}$ para el intercambio Fe-Mg entre ortopiroxeno y biotita en granulitas siguiendo la misma técnica que Indares y Martignole (1985), resultando en $-3595 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-4423 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Estos valores contrastan con los ofrecidos por Indares y Martignole (1985), sobre todo para el caso del modelo A. Los cálculos realizados en este trabajo basados en estos nuevos parámetros se encuentran dentro del rango de temperaturas calculado según los distintos calibrados y correcciones a-X en muestras individuales (ver más adelante), por lo que no se ofrecen.

Finalmente, dentro de los modelos considerados en el presente trabajo queda por introducir la modelización reciente de Berman (1990) de las relaciones a-X en el granate. Siguiendo a Berman y Brown (1984) y Berman (1990), la ecuación que define el coeficiente de actividad del componente m en un modelo general asimétrico de cuatro componentes es un polinomio de tercer grado expresable como:

$$n \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_m = \sum_1^p W_{i,j,k} \cdot \left(\frac{Q_m \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k}{X_m} - 2 \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k \right) \quad (5.33)$$

donde cada $W_{i,j,k}$ se refiere a $W_G = W_H - TW_S + PW_V$, Q_m es un término que da cuenta del número de i, j y k que son iguales a m , y p es el número de parámetros de mezcla necesarios para una solución dada (número de permutaciones posibles entre i, j y k). Berman (1990) calculó los parámetros ternarios a partir de las interacciones binarias según el modelo de Wohl (1954):

$$W_{i,j,k} = (W_{i,ij} + W_{i,ji} + W_{i,jk} + W_{i,kk} + W_{j,ik} + W_{j,kk})/2 - C_{i,j,k} \quad (5.34)$$

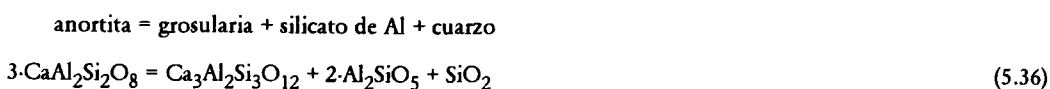
aunque haciendo el término ternario $C_{i,j,k} = 0$ debido a la ausencia de datos experimentales para calibrar las interacciones ternarias. La extensión de la ecuación para almandino, por ejemplo, es (ecuación A3 de Berman, 1990):

$$\begin{aligned} 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_{alm} = & \\ = & W_{112}(-2X_1^2X_2) + W_{122}(-2X_1X_2^2) + W_{113}(X_1^2 - 2X_1^2X_3) + W_{133}(2X_1X_3 - 2X_1X_3^2) + \\ & + W_{114}(-2X_1^2X_4) + W_{144}(-2X_1X_4^2) + W_{223}(X_2^2 - 2X_2^2X_3) + W_{233}(2X_2X_3 - 2X_2X_3^2) + \\ & + W_{224}(-2X_2^2X_4) + W_{244}(-2X_2X_4^2) + W_{334}(2X_3X_4 - 2X_3^2X_4) + W_{344}(X_4^2 - 2X_3X_4^2) + \\ & + W_{123}(X_1X_2 - 2X_1X_2X_3) + W_{124}(-2X_1X_2X_4) + W_{134}(X_1X_4 - 2X_1X_2X_4) + W_{234}(X_2X_4 - 2X_2X_3X_4) \end{aligned} \quad (5.35)$$

donde las X_i se refieren a las fracciones molares de 1=grs, 2=prp, 3=alm, 4=sps, y $W_{i,j,k}$ como en (5.33). En este trabajo, y siguiendo la sugerencia de Berman (1990), se ha incluido este modelo de solución del granate junto con el modelo A de Indares y Martignole (1985) para la biotita en el calibrado experimental de Ferry y Spear (1978). Obviamente, otras combinaciones son también posibles, pero el número de cálculos sería muy elevado. Nótese que la inclusión de $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{alm}$ y $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{prp}$ en la expresión de termométrica no permite una obtención directa de T ya que los $W_{i,j,k}$ son funciones de P, T y X_i , y el despeje de T es algo más complicado que en los casos anteriores.

5.2.2.2. BARÓMETRO GASP

Este barómetro se basa en la reacción de transferencia neta:



(Ghent, 1976; Ghent et al., 1979; Newton y Haselton 1981; Hodges y Spear 1982; Ganguly y Saxena 1984; Lang y Rice 1985b, Koziol y Newton 1988; Berman, 1990). La aplicación cuantitativa de este equilibrio con fines barométricos proviene de la fuerte influencia del incremento de volumen. La localización del equilibrio entre las fases puras en el espacio P-T tiene lugar a alta presión en el campo de estabilidad de la distena, siendo estable la el término derecho del equilibrio a alta P y baja T. Manteniendo otros factores constantes, la solución de otros componentes en el granate tiende a descender la P de equilibrio, mientras que la solución de Ab en la plagioclasa tiende a aumentarla. Por lo tanto, aumentos de X_{grs} y/o de X_{ab} favorecen condiciones de P alta, lo cual fue ya apuntado en el Capítulo 4 en la presentación de los datos composicionales de granate y plagioclasa.

Ghent (1976) fue el primero en mostrar la aplicabilidad de este barómetro en asociaciones metapelíticas de medio y alto grado, si bien, ante la ausencia de modelos de mezcla asequibles para el granate y plagioclasa consideró modelos de solución ideal (i.e., $\gamma_i = 1$). Sin embargo, los datos experimentales obtenidos por Ganguly y Kennedy (1974) en granates naturales y por Orville (1972) en plagioclasa indican que las actividades de grosularia en concentraciones diluidas y de anortita y albita son mayores que sus fracciones molares. Esto supone infraestimar las estimaciones de P en el primer caso (granate) y sobreestimarlas en el segundo (plagioclasa). No obstante, ambos efectos parecen cancelarse mutuamente, por lo que las estimaciones hechas por Ghent (1976) en distintas asociaciones naturales coincidieron aproximadamente con las predecibles a partir de los campos de estabilidad de los polimorfos de $AlSi_2O_5$.

En este caso, la forma explícita de la condición de equilibrio se modifica por conveniencia de cálculo. Así, puede escribirse una igualdad del tipo de la ecuación (5.9), para la condición de equilibrio entre las fases puras a T de interés. En este caso, $P = P_0$ y $\Delta G_r^0(P_0, T) = 0$, por definición de la condición de equilibrio, de manera que:

$$\Delta H_r^0(1, 298) - T\Delta S_r^0(1, 298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_1^{P_0} (\Delta V_r^0)_T dP = 0 \quad (5.37)$$

Combinando esta igualdad con la ecuación (5.9), que representa la condición de equilibrio para unas condiciones P, T y X cualesquiera, resulta:

$$\int_{P_0}^P (\Delta V_r^0)_T dP + R \cdot T \cdot \ln K(P, T, X) = 0 \quad (5.38)$$

que, obviando los coeficientes de compresibilidad y expansión térmica, da:

$$(P - P_0) \cdot \Delta V_r^0(P, T) + R \cdot T \cdot \ln K(P, T, X) = 0 \quad (5.39)$$

donde:

$$K = a_{grs}^3 / a_{an}^3 \quad (5.40)$$

y $\Delta V_r^0(P, T)$ es el cambio de volumen de la reacción entre los términos puros a P y T que puede aproximarse a $\Delta V_r^0(1, 298)$. La ecuación (5.39) puede por sí misma ser aplicada para cualquier cálculo barométrico evaluando las actividades a P y T de interés. No obstante, deben incluirse los efectos de la presión sobre los coeficientes de actividad en las expresiones de las actividades, particularmente en el caso de a_{grs} debido al conocido comportamiento no ideal del volumen de solución del granate (Cressey et al., 1978) que hace aumentar el coeficiente de actividad a altas presiones de acuerdo con la expresión (estado estándar a P y T de interés):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{grs}}{\partial P} \right)_{T, X_{grs}} = \frac{\bar{V}_{grs} - V_{grs}^0}{R \cdot T} \quad (5.41)$$

donde \bar{V}_{grs} es volumen parcial molar de grosularia en la solución sólida del granate y V_{grs}° es el volumen molar de grosularia en estado puro (Haselton y Newton, 1980, Ganguly y Saxena, 1987). Aunque el volumen de exceso es pequeño en las soluciones binarias prp-grs y alm-grs (Cressey et al., 1978, Haselton y Newton, 1980), en ambas se detectan desviaciones de la idealidad positivas del volumen molar en las cercanías de los términos de menor volumen prp y alm, de acuerdo con las observaciones de Newton y Wood (1980) al respecto del comportamiento volumétrico de las soluciones sólidas. En consecuencia, \bar{V}_{grs} cambia rápidamente en función de la composición entre 0 y 30% de grosularia en ambos sistemas binarios, presentando un máximo en torno a $X_{\text{grs}} = 0.18$, y acercándose bastante V_{grs}° para $X_{\text{grs}} > 0.3$. Por lo tanto, la asunción $\bar{V}_{\text{grs}} = V_{\text{grs}}^{\circ}$ da a lugar errores en los cálculos basados en equilibrios que involucran grosularia para composiciones del granate contenidas dentro del rango anterior. Como señala Newton (1989), "An error in the activity coefficient of a garnet component, specially a dilute component such as grossular or pyrope in garnets from pelitic rocks, can make a large difference in the calculated activity of that component, which translates into sizable errors in the calculated temperatures and pressures of recrystallization of natural assemblages". Una inspección de las relaciones a-X en el sistema prp-grs ofrecidas por Haselton y Newton (1980, su Figura 3) puede dar una idea de las fuertes desviaciones de la idealidad de la solución binaria en las cercanías del término prp debidas a este efecto volumétrico.

La necesidad de dar cuenta de los efectos volumétricos en el coeficiente de actividad, llevó a Haselton y Newton (1980) y Newton y Haselton (1981) a modelizar las funciones de exceso H^{mix} y S^{mix} para el componente grosularia mediante parámetros de margules (W_H y W_S), mientras que V^{mix} fue evaluada en términos de $P \cdot (\bar{V}_{\text{grs}} - V_{\text{grs}}^{\circ})$, dado que:

$$V^{\text{mix}} = R \cdot T \cdot \sum X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = \sum X_i \cdot (\bar{V}_i - V_i^{\circ}) \quad (5.42)$$

(Ganguly y Saxena, 1987). Si en las expresiones de las actividades no se incluyen explícitamente los términos de W_V , la ecuación (5.39) debe modificarse:

$$(P-P_0) \cdot \Delta V_r^{\circ}(P, T) + R \cdot T \cdot \ln K(T, X) + R \cdot T \cdot \ln K'_V(P) = 0 \quad (5.43)$$

donde K'_V expresa las interacciones energéticas debidas a los cambios de P de manera que $R \cdot T \cdot \ln K'_V(P)$ puede sustituirse por $P \cdot (\Delta \bar{V}_r - \Delta V_r^{\circ})$. Despejando P queda la igualdad utilizada comúnmente con fines barométricos:

$$P = \frac{P_0 \cdot \Delta V_r^{\circ}(1, 298) - R \cdot T \cdot \ln K(T, X)}{\Delta \bar{V}_r(1, 298, X)} \quad (5.44)$$

Existen otras formas de derivar la ecuación (5.44). Siguiendo a Ganguly y Saxena (1987, p. 75-77) la expresión (5.38) puede modificarse en:

$$\int_1^P (\Delta \bar{V}_r)_{T, X} dP - \int_1^{P_0} (\Delta V_r^{\circ})_T dP + R \cdot T \cdot \ln K(1, T, X) = 0 \quad (5.45)$$

que resulta de considerar el estado estándar a 1 bar y T de interés de manera que la integral del volumen parcial molar da cuenta de las desviaciones de la idealidad a $P > 1$. Obviando los coeficientes de compresibilidad y expansión térmica, la ecuación resultante es:

$$(P-1) \cdot \Delta \bar{V}_r(1, 298, X) - (P_0-1) \cdot \Delta V_r^{\circ}(1, 298) + R \cdot T \cdot \ln K(1, T, X) = 0 \quad (5.46)$$

donde K se evalúa a 1 bar y T de interés. Despejando P , y notando que bajo las condiciones de interés P y $P_0 \gg 1$, queda la expresión utilizada:

$$P = \frac{P_o \cdot \Delta V_r^\circ(1, 298) - R \cdot T \cdot \ln K(1, T, X)}{\Delta \bar{V}_r(1, 298, X)} \quad (5.47)$$

La utilización de la ecuación (5.44) o (5.47) con fines barométricos necesita de modelos de mezcla para las fases solución sólida involucradas (relaciones a-X, incluyendo una estimación de los volúmenes molares parciales de los componentes y de los volúmenes molares de las fases puras), y de un calibrado experimental preciso de la reacción entre las fases puras en el espacio P-T.

Newton y Haselton (1981) utilizaron el calibrado experimental de la reacción entre las fases puras de Goldsmith (1980) junto con el calibrado de los polimorfos de AlSi_2O_5 de Holdaway (1971). Las ecuaciones que ofrecen son:

$$P_o \text{ (kbar)} = -2.1 + 0.0232 \cdot T \text{ (C)}, \text{ con distena} \quad (5.48)$$

$$P_o \text{ (kbar)} = -0.6 + 0.0236 \cdot T \text{ (C)}, \text{ con silimanita} \quad (5.49)$$

aunque esta última expresión es errónea, tal y como señalan Ganguly y Saxena (1984) a partir de una comunicación personal de Newton; la expresión que debe utilizarse es (derivada por E. Froese):

$$P_o \text{ (kbar)} = -1.17 + 0.0238 \cdot T \text{ (C)}, \text{ con silimanita} \quad (5.50)$$

Los experimentos de Goldsmith (1980), así como los de Hays (1967) y Hariya y Kennedy (1968), fueron conducidos a alta T (> 900 °C), dada la necesidad de acotar de manera precisa el equilibrio mediante inversiones en la dirección de la reacción (i.e., *reversals*). Esto es una limitación que introduce una incertidumbre añadida al propio calibrado experimental ya que hay que hacer una extrapolación al rango de T propio del metamorfismo (e.g. Hodges y McKenna, 1987). Debido a esta fuente de error, se reconoce generalmente una incertidumbre de ± 3 kbar para este barómetro (e.g. Lang y Rice, 1985b). No obstante, el nuevo calibrado experimental de la reacción entre las fases puras de Koziol y Newton (1988) ha contado con mejoras técnicas en las correcciones de P en el aparato "cilindro-pistón" y, aunque los experimentos se realizan a altas P y T (> 900 C y > 18 kbar), estos autores localizan un punto de la reacción a baja P y T (650 °C y entre 14-15 kbar, obtenido a partir de los calibrados experimentales de las reacciones $4 \text{ An} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Zo} + \text{Ky} + \text{Qz}$ y $5 \text{ An} + \text{Gros} + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{ Zo} + \text{Qz}$) que permite reducir sustancialmente la incertidumbre debida a la extrapolación de la reacción extrema al rango P-T propio del metamorfismo cortical. La incertidumbre asignada por Koziol y Newton (1988) es de de ± 650 bar a 600 °C y ± 400 bar a 1000 °C. Las ecuaciones que aplican, que son las usadas en este trabajo, son:

$$P_o(\text{Ky}) = -1093 + 22.80 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (5.51)$$

$$P_o(\text{Sil}) = -25 + 23.41 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)} - 0.0001872 \cdot T^2 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (5.52)$$

esta última basada en la ecuación con Ky (5.51) y la ecuación Ky = Sil de Holdaway (1971).

Los valores de V° usados por Newton y Haselton (1981) son los de Helgeson et al. (1978), por lo que ΔV_r° (con Ky) = -6.620 J/bar, y ΔV_r° (con Sil) = -5.458 J/bar (1 J/bar = 10 cm³ = 0.23901 cal/bar). Koziol y Newton (1988) proponen sin embargo los volúmenes molares actualizados de Holland y Powell (1985), que también son los utilizados en este trabajo.

La actividad de la grosularia fue estimada por Newton y Haselton (1981) a partir de la expresión usada por Ganguly y Kennedy (1974) para granates de tres componentes (Mg-Fe-Ca) y utilizando los parámetros de Margules deducidos por ellos:

$$a_{\text{grs}} = X_{\text{grs}} \cdot \exp[W_{\text{CaMg}}(X_{\text{prp}}^2 + X_{\text{prp}} \cdot X_{\text{alm}})] \quad (5.53)$$

(W_{CaMg} como en (5.20)). La actividad de la anortita fue estimada a partir del modelo "*Al-avoidance*" de Kerrick y Darken (1975) (Newton et al., 1980), válido para plagioclasas con estados estructurales de alta T (i.e., desordenadas):

$$a_{\text{an}} = [X_{\text{an}} \cdot (1 + X_{\text{an}})^2] / 4 \cdot \exp[(1 - X_{\text{an}})^2 / (R \cdot T) \cdot (2050 + 9392 \cdot X_{\text{an}})] \quad (5.54)$$

El volumen parcial molar de la grosularia se evalúa mediante la expresión (ecu. (1.32) de Ganguly y Saxena, 1987):

$$\bar{V}_i = V^{\text{Grt}} + (1 - X_i) \cdot \left(\frac{\partial V^{\text{Grt}}}{\partial X_i} \right)_{P,T,X_j(j \neq i)} \quad (5.55)$$

ajustando V^{Grt} (volumen molar de la solución en los sistemas binarios prp-grs y alm-grs) a funciones polimómicas dependientes de X_{prp} y X_{alm} a partir de los datos de Newton et al. (1977), Cressey et al. (1978) y Haselton y Newton (1980). Las funciones que ofrecen Newton y Haselton (1981) son:

$$\bar{V}_{\text{grs}} = A - C \cdot X_i^2 + D \cdot \left(1 + \frac{X_i - E}{F} \cdot X_i \right) \cdot \exp \left(- \frac{(X_i - E)^2}{2} \right) \quad (5.56)$$

donde A, C, D, E, F son parámetros de ajuste y $X_i = X_{\text{prp}}$ o X_{alm} . Estas funciones aplican a los sistemas binarios Mg-Ca y Fe-Ca, por lo que su utilización en los sistemas naturales cuaternarios Fe-Mn-Mg-Ca es problemática ya que no pueden aplicarse directamente. El procedimiento a seguir supone recalculer las composiciones al sistema ternario Fe-Mg-Ca, y (1) calcular \bar{V}_{grs} mediante una función que incluya una media ponderada de los dos conjuntos de parámetros aplicables a los sistemas binarios Mg-Ca y Fe-Ca o (2) mediante un cálculo independiente de \bar{V}_{grs} en las mezclas binarias Fe-Ca y Mg-Ca y después ponderar en función de las proporciones de almandino y piropo. No obstante, Newton y Haselton (1981) no recalculan X_{prp} y X_{alm} en el sistema ternario, lo que supone ciertas diferencias en los valores de \bar{V}_{grs} calculados. En cualquiera de los casos es conveniente utilizar el valor de $(1 - X_{\text{grs}})$ en vez de X_{alm} y X_{prp} en las expresiones de \bar{V}_{grs} , dado que las soluciones naturales no son binarias, tal y como señalan Ganguly y Saxena (1984), Hodges y Royden (1984) y Hoisch (1990). Este método parece que no introduce errores de más de 1 cm^3 , por lo que introduciría un error de menos de ± 50 bares en la presión calculada (Ganguly y Saxena, 1984), que es negligible si se compara con la incertidumbre debida a la extrapolación de la determinación experimental de la reacción entre las fases puras a las condiciones P-T de interés. Por otra parte, Newton y Haselton (1981), indicaron que el volumen molar parcial de la anortita en la plagioclasa es sensiblemente igual al volumen molar de la anortita (Newton et al., 1980; Kroll y Müller, 1980). Por lo tanto, puede asumirse que $\bar{V}_{\text{an}} = V_{\text{ab}}^{\circ} + X_{\text{an}} \cdot (V_{\text{an}}^{\circ} - V_{\text{ab}}^{\circ})$.

La ecuación (5.44) derivada como en Newton y Haselton (1981) ha sido utilizada por un gran número de autores. Aunque existen modificaciones procedentes de distintos modelos de solución para las fases implicadas, si estos modelos no contienen los términos apropiados de volumen de las expresiones de γ_i , el volumen parcial molar de la grosularia debe mantenerse en la forma explícita de la ecuación, evaluándose mediante las funciones polinómicas derivadas por Newton et al. (1977), Haselton y Newton (1980) y Newton y Haselton (1981).

Existen fundadas evidencias para suponer que el modelo de mezcla en la plagioclasa "*Al-avoidance*" no sea aplicable a condiciones P-T propias del metamorfismo debido a que está implícita la condición de estado estructural de alta T desordenado, tal y como señalan Hodges y Spear (1982). Como puede apreciarse, en este modelo de mezcla las relaciones a-X no son explícitamente del tipo $a_i = X_i \cdot \gamma_i$ (ecuación (5.54)). Hodges y Spear (1982) adoptan el modelo 4 de Kerrick y Darken (1975) que se ajusta la igualdad $a_i = X_i \cdot \gamma_i$ explícitamente, ofreciendo varias estimaciones numéricas de γ_{an} desde 1.276 (valor recomendado por Orville, 1972), 1.8 y 2.0. Hodges y Spear (1982) seleccionan el valor de 2.0 ya que, para las muestras estudiadas por ellos, da resultados de P acordes con los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 de Holdaway (1971). Posteriormente, Hodges y Spear (citado en Hodges y Royden, 1984b), consideran más ajustado el valor de 1.5 para γ_{an} , si bien desarrollan una expresión para calcularlo (asumiendo ordenamiento Si-Al):

$$\gamma_{\text{an}} = \exp[610.34/T (\text{K}) - 0.3837] \quad (5.57)$$

Hodges y Spear (1982) expanden el sistema ternario del granate a cuaternario, aunque el modelo de solución para esta fase es el mismo que el usado por Newton y Haselton (1981). Esta modificación es oportuna en el caso de granates almandínicos propios de metapelitas, por lo que la expresión de a_{grs} utilizada en este trabajo es la de Hodges y Spear (1982).

Ganguly y Saxena (1984) introducen modificaciones sustanciales en los modelos de solución de granate y plagioclasa. En el caso de la grosularia, γ_{grs} se expresa de acuerdo con la formulación ternaria subregular de Wohl (1953) extendida a cuaternaria (Jordan et al., 1950) (ver Apéndice de Ganguly y Saxena, 1984). Se utilizan los parámetros de mezcla binarios de la Tabla 2 de Ganguly y Saxena (1984), asumiendo que los sistemas binarios que involucran Mn son simétricos (Ganguly y Kennedy, 1974). La incertidumbre ($\pm\sigma$) de los parámetros de mezcla se traduce en una incertidumbre de ± 600 bar en la presión estimada. Para la anortita, Ganguly y Saxena (1984) utilizan la formulación de Saxena y Ribbe (1972):

$$a_{an} = X_{an} \cdot \exp[(X_{ab}^2 \cdot (967 + 715 \cdot (3 \cdot X_{an} - X_{ab}))) / (R \cdot T)] \quad (5.58)$$

obtenida a partir de análisis termodinámico y estadístico de los datos de Orville (1972). Esta formulación parece dar mejores resultados en cuanto que se obtienen menores dispersiones de la presión estimada en rocas de una misma área, y se aproxima más a las condiciones del punto triple de los polimorfos de Al_2SiO_5 en las muestras estudiadas por Hodges y Spear (1982).

Existen un gran número de modelos de solución alternativos, entre los que pueden citarse los de Anovitz y Essene (1987), Geiger et al. (1987), Koziol y Newton (1989), Koziol (1990) y Berman (1990) para el granate, y de Ghiorso (1984), Green y Usdansky (1986), Fuhrman y Lindsley (1988) y Elkins y Grove (1990) para la plagioclasa. Obviamente, las combinaciones posibles son muy elevadas, por lo que en este trabajo se han considerado los modelos de Berman (1990) para el granate, ya discutido anteriormente, y el de Fuhrman y Lindsley (1988) para la plagioclasa. La expresión de a_{an} de Fuhrman y Lindsley (1988) es:

$$\begin{aligned} a_{an} = & [X_{an} \cdot (1 + X_{an})^2 / 4] \cdot \exp\{ (W_{or-ab} [X_{ab} X_{or} (0.5 - X_{an} - 2X_{ab})] + W_{ab-or} [X_{ab} X_{or} (0.5 - X_{an} - 2X_{or})] + \\ & + W_{or-an} [2X_{or} X_{an} (1 - X_{an}) + X_{ab} X_{or} (0.5 - X_{an})] + W_{an-or} [X_{or}^2 (1 - 2X_{an}) + X_{ab} X_{or} (0.5 - X_{an})] + \\ & + W_{ab-an} [2X_{ab} X_{an} (1 - X_{an}) + X_{ab} X_{or} (0.5 - X_{an})] + W_{an-ab} [X_{ab}^2 (1 - 2X_{an}) + X_{ab} X_{or} (0.5 - X_{an})] + \\ & + W_{or-ab-an} [X_{or} X_{ab} (1 - 2X_{an})]) / (R \cdot T) \} \quad (5.59) \end{aligned}$$

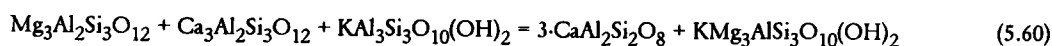
donde los valores de W son $W_G = W_H - T \cdot W_S + P \cdot W_V$ (Tabla 1 de Fuhrman y Lindsley, 1988). También se han calculado las presiones con el modelo de Elkins y Grove (1990) para la plagioclasa, resultando en un incremento de P_{calc} de < 300 bares, por lo que ambos grupos de cálculos se consideran indistinguibles dados los errores asociados a los cálculos.

Dado que los modelos de Fuhrman y Lindsley (1988) para la plagioclasa y de Berman (1990) para el granate consideran explícitamente los efectos de P sobre las funciones de exceso (i.e., γ), los cálculos de los volúmenes molares parciales de grosularia y anortita no son necesarios, y la ecuación aplicable es (5.39).

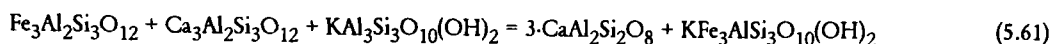
5.2.2.3 BARÓMETRO GAMB Y BAROMETRÍA SIMULTÁNEA DE HOISCH (1990, 1991)

La ausencia de silicatos de Al en algunas muestras, particularmente en los gneises leucocratos y en los esquistos grafitosos sin fibrolita (la andalucita se considera en todos los casos producto de descomposición de las asociaciones de P intermedia, y por lo tanto no se la considera en equilibrio con el granate), hace necesario utilizar otros equilibrios para la estimación de P . La coexistencia de granate, plagioclasa, moscovita y biotita, común a un gran número de muestras investigadas en este trabajo, permite considerar las reacciones de transferencia neta:

piropo + grosularia + moscovita = 3 anortita + flogopita



almandino + grosularia + moscovita = 3 anortita + annita



(Ghent y Stout, 1981; Hodges y Crowley, 1985; Hodges y Royden, 1984b; Lang y Rice, 1985; Hoisch, 1990, 1991). Cualquiera de estos equilibrios pueden usarse con fines barométricos, ya que, como indicaron Ghent y Stout (1981), en ambos casos existen cambios de coordinación de 6 a 4 para Al, y de 8 a 6 para Fe-Mg, que suponen fuertes cambios de volumen de reacción (los términos estables a baja P son los términos derechos de los equilibrios 5.60 y 5.61). Este barómetro se basa en la partición del Ca entre el granate y la plagioclasa, al igual que el barómetro GASP, y de nuevo, manteniendo otros factores constantes, aumentos de X_{grs} y/o de X_{ab} favorecen condiciones de P alta.

La localización P-T de estos equilibrios no ha sido investigada experimentalmente. Por lo tanto, todos los calibrados son empíricos, evaluándose mediante técnicas de regresión sobre análisis de rocas naturales para las que se asume P y T de equilibrio estimadas por otros equilibrios independientes (particularmente GARB y GASP, e.g., Ghent y Stout, 1981; Hodges y Crowley, 1985; Hoisch, 1990, 1991) siguiendo la técnica de Thompson (1976b). Esto introduce una elevada incertidumbre en los cálculos debido al efecto acumulativo sobre el error total de las precisiones de los equilibrios independientes. A estas imprecisiones deben añadirse las debidas a la incorporación de dos fases solución sólida complejas adicionales al equilibrio (moscovita y biotita), lo cual supone complicar la formulación de la constante de equilibrio y, consecuentemente, aumentar la incertidumbre en la determinación de P por la propagación de los errores. Además, tanto la moscovita como la biotita son soluciones sólidas muy complejas en sistemas naturales, y no se dispone de relaciones a-X afinadas excepto para sistemas simples (Fe-Mg en la biotita y K-Na en la moscovita). No obstante, la pendiente del equilibrio en el espacio P-T es baja, por lo que la incertidumbre debida a la estimación de T es menor que en el caso del barómetro GASP. Hodges y Crowley (1985) sugirieron una precisión máxima de ± 2 kbar para cualquier estimación de P (± 100 °C si el equilibrio es utilizado para estimar T).

Ghent y Stout (1981) ofrecieron un primer calibrado empírico usando modelos de solución iónicos ideales (*ideal mixing on sites*) para todas las fases. En el análisis de regresión, donde se incluyen los valores de $\Delta V_r(P, T) = \Delta V_r(1, 298)$ y los valores de P (GASP) y T (GARB) calculados a partir de los calibrados de Ghent (1976) y Ghent et al. (1979), y Ferry y Spear (1978), respectivamente, da las siguientes ecuaciones (T en K, P en bar):

$$0 = -8888.4 - 16.675 \cdot T + 1.738 \cdot P + RT \ln K_{60} \quad (5.62)$$

$$0 = 4124.4 - 22.061 \cdot T + 1.802 \cdot P + RT \ln K_{61} \quad (5.63)$$

donde:

$$K_{60} = [a_{\text{an}}^3 \cdot a_{\text{ann}}] / [a_{\text{ms}} \cdot a_{\text{prp}} \cdot a_{\text{grs}}] \quad (5.64)$$

$$a_{\text{an}} = X_{\text{an}} = \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}) \quad (5.66)$$

$$a_{\text{prp}} = X_{\text{Mg}}^3 = (\text{Mg} / \text{Sum VI})^3 \quad (5.67)$$

$$a_{\text{ann}} = X_{\text{Fe}}^3 = (\text{Fe} / \text{Sum VI})^3 \quad (5.68)$$

$$a_{\text{ms}} = X_{\text{K}} \cdot X_{\text{VI Al}}^2 = (\text{K} / \text{Sum XII}) \cdot (\text{VI Al} / \text{Sum VI})^2 \quad (5.69)$$

$$K_{61} = [a_{\text{an}}^3 \cdot a_{\text{ann}}] / [a_{\text{ms}} \cdot a_{\text{alm}} \cdot a_{\text{grs}}] \quad (5.65)$$

$$a_{\text{prp}} = X_{\text{Mg}}^3 = (\text{Mg} / \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca})^3 \quad (5.70)$$

$$a_{\text{alm}} = X_{\text{Fe}}^3 = (\text{Fe} / \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca})^3 \quad (5.71)$$

$$a_{\text{grs}} = X_{\text{Ca}}^3 = (\text{Ca} / \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca})^3 \quad (5.72)$$

Este método empírico asume que los efectos de las desviaciones de la idealidad para las distintas fases se consideran implícitos en los coeficientes obtenidos en las regresiones. De hecho, no consideran los efectos de P sobre los coeficientes de actividad, particularmente en el caso de grosularia.

Hodges y Crowley (1985) abordan el calibrado del equilibrio (5.61) con la misma técnica que Ghent y Stout (1981), aunque incluyen una base de datos mayor y modelos de solución no ideales. Utilizan el calibrado de Ferry y Spear (1978) para la estimación independiente de T y el de Newton y Haselton (1981) para P. Los volúmenes molares los toman de Helgeson et al. (1978) excepto el del piropro (Robie et al., 1978), e incluyen el cálculo del volumen parcial molar de la grosularia según el método de Newton y Haselton (1981). La regresión de $-(P-1)\Delta V_r - RT\ln K_{61}$ sobre T(K) da $\Delta H_r = 69965 (\pm 12372) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S_r = 162.992 (\pm 14.527) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, muy diferentes de las de Ghent y Stout (1981, $17257 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $92.303 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente). Tal y como puntualizan Hodges y Crowley (1985), estas diferencias se deben a (1) diferencias en la técnica de regresión, (2) en los modelos de solución asumidos, (3) en los calibrados usados para estimar P y T, y (4) en el número de muestras usadas y el campo P-T representado. La ecuación resultante es (T en K, P en bar):

$$-RT\ln K_{61} = 69965 - 162.992\cdot T + (P-1)\cdot\Delta V_r \quad (5.73)$$

donde:

$$a_{an} = X_{an}\cdot\gamma_{an} \quad (5.74)$$

$$a_{alm} = (X_{alm}\cdot\exp\{[-W_{MgCa}\cdot(X_{prp}\cdot X_{grs})]/(R\cdot T)\})^3 \quad (5.75)$$

$$a_{grs} = (X_{grs}\cdot\exp\{[W_{MgCa}\cdot(X_{prp}^2 + X_{alm}\cdot X_{prp} + X_{prp}\cdot X_{sp})]/(R\cdot T)\})^3 \quad (5.76)$$

$$a_{ms} = X_K\cdot X_{[VI]Al}^2\cdot\exp\{[(X_{Na}\cdot X_{[VI]Al})^2\cdot(W_{ms} + 2\cdot X_K\cdot X_{[VI]Al}^2\cdot(W_{pa} - W_{ms}))]/(R\cdot T)\} \quad (5.77)$$

$$W_{pa} = 2923.1 + 0.1590\cdot P + 0.1698\cdot T \text{ (cal/mol)} \quad (5.78)$$

$$W_{ms} = 4650.1 + 0.1090\cdot P + 0.3954\cdot T \text{ (cal/mol)} \quad (5.79)$$

$$\Delta V_r = 0.1\cdot[\Delta V_r^o + (\bar{V}_{grs} - V_{grs}^o)] \text{ (J/bar)} \quad (5.80)$$

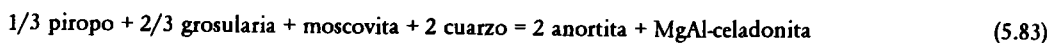
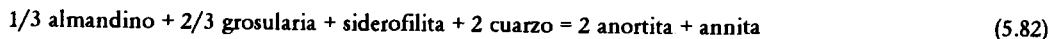
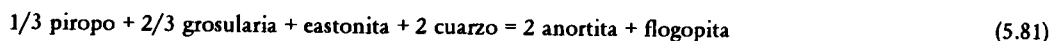
y γ_{an} como en (5.57), a_{ann} como en (5.68), W_{MgCa} (cal/mol) como en (5.20), y \bar{V}_{grs} como en (5.56) y las precisiones hechas más arriba. Nótese que Hodges y Crowley (1985) usan unidades en J/mol, J/K·mol y J/bar·mol en (5.73), y cal/mol en (5.74)-(5.79), aunque el uso de las apropiadas dimensiones de R permite obtener los mismos resultados; en (5.80) el factor 0.1 transforma las dimensiones cm^3 en J/bar.

Hoisch (1990, 1991) ha refinado el calibrado empírico de los equilibrios 5.60 y 5.61, y ha calibrado un gran número de equilibrios independientes de la fase fluida y que incluyen los componentes tschermak de las micas. Algunas mejoras respecto de los calibrados de Ghent y Stout (1981) y Hodges y Crowley (1985) son el utilizar la determinación experimental de la reacción GASP entre las fases puras de Koziol y Newton (1988) para el barómetro GASP, y modelos de solución más actualizados. Su acercamiento al problema termobarométrico es interesante ya que se basa en la barometría simultánea, i.e., aplicar un gran número de equilibrios encontrados entre los componentes de fases de asociaciones con granate, plagioclasa, biotita, moscovita, cuarzo, silicatos de Al con el objetivo de definir el estado de equilibrio de la asociación y encontrar una P apropiada definida por el área de intersección de todas las curvas en el espacio P-T.

En el proceso de extracción de los datos por regresión múltiple, Hoisch (1990, 6 equilibrios, y 1991, 45 equilibrios) encuentra parámetros de Margules para corregir los modelos de solución ideales en las posiciones octaédricas de las micas (modelo de mezcla simétrica cuaternaria Fe-Mg-Ti-Al para las biotitas, y modelo de mezcla diluida de tipo Ley de Henry para el componente tschermak en moscovitas), aunque indica que sólo son aplicables al rango composicional y P-T a partir del cual se han extraído. Este último punto es importante ya que supone que el campo composicional aplicable incluye rocas metapelíticas saturadas en Al, por lo que, p.e., las moscovitas deben contener bajas concentraciones del componente leucofilita (< 0.2 átomos de Mg por 22 oxígenos). Las asociaciones naturales deben ser de baja varianza, y la ventana T-P de aplicación incluye la parte alta del grado bajo hasta el grado alto y de 2 kbar hasta unos 11 kbar. Fuera de los límites establecidos por Hoisch (1990, 1991) la validez de los calibrados y de los modelos de mezcla para las micas pueden no ser extrapolables.

Dado el estado de desequilibrio de las muestras estudiadas en este trabajo, el acercamiento de barometría simultánea no es particularmente apropiado ya que no se encuentran intersecciones entre todos los equilibrios aplicables en el espacio P-

T para una misma muestra. Por esta razón, en este trabajo se presentan los resultados barométricos usando los 6 equilibrios de Hoisch (1990), que además de los equilibrios 5.60 y 5.61, incluyen las reacciones de transferencia neta:



donde todos los componentes de fase se definen como en las reacciones 5.60 y 5.61, excepto eastonita: $\text{KMg}_2\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, siderofilita: $\text{KFe}_2\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, y MgAl-celadonita (i.e., leucofilita): $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Las ecuaciones respectivas son como sigue (P en bar, T en K):

$$P = [-3546.01 + 121.347 \cdot T - R \cdot T \cdot \ln K_{60}] / [6.37161 - \Delta V_{\text{grs}}] \quad (5.85)$$

$$P = [-55530.4 + 140.635 \cdot T - R \cdot T \cdot \ln K_{61}] / [6.59940 - \Delta V_{\text{grs}}] \quad (5.86)$$

$$P = [-31830.6 + 79.0281 \cdot T - R \cdot T \cdot \ln K_{81}] / [3.8145 - 2/3 \cdot \Delta V_{\text{grs}}] \quad (5.87)$$

$$P = [-46707.2 + 85.5824 \cdot T - R \cdot T \cdot \ln K_{82}] / [3.8986 - 2/3 \cdot \Delta V_{\text{grs}}] \quad (5.88)$$

$$P = [-20681.4 + 69.8341 \cdot T - R \cdot T \cdot \ln K_{83}] / [4.1740 - 2/3 \cdot \Delta V_{\text{grs}}] \quad (5.89)$$

$$P = [-21664.0 + 33.75 \cdot T - R \cdot T \cdot \ln K_{84}] / [2.19415 - 1/3 \Delta V_{\text{grs}}] \quad (5.90)$$

donde:

$$K_{60} = (X_{\text{phl}} \cdot a_{\text{an}}^3) / (a_{\text{prp}} \cdot a_{\text{grs}} \cdot X_{\text{ms}}) \quad (5.91)$$

$$K_{61} = (X_{\text{ann}} \cdot a_{\text{an}}^3) / (a_{\text{alm}} \cdot a_{\text{grs}} \cdot X_{\text{ms}}) \quad (5.92)$$

$$K_{81} = (X_{\text{phl}} \cdot a_{\text{an}}^2) / (a_{\text{prp}}^{1/3} \cdot a_{\text{grs}}^{2/3} \cdot X_{\text{cas}} \cdot (\gamma_{\text{phl}} / \gamma_{\text{cas}})) \quad (5.93)$$

$$K_{82} = (X_{\text{ann}} \cdot a_{\text{an}}^2) / (a_{\text{alm}}^{1/3} \cdot a_{\text{grs}}^{2/3} \cdot X_{\text{sid}} \cdot (\gamma_{\text{ann}} / \gamma_{\text{sid}})) \quad (5.94)$$

$$K_{83} = (X_{\text{cel}} \cdot a_{\text{an}}^2) / (a_{\text{prp}}^{1/3} \cdot a_{\text{grs}}^{2/3} \cdot X_{\text{ms}} \cdot (\gamma_{\text{cel}})) \quad (5.95)$$

$$K_{84} = (X_{\text{cel}} \cdot a_{\text{an}}) / (a_{\text{phl}}^{1/3} \cdot a_{\text{grs}}^{1/3} \cdot X_{\text{ms}}^{2/3} \cdot (\gamma_{\text{cel}})) \quad (5.96)$$

$$X_{\text{phl}} = (X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}})^3 = (\text{Mg}/3)^3 \quad (5.97) \quad X_{\text{cas}} = 6.75 \cdot (X_{\text{Fe}}^{\text{Bt}})^2 \cdot X_{[\text{VI}]\text{Al}}^{\text{Bt}} = 6.75 \cdot (\text{Fe}/3)^2 \cdot [\text{VI}]\text{Al}/3 \quad (5.99)$$

$$X_{\text{ann}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{Bt}})^3 = (\text{Fe}/3)^3 \quad (5.98) \quad X_{\text{cas}} = 6.75 \cdot (X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}})^2 \cdot X_{[\text{VI}]\text{Al}}^{\text{Bt}} = 6.75 \cdot (\text{Mg}/3)^2 \cdot [\text{VI}]\text{Al}/3 \quad (5.100)$$

$$X_{\text{Ti}}^{\text{Bt}} = \text{Ti}/3 \quad (5.101)$$

$$(\gamma_{\text{phl}} / \gamma_{\text{cas}}) = \exp \{ [W_{\text{MgAl}}^{\text{Bt}} \cdot (X_{[\text{VI}]\text{Al}}^{\text{Bt}} - X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}) + (W_{\text{FeMg}}^{\text{Bt}} - W_{\text{FeAl}}^{\text{Bt}}) \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{Bt}} + (W_{\text{TiMg}}^{\text{Bt}} - W_{\text{TiAl}}^{\text{Bt}}) \cdot X_{\text{Ti}}^{\text{Bt}}] / (R \cdot T) \} \quad (5.102)$$

$$(\gamma_{\text{ann}} / \gamma_{\text{sid}}) = \exp \{ [W_{\text{FeAl}}^{\text{Bt}} \cdot (X_{[\text{VI}]\text{Al}}^{\text{Bt}} - X_{\text{Fe}}^{\text{Bt}}) + (W_{\text{FeMg}}^{\text{Bt}} - W_{\text{MgAl}}^{\text{Bt}}) \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}} + (W_{\text{TiFe}}^{\text{Bt}} - W_{\text{TiAl}}^{\text{Bt}}) \cdot X_{\text{Ti}}^{\text{Bt}}] / (R \cdot T) \} \quad (5.103)$$

$$W_{MgAl}^{Bt} = 26968.7 \text{ J/mol} \quad (5.104) \quad W_{FeMg}^{Bt} - W_{FeAl}^{Bt} = -32604.5 \text{ J/mol} \quad (5.107)$$

$$W_{FeAl}^{Bt} = 30690.2 \text{ J/mol} \quad (5.105) \quad W_{FeMg}^{Bt} - W_{MgAl}^{Bt} = -24289.6 \text{ J/mol} \quad (5.108)$$

$$W_{TiMg}^{Bt} - W_{TiAl}^{Bt} = -42855.4 \text{ J/mol} \quad (5.106) \quad W_{TiFe}^{Bt} - W_{TiAl}^{Bt} = -37265.6 \text{ J/mol} \quad (5.109)$$

$$X_{cel} = 4 \cdot X_{Mg}^{Ms} \cdot X_{[VI]Al}^{Ms} = 4 \cdot Mg/2 \cdot [VI]Al/2 \quad (5.110) \quad X_{ms} = (X_{[VI]Al}^{Ms})^2 = ([VI]Al/2)^2 \quad (5.111)$$

$$\gamma_{cel} = \exp\{[W_{Mg}^{Ms} \cdot (X_{Mg}^{Ms} - X_{Mg}^{Ms-2})]/(RT)\} \quad (5.112)$$

$$W_{Mg}^{Ms} = 185443 \text{ J/mol (para 5.83)} \quad (5.113) \quad W_{Mg}^{Ms} = 172478 \text{ J/mol (para 5.84)} \quad (5.114)$$

$$a_{prp} = (X_{prp} \cdot \exp\{[W_{MgCa} \cdot (X_{grs}^2 + X_{grs} \cdot X_{alm} + X_{grs} \cdot X_{sp})]/(R \cdot T)\})^3 \quad (5.115)$$

a_{alm} y a_{grs} como en (5.75) y (5.76), respectivamente, y W_{MgCa} en (5.115) como en (5.20) transformado cal/mol en J/mol,

$$\Delta V_{grs} = 0.1 [\bar{V}_{grs} - V_{grs}^0] \text{ (J/bar)} \quad (5.116)$$

donde \bar{V}_{grs} calculado como en (5.56),

$$a_{an} = X_{an} (1 + X_{an})^2 / 4 \cdot \exp\{[(1 - X_{an})^2] \cdot (8578 + 39300 \cdot X_{an}) / (R \cdot T)\} \quad (5.117)$$

$$X_{an} = Ca / (Ca + Na + K) \quad (5.118)$$

Otras modificaciones que se pueden hacer son las derivadas de los distintos modelos de mezcla, tales como plagioclasa (e.g., Saxena y Ribbe, 1972; Newton y Haselton, 1981; Fuhman y Lindsley, 1988; Elkins y Groove, 1990;...), granate (e.g., Ganguly y Saxena, 1984; Berman, 1990;...), moscovita (e.g., Pigage y Greenwood, 1979; Chatterjee y Flux, 1986), biotita (e.g., Indares y Martignole, 1985), lo cual resulta en un elevado número de combinaciones. No obstante, hay que indicar que estos calibrados empíricos son función de los modelos de solución utilizados en las regresiones (i.e., los especificados por los autores), por lo que la inclusión de otros modelos de mezcla resulta en inconsistencias internas. Así por ejemplo, el modelo de solución de Chatterjee y Flux, (1986) para moscovita implica solución sólida K-Na exclusivamente, por lo que su aplicación a micas fengíticas no es muy apropiado. Por esta razón, en este trabajo se ha preferido mantener los modelos de mezcla inherentes a cada calibrado empírico, aunque también se han incluido otros modelos como términos comparativos.

5.2.3. ESTIMACIÓN DEL ERROR SOBRE P Y T CALCULADAS

Una correcta interpretación de los datos P-T estimados necesita de una evaluación del error inherente, cuyas fuentes son muy numerosas (i.e., error instrumental en los calibrados experimentales, error por extrapolación a las condiciones P-T de interés, error en las estimaciones independientes de P o T, error analítico, error en los modelos de mezcla de las soluciones sólidas, ...). La transmisión de todos estos errores en los cálculos supone una elevada incertidumbre sobre un determinado cálculo de P o T. No se pretende aquí revisar este tópico, que ha sido tratado en sus diversos aspectos por Powell (1985), Hodges y Crowley (1985), Hodges y McKenna (1987), McKenna y Hodges (1988), Powell y Holland (1988) y Kohn y Spear (1991a y b). Algunas estimaciones numéricas se han dado durante la exposición de los equilibrios seleccionados, y debe indicarse que cualquier estimación de T y P suele llevar implícito un error mínimo de $\pm 50 \text{ K}$ y $\pm 1 \text{ kbar}$ si todas las fuentes de error se tienen en cuenta, particularmente las imperfectamente conocidas relaciones a-X. Como señalan Holland y Powell (1990, p.110) "...geobarometry is less precise than its practitioners would have us believe, and the problem

usually lies not with the calibrations or with the thermodynamic data used for the equilibria but with poorly-known activity-composition relations for the end-members in the mineral phase" (ver también Kohn y Spear, 1991a y b).

En este trabajo se ha encontrado como hecho común que el rango de P y/o T obtenido para un mismo conjunto de composiciones de una muestra dada, usando distintos calibrados y relaciones a-X para el mismo barómetro y/o termómetro, excede de 50 K y 1 kbar, llegando a veces a más de 200 K y 3 kbar (e.g., García-Casco et al., 1993). Aunque en parte esto puede ser debido a una falta de equilibrio entre las composiciones seleccionadas, la fuente de esta dispersión es esencialmente asignable a los distintos modelos de solución usados para una misma fase. A juicio del autor, el comentario anterior de Holland y Powell (1990) debería extenderse igualmente a la "geotermometría". Por lo tanto, la mera presentación de distintas estimaciones de P y T para una misma muestra es considerada como una indicación del error asignable a esta fuente de incertidumbre (relaciones a-X), que puede considerarse representativa de la incertidumbre total ya que es la fuente más importante de error.

No obstante, para el caso del termómetro GARB, se ha evaluado la transmisión del error analítico sobre K_D mediante la aproximación al método de Monte Carlo (e.g., Hodges y Spear, 1982; Hodges y Crowley, 1985; Powell y Holland, 1988):

$$\sigma_{K_D}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial K_D}{\partial C_i} \right)_{C_j, j \neq i}^2 \cdot \sigma_{C_i}^2 \quad (5.119)$$

donde $\sigma_{K_D}^2$ es el cuadrado del error en K_D estimado en base a las derivadas parciales de K_D respecto de los elementos implicados C_i y los errores estándar asignados a cada elemento $\sigma_{C_i}^2$, y donde se considera que C_i no presentan correlación, por lo que se han excluido los términos que involucran los coeficientes de correlación que describen las dependencias entre las incertidumbres de las concentraciones de los elementos. En este trabajo no se han evaluado generalmente los valores de $\sigma_{C_i}^2$, que refleja el error instrumental, mediante ninguna técnica estadística sobre los análisis disponibles, sino que se ha aplicado un valor del 3% relativo para todos los elementos implicados en K_D^{GARB} en los análisis considerados representativos del hipotético equilibrio, independientemente de su concentración. Este procedimiento se debe al amplio rango de variaciones composicionales encontradas a la escala de la lámina delgada, que representa el estado de desequilibrio de las rocas, por lo que no existe justificación alguna para elegir una media y error estándar sobre los análisis disponibles en una muestra. Nótese, no obstante, que el valor de 3% relativo es realmente elevado teniendo en cuenta la precisión y exactitud de los aparatos de microsonda usados.

5.2.4. OTRAS TÉCNICAS TERMOBAROMÉTRICAS

5.2.4.1. TÉCNICA DEL MULTI-EQUILIBRIO

Como se ha indicado más arriba, cualquier reacción, tanto de intercambio como de transferencia neta balanceada que pueda escribirse entre los componentes de las fases presentes en una asociación es potencialmente utilizable como termómetro y/o barómetro. Puede imaginarse que en los sistemas complejos (con c componentes del sistema) donde coexisten un elevado número de fases solución sólida complejas (con n componentes de fase), el número de equilibrios potenciales es enorme ($n!/[(c+1)!(n-(c+1))!]$), e.g., Berman, 1991). No obstante, la extracción de grandes bases de datos termodinámicos internamente consistentes (e.g., Helgeson et al., 1978; Berman, 1988; Berman et al., 1985; Powell y Holland, 1985, 1988; Holland y Powell, 1985, 1990) ha permitido un nuevo acercamiento al problema de estimación de P y T a partir de las asociaciones naturales basado en la técnica del multi-equilibrio. Este acercamiento es similar al de la barometría simultánea de Hoisch (1990, 1991), pero incluye una gran cantidad de equilibrios potencialmente aplicables entre las distintas fases. Además, esta técnica ofrece una estimación del error basándose en la estadística de las intersecciones entre los distintos equilibrios y de la propagación del error analítico, aunque debe indicarse que muchos de los equilibrios implicados son linealmente dependientes (Gordon, 1991). Un problema ulterior de esta técnica es el uso de los modelos de solución específicos usados para la extracción de las bases de datos termodinámicos, y que pueden ser hasta cierto punto deficientes. Para una descripción exhaustiva de esta técnica pueden consultarse los trabajos anteriormente citados.

En este trabajo se ha aplicado esta técnica usando el programa Thermocalc (Powell y Holland, 1985, 1988; Holland y Powell, 1985, 1990) en algunas muestras con escasa variación composicional en las fases de interés (particularmente las micas). Este programa admite valores absolutos de actividades de los componentes seleccionados para un cálculo determinado, pero no permite variar la actividad como función de P-T-X. De hecho, estos autores recomiendan el uso de modelos de solución ideales uni- o multi-posicionales para todas las fases de interés, ya que estos modelos fueron los usados en la extracción de la base de datos termodinámicos. Este ha sido el procedimiento utilizado en este trabajo al usar el programa Thermocalc, de manera que la actividad es sólo función de la composición (i.e., fracción molar termodinámica, Powell, 1978). Las incertidumbres en las actividades de los componentes son tratadas internamente por el programa mediante técnicas de propagación de error, asumiendo un error del 1 % relativo sobre los porcentuales en peso de los óxidos y tratando de manera distinta el caso de componentes mayoritarios y minoritarios debido al impacto que la incertidumbre en la actividad de un elemento minoritario tiene sobre los cálculos (ver Powell y Holland, 1988, p.177-180 y su Apéndice D).

5.2.4.2. EL MÉTODO DE GIBBS

El método de Gibbs permite evaluar cambios en las variables termodinámicas intensivas de un sistema heterogéneo en equilibrio. Constituye una formulación analítica del equilibrio de fases, de forma que puede conocerse, por ejemplo, cómo varía la composición de las fases de una asociación en función de los cambios en P y/o T. El número de variables termodinámicas independientes en el sistema de ecuaciones debe corresponderse con la varianza del sistema derivada de la regla de las fases. Según el teorema de Duhem, en un sistema cerrado de composición conocida sólo dos variables son necesarias para describir el estado de dicho sistema (Prigogine y Defay, 1954; Kornzhinskii, 1959). La formulación analítica del método de Gibbs, discutida y aplicada inicialmente por Rumble (1974, 1976), ha sido ampliamente aplicada por Spear y colaboradores. Los trabajos de Spear et al. (1982b) y Spear y Selverstone (1983) constituyen una buena introducción al método de Gibbs y al tipo de resultados que pueden obtenerse. En estos primeros tratamientos se incorporan sólo las variables intensivas P, T, μ_i^α y X_i^α . Posteriormente, Spear (1988b) considera además variables extensivas como M (moles de las fases presentes). Los cálculos que conlleva la aplicación del método generalizado de Gibbs al estudio de los equilibrios minerales, pueden ser realizados mediante los algoritmos implementados en el programa denominado Gibbs (Spear y Menard, 1989), que ha sido utilizado en este trabajo.

La principal diferencia entre el método de Gibbs y otras técnicas que permiten formulaciones analíticas que describen la condición de equilibrio en asociaciones de fases, es que este método utiliza las formas diferenciales de las ecuaciones termodinámicas y de balance de masa en el sistema, en lugar de las formas integrales de las mismas. Esto supone (1) que se necesita un punto P-T-X-M de arranque para los cálculos y (2) que los incrementos de entalpía, entendidos como constante de integración, no son necesarios (aunque están implícitos en los cálculos una vez seleccionado un punto P-T-X-M de arranque).

Básicamente, el método de Gibbs consiste en solucionar un sistema de ecuaciones diferenciales lineales. Estas ecuaciones incluyen:

- (1) Una ecuación de Gibbs-Duhem para cada fase de la asociación mineral (condición de equilibrio homogéneo):

$$0 = \bar{S} dT - \bar{V} dP + \sum X_i d\mu_i \quad (5.120)$$

donde i se refiere a componentes de fase (J.B. Thompson, 1982a y b).

(2) Un conjunto de ecuaciones linealmente independientes que relacionan los potenciales químicos de los componentes de las diversas fases que aparecen en la asociación mineral, y que constituyen las condiciones de equilibrio heterogéneo:

$$\Delta\mu_r = \sum_i^m v_i \mu_i = 0 \quad (5.121)$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico del componente i en una reacción entre los componentes de las fases, y μ_i es el potencial químico del componente i (ver ecuación 5.5 más arriba). Dado que este método opera con los cambios en las variables del sistema, se utilizan las formas diferenciales, esto es:

$$\sum_i^m v_i d\mu_i = 0 \quad (5.122)$$

Esta ecuación es aplicable a un gran número de posibles equilibrios entre los componentes de fase de un sistema determinado (i.e., ver más arriba), aunque interesa un conjunto de constricciones de equilibrio que sean linealmente independientes, cuyo número (NR) viene dado por:

$$NR = NP - NC \quad (5.123)$$

donde NC es el número de componentes del sistema y NP el número de componentes de las fases. Para determinar un conjunto de NR condiciones de equilibrio que sean linealmente independiente, que definen el espacio reaccional aplicable al sistema considerado, se parte del sistema de ecuaciones de balance de masa que definen los componentes de las fases en función de los componentes del sistema. Mediante el método de eliminación de Gauss se determina un sistema generador del espacio nulo de la matriz asociada al anterior sistema de ecuaciones (Kornzhinskii, 1959; J. B. Thompson, 1982a y b), el cual da las NR constricciones de equilibrio linealmente independientes.

En este punto, es importante indicar que puede establecerse una equivalencia entre el número de variables libres o independientes del sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones (5.120) y 5.121), y los grados de libertad que se deducen de la aplicación de la regla de las fases al sistema estudiado. Así, el sistema queda totalmente definido por este sistema de ecuaciones, de ahí que cualquier adición de otras ecuaciones, que dependerá de los resultados que se persigan, se podrá llevar a cabo siempre que no se modifique la varianza del sistema de ecuaciones (esto es, debe incluirse una ecuación por cada variable nueva considerada). Por ejemplo, es posible introducir como variables términos composicionales como dX . Una ecuación que incorpora las derivadas de las variables composicionales en el sistema de ecuaciones, sin añadir otra variable adicional, es la que define la diferencial total de la pendiente de la tangente a la superficie de energía libre de Gibbs de una fase determinada del sistema, esto es, $d(\mu_i - \mu_d)$, en donde d e i se refieren a los componentes de las fases dependientes e independientes respectivamente. Puesto que la superficie de energía libre de una fase que constituye una solución sólida es función de P , T y X_i , puede escribirse una serie de ecuaciones (3) que relacionen cambios en la pendiente de la tangente a la superficie de energía libre con cambios de P , T y X_i :

$$0 = -d(\mu_i - \mu_d) - (S_i - S_d) T + (V_i - V_d) dP + \sum (\delta^2 G - \delta X_i \delta X_j)_{P,T} dX_i \quad (5.124)$$

en donde tanto i como j se refieren a los componentes de fase independientes.

Como se ha apuntado al inicio, la adición de las ecuaciones de balance de masa al método de Gibbs permite la consideración de cambios en variables extensivas de los sistemas tales como los moles de las fases presentes. Las constricciones de balance de masa son de la forma:

$$m_i = \sum_k M_k \sum_j v_{k,j,i} X_{k,j} \quad (5.125)$$

donde m_i son los moles del componente del sistema i , M_k son los moles de la fase k , $v_{k,j,i}$ es el número de moles del componente del sistema i en un mol del componente de fase j en la fase k , y $X_{k,j}$ es la fracción molar del componente de fase j en la fase k . Puesto que en el método de Gibbs se utilizan las formas diferenciales de las variables termodinámicas, y considerando un sistema cerrado de composición conocida, la ecuación (5.125) quedaría de la forma siguiente (una vez expresadas las variables dependientes de las fracciones molares en función de las independientes):

$$0 = \sum_k dM_k \sum_j v_{k,j,i} X_{k,j} + \sum_k M_k \sum_j (v_{k,j,i} - v_{k,d,i}) dX_{k,j} \quad (5.126)$$

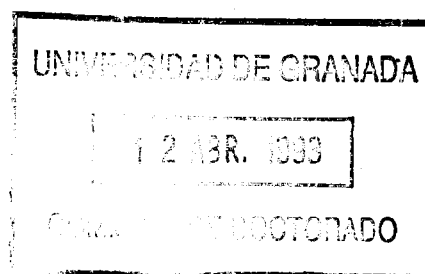
La varianza del sistema de ecuaciones resultante de la combinación de (5.120), (5.121), (5.124) y (5.126) es 2, lo cual es consistente con el teorema de Duhem.

5.3. ANÁLISIS PROYECTIVO Y ESPACIO REACCIONAL

En el Capítulo 4.3 se introdujeron las técnicas algebraicas de tratamiento de sistemas con un especial énfasis en el tratamiento de sistemas homogéneos, esto es, la transformación de bases o sistemas de coordenadas que explican la composición de una fase. En el caso más general, el número de componentes antiguos (componentes linealmente independientes y variables independientemente de la fórmula estructural) es igual al número de componentes nuevos (componentes aditivos y de intercambio). Este número da la dimensión del espacio composicional del sistema sometido a análisis (i.e., la fase en cuestión), definido por un conjunto determinado de componentes del sistema. Estas técnicas algebraicas son fácilmente extensibles al análisis proyectivo de diagramas de fases y del espacio reaccional para sistemas heterogéneos (J.B. Thompson, 1957, 1982a y b; Korzhinskii, 1959; Greenwood, 1975; Spear et al., 1982a).

La interconexión entre el espacio composicional y el espacio reaccional de un sistema puede ilustrarse considerando el análisis proyectivo de sistemas heterogéneos en diagramas de fases, que en la mayor parte de los casos serán de tipo baricéntrico. Los componentes que definen un diagrama de fases no suelen corresponderse con componentes de fase sino con componentes moleculares más o menos complejos definidos en función de los propósitos perseguidos, aunque el número de componentes nuevos sigue siendo igual al número de componentes antiguos e igual a la dimensión del espacio composicional del sistema. Por ejemplo, en el sistema de 6 componentes del sistema KFMASH, el caso más clásico de análisis proyectivo de rocas metapelíticas supone transformar las composiciones de las fases coexistentes en términos de los 6 componentes nuevos SiO_2 , H_2O , $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (ms), Al_2O_3 , FeO y MgO (J.B. Thompson, 1957). Una vez obtenida la transformación de componentes mediante las técnicas algebraicas introducidas en el Capítulo 4.3, puede llevarse a cabo la proyección de las composiciones de las fases coexistentes en diagramas de fases apropiados. Sin embargo, representar gráficamente n componentes no es posible si $n > 4$, aunque pueden llevarse a cabo representaciones parciales del espacio composicional en subespacios de menor dimensión mediante proyecciones a través de uno o varios puntos de proyección (J.B. Thompson, 1957, 1982a). Así, las transformaciones de componentes deben realizarse teniendo en cuenta que parte de los nuevos componentes definen el subespacio que recibe la imagen proyectada o plano de proyección (e.g., Al_2O_3 , FeO , MgO moleculares del diagrama AFM de J.B. Thompson, 1957), y que el resto de los componentes son los puntos de proyección (e.g., moléculas de cuarzo, moscovita y agua en el ejemplo anterior. Una vez efectuada la transformación de componentes, el tratamiento matemático de la proyección es muy simple, ya que sólo implica el descarte de los componentes que se usan como puntos de proyección y la renormalización de los componentes restantes que definen el subespacio. Este tipo de imagen de un espacio multidimensional se denomina espacio reducido, y de lo dicho anteriormente se deduce que para su correcta interpretación se necesita tanto la imagen proyectada como la especificación de los puntos de proyección (ver más adelante). La proyección sobre un determinado plano puede hacerse también a través de puntos de proyección definidos como vectores de intercambio. Si todos los puntos de proyección son vectores de intercambio, el espacio composicional se denomina condensado (J.B. Thompson, 1982a). Condensar un sistema implica que las moléculas que estén relacionadas por los vectores que se han usado como puntos de proyección se proyectan en el mismo punto del espacio composicional.

El correcto tratamiento de espacios reducidos es esencial en la interpretación de diagramas de fases en sistemas heterogéneos. Para que un diagrama de fases sea termodinámicamente válido (Greenwood, 1975), esto es, que cumpla la regla de las fases, las proporciones de los componentes de las fases presentes, tal y como son leídas del diagrama, deben estar fijadas de manera única bajo condiciones de P y T constantes, y si el diagrama es una proyección desde otros componentes externos al diagrama, estos deben tener sus potenciales químicos fijados en un valor constante para todas las composiciones proyectables en el diagrama. Estas condiciones son cumplidas, en principio, por diagramas de fases proyectados en espacios reducidos de sistemas multicomponentes según el método proyectivo anteriormente especificado si los componentes-puntos de proyección están presentes en el sistema como una fase pura (e.g., cuarzo, moscovita en el caso anterior) o controlados externamente (e.g., H_2O). En el primer caso, $\mu_i^\alpha(P,T) = \text{máximo}$ ($i = \text{componente usado como punto de proyección}$) para todas las composiciones proyectables en el diagrama, esto es, el sistema está saturado en esos componentes. Dicho de otro modo, un conjunto de asociaciones de fases coexistentes y equilibradas bajo condiciones P - T - μ_i^α fijadas deben presentar una



relación única entre las composiciones totales de los sistemas (i.e., rocas) y las composiciones de las fases coexistentes proyectadas en un diagrama de fases termodinámicamente válido (cf. Fisher, 1989).

Puesto que la intersección de líneas que unen fases coexistentes (*tie-lines*) de asociaciones distintas supone que la composición del sistema y la de las fases coexistentes no guardan una relación única, este hecho implica que las constricciones externas al diagrama de fases no se cumplen. Por lo tanto, el cruce de *tie-lines* en diagramas de fases termodinámicamente válidos implica (1) que existen relaciones de reacción univariante entre las dos asociaciones, esto es, que P y T no son arbitrarias, o (2) que las asociaciones se han equilibrado bajo condiciones de μ_i^α (i = componente punto de proyección) distintas ya que las diferencias en la composición de las fases no puede adscribirse sólo al efecto de la composición del sistema (Greenwood, 1967). En este caso, la condensación de un espacio para conseguir un diagrama de fases termodinámicamente válido no es posible ya que se viola la regla de las fases (J.B. Thompson, 1982a; Guidotti, 1983), lo que resulta en intersecciones artificiales de *tie-lines*. Esto ocurre, por ejemplo, con el diagrama AKF, donde el componente F en realidad representa Fe+Mg y por lo tanto implica proyectar (i.e., condensar) a través de $MgFe_{-1}$. No obstante, para el caso de proyectar composiciones de rocas totales en diagramas de fases, la condensación a través de vectores de intercambio que involucren componentes minoritarios implica menos problemas, sobre todo si el diagrama se usa con fines ilustrativos (e.g., Figuras 3.1.8 y 3.2.8).

Una cuestión importante en este tipo de análisis es el llevar a cabo la reducción del espacio cuando el número de componentes es elevado, como es el caso de las rocas naturales, ya que para conseguir un diagrama de fases se debe proyectar a través de muchos componentes. En el caso de que éstos últimos puedan ser definidos de manera que se mantengan las constricciones externas al diagrama (i.e., μ_i^α fijados), el diagrama de fases es válido pero su aplicabilidad se limita a rocas de composición y asociaciones de fases relativamente restringidas (e.g., a rocas con ilmenita presente en el caso de incluir Ti y proyectar desde $FeTiO_3$). Sin embargo el principal problema para conseguir diagramas válidos para estos sistemas es que, frecuentemente, los potenciales químicos de más de 4 componentes (o 3 si el diagrama es triangular) no puedan considerarse fijados externamente, lo que imposibilita la representación gráfica del diagrama de fases. Este tipo de componentes suelen ser los llamados **componentes extra**, esto es, componentes ajenos a un sistema simple que no implican la estabilización de una fase saturada en ese componente (e.g., Mn en sistemas pelíticos), lo que supone que la varianza del sistema puede ser elevada. Por lo tanto, la representación gráfica de estos sistemas, que son los comunes al considerar asociaciones naturales en equilibrio, es complicada ya que no es posible una evaluación rigurosa de las relaciones de fases que, en parte, pueden resultar ser artefactos de la proyección (Albee, 1962; Greenwood, 1967; Fisher, 1989; Spear et al., 1982a; Spear, 1988a).

Dos tratamientos comúnmente aplicados a los componentes extra han sido (1) ignorarlos y (2) considerar que presentan un comportamiento diatómico con otro componente mayoritario del sistema, por lo que ambos se suman y se consideran como uno sólo (e.g., $FeO+MnO$). En el primer caso se lleva a cabo una proyección desde un componente no saturado (e.g., MnO), y en el segundo desde un vector de intercambio ($MnFe_{-1}$), lo que supone que el diagrama ha sido condensado. Ambos procedimientos violan la regla de las fases, ya que los componentes extra suelen presentar fraccionación entre las distintas fases de las asociaciones (e.g., $X_{Mn}^{Grt} \neq X_{Mn}^{Bt}$). Otro tratamiento supone encontrar la composición más próxima al plano imagen que recibe la proyección, lo que implica la utilización de métodos de regresión tales como mínimos cuadrados. Esta técnica fue introducida por Greenwood (1968) y ha sido más recientemente reconsiderada por Fisher (1989), quien ha presentado un método alternativo basado en el teorema de la descomposición singular de matrices (*singular value decomposition*, SVD) que es estadística y petrológicamente más correcto. Finalmente, otra técnica recientemente propuesta por Spear (1988a) implica el uso de las constricciones termodinámicas de equilibrio en un sistema heterogéneo de cualquier dimensión y composición para extrapolar las composiciones de las fases a valores donde la concentración de los componentes extra tiende a 0. Estas últimas técnicas deben ser aplicadas en cualquier estudio riguroso de las relaciones de equilibrio en sistemas heterogéneos. Sin embargo, en este trabajo no lo han sido debido a la limitada aplicabilidad que el análisis proyectivo tiene al considerar asociaciones en desequilibrio, que por principio violan la regla de las fases.

De mayor interés en el contexto del presente trabajo es considerar la modelización de las relaciones de reacción en un sistema, que puede evaluarse analizando el espacio reaccional del mismo. Este espacio representa reacciones posibles entre las fases (e.g., Fisher, 1989) o componentes de fase (J.B. Thompson, 1982a) de un sistema. El tratamiento algebraico es, en principio, idéntico en ambos casos, aunque conviene comenzar por el primero. Las relaciones entre la composición de un sistema de n componentes linealmente independientes y la composición de las m fases del mismo pueden definirse desde el punto de vista algebraico mediante la expresión:

$$Ax = b$$

(5.127)

donde A es una matriz de coeficientes n por m , x es un vector que define la composición del sistema en términos de las proporciones molares de las m fases y b es un vector que define la composición del sistema en términos de los n componentes del sistema. Esta ecuación supone proyectar los elementos de x en el espacio composicional definido por los componentes del sistema, que además incluye al vector b . La dimensión de este espacio y el número de elementos de x que pueden proyectarse en él de manera única, corresponden al rango de la matriz A , que es igual a n cuando $m \geq n$. Si $m = n$, todos los elementos de x pueden proyectarse de manera única en el espacio composicional, y este caso representa el tratado anteriormente al considerar asociaciones sin cruce de *tie-lines* en diagramas de fases. En cambio, si $m > n$ (e.g., 4 fases con cruce de *tie-lines* en un diagrama ternario) se pierden $m - n$ elementos de x que no pueden proyectarse en el espacio composicional ya que un espacio n -dimensional no puede contener un espacio de dimensión mayor. En este caso existen dependencias lineales entre las fases que definen la composición del sistema, o lo que es lo mismo, existen relaciones de reacción entre las fases de composición fija. El número de dependencias lineales (reacciones) linealmente independientes entre las fases es igual a $m - n$, que es la dimensión del espacio nulo o reaccional. Este espacio es un espacio vectorial donde sí se proyectan los elementos de x que no se proyectan de manera única en el espacio composicional. Así, en el caso de que $m - n = 1$, el sistema queda definido por la proyección de n fases en el espacio composicional de n componentes del sistema y la proyección de la fase restante en el espacio reaccional unidimensional definido por el vector formado por la combinación lineal del resto de las fases (reacción univariante).

Este tipo de tratamiento puede extenderse al caso en que el sistema se exprese en términos de componentes de fase (J.B. Thompson, 1982b) en lugar de fases. En este caso, m (componentes de fase) puede ser mucho mayor que n , de manera que el número de reacciones (dimensión del espacio reaccional) que describen las relaciones de reacción en un sistema dado es elevado. Estas reacciones serán reacciones estequiométricas sencillas, del tipo de transferencia neta y de intercambio, que pueden considerarse como los mecanismos reaccionales más simples constitutivos de reacciones heterogéneas más complejas entre las fases. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que, aunque el número de reacciones sí queda fijado para un sistema dado una vez definidos los componentes del sistema y los componentes de fase, existe una considerable libertad en la elección de un conjunto de $m - n$ reacciones linealmente independientes de entre un número más elevado de posibles reacciones entre los componentes de fase. Por ende, este acercamiento requiere un conocimiento previo del comportamiento de las soluciones sólidas, esto es, de los componentes aditivos o vectores de intercambio significativos que describen la fase.

Cuando $m < n$ la modelización de las posibles relaciones de reacción en un sistema es más problemática. Este caso corresponde a sistemas sobreestimados donde existen más ecuaciones (Ax) que incógnitas (x). La manipulación de sistemas sobreestimados es importante en petrología ya que trata el caso frecuente de sistemas naturales de alta varianza debido a la presencia de componentes extra, (e.g., Mn, Ti, Na, Ca, Zn, etc. en sistemas pelíticos que se aproximan al sistema KFMASH). En estos casos, el análisis del espacio reaccional necesita de métodos de regresión (e.g., Greenwood, 1967, 1968; Fisher, 1989) para evaluar si asociaciones de fases distintas se solapan o no en el espacio multicomposicional. Esto es, si el cruce de *tie-lines* en diagramas de fases representa relaciones de reacción, o si las diferencias en composición de las fases son debidas a efectos composicionales del sistema (i.e., componentes extra). Este problema ha sido denominado *the n-dimensional tie-line problem* (Greenwood, 1967).

En este trabajo la modelización de las relaciones de reacción entre fases y/o componentes de fase se ha realizado mediante la técnica SVD presentada por Fisher (1989) usando programas amablemente suministrados por este autor. Este método permite evaluar las posibles relaciones de reacción a partir de sistemas de ecuaciones (5.127) infraestimados y sobreestimados. En el primer caso, el procedimiento general implica (1) la identificación del rango de la matriz A y de las bases ortonormales que definen los espacios composicional y reaccional, (2) la identificación de matrices modelo de rango menor e indistinguibles estadísticamente de la matriz A , lo que puede suponer la identificación de relaciones de reacción oscurecidas por la incertidumbre analítica (programa SVDMOD, Fisher, 1989), (3) el cálculo de factores de ponderación necesarios para dar cuenta de la incertidumbre analítica (programa CALCWT, Fisher, 1989), y (4) la identificación de todas las reacciones (incompatibilidades) posibles en el espacio reaccional (programa MULTI, Fisher, 1989). En el segundo caso (i.e., $m < n$), el procedimiento es idéntico aunque hay que prestar especial cuidado en la evaluación de los residuales asociados a las matrices modelo de rango menor calculadas según el punto (2) anterior. Debe tenerse en cuenta que siempre es posible calcular matrices de rango menor hasta que $m > n$, por lo que siempre es posible calcular reacciones cuya significación petrológica deberá aceptarse si no contradicen las texturas observadas y si los residuales de los distintos componentes en las distintas fases son bajos (en general, las razones de error o *error ratio* = residual/error admitido deben ser < 1). Ejemplos de análisis del espacio reaccional en base a técnicas estadísticas para metapelitas pueden encontrarse en Fletcher y Greenwood (1979), Pigage (1982), Lang y Rice (1985a), Giaramita y Day (1991a y b) y Lang (1991) (los trabajos

anteriores a 1989 utilizaron el programa PROTEUS desarrollado por Greenwood y colaboradores y que implementa el algoritmo de regresión no lineal de Albarede y Provost, 1977).

5.4. METAPELITAS GRAFITOSAS

5.4.1. PARTICIÓN MG-FE ENTRE LAS FASES DE LAS METAPELITAS GRAFITOSAS

La fuerte heterogeneidad composicional de las distintas fases presentes en muestras individuales indica claramente el estado de desequilibrio debido a los procesos reaccionales ligados a la descompresión de la secuencia metamórfica. Estos procesos implican la descomposición de las fases características de condiciones de P intermedia, como estaurolita y granate, y el reajuste composicional en micas y plagioclasa. Sin embargo, la variedad textural y composicional de los granates en los esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky) y en los gneises pelíticos grafitosos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crđ) sugiere también una historia metamórfica compleja anterior a la descompresión final. En este sentido, uno de los aspectos más interesantes del estudio de las rocas concierne a la posible ausencia de equilibrio entre las fases precoces estaurolita y granate, tal y como puede inferirse de las particulares relaciones en la partición Mg-Fe entre las mismas.

La Figura 5.4.1 se representa la distribución Mg-Fe entre las fases granate, estaurolita y biotita de las muestras de metapelitas grafitosas. El diagrama es semi-logarítmico para permitir una mejor apreciación de las relaciones entre estaurolita y granate. En este diagrama, la distancia horizontal entre dos fases es proporcional a la constante de reparto respectiva,

$$\left(K_D^{Mg-Fe} \right)^{\alpha-\beta} = \frac{(Mg/Fe)^\alpha}{(Mg/Fe)^\beta}$$

(cf. Albee, 1972; Guidotti, 1974). Las razones Mg/Fe de estaurolita corresponden a medias de todos los análisis disponibles en muestras individuales debido a que el rango de variación Mg/Fe es bastante limitado en el conjunto de muestras (Figuras 4.7.5 y 4.7.6) y a que no existen relaciones claras entre texturas y variaciones composicionales. Las composiciones de granate corresponden a análisis individuales de bordes y núcleos de los distintos tipos texturales distinguidos (porfidoblastos y grupo II). Las composiciones de biotita reflejan igualmente los distintos tipos texturales, agrupados en cristales tardíos (asociados andalucita, en pseudomorfos de granate, ...) y precoces (inclusiones en porfidoblastos -excluyendo andalucita- y cristales que reemplazan a los granates del grupo II incluidos a su vez en porfidoblastos de estaurolita y plagioclasa). En la Figura 5.4.1 puede apreciarse la relativa constancia en la razón Mg/Fe de la estaurolita en toda la secuencia de metapelitas, y la heterogeneidad en los granates y biotitas de muestras individuales. Las principales observaciones de la Figura 5.4.1 son:

Granate. La razón Mg/Fe de los bordes de los porfidoblastos de granate aumenta al aumentar el grado, al menos al comparar los esquistos con St+Bt+Grt+And (Mg/Fe < 0.18) con los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And(\pm Crđ) (Mg/Fe > 0.18). Esto está de acuerdo con lo comúnmente observado en granates de otras metapelitas de grado medio, y puede explicarse por el progreso de determinados equilibrios progradados entre las fases AFM (ver más adelante).

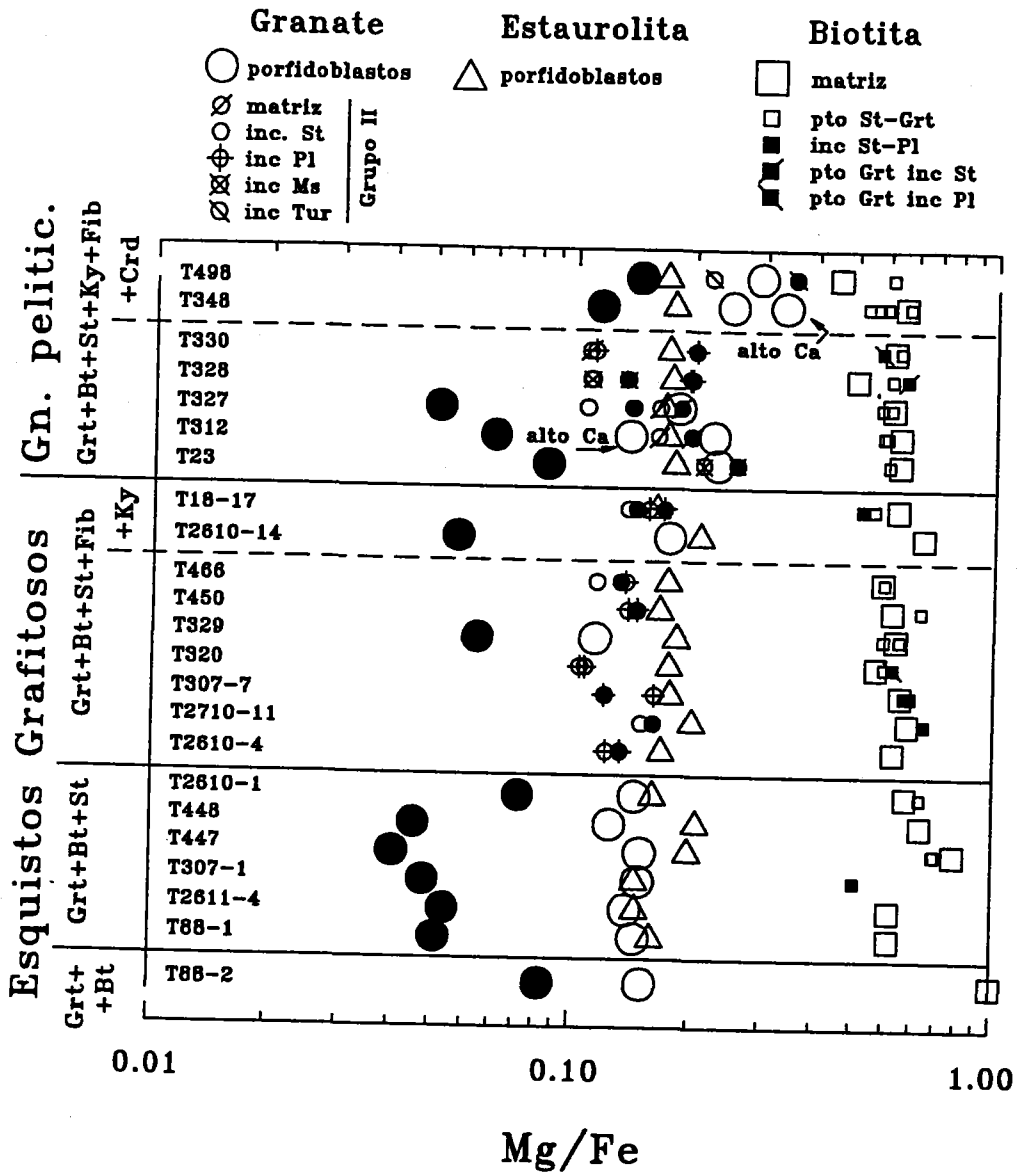


Figura 5.4.1. Diagrama semi-logarítmico que resume las relaciones Mg/Fe de granate, estaurolita y biotita de las metapelitas grafitosas de la unidad de Torrox (T88-2 de la unidad de Salares). Las composiciones proyectadas representan análisis individuales de los distintos tipos de granate (núcleo: círculos rellenos, borde: círculos vacíos; inc St = incluidos en estaurolita, inc. Pl = incluidos en plagioclasa, inc Ms = incluidos en moscovita, inc. Tur = incluidos en turmalina), medias de los porfidoblastos de estaurolita y medias de distintos tipos de biotita (precoces: cuadrados rellenos, tardías: cuadrados vacíos; pto Grt-St = producto de descomposición de granate y estaurolita, inc St-Pl = incluidas en estaurolita y plagioclasa, pto Grt inc St = producto de núcleos de granate del grupo II incluidos en estaurolita, pto Grt inc Pl = producto de núcleos de granate del grupo II incluidos en plagioclasa).

Biotita. En general, la razón Mg/Fe es mayor en los granos texturalmente precoces, y menor en granos texturalmente tardíos ricos en Ti, de manera que $(Mg/Fe)^{Bt-precz} > (Mg/Fe)^{Bt-matriz} > (Mg/Fe)^{Bt-tardía}$. Esta observación incluye a los granos precoces que son producto de descomposición de granates II incluidos en plagioclasa y estaurolita. Las inversiones locales de estas relaciones, específicamente $(Mg/Fe)^{Bt-matriz} > (Mg/Fe)^{Bt-tardía}$, se explican por el efecto de los balances de masa locales sobre la composición de los granos

tardíos y la correlación negativa entre el Ti y la razón Mg/Fe (Capítulo 4.5). Es posible identificar un cierto descenso en la razón Mg/Fe de la biotita con el grado en la serie de metapelitas grafitosas que no puede relacionarse con el aumento en la razón Mg/Fe de los bordes de los porfidoblastos de granate ya que es probable que ninguna composición represente condiciones de equilibrio con el granate coexistente (sobre todo en las rocas de mayor grado, ver más adelante).

Estaurolita. La razón Mg/Fe es aproximadamente constante en toda la serie de metapelitas e independiente de las variaciones en la razón Mg/Fe de granate. Esto es especialmente claro en los gneises pelíticos, donde a pesar del claro aumento en $(\text{Mg/Fe})^{\text{Grt(pfd)borde}}$, la razón Mg/Fe de la estaurolita de estas muestras es homogénea (0.16-0.18) y similar a la de los esquistos grafitosos. Este hecho contrasta con observaciones en otras secuencias progradadas (e.g., Guidotti, 1974, Lang y Rice, 1985a y b), y no es explicable en términos de relaciones de equilibrio puesto que variaciones en P y/o T a lo largo de la secuencia deberían implicar variaciones en la composición Fe-Mg de la estaurolita en equilibrio con los bordes de los porfidoblastos de granate. Además, detectan inversiones en la partición Mg-Fe (i.e., *partitioning reversals*), de manera que K_D es < 1 (partición normal) en las metapelitas grafitosas y > 1 (partición inversa) en los gneises pelíticos. Estas inversiones, que no son relacionables con deficiencias analíticas y/o efectos de las normalizaciones estructurales (e.g., la coexistencia de grafito, que excluye cualquier efecto significativo de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), son anómalas por comparación con otras muestras naturales, y su interpretación es importante en la explicación de la evolución metamórfica del área estudiada. Por esta razón, conviene precisar más las relaciones de partición entre las fases coexistentes en los distintos tipos de asociaciones distinguidas en las metapelitas.

5.4.1.1. ESQUISTOS CON ESTAUROLITA+BIOTITA+GRANATE+ANDALUCITA

En las rocas de grado más bajo, con St+Bt+Grt+And, la partición Mg-Fe presenta la secuencia $(\text{Mg/Fe})^{\text{Grt(pfd)núcleo}} < (\text{Mg/Fe})^{\text{Grt(pfd)borde}} < (\text{Mg/Fe})^{\text{St}} < (\text{Mg/Fe})^{\text{Bt}}$ (Figura 5.4.1). En este caso, la partición Mg-Fe entre granate y estaurolita es normal. Esta secuencia es la comúnmente observada en rocas naturales de composición y grado similar a las estudiadas en este trabajo (e.g., Albee, 1965a y b; Guidotti, 1974; Fletcher y Greenwood, 1979; Lang y Rice, 1985a y b; Spear y Rumble, 1986; Holdaway et al., 1988; Crowley, 1990; Cheney y Brady, 1992), y es consistente con las predicciones de la mayor parte de los sistemas modelo (e.g., Thompson, 1976a y b; Harte y Hudson, 1979; Spear y Cheney, 1989). No obstante, en algunas muestras de estas rocas se observa $(\text{Mg/Fe})^{\text{Grt(pfd)borde}} \approx (\text{Mg/Fe})^{\text{St}}$, lo cual contrasta con los casos naturales anteriormente mencionados donde se registra un fraccionamiento Mg-Fe detectable entre estas fases. Más aún, en el caso de la muestra T307-1 puede observarse una inversión en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate ($(\text{Mg/Fe})^{\text{St}} < (\text{Mg/Fe})^{\text{Grt(pfd)borde}}$), aunque ambas razones son muy próximas. Si además se tiene en cuenta que los porfidoblastos de granate analizados pueden no preservar las composiciones originales de los bordes debido a procesos de disolución durante la descompresión, es claro que pudieron desarrollarse inversiones en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate en estas rocas ya que la razón Mg/Fe aumenta hacia los bordes de los porfidoblastos de granate.

En las muestras T447 y T448, el fraccionamiento Mg-Fe normal entre granate y estaurolita se debe esencialmente a la composición más magnésica de la estaurolita. Esto no puede relacionarse con un efecto de la composición del sistema, ya que la composición de los bordes de los porfidoblastos de granate de estas muestras (que, al menos en el caso de T447, representan los bordes originales no disueltos, Capítulo 3.1.1.1, Figura 3.1.1a; Capítulo 4.6.3, Figura 4.6.3) es similar a los casos en que la estaurolita es más rica en Fe. Esta

dispersión en los valores de K_D^{Grt-St} en metapelitas de grado similar sugiere que los porfidoblastos de estaurólita equilibraron bajo condiciones diferentes durante la evolución P-T de estas rocas, y que la composición de estaurólita en equilibrio con los bordes de los porfidoblastos de granate debió ser más magnésica que la mayoritariamente registrada.

5.4.1.2. ESQUISTOS CON ESTAURÓLITA+BIOTITA+GRANATE+FIBROLITA+ANDALUCITA±DISTENA

En estos esquistos se observa la secuencia normal en las muestras con porfidoblastos de granate (T329 y T2610-14), i.e., $(Mg/Fe)^{Grt(pfd)núcleo} < (Mg/Fe)^{Grt(pfd)borde} < (Mg/Fe)^{St} < (Mg/Fe)^{Bt}$. En estas muestras la dispersión en los valores de K_D^{Grt-St} se debe a la corrosión de los bordes de los porfidoblastos de granate. Los granates del grupo II incluidos en estaurólita y plagioclasa muestran inversión en la zonación, $(Mg/Fe)^{Grt(II)borde} < (Mg/Fe)^{Grt(II)núcleo}$, excepto en los granates incluidos en plagioclasa de la muestra T307-7 (Figura 5.4.1). Inversiones en la partición Mg-Fe entre granate y estaurólita se encuentran sólo en los granates incluidos en plagioclasa de la muestra T18-17 (con distena), pero no se han encontrado en los granos incluidos en los porfidoblastos de estaurólita. A pesar de ello, los núcleos de los granates incluidos en estaurólita de la muestra T18-17 presentan $(Mg/Fe)^{Grt(II)núcleo} \approx (Mg/Fe)^{St}$, por lo que no puede asegurarse que no presentaran inversiones originales en la partición debido a la probable modificación difusional de la zonación que han sufrido (Capítulo 4.6.5).

5.4.1.3. GNEISES PELÍTICOS CON ESTAURÓLITA+BIOTITA+GRANATE+DISTENA+FIBROLITA+ANDALUCITA±CORDIERITA

En los gneises pelíticos se observa una gran complejidad en las relaciones Fe-Mg entre estaurólita y granate derivada de los distintos tipos de granate presentes en muestras individuales (Figura 5.4.1). Al considerar los porfidoblastos de granate se observa la secuencia $(Mg/Fe)^{Grt(pfd)núcleo} < (Mg/Fe)^{St} < (Mg/Fe)^{Grt(pfd)borde} < (Mg/Fe)^{Bt}$, i.e., todos los bordes de los porfidoblastos de granate presentan inversiones en la partición Mg-Fe con estaurólita. Es interesante señalar que en el caso de los porfidoblastos de granate con zonación oscilante en Ca (muestra T312, Figura 4.6.7), la inversión en la partición tiene lugar a partir de la subida final en X_{grs} de los sobrecrecimientos, mientras que los máximos en X_{grs} adyacentes al núcleo presentan partición normal (Figura 5.4.1). Todos los tipos de granates del grupo II de estas rocas presentan inversiones de la zonación $(Mg/Fe)^{Grt(II)borde} < (Mg/Fe)^{Grt(II)núcleo}$, aunque se observan granos con y sin inversiones de la partición $(Mg/Fe)^{Grt-St}$.

Todos los núcleos de granos de granate de la matriz e incluidos en plagioclasa, que son composicionalmente similares en las muestras estudiadas (Capítulo 4.6.3), y los incluidos en turmalina, presentan inversiones en la partición. Esto contrasta con lo observado en los granates incluidos en plagioclasa de los esquistos con fibrolita, donde no se han detectado inversiones de la partición excepto en la muestra con distena T18-17, lo que sugiere que la coexistencia de distena es un hecho relacionable con las inversiones en la partición. Los núcleos de los granos de granate incluidos en estaurólita no presentan inversiones en la partición, al igual que los granates de este tipo de los esquistos con fibrolita.

Respecto de los granates incluidos en moscovita, existen granos con inversiones (T23) y sin inversiones (T327 y T328) en la partición (Figura 5.4.1). Esta observación complementa lo indicado en el Capítulo 4.6.3 en relación con las características texturales y composicionales (particularmente en Mg/Fe, X_{sps} y X_{grs}) de estos granos, que sugieren que ambos tipos de granate representan estadios de blastesis

distintos. Los granates con inversiones de la partición (T23) están incluidos en placas de moscovita de tamaño de grano considerable, aisladas y más o menos decusadas (Figura 3.1.2), mientras que los que no presentan inversiones de la partición (T327 y T328) se encuentran en dominios lepidoblásticos ricos en moscovita (Figura 3.1.2) y son composicionalmente similares a los granos incluidos en estauroлита de las mismas muestras (Capítulo 4.6.3). Cabe recordar además la singularidad de los granates con inversiones de la partición incluidos en moscovita de la muestra T23, que muestran incrementos en X_{grs} hacia los bordes y razones Mg/Fe en los núcleos mayores que las de los bordes de los porfidoblastos de granate de la misma muestra. De estas relaciones, y de las existentes en los porfidoblastos de granate con zonación oscilante en Ca, es posible concluir que los incrementos en X_{grs} hacia los bordes de los granates tienen relación con la presencia de partición (Mg-Fe)^{Grt-St} invertida en estas rocas. Por otra parte, debe notarse que los granates del grupo II incluidos en placas de moscovita (T23) y en turmalina (T498) presentan inversiones de la partición incluso entre la estauroлита y los bordes con zonación inversa (Figura 5.4.1).

5.4.1.4. POSIBLES SIGNIFICADOS DE LA PARTICIÓN Mg-Fe INVERSA ENTRE ESTAUROLITA Y GRANATE

Los casos de inversiones en la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate detectados en las metapelitas estudiadas en este trabajo podrían ser considerados como representativos de condiciones de desequilibrio entre ambas fases, si se tienen en cuenta las evidencias de muestras naturales y la mayor parte de las predicciones del sistema modelo KFMASH propuestas. No obstante, cabe notar que la base de datos termodinámicos internamente consistente de Holland y Powell (1990), extraída a partir de un elevado número de determinaciones experimentales de equilibrios entre los que se encuentran reacciones con estauroлита (Richardson, 1968; Ganguly, 1969, 1972; Rao y Johannes, 1979; Dutrow y Holdaway, 1986), predice partición inversa. Powell y Holland (1990) no encuentran justificación a este hecho, excepto por las mal conocidas relaciones a-X de la estauroлита, cuyas propiedades termodinámicas fueron extraídas por estos autores asumiendo mezcla ideal. Holland y Powell (1990) califican las propiedades de los componentes extremos Fe-estauroлита y Mg-estauroлита extraídas por ellos como poco fiables y preliminares (*reliability level* 3, ver Tabla 7c de Holland y Powell, 1990), posiblemente debido su comportamiento no ideal y a inconsistencias en los datos experimentales (e.g., Pigage y Greenwood, 1982).

Sin embargo, independientemente de que las propiedades termodinámicas de los términos extremos Fe-estauroлита y Mg-estauroлита predigan partición Mg-Fe normal o inversa con el granate, la asunción de mezcla ideal no puede en ningún caso predecir cambios en la partición (i.e., cambios en el signo de $\ln K_D$) por variaciones de P-T y/o de la composición del sistema. Cambios en el signo de $\ln K_D$ sólo pueden explicarse desde el punto de vista del equilibrio si el sistema Grt-St es azeotrópico en el sistema pseudobinario Fe-Mg. Los sistemas azeotrópicos se definen como aquellos donde, a P y T constantes, se encuentra un punto composicional del sistema para el que $K_D = 1$, de manera que a ambos lados de ese punto el signo de $\ln K_D$ es opuesto (ver Saxena, 1973, p. 39-40; Ganguly y Saxena, 1987, p. 143-144). Este comportamiento, que es debido a relaciones a-X no ideales de las soluciones sólidas implicadas en el reparto, es conocido en sistemas donde coexiste estauroлита, aunque los datos disponibles son muy escasos. Grambling (1983) y Rice (1985) han detectado inversiones en la partición Fe-Mg entre estauroлита y cloritoide en muestras naturales, y entre estauroлита y granate sintetizados experimentalmente, respectivamente. Según los resultados experimentales de Rice (1985), la partición Mg-Fe entre granate y estauroлита es normal para composiciones ricas en Fe, en consistencia con las evidencias de metapelitas ricas en Fe naturales, y es inversa en composiciones ricas en Mg (ver Ganguly y Saxena, 1987, p. 143-144). Dado que las composiciones de las

metapelitas grafitosas estudiadas son ricas en Fe y no se encuentran diferencias composicionales sustanciales entre las razones Mg/Fe de los esquistos grafitosos y los gneises pelíticos (Figura 3.1.8), parece probable que las inversiones detectadas en la partición Fe-Mg entre estaurolita y granate no sean el resultado de efectos composicionales del sistema. De hecho, partición normal e inversa son observadas en muestras individuales al considerar distintos tipos de granate coexistentes. Por lo tanto, no pueden invocarse equilibramientos a lados opuestos de los puntos donde $K_D = 1$, a menos que exista una fuerte dependencia de la localización de estos puntos en el espacio composicional con T y/o P, lo cual significaría un comportamiento no ideal fuertemente dependiente de T y/o P de la estaurolita. No existen estudios detallados al respecto que permitan corroborar esta posibilidad. Sin embargo, el hecho de no encontrarse casos naturales de metapelitas ricas en Fe en secuencias progradas donde se aprecien inversiones de la partición debido a cambios en P y/o T sugiere que las variaciones composicionales y/o las variaciones P-T en las rocas estudiadas no explican las inversiones de la partición $(Mg-Fe)^{Grt-St}$ observadas. En consecuencia, estas últimas serán consideradas como el resultado de la ausencia de equilibrio entre estaurolita y granate.

Para explicar el origen de la inversión de la partición $(Mg-Fe)^{Grt-St}$ deben tenerse en cuenta las únicas texturas reaccionales claras entre ambas fases preservadas en estas rocas, esto es, los granates del grupo II con texturas en atolón cuyos núcleos se encuentran reemplazados por la propia estaurolita ($\pm Bt \pm Ms$) que los incluye. El crecimiento de los granates del grupo II parecen haber tenido lugar bajo condiciones de T elevadas en los distintos tipos de roca, ya que presentan valores de X_{sp} bajos y Mg/Fe altos en los núcleos (Capítulo 4.6.3). Por otra parte, el proceso de modificación difusional de su zonación debe considerarse un estadio anterior al desarrollo de las texturas en atolón, ya que estas texturas resultan claramente del hecho de que la composición de los núcleos estaba más desplazada del equilibrio responsable de su reemplazamiento por Bt+St o Bt+Pl, esto es, debido a su mayor razón Mg/Fe respecto de los bordes. Este proceso reaccional de reemplazamiento de granate y crecimiento de estaurolita debe relacionarse con el desarrollo de las inversiones en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate, ya que los núcleos no reemplazados de los granates incluidos en estaurolita de los gneises pelíticos presentan inversiones en la partición con la estaurolita que los incluye, mientras que los bordes de estos granates que han sufrido modificación difusional no presentan tales inversiones. Estas relaciones sugieren que la estaurolita producto de descomposición de los granates del grupo II creció en desequilibrio, esto es, a partir de composiciones de granate desplazadas del equilibrio responsable de su reemplazamiento. Por lo tanto, debe concluirse que esta estaurolita resultante del reemplazamiento de los granates del grupo II debió crecer en desequilibrio con los bordes de los porfidoblastos pre-existentes de granate, lo cual es evidente en las rocas de grado mayor (gneises pelíticos). El hecho de que los bordes de otros granates del grupo II con zonación inversa presenten inversiones en la partición Mg-Fe con los porfidoblastos de estaurolita sugiere que han existido dificultades para el reequilibramiento de estos bordes posiblemente debido a su aislamiento de la matriz.

Por lo tanto, todas las relaciones texturales y composicionales observadas sugieren que el proceso reaccional causante de las inversiones en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate es igualmente responsable de las inversiones en la zonación de los granates del grupo II y de su reemplazamiento y el desarrollo de texturas en atolón. Este proceso reaccional debió proceder rápidamente, impidiendo un completo equilibramiento de la asociación de fases. Las relaciones de desequilibrio resultantes deben extrapolarse a condiciones de P intermedia anteriores a la descompresión final de la secuencia metamórfica, ya que la estaurolita con inclusiones de granate también se encuentra reemplazada por andalucita. La inferencia obvia de toda esta discusión es que el desarrollo de las inversiones en la partición Mg-Fe entre

estauroлита y granate puede relacionarse con los estadios iniciales del proceso de descompresión sufrido por la secuencia metamórfica y no es el resultado de dos o más procesos metamórficos superpuestos. Más adelante se muestra la compatibilidad entre las predicciones de sistemas modelo sometidos a descompresión y las composiciones y texturas reaccionales observadas en las fase coexistentes en los distintos tipos de metapelitas. Estas predicciones permiten explicar el hecho de que el desequilibrio entre estauroлита y granate es mayor en las metapelitas de grado mayor (gneises pelíticos), lo cual es consistente con otras evidencias a este respecto presentadas en el Capítulo 4 (e.g., preservación de fuertes heterogeneidades composicionales en las micas).

5.4.2. ESTIMACIONES TERMOBAROMETRICAS

5.4.2.1. ESQUISTOS GRAFITOSOS CON ESTAUROLITA+BIOTITA+GRANATE+ANDALUCITA

Los resultados termobarométricos según distintas técnicas para las muestras de esquistos con St+Bt+Grt+And (más el esquisto sin estauroлита T88-2 de la unidad de Salares) se presentan en la Tabla 5.4.1 y Figura 5.4.2. En estas rocas se ha aplicado el barómetro GAMB (ver apartado 5.2.2.2) dado que la andalucita es producto de descomposición de granate y estauroлита, y por lo tanto se considera que no se encuentra en equilibrio con granate. Las composiciones se han elegido en función de los criterios discutidos en el Capítulo 4 con el fin de aproximar las composiciones pre-descompresión. Estas composiciones son: bordes de los porfidoblastos de granate, medias de las biotitas de la matriz (i.e., no asociadas a pseudomorfos) con la condición $^{[XII]}\Sigma > 1.6$ y suma total de óxidos $> 97\%$ en peso (excepto en algunas muestras donde no existen análisis que satisfagan tales condiciones, como T88-1 y T88-2), moscovitas de la matriz no asociadas a pseudomorfos y con Si > 6.3 , y medias de porfidoblastos de plagioclasa (caso de no existir o no haber sido analizados, se utilizan medias de los granos de la matriz excluyendo las composiciones más ricas en Ca) en general, $X_{ab} > 0.8$. El problema de selección de composiciones en estas rocas es sencillo por comparación con el resto de metapelitas grafitosas, donde existen varias generaciones de granate, por lo que los cálculos hechos en estas rocas son interesantes en la evaluación de los distintos calibrados y métodos de estimación de P y T.

La observación de la Tabla 5.4.1 muestra varios aspectos interesantes. Destaca la elevada presión que se obtiene con todos los métodos de cálculo, en todos los casos mayor de 7 kbar. Nótese que los cálculos del barómetro GAMB en su término extremo de Fe basado en el calibrado de Hodges y Crowley (1985) resultan en presiones consistentemente más bajas que los basados en los calibrados de Hoisch (1990), que incluyen el barómetro GAMB en su término extremo de Fe (i.e., P61 en la Tabla 5.1). Por lo tanto, la dispersión en las presiones calculadas es esencialmente el resultado de los distintos métodos de estimación. No obstante, los valores de P_{calc} son relativamente homogéneos al considerar métodos o calibrados independientes. Esto sugiere que las composiciones de granate y plagioclasa seleccionadas deben aproximarse a las composiciones de equilibrio, aunque esto no es necesariamente así para moscovita y biotita ya que el efecto de las variaciones composicionales de las micas sobre P_{calc} es limitado en el barómetro GAMB.

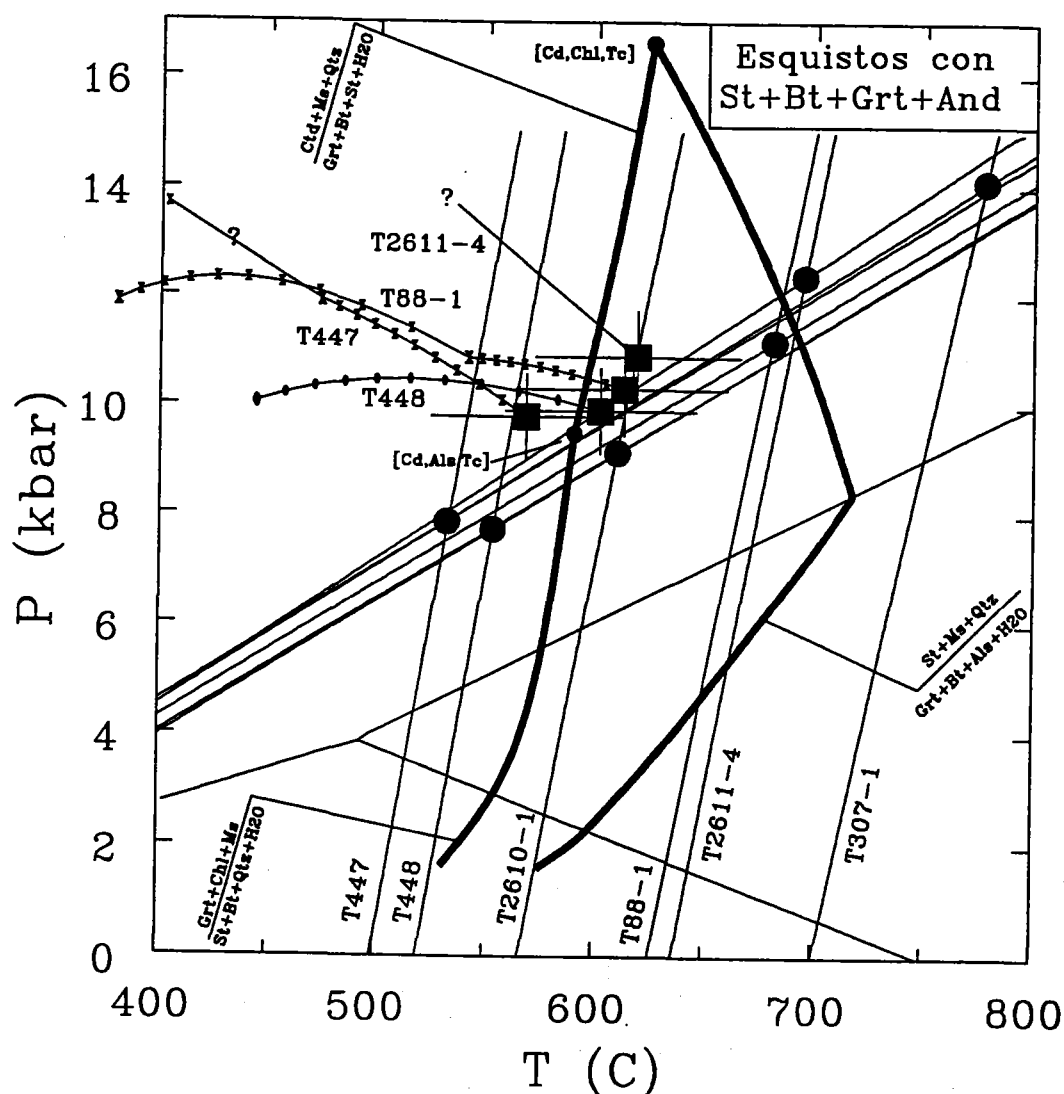


Figura 5.4.2. Diagrama P-T que muestra los resultados termobarométricos en los esquistos grafitosos con $St+Bt+Grt+And$ utilizando las composiciones de la Tabla 5.4.1. Círculos grandes rellenos: soluciones simultáneas del barómetro GAMB (P_5 en Tabla 5.4.1, Hodges y Crowley, 1985, con las actividades de grosularia y almandino de Berman, 1990, anortita de Fuhrman y Lindsley, 1988, y moscovita de Chatterjee y Flux, 1986) y termómetro GARB ($T(B)$ en Tabla 5.4.1; Ferry y Spear, 1978, con las actividades de almandino y piropero en el granate de Berman, 1990, y flogopita y annita de Indares y Martignole, 1985, modelo A). Cuadrados grandes rellenos: Resultados de Thermocalc, excluyendo $Fest$ y $Mg-St$ (ver texto) con indicación de la incertidumbre. Trayectorias P-T para 4 de las muestras calculadas con el método de Gibbs (ver Texto). Los puntos invariantes [Cordierita, Clorita, Talco] y [Cordierita, Al_2SiO_5 , Talco] en el sistema KFMASH (círculos pequeños rellenos) son de Spear y Cheney (1989), y las curvas univariantes en el sistema KFMASH y el punto triple de los polimorfos de Al_2SiO_5 calculados con el método de Gibbs (base de datos de Spear y Cheney, 1989, extraída en parte de Berman, 1988). Nótese la fuerte dispersión en T_{calc} y la inconsistencia de algunas de estas temperaturas con las condiciones de estabilidad de estaurolita en el sistema KFMASH.

Otro aspecto importante es que existe una gran dispersión de temperaturas calculadas con el termómetro GARB. Los calibrados que tienen en cuenta las desviaciones de la idealidad de la biotita, ya sea

explícitamente (Indares y Martignole, 1985) o implícitamente (Perchuk y Larent'eva, 1983), resultan en temperaturas calculadas consistentemente más bajas, y probablemente más ajustadas, que el resto de calibrados. No obstante, al considerar un sólo calibrado se observa una fuerte dispersión de las temperaturas calculadas para las distintas muestras, en contraste con lo observado para las presiones calculadas, lo cual sólo puede justificarse por relaciones de desequilibrio entre los bordes de los granates y las biotitas de la matriz (y, por supuesto, el resto de biotitas). Además, en algunas muestras se obtienen temperaturas muy elevadas, inconsistentes con la estabilidad de estauroлита, tal y como se indica por las soluciones simultáneas (intersecciones) de los equilibrios GAMB y GARB en la Figura 5.4.2 (ver también Tabla 5.4.1). Estas altas temperaturas calculadas no se deben a deficiencias en los termómetros usados, ya que resultan de calibrados que implementan modelos de solución que tienen en cuenta las desviaciones de la idealidad en la biotita (lo que reduce sustancialmente T_{calc}), y son claramente el resultado del uso de composiciones en desequilibrio.

Aunque valores elevados de T_{calc} pueden adscribirse a razones Mg/Fe altas en el granate y/o bajas en la biotita (i.e., de manera que $K_D \rightarrow 1$), todas las evidencias sugieren que las razones Mg/Fe en las biotitas son las responsables de las temperaturas calculadas tan elevadas, ya que las reacciones asociadas a la descompresión producen biotita y consumen granate (Capítulo 3.1.2 y más adelante). La disolución de granate no puede explicar aumentos artificiales de T_{calc} puesto que la razón Mg/Fe en los porfidoblastos de granate desciende hacia el núcleo. De hecho, en la Tabla 5.4.1 se observa una clara correlación negativa entre las temperaturas calculadas y las razones Mg/Fe de las biotitas. Esto sugiere que la composición de la biotita en equilibrio con granate a P intermedia (> 7 kbar) no se preserva en estas rocas. Como se muestra más adelante, las predicciones de sistemas modelo (KFMASH) son consistentes con un descenso de la razón Mg/Fe en la biotita al descender la presión, lo cual ya se predijo en el Capítulo 3.1.2 al considerar la evolución de las topologías AFM en función de la secuencia reaccional asignada a la descompresión (ver también Spear y Selverstone, 1983; Spear, 1988b). El rango de temperaturas calculadas más bajo, en torno a 550 °C (usando los calibrados que tienen en cuenta las desviaciones de la idealidad en la biotita) podría considerarse el resultado de disolución de granate no identificada, aunque también puede representar una estimación más ajustada a las temperaturas de equilibrio pre-descompresión ya que se obtienen en las muestras T447 y T448 que, como se ha indicado antes al respecto de la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate, parecen preservar composiciones más equilibradas.

El rango de temperaturas obtenido con **Thermocalc** mediante la técnica del multiequilibrio es igualmente amplio. Los valores utilizados para la composición del fluido ($X_{H_2O} = 0.9$, $X_{CO_2} = 0.05$ y $X_i = 0.05$ de un diluyente i ideal) se basan en cálculos en el sistema C-O-H (ver más adelante). Como puede apreciarse en la Tabla 5.4.1, se ha considerado oportuno realizar dos tipos de cálculo, i.e., incluyendo y excluyendo del análisis los componentes de fase Fe-estauroлита y Mg-estauroлита, respectivamente. La exclusión de estos componentes está justificada por (1) las evidencias anteriores al respecto del posible estado de desequilibrio entre estauroлита y granate, (2) el escaso conocimiento de las propiedades de esta fase y de sus relaciones a-X (Holland y Powell, 1990; Holdaway et al., 1991), y (3) el hecho de que su exclusión permite no considerar reacciones que involucran H_2O (ver los resultados del cálculo para la muestra T447), lo cual es conveniente desde el punto de vista estrictamente termobarométrico. Nótese que las diferencias entre ambos tipos de cálculos con **Thermocalc** afectan esencialmente a la temperatura, aunque estas diferencias no son significativas dada la elevada incertidumbre en T (Tabla 5.4.1, Figura 5.4.2). Si se excluyen las muestras con temperaturas mayores de 700 °C, las condiciones P-T obtenidas (568-619 °C y 9.8-10.9 kbar) son consistentes con la estabilidad de estauroлита en el sistema KFMASH (Tabla 5.4.1, Figura 5.4.2). Estas presiones son

similares a las calculadas con el barómetro GAMB, por lo que pueden considerarse aproximadas a las presiones de equilibrio entre los bordes de granates y plagioclasa. Sin embargo, y a pesar de que las temperaturas calculadas con **Thermocalc** no se dispersan y se agrupan en torno a 550-600 °C, existe una elevada incertidumbre al respecto de su consideración como temperaturas de equilibrio debido a las ya comentadas relaciones de desequilibrio entre biotita y granate.

Tabla 5.4.1. Estimaciones termobarométricas de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And, y sumario de los datos composicionales de las fases usados en los cálculos.

Muestra	T88-2	T88-1	T2611-4	T307-1	T447	T448	T2610-1	
Granate								
Xalm	0.749	0.808	0.743	0.809	0.820	0.802	0.809	Xalm = Fe / (Fe+Mn+Mg+Ca)
Xprp	0.110	0.144	0.100	0.117	0.119	0.099	0.114	Xprp = Mg / (Fe+Mn+Mg+Ca)
Xsps	0.014	0.011	0.009	0.004	0.004	0.016	0.014	Xsps = Mn / (Fe+Mn+Mg+Ca)
Xgrs	0.127	0.066	0.149	0.070	0.058	0.083	0.063	Xgrs = Ca / (Fe+Mn+Mg+Ca)
Mg/Fe	0.147	0.141	0.135	0.144	0.146	0.123	0.141	
Biotita								
X ^[VI] Al	0.218	0.178	0.212	0.211	0.213	0.171	0.196	X ^[VI] Al = [VI]Al/Sum VI
XTi	0.033	0.047	0.049	0.055	0.045	0.052	0.057	XTi = Ti/Sum VI
Xann	0.374	0.494	0.471	0.499	0.410	0.463	0.461	Xann = Fe/Sum VI
Xphl	0.374	0.279	0.265	0.232	0.330	0.311	0.283	Xphl = Mg/Sum VI
Mg/Fe	1.000	0.565	0.564	0.465	0.806	0.671	0.614	
Plagioclasa								
Xan	-	0.106	0.192	0.096	0.099	0.146	0.112	Xan = Ca/(Ca+Na+K)
Xab	-	0.884	0.792	0.872	0.891	0.842	0.862	Xab = Na/(Ca+Na+K)
Moscovita								
X ^[VI] Al	-	0.957	0.941	0.926	0.946	0.928	0.918	X ^[VI] Al = [VI]Al/Sum VI
XK	-	0.776	0.814	0.761	0.794	0.760	0.763	XK = K/2
Termometría GARB (°C) (Cálculos a 10 kbar, 1σ basado en la propagación de 3% de error relativo sobre K _D).								
T(F&S)	536(18)	735(28)	715(27)	846(35)	603(21)	609(21)	696(26)	Ferry y Spear (1978)
T(H&S)	584(18)	762(28)	773(27)	875(35)	626(21)	642(21)	721(26)	Hodges y Spear (1982)
T(G&S)	549(18)	734(28)	742(27)	842(35)	595(21)	625(21)	695(26)	Ganguly y Saxena (1984)
T(I&M,A)	526(17)	671(26)	681(25)	757(31)	546(19)	556(19)	617(23)	Indares y Martignole (1985)
T(I&M,B)	505(18)	642(26)	662(26)	712(31)	504(19)	534(19)	583(23)	Indares y Martignole (1985)
T(Th)	582(15)	737(21)	721(20)	816(24)	636(17)	641(17)	707(20)	A.B. Thompson (1976b)
T(P&L)	562(11)	667(14)	657(13)	717(15)	600(12)	603(12)	648(13)	Perchuk y Larent'eva (1983)
T(B)	526(18)	676(26)	683(25)	753(31)	541(19)	564(20)	615(24)	Berman (1990)
Barometría GAMB de Hodges y Crowley (1985) y modificaciones de modelos de solución. (bar) (Cálculos a 550 °C)								
P1	-	7522	8506	7888	7829	7435	7345	Hodges y Crowley (1985)
P2	-	6757	8487	7218	6996	6724	6546	a _{grs} (G&S), a _{an} (S&R)
P3	-	7597	8586	8020	7907	7561	7478	a _{ms} (Ch&F)
P4	-	6829	8567	7345	7070	6846	6674	idem P2 con a _{ms} (Ch&F)
P5	-	7962	8518	8319	8312	7643	7660	a _{grs} (B), a _{an} (F&L), a _{ms} (Ch&F)
P6	-	8228	9105	8536	8542	8076	7957	a _{grs} (B), a _{an} (E&G), a _{ms} (Ch&F)
G&S = Ganguly y Saxena (1984); S&R = Saxena y Ribbe (1972); Ch&F = Chatterjee y Flux (1986); B = Berman (1990); F&L = Fuhram y Lindsley (1988); E&G = Elkins y Grove (1990)								
Barometría de Hoisch (1990) (bar) (cálculos a 550 °C), con los modelos de actividad definidos por este autor.								
P60	-	10384	10943	11142	9411	9242	9632	
P61	-	9378	9737	9755	9019	8760	8812	
P81	-	8992	9694	9943	8825	8444	9396	
P82	-	7623	7829	7796	7741	7536	8435	
P83	-	10277	11351	11782	9752	9111	9878	
T84	-	8525	9216	9291	9060	8265	8427	

Tabla 5.4.1. (Continuación) Estimaciones termobarométricas con Thermocalc de esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+And.

P(1σ) y T(1σ) con Thermocalc (mezcla ideal en todas las fases excepto el fluido; X_{H2O} = 0.90, X_{CO2} = 0.05)

Componentes de fase implicados en las reacciones: alm, prp, grs, ms ,cel, phl, ann, east, fe-st, mg-st, an, qtz, H₂O

P (kbar)	-	10.9(1.5)	10.3(1.4)	11.4(1.7)	11.4(1.6)	10.6(1.9)	11.5(2.1)
T (°C)	-	629(68)	561(60)	629(78)	653(73)	612(87)	635(94)
corr	-	0.589	0.684	0.606	0.597	0.606	0.614
fit	-	1.13	1.18	1.29	1.16	1.53	1.55

Componentes de fase implicados en las reacciones: alm, prp, grs, ms ,cel, phl, ann, east, an, qtz, H₂O

P (kbar)	-	10.3(1.7)	10.9(1.7)	12.2(1.9)	9.8(1.5)	9.9(1.6)	13.0(2.3)
T (°C)	-	613 (96)	619(95)	704(113)	568 (85)	602(91)	778(141)
cor	-	0.767	0.826	0.793	0.730	0.764	0.773
fit	-	0.60	0.63	0.79	0.42	0.66	1.18

Serie de P_{calc} entre 300-800 °C :T447. Componentes: alm, prp, grs, ms ,cel, phl, ann, east, fe-st, mg-st, an, qtz, H₂O

T °C	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
P _{calc} (kbar)	6.4	7.1	7.9	8.6	9.3	9.9	10.6	11.3	11.9	12.6	13.2
sd (P)	2.80	2.47	2.15	1.84	1.55	1.32	1.18	1.16	1.28	1.51	1.80
fit	4.0	3.3	2.6	2.1	1.7	1.3	1.1	1.0	1.1	1.2	1.4

EJEMPLO DE RESULTADOS DE CALCULOS TERMOBAROMETRICOS CON THERMOCALC PARA LA MUESTRA T447

<= AVERAGE PRESSURE/TEMPERATURE CALCULATIONS =>

	P (550°C)	sd(P)	
23gr + 6mst + 48q = 8py + 69an + 12H2O	9.86	1.26	<==good one==>
23gr + 6fst + 48q = 8alm + 69an + 12H2O	9.13	1.22	<==good one==>
4alm + 3mst = 4py + 3fst			+ not independent
cel + east = mu + phl			outside window
mu + 2phl + 6q = py + 3cel	10.91	3.31	uncertainty too big
24cel + 7phl + 6mst = 23py + 31mu + 12H2O			outside window
2east + 6q = py + mu + cel	9.09	2.59	uncertainty too big
31cel + 7east + 6mst = 23py + 38mu + 12H2O			outside window
23cel + 4mst = 13py + 23mu + 14q + 8H2O			outside window
3east + 6q = py + 2mu + phl	8.00	3.53	uncertainty too big
31phl + 6mst = 23py + 7mu + 24east + 12H2O			outside window
23phl + 6mst + 48q = 31py + 23mu + 12H2O			outside window
23east + 2mst + 62q = 18py + 23mu + 4H2O			outside window
py + 2cel = phl + east + 6q	10.05	2.59	uncertainty too big
38phl + 6mst = 23py + 7cel + 31east + 12H2O			outside window
23phl + 2mst + 62q = 18py + 23cel + 4H2O			outside window
5py + 23cel + 2mst = 23east + 76q + 4H2O	9.84	2.25	uncertainty too big
23phl + 4mst = 13py + 23east + 14q + 8H2O			outside window
31cel + 2mst = 18mu + 13phl + 46q + 4H2O	11.48	3.21	uncertainty too big
18cel + 2mst = 5mu + 13east + 46q + 4H2O	10.25	2.33	uncertainty too big
13mu + 18phl + 2mst = 31east + 46q + 4H2O	8.15	4.12	uncertainty too big
13cel + 5phl + 2mst = 18east + 46q + 4H2O	9.72	2.46	uncertainty too big
23ann + 6fst + 48q = 31alm + 23mu + 12H2O	12.01	2.83	uncertainty too big
phl + 3an = py + gr + mu	9.60	1.38	<==good one==>
cel + east + 3an = py + gr + 2mu	9.11	1.50	<==good one==>
3cel + 6an = py + 2gr + 3mu + 6q	9.11	1.84	<==good one==>
ann + 3an = alm + gr + mu	9.58	1.12	<==good one==>

An independent set of reactions has been calculated for sd(P) limit = 2.0 kbars:

Continuación

Rock name: T447 (suggested T = 550°C) (for $x(\text{CO}_2) = 0.05$ and $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.9$)

	alm	py	gr	mu	cel	phl	ann	east	fst	mst	an	q	H ₂ O
a	0.472	0.0015	1.6E-4	0.717	0.0175	0.0201	0.0235	0.0364	0.502	6.3E-4	0.0992	1.00	0.900
sd(ln a)	0.044	0.7074	0.8049	0.021	0.4518	0.4419	0.4583	0.3929	0.030	0.8499	0.2434	0.00	

reactions

calculations

	P(550°C)	sd	dP/dT	ln_K
1) 23gr + 6mst + 48q = 8py + 69an + 12H ₂ O	9.9	1.26	0.0243	33.579
2) 23gr + 6fst + 48q = 8alm + 69an + 12H ₂ O	9.1	1.22	0.0225	39.727
3) phl + 3an = py + gr + mu	9.6	1.38	0.0099	-4.763
4) cel + east + 3an = py + gr + 2mu	9.1	1.50	0.0138	-1.644
5) 3cel + 6an = py + 2gr + 3mu + 6q	9.1	1.84	0.0212	0.992
6) ann + 3an = alm + gr + mu	9.6	1.12	0.0179	0.859

Diagnostic information

av, sd, fit are result of doubling (first table) / halving (second table) uncertainty on ln a: a ln a is suspect if any are v different from lsq values. e* are ln a residuals normalised to ln a uncertainties: large absolute values, say >2.5, point to suspect info. hat are the diagonal elements of the hat matrix: large values, say >0.46, point to influential data. For 95% confidence, fit (= sd(fit)) should be less than 1.49.

	avP	sd	avT	sd	cor	fit
lsq	11.4	1.6	653	73	0.597	1.16

La disponibilidad de perfiles detallados de la zonación del granate (Capítulo 4.6.3) permite aplicar el método de Gibbs para intentar dilucidar la trayectoria P-T anterior al equilibramiento de los bordes de los granates. En el sistema KNaCaFMnMASH, la coexistencia de Qtz-Ms-Pl-Bt-Grt-St-H₂O característica de este tipo de metapelitas (excluyendo andalucita, que se considera en desequilibrio con granate y estauroлита) define un equilibrio cuadrivariante. Los monitores elegidos han sido las fracciones molares de los componentes independientes del granate X_{alm} , X_{sp} , X_{grs} y X_{Mn-st} . La elección de este último monitor se debe a que no existen otras fases zonadas en las muestras ni se tienen evidencias de cómo pudo variar la composición de plagioclasa. Los incrementos de X_{Mn-st} se establecieron arbitrariamente = 0.00, lo cual, aunque impreciso, no debe tener excesivo impacto en los resultados calculados con las composiciones de los bordes de los porfidoblastos de granate donde X_{sp} presenta variaciones muy débiles (Figura 4.6.1). Como puntos P-T de arranque se usan los resultantes de los cálculos con **Thermocalc** excluyendo los componentes Fe-estauroлита y Mg-estauroлита (Figura 5.4.2) debido a que la dispersión de las temperaturas calculadas es menor que con los cálculos GARB. En el caso de las muestras T2611-4 y T88-1, en las que la biotita presenta composiciones claramente en desequilibrio con el granate, la composición de la biotita en términos de X_{ann} , X_{phl} y X_{Mn-Bt} ha sido ajustada de manera que sea consistente con las temperaturas y presiones de arranque utilizando el equilibrio GARB con las modificaciones de Berman (1990) para el granate e Indares y Martignole (1985, Modelo A) para la biotita (i.e., calibrado T(B) en Tabla 5.4.1). Este tipo de ajuste no supone modificaciones sustanciales en la forma de las trayectorias calculadas (ver Spear y Rumble, 1986, para un procedimiento similar relativo al cálculo de la composición de clorita no coexistente).

Los resultados indican trayectorias en el sentido de las agujas del reloj (Figura 5.4.2), aunque con débiles descensos de P y fuertes aumentos de T que sugieren un calentamiento casi isobárico. No obstante, los resultados son insatisfactorios ya que los cálculos se detienen tras los primeros incrementos en los monitores debido a que la composición calculada de plagioclasa deviene $X_{ab} > 1$ (Tabla 5.4.2). Existen varias interpretaciones para explicar este hecho, que se relaciona con el fuerte incremento de X_{grs} hacia el núcleo de los granates, aunque la más probable es que la clorita coexistiera en condiciones de grado más bajo durante el

crecimiento de los núcleos del granate ricos en Mn y durante las secciones cercanas al borde donde el granate sufre fuertes variaciones en Mn. Según los cálculos de Spear et al. (1991), a presiones intermedias las isopletras de X_{an} en la plagioclasa coexistente con granate, biotita y clorita (+Ms+Qtz+H₂O) en el sistema KNaCaFMnMASH, presentan débiles pendientes dP/dT negativas bajo condiciones propias del crecimiento de granate (500-550 °C), descendiendo X_{an} al aumentar P (dado que X_{an} está controlada por el equilibrio GAMB (5.61)), mientras que las pendientes de las isopletras de X_{grs} son positivas, decreciendo X_{grs} con incrementos en T. Esta disposición de isopletras (ver Figura 1 de Spear et al., 1991) permite deducir que una trayectoria dominada por fuertes cambios de T y débiles variaciones en P (a presiones de 8-10 kbar), resultaría en que la composición de la plagioclasa se mantendría aproximadamente constante, ya que sería casi paralela a las isopletras de X_{an} , mientras que X_{grs} disminuiría hacia el borde de los granates sin requerir la coexistencia de otras fases cálcicas (¿zoisita/clinozoisita?) que no se han encontrado como relictos en ninguna muestra.

Tabla 5.4.2. Resultados de termobarometría relativa por el método de Gibbs.

	T447				T448				T(C)	P(kbar)		
	Xalm	Xsps	Xgrs	Xab	Xalm	Xsps	Xgrs	Xab				
Borde	0.828	0.004	0.067	0.900	568	9.8	0.802	0.016	0.083	0.852	602	9.9
#2	0.833	0.005	0.074	0.978	474	11.9	0.764	0.022	0.163	0.923	444	10.0
#3	0.804	0.015	0.123	>1.00	402*	13.7*	0.678	0.087	0.200	>1.00	361*	11.8*

	T2611-4				T88-1				T(C)	P(kbar)		
	Xalm	Xsps	Xgrs	Xab	Xalm	Xsps	Xgrs	Xab				
Borde	0.743	0.009	0.149	0.805	619	10.9	0.808	0.011	0.066	0.893	613	10.3
#2	0.676	0.078	0.208	>1.00	277*	22.2*	0.786	0.014	0.103	0.917	541	10.9
#3	-	-	-	-	-	-	0.763	0.030	0.133	0.989	380*	11.9*

Nota: La composición del borde del granate de T447 no coincide con la de la Tabla 5.4.1 ya que en aquel caso es una media de dos puntos de borde. La composición de la plagioclasa ha sido recalculada en base a $X_{ab} + X_{an} = 1$. Los puntos P-T de los bordes corresponden a los resultados de Thermocalc (Tabla 5.4.1). *Valores de P y T correspondientes a los puntos en que $X_{ab} > 1$; en el caso de T88-1 esto no llega a ocurrir, pero la composición de la moscovita se hace excesivamente rica en Na ($X_{pa} = 0.643$), y la temperatura asociada es demasiado baja para que coexistan sólo las fases iniciales.

A pesar de que los problemas de equilibrio encontrados en estas rocas no permiten precisar las condiciones P-T sufridas, en base a los cálculos anteriores puede considerarse que el equilibramiento a P intermedia de estas rocas debió tener lugar entre 550±50 °C y 8-10 kbar (Figura 5.4.2). Esta estimación tiene en consideración todos los cálculos efectuados, de manera que se han excluido los calibrados claramente insatisfactorios para estas muestras y las muestras con signos claros de desequilibrio entre biotita y granate. El método de Gibbs permite inferir una trayectoria P-T previa a la descompresión dominada por un fuerte incremento de T casi isobárico a presiones del orden de 8-10 kbar, al menos en las etapas finales de crecimiento de granate (Figura 5.4.2). En base a las texturas reaccionales encontradas en estas rocas puede inferirse que con posterioridad al crecimiento progrado del granate bajo condiciones de P cercanas a 8-10 kbar, las rocas sufrieron una importante descompresión que intersectaría el campo de estabilidad de andalucita. No es posible estimar las condiciones P-T bajo las cuales creció la andalucita (+Bt+Ilm) debido a la ausencia de equilibrios aplicables (el granate es relicto). No obstante es probable que la trayectoria de descompresión fuese quasi-isoterma, a juzgar por la trayectoria deducida para las gneises leucocratos infrayacentes (Capítulo 5.5 y García-Casco et al., 1993). Más adelante se considera la trayectoria de descompresión desde el punto de vista de las predicciones en sistemas modelo.

5.4.2.2. ESQUISTOS GRAFITOSOS CON ESTAUIROLITA+BIOTITA+GRANATE+FIBROLITA+ANDALUCITA±DISTENA

En este tipo de rocas las estimaciones termobarométricas son casi imposibles dado que los escasos porfidoblastos de granate analizados muestran claras evidencias de reemplazamiento y disolución, y no se conocen las composiciones de las fases coexistentes con los granates del grupo II incluidos en estauirolita y plagioclasa. Sólo es posible hacer una cruda estimación de las presiones asociadas a los granates del grupo II incluidos en plagioclasa mediante el barómetro GASP (si se asume que fibrolita o distena coexistieron con estos granates) o mediante el barómetro GAMB (ya que la composición de las micas no influye demasiado en P_{calc}). Los resultados obtenidos indican presiones variables, desde 4 hasta > 10 kbar (a temperaturas entre 550 y 600 °C), lo cual contrasta con lo obtenido en los esquistos con St+Bt+Grt+And donde sólo se obtienen presiones relativamente elevadas. Dada la incertidumbre asociada a estos cálculos, en este trabajo no se considerarán estos resultados, aunque se discutirán en detalle los obtenidos con este tipo de granates del grupo II en los gneises pelíticos que, como se muestra a continuación, también ofrecen estimaciones de presión variables.

5.4.2.3. GNEISES PELÍTICOS CON ESTAUIROLITA+BIOTITA+GRANATE+DISTENA+FIBROLITA+ANDALUCITA ±CORDIERITA

Cualquier tipo de cálculo termodinámico es igualmente problemático en estas rocas debido al elevado número de tipos petrográficos y composicionales de granate y a la presencia de zonación oscilante en los porfidoblastos de plagioclasa (Capítulo 4). Los cálculos termométricos GARB, usando la biotita de la matriz foliada y los bordes de los porfidoblastos de granate en aquellos casos en que estos aparecen sin signos de disolución (T312 y T327) o presentan estadios de reemplazamiento avanzados pero donde se reconoce el borde (T23), resultan en temperaturas que superan en todos los casos los 650 °C, cualquiera que sea la presión a la que se estimen (Figura 5.4.3, Tabla 5.4.3), llegando incluso a valores extremadamente elevados (> 1000 °C). Esto es una clara evidencia del fuerte estado de desequilibrio entre la biotita de la matriz foliada y los bordes de estos granates. Dado que la disolución de granate no puede justificar estas elevadas temperaturas calculadas ya que Mg/Fe aumenta hacia los bordes (i.e. si el granate estuviera reabsorbido las temperaturas calculadas serían más bajas), esto implica que la composición de la biotita originalmente en equilibrio con estos granates debería haber sido significativamente más rica en Mg que cualquiera de las composiciones actualmente registradas. Por lo tanto, el reajuste composicional sufrido por la biotita de estas rocas durante los procesos reaccionales ligados a la descompresión ha debido ser significativo pese a su elevada proporción modal. Esto impide cualquier estimación de la temperatura de equilibramiento a P intermedia en base a equilibrios de intercambio. No obstante, la temperatura sufrida por estas rocas bajo condiciones de P intermedia debió ser mayor que la sufrida por los esquistos grafitosos, dado que los bordes de los porfidoblastos de granate presentan razones Mg/Fe significativamente mayores (Figura 5.4.1, Tablas 5.4.1 y 5.4.3). El mayor grado de reajuste composicional a baja P de la biotita en las rocas respecto de las rocas de grado más bajo (esquistos con St+Bt+Grt+And), es consistente con el hecho de que las fuertes inversiones en la partición Mg-Fe entre estauirolita y granate de los gneises pelíticos sean el resultado de condiciones de desequilibrio inducidas por la descompresión.

Tabla 5.4.3. Estimaciones termobarométricas para los gneises pelíticos grafitosos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And±Crd y sumario de los datos composicionales de las fases usados.

Muestra	T23	T312	T327		
Granate (borde porfidoblastos)					
Xalm	0.719	0.783	0.824	Fracciones molares y abreviaturas como en la Tabla 5.4.1	
Xprp	0.156	0.166	0.144		
Xsps	0.011	0.000	0.013		
Xgrs	0.115	0.051	0.019		
Mg/Fe	0.217	0.211	0.174		
Biotita (matiz)					
X ^[M] Al	0.195	0.186	0.192		
XTi	0.051	0.043	0.047		
Xann	0.474	0.484	0.484		
Xphl	0.277	0.284	0.273		
Mg/Fe	0.585	0.587	0.563		
Plagioclasa (borde porfidoblastos)					
Xan	0.219	0.160	0.202		
Xab	0.765	0.822	0.778		
Moscovita (matriz)					
X ^[M] Al	0.907	0.909	0.907		
XK	0.804	0.783	0.810		
T(F&S)	957(42)	939(41)	844(34)	Termometría GARB (°C) (Cálculos a 10 kbar, 1σ basado en la propagación de 3% de error relativo sobre K _D).	
T(H&S)	1002(41)	959(41)	852(34)		
T(G&S)	923(41)	875(38)	802(33)		
T(I&M,A)	884(38)	857(37)	748(31)		
T(I&M,B)	868(39)	810(37)	699(30)		
T(Th)	891(28)	879(27)	815(24)		
T(P&L)	762(17)	772(16)	716(15)		
T(B)	885(38)	752(37)	732(31)		
Barometría GASP (bar) (Cálculos a 650 °C). § Cálculos con silimanita.					
P1	11829	9332	4483§		P1 = a _{grs} y a _{an} de Hodges y Spear (1982).
P2	11274	8156	2227§	P2 = a _{grs} de Ganguly y Saxena (1984) y a _{an} de Saxena y Ribbe (1972).	
P3	11876	9541	4166§	P3 = a _{grs} de Berman (1990) y a _{an} de Fuhrman y Lindsley (1988).	
P4	12208	9656	4479§	P4 = a _{grs} de Berman (1990) y a _{an} de Elkins y Grove (1990).	
Barometría GAMB de Hodges y Crowley (1985) (bar) (Cálculos a 650 °C).					
P5	9453	7649	4102		
Barometría de Hoisch (1990) (bar) (cálculos a 650 °C). modelos de actividad definidos por este autor. (ver Tabla 5.4.1)					
P60	12348	9902	4357		
P61	10824	8732	3678		
P81	11438	9192	4021		
P82	9705	7790	2902		
P83	12786	10391	5293		
T84	10091	8291	4017		

Respecto de los cálculos barométricos, en estas muestras puede utilizarse el barómetro GASP dada la coexistencia de distena y fibrolita (aunque probablemente esta última no representa equilibrio con granate). Las muestras donde se encuentran porfidoblastos de granate con zonación oscilante en Ca (i.e., T312) y con núcleos pobres en Ca y fuertes incrementos en Ca hacia los borde (i.e., T23), parecen haber equilibrado a alta P (ca. 10 kbar). Estas presiones son consistentes con la presencia de distena y con los resultados barométricos obtenidos en los esquistos grafitosos (Tabla 5.4.3, Figura 5.4.3). Sin embargo, la presión calculada es baja (ca. 4 kbar, Tabla 5.4.3) para los bordes de los porfidoblastos de granate con zonación normal en X_{grs} de la muestra T327. Esta baja presión es el resultado de la baja concentración en Ca (X_{grs} = 0.02, Tabla 5.4.3) de los bordes de estos granates, y contrasta con la coexistencia de distena en esta muestra, aunque podría argumentarse que el borde de estos granates equilibró en el campo de la silimanita. Sin embargo, es también

probable que las composiciones de los bordes de los porfidoblastos de granate y plagioclasa tampoco representen condiciones de equilibrio.

La historia registrada en los granates y porfidoblastos de plagioclasa de los gneises pelíticos parece indicar cambios recurrentes de presión dadas las fuertes variaciones oscilantes en X_{grs} y X_{an} . Esto viene indicado por el hecho de que la reacción de transferencia neta que describe los cambios en Ca de granate y plagioclasa coexistentes es el equilibrio GASP, fuertemente dependiente de P. Aunque los cambios de X_{grs} no pueden asignarse exclusivamente a cambios de P (e.g., $-\Delta X_{grs}$ hacia el borde puede explicarse por incrementos isobáricos de T; e.g., Spear y Selverstone, 1983; Spear, 1988b, 1989; Spear et al., 1991; ver más adelante), incrementos oscilantes en Ca en granate y plagioclasa en un sistema cerrado y a temperaturas superiores a la de la laguna de la peristerita sólo son posibles si varían las condiciones de P y/o si se produce un cambio topológico con variación de la asociación de fases. Este último aspecto es importante, ya que es posible que la estauroлита se consumiera cuando crecieron los bordes de los porfidoblastos de granate y apareció distena en la asociación de estas rocas. Esto es, podría haberse superado el equivalente multicomponente de la reacción univariante (en el sistema KFMASH) $St+Qtz+Ms = Grt+Ky+Bt+H_2O$, lo cual puede relacionarse con la ausencia de equilibrio entre granate y estauroлита (i.e., inversión de la partición Mg-Fe) si esta última fase volvió a crecer con posterioridad (ver más adelante).

Si los cambios oscilantes en X_{grs} de los porfidoblastos de granate de la muestra la T312 (Figura 4.6.7) se correlacionan con patrones de zonación de los porfidoblastos de plagioclasa de esta muestra que, aunque irregulares, son predominantemente oscilantes (T312b y T312c en la Figura 4.8.2), puede extraerse información barométrica secuencial. La correlación de las composiciones puede hacerse suponiendo que ninguna otra fase cálcica interviene en el equilibrio entre granate y plagioclasa, por lo que podría asumirse que los máximos de X_{grs} en el granate se corresponden con mínimos de X_{an} en la plagioclasa y viceversa. En la Tabla 5.4.4 y Figura 5.4.3 pueden apreciarse las composiciones usadas y las estimaciones de P resultantes según el criterio anterior. Obviamente, no pueden ofrecerse unas estimaciones precisas de las presiones en cada punto calculado ya que no se dispone de estimaciones de temperatura, ni siquiera para el borde de los granates. Las temperaturas a las que se han calculado las presiones en la Tabla 5.4.4 son estimaciones arbitrarias, asumiendo un rango entre 600 y 650 °C para el borde de granate donde se dan las oscilaciones en X_{grs} . Estos cálculos representan las oscilaciones máximas de P ($\Delta P = \pm 6$ kbar) sufridas durante el crecimiento de los bordes de granate con zonación oscilante en Ca de la muestra T312.

Dado que la zonación de la plagioclasa puede haberse desarrollado por disoluciones y precipitaciones sucesivas (ver más adelante), no está garantizado que los máximos de X_{grs} se correspondan con mínimos de X_{an} y viceversa, siendo también posible la situación contraria. En este segundo caso los incrementos absolutos de P_{calc} se reducen, aunque se siguen obteniendo variaciones significativas en P. Por ejemplo, las presiones calculadas con GASP y GAMB a 600 °C para el análisis de granate #17 (borde con máxima $X_{grs} = 0.112$) se reducen unos 2 kbar si se utiliza el análisis de plagioclasa #24-3 (máxima $X_{an} = 0.238$), i.e., 10.0 vs 12.9 kbar (GASP) y 8.0 vs 10.4 kbar (GAMB); las presiones calculadas a 625 °C con el análisis de granate #5 (borde con mínima $X_{grs} = 0.019$) aumentan en >1 kbar si se utiliza el análisis de plagioclasa #14-12 que corresponde al borde del porfidoblasto, i.e., 5.0 vs 3.0 kbar (GASP) y 4.0 vs 2.9 kbar (GAMB). Por lo tanto, estos cálculos sugieren también cambios de P durante el crecimiento del granate con zonación oscilante en Ca, aunque los incrementos absolutos de P al pasar de un estadio de crecimiento de granate al siguiente sean algo menores que en el caso de cambios antipáticos de X_{grs} y X_{an} .

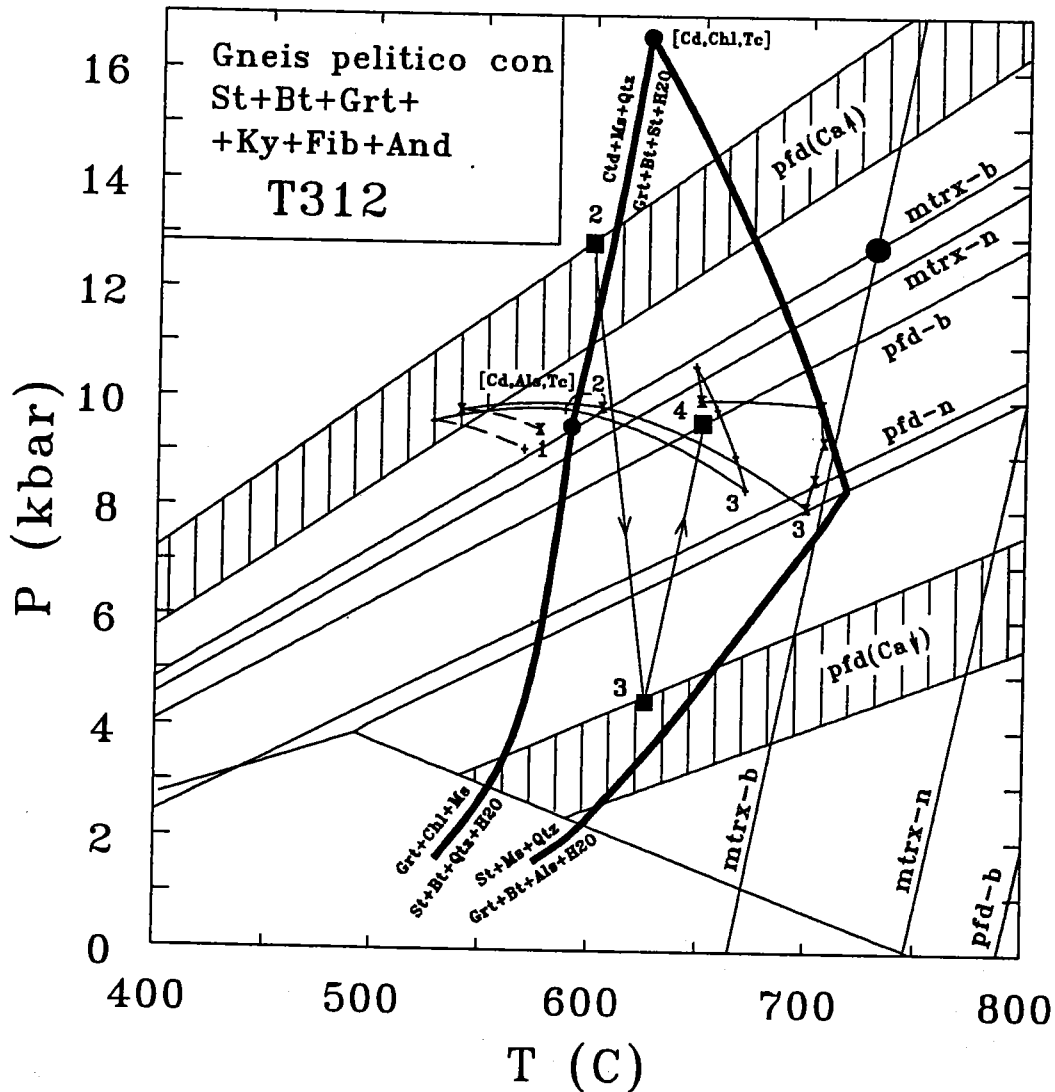


Figura 5.4.3. Diagrama P-T que muestra los resultados termobarométricos para la muestra T312, un gneis pelítico con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$, utilizando las composiciones de las Tablas 5.4.3 y 5.4.4. Círculo grande relleno: solución simultánea del barómetro GASP (P_3 en Tabla 5.4.3, actividades de grosularia de Berman, 1990, anortita de Fuhrman y Lindsley, 1988) y termómetro GARB ($T(B)$ en Tabla 5.4.3; Ferry y Spear, 1978, con las actividades de almandino y piropo en el granate de Berman, 1990, y flogopita y annita de Indares y Martignole, 1985, modelo A) para el borde de los granates de la matriz del grupo II ($mtrx-b$). Nótese (1) la inconsistencia con las condiciones de estabilidad de estaurolita en el sistema KFMASH, (2) la mayor temperatura obtenida con los núcleos menos modificados ($mtrx-n$), y (3) la ausencia de intersección en la ventana P-T entre los equilibrios GASP y GARB para el borde de los porfidoblastos de granate ($pfd-b$). Cuadrados rellenos: resultados barométricos para el borde final ($pfd-b$), borde de bajo Ca ($pfd-Ca↓$) y borde alto Ca ($pfd-Ca↑$) de los porfidoblastos de granate calculados a temperaturas arbitrariamente elegidas (650, 625 y 600 °C, respectivamente). Los números 4, 3, y 2 adyacentes se refieren a los estadios de crecimiento del granate discutidos en el texto. Las bandas con líneas verticales representan distintas combinaciones de composiciones de granate y plagioclasa (ver texto). Las trayectorias P-T calculadas con el método de Gibbs considerando la coexistencia de $St+Bt+Ky$ con el borde final de los porfidoblastos de granate ($x =$ aspas) y considerando que la estaurolita no coexiste con $Bt+Grt+Ky$ en el borde final de los granates ($+ =$ cruces; ver Texto y Tabla 5.4.5). Los puntos invariantes (círculos pequeños rellenos) y las curvas univariantes en el sistema KFMASH, y el punto triple de los polimorfos de Al_2SiO_5 calculados con el método de Gibbs como en la Figura 5.4.2.

Tabla 5.4.4. Resultados de barométricos para los porfidoblastos de granate y plagioclasa en la muestra T312 asumiendo variaciones antipatéticas en X_{grs} y X_{an} en los porfidoblastos de granate y plagioclasa, respectivamente.

	Granate					Plagioclasa			T(C)	P3(kbar)P5(kbar)	Estadio (granate)	
	Xalm	Xprp	Xsps	Xgrs	Mg/Fe	Xan	Xab					
#20	0.783	0.166	0.000	0.051	0.211	#14-12	0.160	0.822	650	9.5	7.9	4 (borde final alto Ca)
#18	0.819	0.145	0.012	0.024	0.177	#14-2	0.230	0.755	625	4.2§	3.7	3 (borde bajo-Ca)
#5	0.821	0.138	0.021	0.019	0.168	#24-3	0.238	0.747	625	3.0§	2.9	3 (borde bajo-Ca)
#17	0.760	0.102	0.026	0.112	0.134	#14-3	0.188	0.796	600	(11.0)	8.8	2 (borde alto-Ca)
#17	0.760	0.102	0.026	0.112	0.134	#24-5	0.127	0.857	600	(12.9)	10.4	2 (borde alto-Ca)
#7	0.827	0.097	0.034	0.042	0.117	#14-4	0.200	0.783	600	(6.4)	5.3	1 (núcleo)
#11	0.721	0.046	0.184	0.049	0.064	#14-5	0.194	0.791	600	(6.9)	5.4	1 (núcleo)

Nota: P3: GASP (como en Tabla 5.4.3; § Cálculos con silimanita). P5: GAMB (Hodges y Crowley, 1985; como en Tabla 5.4.3). Cálculos con $a_{grs}(B)$, $a_{an}(F&L)$ y $a_{ms}(Ch&F)$. En los casos en que P3 aparece entre paréntesis no es segura la coexistencia de silicato de Al (el cálculo es con distena). Ver Apéndice 2 Tablas G y F para los números de referencia de los análisis. Las composiciones de granate corresponden al porfidoblasto de #12 en el Apéndice 2 Tabla G (Figura IV.6.7) y las de plagioclasa a los porfidoblastos #14 y #24 en el Apéndice 2 Tabla F (T312b y T312c, respectivamente, en la Figura IV.8.2).

El desconocimiento de la composición de equilibrio de plagioclasa y granate induce una elevada incertidumbre en las presiones calculadas anteriormente. Esto implica que los valores absolutos de P_{calc} son de escaso valor, aunque no la tendencia de los cambios de P. La trayectoria P-T calculada para los porfidoblastos de granate con zonación oscilante en Ca mediante el método de Gibbs también sugiere que estas rocas han sufrido cambios de P anteriores a la descompresión final. La coexistencia de Qtz-Ms-Pl-Bt-Grt-St-Ky-H₂O define un equilibrio trivariante en el sistema KNaCaFMnMASH, por lo que las variaciones P-T podrían modelizarse usando los incrementos de los componentes independientes del granate X_{alm} , X_{sps} y X_{grs} . Sin embargo, antes de presentar los resultados es necesario hacer algunas consideraciones relativas a las asociaciones de fases presentes durante el crecimiento del granate y a las composiciones usadas en los cálculos dado el estado de disequilibrio de la muestra.

A efectos descriptivos, se pueden considerar cuatro estadios de crecimiento de estos granates de la muestra T312 que, de núcleo a borde, corresponden a: (1) núcleo de Ca constante ($X_{grs} = 0.045$), (2) borde de alto Ca ($X_{grs} = 0.112$), (3) borde de bajo Ca ($X_{grs} = 0.019$), y (4) borde final de alto Ca ($X_{grs} = 0.051$). Los tres últimos estadios (2, 3 y 4) corresponden con el borde sobrecrecido textural y presentan contenidos en Mn muy bajos, por lo que se considera que la clorita no coexistió durante su crecimiento. De hecho, las razones Mg/Fe de estos estadios son significativamente mayores que las asociadas a los núcleos, que son ricos en Mn y con Ca constante (Tabla 5.4.4). En consecuencia, otras reacciones entre St-Bt-Grt-Ky deben considerarse para explicar el crecimiento de los bordes de granate (e.g., Tracy et al., 1976; Thompson et al., 1977a y b). En este sentido, es probable que la distena no estuviese presente durante el crecimiento de los estadios (1), (2) y (3), dado que los porfidoblastos de granate de los esquistos con St+Bt+Grt+And (sin distena) también presentan bordes con fuertes caídas en Ca. Por lo tanto, se considera que la distena creció durante el paso del estadio (3) al (4) a partir del punto en que la grosularia alcanza el mínimo y vuelve a aumentar hacia el borde final. Como se ha sugerido más arriba, es posible que la estauroлита hubiera sido consumida en la sección (3)-(4) dadas las incompatibilidades entre las fases St+Grt+Bt+Ky+Ms+Qtz+H₂O en el sistema KFMASH (ver más adelante) y el hecho de que la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate es inversa en la sección (3)-(4) del borde del granate (Figura 5.4.1). En la Figura 5.4.3 se presentan dos posibles combinaciones de fases AFM coexistentes durante el crecimiento del borde del granate de la muestra T312: A): (2)-(3) = St+Grt+Bt y

(3)-(4) = St+Grt+Bt+Ky (cruces en la Figura 5.4.3), y B): (2)-(3) = St+Grt+Bt y (3)-(4) = Grt+Bt+Ky (aspas en la Figura 5.4.3).

Por otra parte, es necesario estimar la composiciones de la biotita en equilibrio con el borde del granate en el estadio (4) ya que de los datos anteriores queda claro que estas fases no están actualmente en equilibrio en esta muestra (nótese que la curva GARB calculada para el borde del porfidoblasto de granate y la biotita de la matriz intersecta la ventana P-T de la Figura 5.4.3 en la parte inferior derecha a casi 800 °C). La composición de equilibrio de la biotita (X_{ann} y X_{phl}) se ha estimado con el equilibrio GARB (con las modificaciones de Berman, 1990 para el granate e Indares y Martignole, 1985, Modelo A, para la biotita, i.e., calibrado T(B) en Tabla 5.4.3) sobre el punto P-T de arranque, que se ha considerado en 10 kbar en base a los cálculos barométricos anteriores y, arbitrariamente, a 650 °C. Igualmente, la composición de la estauroлита en equilibrio con el borde del granate (caso A) se ha estimado de manera que $X_{Fe}^{Grt} > X_{Fe}^{St} = 0.8$ dado que la estauroлита que coexiste actualmente en la muestra presenta la partición Mg-Fe invertida respecto del borde del granate. Estas estimaciones resultan en composiciones algo más magnésicas de biotita y estauroлита que las actuales. El ajuste de la composición de estauroлита para el caso B se ha hecho tomando como referencia la composición del granate correspondiente al estadio (3) de mínima X_{grs} , por lo que la composición asumida ($X_{Fe}^{St} = 0.845$) es más próxima a la que presenta la estauroлита en la muestra.

Otra complicación adicional resulta del valor de $X_{sp_s} = 0.000$ del borde del granate. Dado que es necesario dar un valor mayor de 0.0 para permitir cambios en esta variable, X_{sp_s} se ha hecho igual a 0.0001. Las cantidades de Mn en estauroлита y biotita en esta muestra ($X_{Mn}^{St} = 0.0258$ y $X_{Mn}^{Bt-matriz} = 0.0043$) indican que la partición de este elemento entre los bordes de los porfidoblastos de granate y estauroлита y biotita es también inversa, ya que existen evidencias para considerar que la partición de este elemento sigue la secuencia $X_{Mn}^{Grt} > X_{Mn}^{St} > X_{Mn}^{Bt}$ (e.g., Guidotti, 1974; Tracy et al., 1976; A.B. Thompson, 1976a; Spear, 1988b). Esto, que es extensible al resto de las muestras, sugiere de nuevo un estado de desequilibrio entre granate y estauroлита y biotita, por lo que los valores de X_{Mn}^{St} y X_{Mn}^{Bt} deben ajustarse también. En los cálculos se han asumido los valores de $X_{Mn}^{St} = 0.00005$ y $X_{Mn}^{Bt-matriz} = 0.00001$ (caso A) y $X_{Mn}^{St} = 0.005$ y $X_{Mn}^{Bt-matriz} = 0.001$ (caso B).

Las asociaciones de fases presumidas anteriormente (+Qtz+Ms+H₂O) en el sistema KNaCaFMnMASK suponen que la varianza del sistema es 4, excepto en los estadios (3)-(4) del caso A donde la varianza es 3 al coexistir St+Bt+Grt+Ky. Por lo tanto, en la modelización de las dos trayectorias P-T debe añadirse una variable independiente más a las tres variables composicionales independientes del granate, que en este caso corresponde a X_{an} . Esto supone una complicación más dadas las incertidumbres sobre la correlación de las composiciones de X_{grs} y X_{an} discutidas más arriba. Los cálculos realizados para el caso B (tetravariante) considerando cambios antipatéticos de X_{grs} y X_{an} resultan en trayectorias P-T imposibles, con fuertes incrementos de T hacia el núcleo (> 1000 °C). Por esta razón se presentan los resultados de los cálculos A y B realizados considerando que los cambios de X_{Ca} ocurren en ambas fases en el mismo sentido.

Los resultados de estas modelizaciones son consistentes con los obtenidos en los esquistos grafitosos dado que a lo largo de los estadios (2) y (3) las trayectorias calculadas suponen un calentamiento aproximadamente isobárico (Figura 5.4.3). Por lo tanto, el fuerte descenso en grosularia registrado al pasar del estadio (2) al (3) ($X_{grs} = 0.112 \rightarrow 0.019$) puede explicarse exclusivamente por fuertes incrementos de T, que serían más intensos en estas rocas que en el caso de los esquistos grafitosos ya que los valores de Mg/Fe y X_{grs} son mayores y menores, respectivamente, que en estos últimos (compárense las composiciones de los bordes de los porfidoblastos de granate de los esquistos en la Tabla 5.4.1 con la composición del estadio (3)

de los porfidoblastos de granate de la muestra T312 en las Tablas 5.4.5). Las trayectorias calculadas correspondientes a los estadios (3)-(4) implican que el aumento final de X_{grs} ($X_{grs} = 0.019 \rightarrow 0.051$) no puede explicarse por incrementos de T, y suponen una compresión casi isoterma que no quedó registrada en los granates de los esquistos grafitosos con St+Bt+Grt+An. Por otra parte, debe notarse que el borde final registra un descenso de T (caso A) o un descenso de P (caso B), resultante del hecho de que el borde del granate registra una débil inversión de la zonación en Mg/Fe en este punto.

Aunque imprecisos, estos resultados son considerados de valor ya que permiten explicar la gran variedad de texturas y composiciones de los porfidoblastos de granate y granates del grupo II de los gneises pelíticos, así como el estado de desequilibrio de las fases presentes en estas muestras.

Tabla 5.4.5. Resultados P-T obtenidos por el método de Gibbs para la muestra de gneis pelítico T312 (caso B del texto).

	Xalm	Xsps	Xgrs	Xan	T(C)	P(kbar)	Asociación AFM	Estadio
Borde	0.783	0.000	0.051	0.207	650	10.0	Grt+Bt+Ky	(4) borde final
#2	0.787	0.001	0.037	0.196	705	9.9	Grt+Bt+Ky	↑-ΔT
#3	0.808	0.003	0.029	0.185	707	9.2	Grt+Bt+Ky	↑+ΔP
#4	0.821	0.010	0.023	0.174	703	8.6	Grt+Bt+Ky	↑+ΔP
#5	0.821	0.022	0.019	0.163	699	8.1	St+Grt+Bt	(3) borde (bajo Ca)
#6	0.783	0.026	0.063	0.203	605	9.9	St+Grt+Bt	↑+ΔT
#17	0.760	0.026	0.112	0.242	540	9.8	St+Grt+Bt	(2) borde (alto Ca)
#7	0.827	0.034	0.043	0.130	558?	9.4?	St+Grt+Bt	(1) núcleo
#8	0.743	0.142	0.049	-	-	-	+Chl	

Nota: En la serie de composiciones del granate se ha insertado el análisis #17 correspondiente a X_{grs} máxima. La composición de la plagioclasa se ha ajustado tomando como referencia las composiciones de los porfidoblastos con zonación oscilante T312b y T312c de la Figura IV.8.2. de manera que ΔX_{grs} y ΔX_{an} sean del mismo signo. Ver el texto para las asociaciones AFM presu­midas para cada estadio de crecimiento del granate. Los resultados con interrogación corresponden a la posible coexistencia de clorita.

En otras muestras los porfidoblastos de granates no han registrado toda la evolución de los porfidoblastos de la muestra T312, aunque los fragmentos registrados son consistentes con el modelo anterior. Por ejemplo, el borde de alto Ca del porfidoblasto de la muestra T23 es consistente con el estadio (2), registrándose hacia el núcleo el paso al estadio (1) de bajo Ca. La ausencia de los estadios (3) y (4) en estos granates es asignable al estado de disolución que presentan estos granos (Figura 4.6.12), aunque esta muestra presenta granates del grupo II incluidos en placas de moscovita con zonación inversa en Ca (Figura 4.6.15) que podrían asignarse sin problemas a estos estadios (3) y (4). Por otra parte, el borde de bajo Ca del porfidoblasto de la muestra T327 puede asumirse que corresponde al estadio (3), lo cual es consistente con una razón Mg/Fe relativamente elevada. La zona adyacente al borde con $X_{grs} \approx 0.10$, Mg/Fe algo menor y baja X_{sps} se correspondería con el estadio (2). El estadio (1) correspondiente al núcleo se caracteriza por una elevada concentración en Ca (X_{grs} ca. 0.25) similar a la encontrada en los porfidoblastos de granate de los esquistos grafitosos, por lo que no se observan fuertes incrementos en X_{grs} al pasar del estadio (1) al (2). Esta diferencia puede asignarse a variaciones composicionales del sistema que influyeran en la asociación de fases presentes durante el crecimiento de los núcleos (ver Capítulo 4.6.5). El estadio (4) no registrado en estos porfidoblastos puede relacionarse con los granates del grupo II de la matriz, que presentan X_{grs} y razones Mg/Fe mayores que los bordes de los porfidoblastos.

El estado de disolución es lo suficientemente elevado en el resto de porfidoblastos analizados, incluyendo los de las muestras con cordierita T348 y T498, como para no poder efectuar cálculos con un mínimo de seguridad. Estos granates registran núcleos de bajo Ca y alto Mn, y en algunos casos bordes de alto Ca correspondientes al estadio (2). No obstante, a pesar de presentar núcleos que composicionalmente

se corresponderían con el estadio (1) de la muestra T312, estos porfidoblastos presentan razones Mg/Fe elevadas en los bordes, aunque presentan valores elevados de $X_{\text{sps}} \approx 0.1$ (Figuras 4.6.10). Esto puede relacionarse con la composición algo más magnésica de estas rocas (Capítulo 3.1.2).

La presencia de composiciones contrastadas en los núcleos de este tipo de granate de grano muy fino y cuyo radio no suele superar 100 μm sugiere estadios de blastesis distintivos. Esto es evidente si la zonación en Ca de estos granates refleja la zonación original sin modificaciones difusionales sustanciales. En caso contrario, los procesos difusionales que dieron lugar a la inversión de la zonación en Mg/Fe y Mn deben corresponder igualmente a estadios distintos ya que se observan zonaciones normales en Ca (i.e., descensos hacia el borde), patrones planos en Ca, y zonaciones inversas en Ca en granos donde la zonación en Mg/Fe y Mn es inversa (Figura 4.6.15). Estas zonaciones en Ca sugieren en cualquier caso una evolución P-T complicada anterior a la descompresión final, que puede encuadrarse en el modelo de estadios anteriormente discutido (Tabla 5.4.6).

Tabla 5.4.6. Sumario de resultados de barométricos para los granos de granate del grupo II en los gneises pelíticos.

	Granate Plagioclasa		X_{sps}	X_{grs}	Mg/Fe		X_{an}	X_{ab}	P3(kbar)	P5(kbar)	Estadio asignado
	Xalm	Xprp									
T312 Granates de la matriz											
núcleo	0.763	0.143	0.015	0.079	0.187	borde	0.197	0.785	10.4	8.5	(4)
borde	0.762	0.119	0.031	0.089	0.156	borde	0.197	0.785	10.9	8.9	
T327 Granates de la matriz											
núcleo	0.755	0.133	0.024	0.087	0.176	borde	0.202	0.778	10.7	8.8	(4)
borde	0.782	0.123	0.035	0.061	0.157	borde	0.202	0.778	9.0	7.5	
T330 Granates de la matriz											
borde	0.744	0.080	0.048	0.128	0.107	borde	0.184	0.802	13.1	10.5	(2)?, (4)?
T328 Granates incluidos en plagioclasa											
núcleo	0.759	0.142	0.017	0.082	0.187	cto Grt	0.188	0.795	10.8	8.6	(4)
borde	0.743	0.137	0.016	0.103	0.185	cto Grt	0.188	0.795	12.0	9.5	
T330 Granates incluidos en plagioclasa											
núcleo	0.737	0.140	0.013	0.109	0.190	cto Grt	0.138	0.845	13.9	11.2	(4)
borde	0.758	0.084	0.063	0.095	0.111	cto Grt	0.138	0.845	12.9	10.5	
T23 Granates incluidos en placas de moscovita											
núcleo	0.780	0.188	0.010	0.023	0.241	borde	0.219	0.765	4.8§	4.3	(3)
borde	0.727	0.145	0.010	0.118	0.200	borde	0.219	0.765	12.0	9.7	(4)
T328 Granates incluidos en moscovita de la matriz											
núcleo	0.752	0.099	0.028	0.121	0.131	borde	0.218	0.766	12.0	9.5	(2)
borde	0.775	0.084	0.058	0.083	0.109	borde	0.218	0.766	9.9	7.9	
T327 Granates incluidos en estaurolita											
núcleo	0.731	0.099	0.022	0.148	0.136	borde	0.202	0.778	13.3	10.8	(2)
borde	0.787	0.083	0.079	0.051	0.106	borde	0.202	0.778	8.1	6.7	
T328 Granates incluidos en estaurolita (el núcleo está reabsorbido por St+Bt)											
borde	0.758	0.083	0.122	0.037	0.110	borde	0.218	0.766	6.5§	5.1	(2)

Nota: T de referencia a 650 °C. P3: GASP (como en Tabla 5.4.3; § cálculos con silimanita). P5: GAMB (Hodges y Crowley, 1985; como en Tabla 5.4.3). Cálculos con $a_{\text{grs}}(\text{B})$, $a_{\text{an}}(\text{F\&L})$ y $a_{\text{ms}}(\text{Ch\&F})$. cto Grt: composición de plagioclasa en contacto con granates incluidos. Los estadios de crecimiento asignados se refieren a los núcleos menos modificados por procesos de difusión, excepto en el caso de los granates incluidos en placas de moscovita de la muestra T23 donde se identifican los estadios (3) y (4) en el núcleo y borde, respectivamente debido a la zonación inversa en X_{grs} .

En las muestras T312 y T327 existen granates de la matriz del grupo II con zonación inversa Mn y Mg/Fe cuyos núcleos presentan razones Mg/Fe elevadas (ca. 0.19) y contenidos en X_{grs} igualmente elevados (0.05-0.1). Las presiones calculadas con estos granos son elevadas (ca. 10 kbar), similares a las calculadas para el estadio (4) anterior, aunque debido a la constancia en X_{grs} , las presiones calculadas para los bordes son

similares a las de los núcleos (Tabla 5.4.6). Esto sugiere que los cambios de P no debieron ser importantes durante la formación de estos granates (si la zonación en Ca es original) o durante la retrogresión (si la zonación en Ca está afectada por procesos de difusión). Las temperaturas GARB calculadas con los núcleos de estos granates y las biotitas de la matriz son inconsistentes con la estabilidad de estauroлита ($> 700^{\circ}\text{C}$) lo que indica su desequilibrio con la biotita de la matriz. La zonación inversa en Mg/Fe y Mn de estos granos debe relacionarse con la débil zonación inversa de los bordes del porfidoblasto #12 de la muestra T312 debida a descensos de T y/o P posteriores a las máximas temperaturas y/o presiones sufridas.

Los granos de granate incluidos en porfidoblastos de plagioclasa pueden utilizarse con relativa seguridad con fines barométricos debido a que no existen incertidumbres al respecto de la composición de la plagioclasa a utilizar (Tabla 5.4.6). Todos los granos analizados son consistentes con altas presiones, mayores de 10 kbar tanto en los núcleos como en los bordes. Las razones Mg/Fe de los núcleos son elevadas (> 0.18) lo que sugiere que el crecimiento de estos granates debe asociarse al estadio 4. La zonación en X_{grs} de estos granos es débilmente normal (T330) o inversa (T328), por lo que puede que registren variaciones en T y/o P, o que la zonación en X_{grs} haya sido modificada débilmente por procesos de difusión previos a su inclusión en los porfidoblastos de plagioclasa (es difícil imaginar que la plagioclasa intercambie Fe con el granate, ver Figura 4.6.15, T328 inc Pl). Esto es consistente con el hecho de que en los casos en que el granate incluido aparece corroído, los núcleos aparecen reemplazados por plagioclasa ($\pm\text{Bt}$).

Los granates incluidos en estauroлита (más los presentes en dominios lepidoblásticos de moscovita de las muestras T327 y T328) pueden relacionarse con el estadio de crecimiento (2) de los porfidoblastos, ya que presentan contenidos en Ca elevados y razones Mg/Fe relativamente bajas en los núcleos (Tabla 5.4.6). Este tipo de granate no presenta inversiones de la partición Mg-Fe respecto de la estauroлита (Figura 5.4.1), al igual que las composiciones del estadio (2) de los porfidoblastos de la muestra T312. No obstante, la ausencia de inversión en la partición podría deberse a un reajuste composicional por intercambio Mg-Fe con la estauroлита que los incluye (o la matriz en el caso de los incluidos en dominios lepidoblásticos de moscovita), por lo que estos granates podrían corresponder al estadio (4) aunque no se reconocieran actualmente composiciones ricas en Mg. Las presiones calculadas con las composiciones de los núcleos menos modificados son 12-13.3 kbar, mientras que las presiones calculadas con los bordes oscilan entre 6.5 y 9.9 (a una temperatura de referencia de 650°C), lo cual es debido a que la zonación en X_{grs} es normal. El valor de estas presiones calculadas es incierto debido al desconocimiento de la composición de la plagioclasa en equilibrio (se ha utilizado los bordes de los porfidoblastos), de la temperatura de crecimiento y de la extensión de la modificación de la zonación por procesos de difusión. Sin embargo, la zonación normal de X_{grs} es consistente con un crecimiento asociado al paso del estadio (2) al (3), lo que indicaría que la zonación en X_{grs} no ha sido modificada por los procesos de difusión, a pesar de la clara modificación sufrida por X_{alm} , X_{prp} y X_{sps} (Figura 4.6.15, T327 inc St).

Finalmente, los granates incluidos en placas de moscovita de la muestra T23 son interesantes por presentar una zonación inversa en X_{grs} ($0.023 \rightarrow 0.118$, Figura 4.6.15). Las presiones calculadas con estos granates suponen un incremento de 4.8 kbar (campo de la silimanita) a 12 kbar de núcleo a borde (GASP, T de referencia 650°C , Tabla 5.4.6), similares a las calculadas para los estadios (3) y (4) de los porfidoblastos de granate de la muestra T312. Al igual que para los porfidoblastos con zonación oscilante en Ca de la muestra T312, los resultados barométricos anteriores son muy inciertos debido al desconocimiento de la temperatura de equilibramiento y de la composición de equilibrio de la plagioclasa, aunque es posible inferir que asociado al crecimiento de estos granates se registra un aumento de P si la zonación en X_{grs} no

está modificada por la difusión (aunque sí la zonación en Fe y Mg; X_{sps} es muy baja y no muestra zonación en este caso, Figura 4.6.15).

5.4.2.4 CONCLUSIONES

La evolución P-T de los gneises pelíticos grafitosos previa a la descompresión debió incluir un calentamiento casi isobárico (\geq desde 10 a 8 kbar ?) hasta alcanzar condiciones de temperatura relativamente elevadas (\geq 600 °C?), en consistencia con la evolución sufrida por los esquistos grafitosos de grado menor. No obstante, y como característica distintiva, en los gneises pelíticos se registra una compresión subsiguiente casi-isoterma (\geq 12 kbar?) a la que se asocian al menos parte de los granates del grupo II existentes en estas rocas, así como los sobrecrecimientos finales de los porfidoblastos de granate con aumento en X_{grs} . Dada la pendiente negativa del equilibrio $\text{St} + \text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Grt} + \text{Bt} + \text{Als} + \text{H}_2\text{O}$ en el campo de estabilidad de distena (Figura 5.4.3), es posible que estas rocas hayan superado el límite de estabilidad de estauroлита bajo condiciones de P intermedia durante esta compresión a alta T. Por tanto, la coexistencia de estauroлита en estas rocas debe considerarse como una característica retrógrada (i.e., rehidratación por $-\Delta T$ o, más probablemente, por $-\Delta P$). Con posterioridad a la compresión a alta T ocurrió la descompresión de la secuencia, que llegaría a intersectar el campo de estabilidad de andalucita. No es posible estimar las condiciones P-T asociadas a la blastesis de andalucita, debido a la ausencia de equilibrio entre los relictos de granate y plagioclasa con las micas de la matriz, aunque es claro que se alcanzaron presiones menores a 3 kbar a temperaturas de 550-600 °C. Dada la pendiente dP/dT positiva de la reacción $\text{St} + \text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Grt} + \text{Bt} + \text{Als} + \text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.4.3), debe evaluarse la posibilidad de que esta reacción se intersectara a baja P durante la descompresión, al menos en los gneises pelíticos que alcanzaron mayor temperatura. Esto será considerado, entre otras cuestiones, a continuación.

5.4.3. MODELIZACIÓN DE LAS REACCIONES METAMÓRFICAS POR BALANCES DE MASA

5.4.3.1 PROYECCIÓN AFM

El análisis proyectivo de las metapelitas estudiadas es de escaso valor dadas las evidencias de desequilibrio entre las fases presentes. En la Figura 5.4.4 se presentan diagramas AFM de Thompson (1957) para los distintos tipos de rocas que complementan ciertas observaciones hechas hasta ahora. En estos diagramas los puntos de proyección son cuarzo, H_2O , moscovita (media de cada tipo de roca excluyendo los cristales producto de descomposición de granate y estauroлита), ilmenita (media de cada tipo de roca) plagioclasa (media de cada tipo de roca, excluyendo las composiciones ricas en Ca, i.e., $X_{\text{ab}} > 0.8$), MnO , ZnO y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Por lo tanto, los diagramas no son válidos ya que se ha proyectado desde componentes que no están saturados (Mn, Zn y Ca). En el caso del Ca, la proyección desde anortita permite variaciones en la proyección del granate en términos de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO})$, lo que refleja el zonado en grosularia. Las composiciones proyectadas de granate, estauroлита y biotita corresponden a parte de las representadas en la Figura 5.4.1, esto es, bordes de porfidoblastos de granate, núcleos de granate del grupo II (o bordes si la zonación no está invertida), media de estauroлита, media de biotita de la matriz y biotitas de pseudomorfo y tardías. La composición de cordierita para la muestra T348 (gneis pelítico cordierítico) corresponde a la media de los cristales no pinitizados que pseudomorfían estauroлита. Esta composición ha sido utilizada también para representar la cordierita pinitizada de la muestra T498.

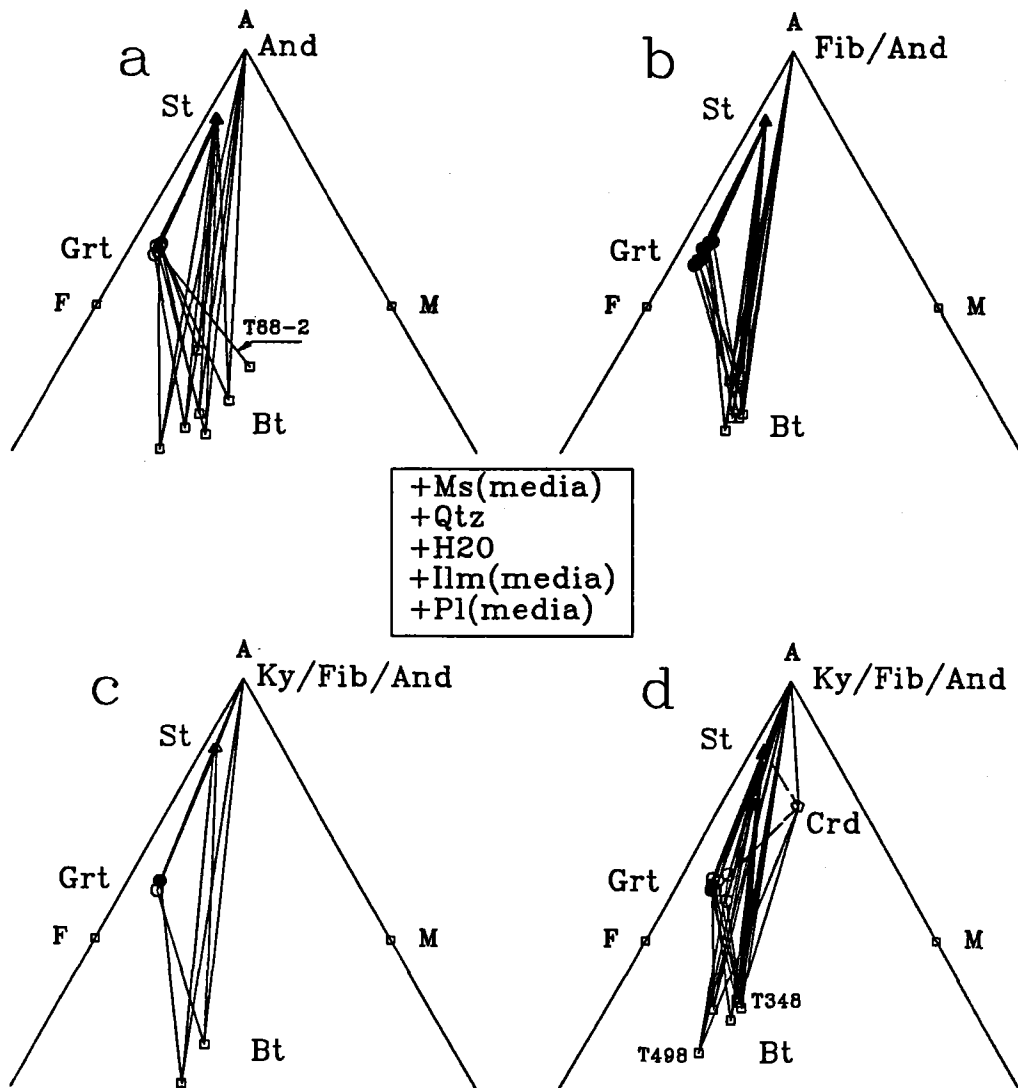


Figura 5.4.4. Diagramas AFM de Thompson (1957) para las muestras de (a) esquistos con $St+Bt+Grt+And$, (b) esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$, (c) esquistos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And$, y (d) gneises pelíticos con $St+Bt+Grt+Ky+Fib+And \pm Crd$.

Debido al estado de disequilibrio de las muestras, las *tie-lines* que unen biotita, granate, estauroлита y distena en la Figura 5.4.4 deben considerarse exclusivamente como líneas que unen composiciones de fases en muestras individuales. Teniendo en cuenta las composiciones de los esquistos y gneises pelíticos proyectadas en el diagrama AFM de la Figura 3.1.8, y las composiciones actuales de las biotitas (Figura 5.4.4), está claro que las *tie-lines* Bt-Als(andalucita) proyectadas representan las condiciones de equilibrio a baja P. La dispersión en las composiciones de biotita en los esquistos con $St+Bt+Grt+And$ se debe presumiblemente a variaciones en el grado de reequilibramiento a baja P (Figura 5.4.4a). Presumiblemente, las composiciones más ricas en Fe deben representar composiciones más reequilibradas, aunque también es posible cierta cloritización de las muestras (Capítulo 4.5.2). En los esquistos con fibrolita destaca la homogeneidad de las biotitas de la matriz, que sugiere un mayor grado de reequilibramiento a baja P (Figura 5.4.4b y c). La variación en la composición del granate resulta de la proyección desde anortita y refleja su variabilidad en

grosularia. En este tipo de rocas no se observan diferencias sustanciales entre las asociaciones sin y con distena (Figuras 5.4.4b y c, respectivamente), aunque en una de estas últimas (T18-17) la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate es inversa (Figura 5.4.1). En la Figura 5.4.4b no se han representado las *tie-lines* St-Als ya que es probable que la estauroлита no coexistiese en equilibrio con fibrolita y andalucita. En los gneises pelíticos destacan las mayores razones Mg/Fe de los granates y las composiciones ricas en Fe de las biotitas, lo que supone que el campo trifásico St-Grt-Bt está muy estirado (Figura 5.4.4d). De la discusión anteriormente expuesta al respecto del estado de desequilibrio entre biotita y granate, puede inferirse que la composiciones de biotita equilibradas con granate (y distena) bajo condiciones de P intermedia deberian ser más ricas en Mg que las proyectadas en este diagrama. De hecho, no existen diferencias sustanciales entre estas biotitas y las de los esquistos con fibrolita, independientemente de que en estos últimos coexista o no distena, lo que sugiere que todas las composiciones actuales de biotita no estan en equilibrio con granate. Por otra parte, las inversiones de la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate son más claras en los gneises pelíticos (Figura 5.4.4d), lo cual supone que las *tie-lines* que unen estauroлита y distena tampoco representan relaciones de equilibrio, al menos si se considera la composición actual de la estauroлита.

5.4.3.2 MODELIZACIÓN DE LAS REACCIONES

El estado de desequilibrio entre las fases presentes supone un serio impedimento para evaluar, no sólo las condiciones P-T sufridas, sino las relaciones cuantitativas de reacción. No obstante, se han realizado distintos tipos de balances de masa para reflejar las posibles relaciones de reacción. De entre todos los modelos realizados, a continuación se presentan los más representativos.

Esquistos con Estauroлита+Biotita+Granate+Andalucita

En estos esquistos coexisten 10 fases (Grt, Rt, Ms, St, Pl, Bt, Ilm, And, Qtz y H₂O) en el sistema de 10 componentes KNaCaFMnMATiSH (se ha excluido el Zn ya que no se dispone de análisis de este elemento en todas las fases). Por lo tanto, si todos los componentes son significativos en la estabilización de esta asociación, el espacio reaccional presenta dimensión = 0, y no pueden extraerse relaciones de reacción univariante. En este caso, las texturas reaccionales (i.e., Grt → St, Grt → And, y St → And, Capítulo 3.1.1) serían indicativas del progreso de un equilibrio divariante. En la Tabla 5.4.7 se presentan la matriz de coeficientes que describe las composiciones de las fases en la muestra T447, y la matriz de errores sobre las normalizaciones estructurales asumiendo 1 % relativo para los distintos componentes en cada fase, excepto para los componentes no analizados y/o en bajas cantidades a los que se ha asignado un error de 0.001. Los componentes Si e H pueden excluirse del análisis que sigue ya que están en exceso al coexistir las fases Qtz y H₂O (que también deben excluirse; cf. Fisher, 1989). Este procedimiento, además de ser completamente válido, es útil ya que simplifica el análisis de las incompatibilidades de fases. Por lo tanto, el rango de la matriz de coeficientes es 8, aunque es posible encontrar una matriz de rango menor (= 7) mediante la técnica de la descomposición singular de una matriz (SVD, Capítulo 5.3) que se aproxima mucho a la original (Tabla 5.4.7). La dimensión del espacio reaccional asignable a la matriz composicional modelo es = 1, lo que significa que existen dependencias lineales entre las fases de composición calculada. Estas dependencias resultan en la ecuación (escrita de manera que H₂O se encuentre en la asociación producto):

Tabla 5.4.7. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T447 (esquisto con St+Bt+Grt+And).

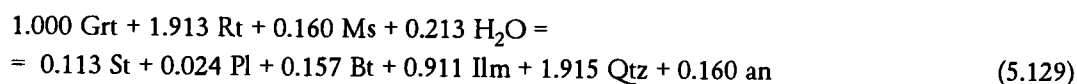
Matriz de coeficientes original										
	Grt	Rt	Ms	St	Pl	Bt	Ilm	Als	Qtz	H ₂ O
Si	3.039	0.000	6.168	7.629	2.880	5.471	0.000	1.000	1.000	0.000
Ti	0.002	1.000	0.037	0.147	0.000	0.249	2.048	0.000	0.000	0.000
Al	2.044	0.000	5.674	17.901	1.127	3.716	0.000	2.000	0.000	0.000
Fe	2.336	0.000	0.094	2.992	0.000	2.279	1.815	0.000	0.000	0.000
Mn	0.010	0.000	0.001	0.029	0.000	0.010	0.076	0.000	0.000	0.000
Mg	0.340	0.000	0.090	0.563	0.000	1.837	0.006	0.000	0.000	0.000
Ca	0.164	0.000	0.004	0.000	0.098	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.190	0.000	0.882	0.059	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	1.588	0.000	0.010	1.605	0.000	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	4.000	3.861	0.000	4.000	0.000	0.000	0.000	2.000
Matriz de errores										
	Grt	Rt	Ms	St	Pl	Bt	Ilm	Als	Qtz	H ₂ O
Si	0.030	0.001	0.062	0.076	0.029	0.055	0.001	0.010	0.010	0.001
Ti	0.001	0.010	0.001	0.001	0.001	0.002	0.020	0.001	0.001	0.001
Al	0.020	0.001	0.057	0.179	0.011	0.037	0.001	0.020	0.001	0.001
Fe	0.023	0.001	0.001	0.030	0.001	0.023	0.018	0.001	0.001	0.001
Mn	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.003	0.001	0.001	0.006	0.001	0.018	0.001	0.001	0.001	0.001
Ca	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na	0.001	0.001	0.002	0.001	0.009	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
K	0.001	0.001	0.016	0.001	0.001	0.016	0.001	0.001	0.001	0.001
H	0.001	0.001	0.040	0.039	0.001	0.040	0.001	0.001	0.001	0.020
Residuales (matriz de coeficientes original vs. matriz calculada de rango 7, excluyendo Si e H, Qtz y H ₂ O)										
	Grt	Rt	Ms	St	Pl	Bt	Ilm	Als		
Ti	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
Al	-0.00215	0.00023	0.00087	0.08013	-0.00007	-0.01558	-0.00016	-0.01901	-0.01901	
Fe	0.00023	-0.00003	-0.00009	-0.00854	0.00000	0.00166	0.00002	0.00203	0.00203	
Mn	-0.00049	0.00005	0.00020	0.01821	-0.00002	-0.00354	-0.00004	-0.00432	-0.00432	
Mg	-0.00015	0.00002	0.00006	0.00555	-0.00000	-0.00108	-0.00001	-0.00132	-0.00132	
Ca	-0.00021	0.00002	0.00009	0.00792	-0.00000	-0.00154	-0.00002	-0.00188	-0.00188	
Na	0.00003	-0.00000	-0.00001	-0.00114	0.00000	0.00022	0.00000	0.00027	0.00027	
K	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00019	0.00000	0.00004	0.00000	0.00005	0.00005	
Razones de error (residuales/errores estimados)										
	Grt	Rt	Ms	St	Pl	Bt	Ilm	Als		
Ti	0.00004	0.00000	0.00001	0.00136	0.00000	0.00013	0.00000	0.00032	0.00032	
Al	0.10766	0.23477	0.01530	0.44764	0.00617	0.42105	0.15694	0.95042	0.95042	
Fe	0.00997	0.02501	0.09290	0.28457	0.00723	0.07217	0.00093	2.02526	2.02526	
Mn	0.48937	0.05336	0.19817	18.21164	0.01543	3.54077	0.03567	4.32028	4.32028	
Mg	0.04975	0.01627	0.06044	0.92574	0.00471	0.05999	0.01088	1.31765	1.31765	
Ca	0.10641	0.02320	0.08618	7.91994	0.00671	1.53982	0.01551	1.87882	1.87882	
Na	0.03060	0.00334	0.00619	1.13862	0.00011	0.22137	0.00223	0.27011	0.27011	
K	0.00520	0.00057	0.00013	0.19348	0.00016	0.00235	0.00038	0.04590	0.04590	

$$\begin{aligned}
 &1.000 \text{ St} + 0.310 \text{ Ms} + 1.861 \text{ Qtz} + 2.198 \text{ Rt} = \\
 &= 0.118 \text{ Grt} + 0.042 \text{ Pl} + 0.306 \text{ Bt} + 1.113 \text{ Ilm} + 9.248 \text{ Als} + 1.938 \text{ H}_2\text{O} \quad (5.128)
 \end{aligned}$$

donde Qtz y H₂O se han calculado ulteriormente por balance de masa. Esta reacción representa el equivalente multicomponente de la reacción terminal univariante de descomposición de estaurolita en el sistema KFMASH (St+Ms+Qtz=Grt+Bt+Als+H₂O, ver más adelante), lo cual implicaría que esta reacción describiría las condiciones de desaparición total de estaurolita en estas rocas bajo condiciones de baja P (debido a la coexistencia de andalucita). Sin embargo, esto no parece posible ya que texturalmente no se observa que la descomposición de estaurolita genere la asociación And+Grt sino And+Bt. Además, los

resultados barométricos obtenidos usando la composición de los bordes de los porfidoblastos de granate indican presiones elevadas, >8 kbar (Tabla 5.4.1), inconsistentes con la estabilización de Grt+And. En consecuencia, debe concluirse que la reacción anterior carece de significación petrogenética, por lo que es posible que la reducción del espacio composicional realizada con SVD no sea ajustada, como lo indican las razones de error (*error ratio* = residuales/errores estimados) para algunos componentes mayores de 1 (Tabla 5.4.7), valor que no debe superarse si la nueva matriz es estadísticamente indistinguible de la anterior teniendo en cuenta la incertidumbre analítica. El desajuste del modelo anterior se aprecia en que el granate y plagioclasa se localizan en la asociación producto de la reacción (5.128), lo cual no es posible ya que son las únicas fases con cantidades de Ca significativas. Esto es el resultado de los altos residuales en Ca, e ilustra que la matriz modelo de rango 7 es distinguible de la matriz original de rango 8.

La evaluación de las relaciones de reacción entre las fases de la muestra T447 excluyendo Als (i.e., andalucita) puede dar información de los posibles procesos previos a la aparición de andalucita, ya que las composiciones de las fases utilizadas parecen haber equilibrado a presiones elevadas (Tabla 5.4.1). En este caso, el sistema de ecuaciones está sobreestimado (ya que el número de fases es menor que el número de componentes), y la modelización de matrices con rango < 7 resulta en residuales inaceptables. El análisis mediante métodos de regresión (eso es sin modelizar la matriz de coeficientes) resulta igualmente en residuales elevados para algunos componentes, específicamente el Ca, lo que sugiere que no existen relaciones de reacción entre las fases. Sin embargo, es posible encontrar balances de masa con residuales aceptables si se incluyen componentes de fase tales como anortita:



(residuales sobre la composición del granate: Si = 0.0000, Ti = 0.0000, Al = -0.00024, Fe = 0.00269, Mn = -0.06389, Mg = -0.00329, Ca = 0.00048, Na = 0.00025, K = 0.00090, H = 0.0000; chi-cuadrado = 0.004). Este tipo de balances ha sido considerado por autores como Pigage (1982) y Lang y Rice (1985a), quienes sugieren la utilización de componentes moleculares no presentes como fases para permitir la zonación y/o el cambio composicional de las fases apropiadas durante la reacción. Giaramita y Day (1991a) consideran que los balances así obtenidos no pueden representar asociaciones en equilibrio con varianza ≤ 2 . En el presente caso es posible inferir la operatividad de este tipo de reacciones debido a la fuerte heterogeneidad composicional detectada en todas las fases. Por lo tanto, si la ecuación (5.129) representa relaciones de reacción (varianza = 3), debe concluirse que bajo condiciones no precisadas de P intermedia se generó granate por descomposición de estaurolita o, alternativamente, se generó estaurolita por descomposición de granate mediante una reacción de re-hidratación. La reacción (5.129) representa el equivalente multicomponente de la reacción divariante $\text{Grt} + \text{Ms} + \text{H}_2\text{O} = \text{St} + \text{Bt} + \text{Qtz}$ en el sistema simple KFMASH (ver más adelante y Thompson, 1976a). Tendiendo en cuenta las predicciones del sistema modelo y las relaciones de reacción entre granate, plagioclasa, moscovita y biotita (i.e., equilibrio GAMB), puede concluirse que $+\Delta P$ y/o $+\Delta T$ darían lugar a crecimiento de granate, mientras que $-\Delta P$ y/o $-\Delta T$ producirían crecimiento de estaurolita. Como ya se ha adelantado y se discute más adelante, es muy probable que la reacción (5.129) refleje el crecimiento de estaurolita a partir de granate durante la descompresión, lo que permite explicar la varibilidad en el valor y signo de $\ln(K_D^{\text{Mg-Fe}})^{\text{Grt-St}}$ detectado en estas rocas (Figura 5.4.1).

Esquistos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita±Distena

Modelizaciones con otras muestras de esquistos con St+Bt+Grt+And resultan en reacciones similares a (5.128) que localizan al granate en el producto. Sin embargo, la generación de andalucita a baja P en estas rocas debe relacionarse con reacciones de descomposición de estaurolita y granate, aunque para apreciar estas relaciones de reacción es necesario tener en cuenta las variaciones en la composición de micas y plagioclasa en muestras individuales. Esto no es posible en los esquistos con St+Bt+Grt+And debido al limitado número de análisis disponibles de las distintas fases en muestras individuales. En cambio, en los esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And(±Ky) estas limitaciones no existen en algunas muestras, específicamente en la muestra T329. En esta muestra coexisten 11 fases (Grt, Rt, Ms, St, Pl, Bt, Ilm, Fib, And, Qtz y H₂O) en el sistema de 10 componentes KNaCaFMnMATiSH, aunque en el análisis de las relaciones de reacción no es posible distinguir los polimorfos de los silicatos de Al si estos se representan por la molécula estequiométrica Al₂SiO₅, por lo que el número de fases a considerar es 10 y, en principio, la dimensión del espacio reaccional es 0. Sin embargo, pueden modelizarse las composiciones originales de las 10 fases (incluyendo 1 análisis de moscovita con alto Si -Ms1-, 1 análisis de biotita tardía asociada a andalucita -Bt2a-, y 1 análisis de plagioclasa tardía de alto Ca -Pl2-) y encontrar una matriz de coeficientes de rango menor muy próxima a la matriz original, aunque la estadística no es muy buena para algunos componentes en algunas fases (Tabla 5.4.8). Esta reducción supone que la dimensión del espacio reaccional es = 1, y la reacción entre las fases sería (Qtz y H₂O calculados por balance de masa):

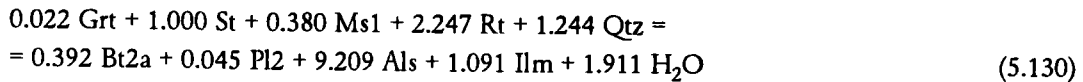


Tabla 5.4.8. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T329 (esquisto con St+Bt+Grt+Fib+And).

	Grt	St	Ms1	Rt	Bt2a	Pl2	Als	Ilm	Qtz	H ₂ O	Análisis añadidos para tener en cuenta los cambios composicionales de las micas y plagioclasa		
											Pl1	Ms2	Bt2b
	borde	media	alto Si		alto Ti	alto Ca		media			bajo Ca	bajo Si	bajo Ti
Si	3.017	7.749	6.324	0.000	5.437	2.748	1.000	0.000	1.000	0.000	2.867	6.153	5.344
Ti	0.001	0.125	0.056	1.000	0.314	0.000	0.000	2.081	0.000	0.000	0.000	0.043	0.145
Al	1.961	17.781	5.344	0.000	3.625	1.242	2.000	0.002	0.000	0.000	1.127	5.679	3.786
Fe	2.301	2.881	0.137	0.000	2.681	0.000	0.004	1.724	0.000	0.000	0.000	0.097	2.811
Mn	0.050	0.096	0.001	0.000	0.024	0.000	0.000	0.102	0.000	0.000	0.000	0.001	0.026
Mg	0.259	0.504	0.195	0.000	1.526	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.075	1.659
Ca	0.403	0.000	0.001	0.000	0.003	0.268	0.000	0.000	0.000	0.000	0.162	0.002	0.006
Na	0.000	0.000	0.158	0.000	0.067	0.712	0.000	0.000	0.000	0.000	0.808	0.190	0.047
K	0.000	0.000	1.623	0.000	1.572	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	1.636	1.633
H	0.000	3.870	4.000	0.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000	4.000	4.000

Razones de error (residuales/errores estimados), excluyendo Si y H y las fases Qtz y H₂O para la matriz modelo de rango = 7

	Grt	St	Ms1	Rt	Bt2a	Pl2	Als	Ilm
Ti	0.00000	0.00019	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00005	0.00000
Al	0.00323	0.06670	0.00369	0.03656	0.08702	0.00104	0.15249	0.02327
Fe	0.00108	0.15779	0.07538	0.01409	0.04472	0.00482	1.17543	0.00053
Mn	0.03624	6.65564	0.10963	0.02049	1.75610	0.00701	1.70964	0.01304
Mg	0.01070	1.17872	0.04854	0.01815	0.10367	0.00621	1.51390	0.01155
Ca	0.00156	1.14948	0.01893	0.00354	0.30329	0.00040	0.29527	0.00225
Na	0.00267	0.49110	0.00404	0.00151	0.12958	0.00007	0.12615	0.00096
K	0.00034	0.06322	0.00007	0.00019	0.00104	0.00007	0.01624	0.00012

Por comparación con la ecuación (5.128) derivada de la misma manera para el esquistos T447 con $St+Bt+Grt+And$, esta ecuación sí parece representar las relaciones de reacción asociadas a la descompresión, ya que estauroлита y granate se localizan como reactantes y la plagioclasa es producto de reacción. Esta ecuación (5.130) no representa el equivalente multicomponente de la reacción univariante terminal de estauroлита en el sistema simple KFMASH ($St+Ms+Qtz = Grt+Bt+Als+H_2O$), lo cual es consistente con las texturas observadas. Dado que el coeficiente de granate es muy pequeño en la ecuación (5.130), la reacción está controlada esencialmente por la descomposición de estauroлита, que en términos del sistema simple KFMASH puede describirse como la reacción divariante $St+Ms+Qtz = Bt+Als+H_2O$ (ver más adelante y A.B. Thompson, 1976a). Nótese que esto explica porqué la mayor parte de las texturas reaccionales que implican a andalucita (y, en menor medida, fibrolita) se identifican como reemplazamientos de estauroлита, y rara vez se encuentran reemplazamientos de granate. En consecuencia, se considera que la ecuación (5.130) es representativa de los procesos reaccionales de descomposición de estauroлита sufridos por estas rocas durante la descompresión.

Aunque la reacción (5.130) describe bien las relaciones de de reacción aplicables a la descompresión en los esquistos con $St+Bt+Grt+Fib+And$, es conveniente considerar el efecto de las variaciones composicionales en las micas y plagioclasa. Esto es equivalente a considerar las relaciones de reacción entre dos subasociaciones de una sola muestra, una de P intermedia (asociación 1) y otra de baja a P (asociación 2), lo cual es posible mediante la técnica SVD. Las composiciones que se han añadido a las utilizadas anteriormente son de plagioclasa precoz con bajo Ca (Pl1), moscovita tardía pobre en Si (Ms2) y biotita tardía asociada a pseudomorfos con granate con bajo Ti (Bt2b) (Tabla 5.4.8). Debe notarse que las dos composiciones de biotita utilizadas son tardías (rica en Ti, Bt2a y pobre en Ti, Bt2b), debido a la inexistencia de composiciones de biotita en equilibrio con granate representativas de las condiciones de P intermedia. El procedimiento seguido en este caso ha sido similar a los anteriores (i.e., excluir Si e H, y Qtz y H₂O), aunque se ha considerado oportuno utilizar la matriz original (10 x 13) y no modelizar una matriz de coeficientes de rango menor debido a los problemas asociados a las elevadas razones de error encontradas para algunos componentes en algunas fases. Consecuentemente el espacio reaccional puede modelizarse mediante 3 reacciones independientes. El número total de reacciones en esta asociación es de 55, de las cuales 5 incluyen incompatibilidad entre Grt, St, Ms1, Pl1 y Rt y localizan las dos composiciones de biotita en el producto de reacción:

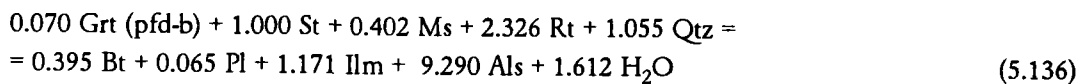
Grt	St	Ms1	Pl1	Rt	Bt2a	Bt2b	Ms2	Pl2	Als	Ilm	Qtz	H ₂ O	
0.000	1.000	3.672	0.035	1.559	-0.095	-0.507	-3.045	0.000	-8.941	-0.796	-0.165	-1.983	(5.131)
0.000	1.000	3.300	0.050	1.668	-0.617	-0.000	-2.681	-0.016	-8.994	-0.802	0.128	-1.938	(5.132)
1.000	-0.000	8.093	3.118	0.595	-0.000	-0.778	-7.254	-3.347	-0.213	-0.300	-4.934	-0.122	(5.133)
1.000	-0.000	7.522	3.140	0.762	-0.801	0.000	-6.695	-3.371	-0.294	-0.310	-4.486	-0.053	(5.134)
0.001	1.000	3.747	0.035	1.540	0.000	-0.601	-3.118	0.000	-8.932	-0.795	-0.222	-1.992	(5.135)

La consideración de dos composiciones de biotita distintas en la asociación producto puede considerarse poco ortodoxa desde el punto de vista del análisis del espacio reaccional entre dos asociaciones, que deberían incluir una biotita en la asociación reactante y otra en la asociación producto. Sin embargo, este análisis refleja las relaciones de reacción de estas rocas ya que permite explicar las texturas reaccionales observadas

(Capítulo 3.1.1) y las variaciones composicionales en las biotitas tardías en términos del efecto de balances de masa locales en las reacciones de descomposición de granate y estaurolita durante la descompresión (Capítulo 4.5). Así, la reacción de descomposición de estaurolita (5.132) es Grt-ausente y Bt2b(de bajo Ti)-ausente, e implica una elevada proporción de Als en el producto, transferencias netas importantes de Ti entre de los óxidos Fe-Ti y la biotita de alto Ti asociada a andalucita y producto de descomposición de estaurolita, y una escasa proporción de plagioclasa en el producto ($\Delta Pl = Pl_2 - Pl_1$). Por otra parte, la reacción de descomposición de granate (5.133) es St-ausente y Bt2a(de alto Ti)-ausente, implica una menor proporción de Als en el producto, una elevada cantidad de plagioclasa en el producto, y transferencias netas menos importantes de Ti entre de los óxidos Fe-Ti y la biotita de bajo Ti que pseudomorfiza al granate.

Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita

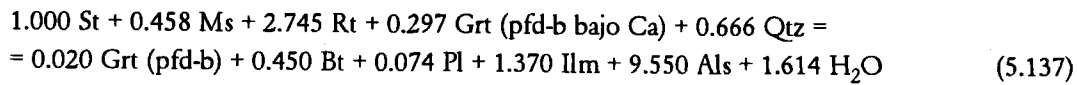
Las relaciones de reacción en los gneises pelíticos son más complicadas de establecer debido a las heterogeneidades composicionales de granates (porfidoblastos y grupo II) y plagioclasa (porfidoblastos con zonación oscilante). Por ejemplo, las posibles reacciones que dieron lugar a la blastesis de los granates del grupo II no son evaluables debido a la incertidumbre al respecto de las composiciones del resto de las fases. El análisis resultante de la consideración de los bordes de los porfidoblastos de granate y bordes de los porfidoblastos de plagioclasa se ilustra a continuación para la muestra T312, donde coexisten 10 fases (i.e., considerando los tres polimorfos de Als como una sola fase) en el sistema de 10 componentes (Tabla 5.4.9). Nótese que para esta muestra la modelización de la matriz de coeficientes mediante la técnica SVD es satisfactoria ya que la matriz modelo de rango = 7 implica unas razones de error que en todos los casos es menor de 1 (Tabla 5.4.9). La reacción obtenida con esta matriz modelo (dimensión del espacio reaccional = 1) es:



Esta reacción es similar a la (5.130), deducida anteriormente para el esquisto con fibrolita T329, y, de manera similar a aquel caso, puede considerarse representativa de las relaciones de reacción asociadas a la descompresión ya que estaurolita y granate se localizan como reactantes y la plagioclasa es producto de reacción. Dado que la reacción (5.136) no representa el equivalente multicomponente de la reacción univariante terminal de estaurolita en el sistema simple KFMASH, podría suponerse que la coexistencia de distena en estas rocas no se debe a que se hayan alcanzado las condiciones propias de la reacción $\text{St+Ms+Qtz} = \text{Grt+Bt+Ky+H}_2\text{O}$. Sin embargo, esto no es posible deducirlo de este balance de masa ya que las composiciones de estaurolita y biotita no representan las condiciones de equilibrio a P intermedia (i.e., en equilibrio con granate). La consideración de otras composiciones de biotita, tales como las incluidas en los núcleos de los granates en atolón del grupo II, no cambia esta situación ya que se obtienen reacciones similares a (5.136). Para dilucidar si es posible que las asociaciones St+Bt+Grt+Ky representen relaciones de reacción asignables a la desaparición de estaurolita, es necesario considerar la zonación oscilante en Ca de los porfidoblastos de granate de la muestra T312.

Más arriba se consideró que la composición de los bordes de granate con $X_{\text{grs}} = \text{mínimo}$ (i.e., $X_{\text{grs}} = 0.019$) representa un estadio de crecimiento progrado (estadio 3) durante el cual coexistieron estaurolita y granate probablemente en equilibrio. A partir de este estadio, el incremento en X_{grs} y Mg/Fe del granate hacia

el estadio 4 (bordes) podría representar la operatividad de la reacción terminal de estaurólita (o su equivalente multicomponente), que sería responsable de la blastesis de granate y distena, como lo sugiere la inversión de la partición Mg-Fe entre estaurólita y los bordes de estos granates. Por lo tanto, al análisis anterior se ha añadido la composición de los bordes de granate con $X_{grs} = \text{mínimo}$, lo que supone considerar 11 fases en el sistema de 10 componentes y un espacio reaccional de dimensión = 1 sin necesidad de modelizar la matriz de coeficientes. La reacción resultante:



sugiere que la generación de los bordes del granate+Bt+Ky es el resultado del equivalente multicomponente de la reacción terminal de descomposición de estaurólita en el sistema KFMASH. De ser así, la operatividad de la reacción (5.137) debe asignarse a condiciones propias de estabilidad de distena en base a los resultados barométricos anteriormente presentados. Aunque la composición de biotita utilizada en el balance de masa no está en equilibrio con los bordes de los granates, la consideración de otras composiciones de biotita no cambia los resultados anteriores.

Tabla 5.4.9. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T312 (gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And).

	Gr	St	Ms	Rt	Bt	Pl	Ilm	Als	Qtz	H ₂ O	
	pfd-b	pfd	mtrx		cto And	pfd-b	media				Gr
											pfd-b bajo Ca
Si	2.984	7.827	6.251	0.000	5.387	2.844	0.000	1.000	1.000	0.000	2.994
Ti	0.006	0.169	0.074	1.000	0.355	0.000	2.036	0.000	0.000	0.000	0.004
Al	2.015	17.703	5.440	0.000	3.482	1.151	0.000	2.000	0.000	0.000	2.015
Fe	2.346	3.085	0.124	0.000	2.879	0.000	1.844	0.000	0.000	0.000	2.449
Mn	0.000	0.095	0.002	0.000	0.021	0.000	0.077	0.000	0.000	0.000	0.064
Mg	0.496	0.508	0.171	0.000	1.543	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.412
Ca	0.154	0.000	0.001	0.000	0.000	0.192	0.000	0.000	0.000	0.000	0.057
Na	0.000	0.000	0.212	0.000	0.089	0.767	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	1.566	0.000	1.591	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H	0.000	3.195	4.000	0.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000

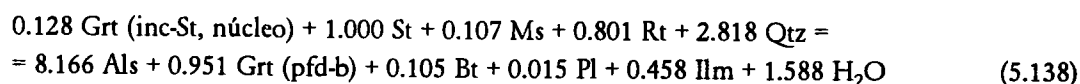
Matriz de coeficientes original considerando los bordes de los porfidoblastos de granate con zonación oscilante en Ca (y partición Mg-Fe invertida con estaurólita) y 1 análisis por Ms (precoz), Bt (tardía asociada a andalucita) y Pl (borde de porfidoblastos zonados).

Análisis del estadio 3 de crecimiento de los porfidoblastos de granate añadido para tener en cuenta el cambio en la composición del granate

Razones de error (residuales/errores estimados), excluyendo Si y H y las fases Qtz y H₂O para la matriz modelo de rango 7

	Gr	St	Ms	Rt	Bt	Pl	Ilm	Als
Ti	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Al	0.00013	0.00091	0.00004	0.00051	0.00116	0.00002	0.00034	0.00185
Fe	0.00027	0.01269	0.00592	0.00124	0.00341	0.00053	0.00005	0.09043
Mn	0.01320	0.82539	0.01242	0.00260	0.20770	0.00112	0.00175	0.18980
Mg	0.00156	0.09739	0.00366	0.00154	0.00817	0.00066	0.00103	0.11197
Ca	0.00322	0.40241	0.00606	0.00127	0.10126	0.00027	0.00086	0.09253
Na	0.00187	0.11708	0.00088	0.00037	0.02946	0.00002	0.00025	0.02692
K	0.00023	0.01457	0.00001	0.00005	0.00023	0.00002	0.00003	0.00335

El mismo tipo de cálculo anterior para el gneis pelítico T327, donde coexisten granates del grupo II cuyos núcleos no presentan inversión de la partición Mg-Fe con los porfidoblastos de estaurólita que los incluyen, resulta en la siguiente reacción (11 fases en el sistema de 10 componentes, Tabla 5.4.10):



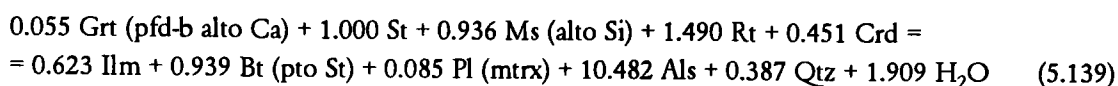
Esta reacción sugiere igualmente que se alcanzaron las condiciones de estabilidad de estauroлита (+Qtz+Ms). El hecho de que no puedan distinguirse los polimorfos de Al_2SiO_5 en los balances de masa podría hacer pensar que los anteriores no representan procesos reaccionales bajo condiciones de P intermedia (campo de la distena), sino bajo condiciones de baja P. Sin embargo, esto es poco probable por las mismas razones que se indicaron al respecto de los esquistos con St+Bt+Grt+And, esto es, por la ausencia de evidencia textural que indique la blastesis de And+Grt a baja P a partir de descomposición de estauroлита. Por lo tanto, la compresión detectada a presiones intermedias en los gneises pelíticos (Figura 5.4.3) cobra cierto sentido si se relaciona con la blastesis de distena y granate (alto Ca), a pesar de las incertidumbres asociadas a los cálculos termobarométricos.

Tabla 5.4.10. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T327 (gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And).

	Grt pfd-b	Grt inc-St(n)	St	Als	Rt	Bt	Ms	Pl	Ilm	Qtz	H ₂ O
Si	2.996	2.983	7.759	1.000	0.000	5.464	6.255	2.817	0.000	1.000	0.000
Ti	0.003	0.003	0.156	0.000	1.000	0.264	0.077	0.000	2.042	0.000	0.000
Al	1.972	1.965	17.771	2.000	0.000	3.609	5.416	1.182	0.000	0.000	0.000
Fe	2.508	2.249	3.200	0.000	0.000	2.701	0.138	0.000	1.820	0.000	0.000
Mn	0.039	0.067	0.072	0.000	0.000	0.018	0.001	0.000	0.091	0.000	0.000
Mg	0.437	0.305	0.519	0.000	0.000	1.522	0.161	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.058	0.457	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.199	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.095	0.197	0.766	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.654	1.619	0.019	0.000	0.000	0.000
H	0.000	0.000	3.166	0.000	0.000	4.000	4.000	0.000	0.000	0.000	2.000

Relaciones de Reacción con Cordierita en los Gneises Pelíticos

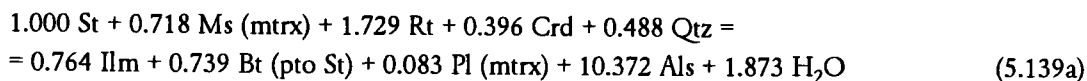
La existencia de cordierita fresca en algunas muestras de gneises pelíticos confiere cierta singularidad a los procesos reaccionales ocurridos a baja P en estas rocas, que se han evaluado cuantitativamente en la muestra T348, donde se dispone de análisis de esta fase sin alterar. En esta muestra, el número de posibles combinaciones de composiciones de fases es elevado debido, sobre todo, a los amplios espectros composicionales de las micas (Capítulo 4.4.5.1 y 4.5.4, Tabla 5.4.11). Considerando la asociación Grt (pfd-b de alto Ca), St, Ms (porfidoblastos de alto Si), Rt, Ilm, Bt (de alto Ti producto de estauroлита), Pl (matriz), Crd, Als (Andalucita), Qtz, y H₂O, la reacción resultante es (11 fases - 10 componentes = 1 reacción, no necesiándose de modelizaciones mediante SVD):



Como puede apreciarse, esta reacción localiza la cordierita como fase reactante junto con estauroлита, granate y moscovita en contra de todas las evidencias texturales. La misma situación se obtiene excluyendo el rutilo, que no coexiste en la muestra (aunque es previsible que originalmente coexistiera). Excluyendo la fase Als del análisis, la reacción modelo localiza St+Bt+Rt como reactante y Grt+Ms+Crd+Ilm como producto, lo cual es inconsistente con las texturas reaccionales. Además, las razones de error asociadas la matriz modelo de rango

7 (excluyendo Si e H y Qtz y H₂O) son inaceptables para algunos elementos menores como el Mn (e.g., 49 y 33 para biotita y cordierita, respectivamente).

Si se consideran las composiciones de fases asociadas en texturas reaccionales específicas (i.e., St → Crd, Grt → Crd, y Ms → Crd), las reacciones obtenidas son también inconsistentes con las texturas observadas. Así, en la reacción (obtenida una vez modelizada la matriz de coeficientes para un rango = 7, excluyendo Si e H y Qtz y H₂O):

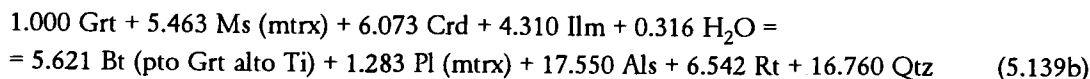


aplicable a las texturas St → Crd, la cordierita es reactante junto con estauroлита. Esta situación no cambia si se considera moscovita de alto Si (± moscovita de bajo Si) o si se excluye el rutilo. La exclusión de Als permite localizar Crd como producto, aunque en las reacciones modelo resultantes la biotita es reactante, lo cual es inconsistente con las texturas reaccionales (además, las modelizaciones de la matriz de coeficientes para un rango 6 resultan en residuales muy altos).

Tabla 5.4.11. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T348 (gneis pelítico con St+Bt+Grt+And+Crd). A esta lista deben incluirse las fases puras Qtz, Rt Als y H₂O.

	Grt	Grt	St	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Ms	Ms	Ms	Ms	Pl	Pl	Ilm	Crd	
	pdf-b	pdf	relictos	mtrx	pto	Grtpo	Grtpo	Ms pto	St	pdf	pdf	mtrx	pto	Grtmtrx	pdf	mtrx	pto
	alto Ca			alto Ti bajo Ti				alto Si		bajo Si							
Si	2.992	2.998	7.595	5.412	5.343	5.317	5.368	5.398	6.562	6.125	6.282	6.155	2.656	2.792	0.000	5.012	
Ti	0.005	0.001	0.136	0.314	0.451	0.044	0.392	0.516	0.118	0.050	0.073	0.035	0.000	0.000	2.011	0.001	
Al	1.978	1.981	17.935	3.588	3.513	3.936	3.531	3.449	4.782	5.707	5.373	5.649	1.342	1.209	0.000	3.981	
Fe	1.899	2.123	2.974	2.690	2.875	2.806	2.846	2.682	0.223	0.094	0.136	0.110	0.000	0.000	1.871	0.880	
Mn	0.024	0.247	0.062	0.022	0.022	0.023	0.020	0.016	0.003	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.103	0.029	
Mg	0.591	0.494	0.505	1.615	1.402	1.724	1.471	1.451	0.376	0.075	0.195	0.108	0.000	0.000	0.000	1.048	
Ca	0.525	0.166	0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.359	0.228	0.000	0.004	
Na	0.000	0.000	0.000	0.067	0.058	0.061	0.062	0.061	0.082	0.140	0.116	0.136	0.616	0.724	0.000	0.073	
K	0.000	0.000	0.000	1.597	1.603	1.573	1.600	1.615	1.620	1.692	1.660	1.709	0.017	0.026	0.000	0.003	
H	0.000	0.000	3.829	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

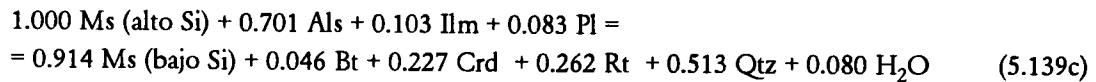
Respecto de las texturas Grt → Crd, la situación es similar. La reacción (una vez modelizada la matriz de coeficientes para un rango 7, excluyendo Si e H y Qtz y H₂O):



localiza la cordierita como reactante, y reacciones similares se obtienen si se consideran las composiciones de moscovita de alto Si y de biotita producto de granate de bajo Ti. Si además se incluyen otras composiciones de micas para permitir cambios composicionales en las mismas, se obtienen reacciones imposibles que, por ejemplo, localizan la moscovita fengítica de alto Si en el producto de reacción. En todos los casos, la cordierita es reactante y Als producto. Excluyendo Als, las reacciones obtenidas localizan cordierita como reactante, si se consideran Ms (mtrx) y Bt (pto Grt), o como producto, si se consideran Ms (alto Si), Ms (pto Grt) y Bt (pto Grt), aunque en este último caso la biotita aparece como reactante y la moscovita de alto Si como producto.

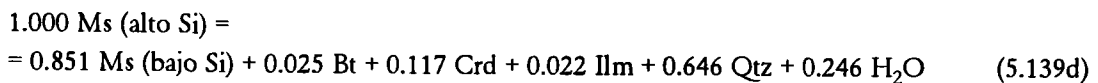
Para la descomposición de los porfidoblastos de moscovita fengítica (Capítulo 4.4.5.1) se han ensayado un gran número de modelos basados en distintas combinaciones de las fases Ms (alto Si, y bajo Si),

Bt (intercrecida), Crd (de los pseudomorfos de estaurolita), Ilm, Qtz, H₂O, Pl (matriz y porfidoblastos), Als, Rt. Considerando todas estas fases el sistema de 10 componentes, la reacción resultante en base a la matriz modelo de rango 7 (i.e., excluyendo Si e H y Qtz y H₂O) es:

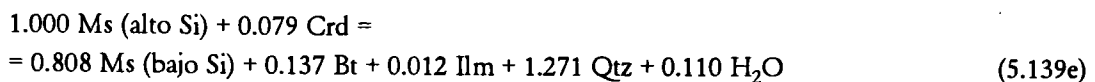


Esta reacción puede parecer apropiada ya que cordierita y biotita se localizan en el producto, aunque no parece describir bien las texturas reaccionales ya que la ilmenita aparece como reactante, y no se han observado intercrecimientos de rutilo. La exclusión del rutilo supone localizar la ilmenita como producto, pero la biotita es reactante junto con la moscovita de alto Si, lo cual no es posible. Por otra parte, la exclusión de Als (que no está implicado directamente en las texturas) implica que la cordierita es reactante junto con la moscovita de alto Si, lo que tampoco es posible. Dada la escasa transferencia de masa en términos de Ca y Na implicada en la descomposición de moscovita, se ha evaluado el espacio reaccional en el sistema de 8 componentes KFMnMATiSH excluyendo el Ca y condensando por proyección desde NaK₁. Este procedimiento es conveniente ya que estos componentes presentan las razones de error más elevadas (> 1) en las matrices modelo calculadas con SVD para los casos anteriores. Las reacciones obtenidas en este caso excluyendo plagioclasa y considerando (1) todas las fases, (2) excluyendo rutilo y (3) excluyendo Als, son similares a los casos respectivos discutidos anteriormente, aunque difieren en los valores absolutos de los coeficientes.

La modelizaciones excluyendo al mismo tiempo Rt y Als, tanto en el sistema de 10 u 8 componentes, resulta en reacciones consistentes con las texturas observadas. En el caso del sistema KFMnMATiSH, la reacción es:



Sin embargo, las razones de error asociadas a la matriz modelo de rango 6 (incluyendo Qtz y H₂O) de los elementos Al, Fe y Mg en las moscovitas de alto y bajo Si son inaceptables (hasta 44 para el Mg en la moscovita de bajo Si). La situación no mejora condensando por proyección desde MnMg₁ (o MnFe₁), y si se condensa ulteriormente el sistema por proyección desde FeMg₁ (i.e., KMATiSH) la reacción resultante es:

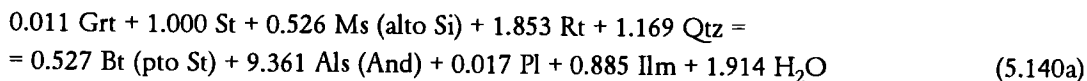


que, aunque no presenta problemas de residuales, localiza a la cordierita como reactante junto con la moscovita fengítica.

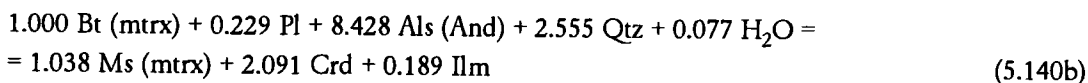
Estas inconsistencias en los balances de masa (5.139d y 5.139e) para explicar las texturas reaccionales en las moscovitas fengíticas del gneis pelítico con cordierita T348 son el resultado de varios factores, entre los que pueden señalarse: (1) deficiencias en las normalizaciones estructurales (específicamente Fe³⁺ en las micas), (2) la no correspondencia entre la composición de la cordierita asociada a pseudomorfos de estaurolita y la localizada en los intercrecimientos de moscovita, (3) la necesidad de incorporar otras fases a las reacciones. Este último aspecto es importante, ya que la elevada proporción de biotita y cordierita

intercrecida en los porfidoblastos de moscovita no favorece una mera descomposición de los componentes fengíticos de la moscovita. Sin embargo, la implicación de otras fases resulta en inconsistencias entre las predicciones de los balances de masa y las texturas reaccionales observadas, como se ha indicado más arriba al respecto de las reacciones (5.139), (5.139a), (5.139b) y (5.139c).

El hecho de que no se obtengan relaciones de reacción consistentes con la producción de cordierita contrasta con las texturas reaccionales que implican la descomposición de estauroлита y granate y la producción de cordierita. Este problema puede resolverse si se considera que la descomposición de estas fases en equilibrio debería haber dado lugar a la asociación And+Bt como en el resto de las muestras de gneises pelíticos y esquistos grafitosos, y que esta asociación debería haber reaccionado ulteriormente para generar la asociación And+Bt+Crd sin implicar granate y estauroлита. La modelización de la descomposición de St y Grt para dar And+Bt en la muestra T348 resulta en reacciones similares a las calculadas anteriormente para los esquistos grafitosos y gneises pelíticos:



(con residuales aceptables excepto para el Mn). Una vez generada esta asociación, la reacción estable que debería haber dado lugar a cordierita, sin implicar las fases reactantes en la reacción (5.140a) sino a las fases de la asociación Bt+And+Ms+Ilm+Pl+Qtz+H₂O sería:



(el número de fases consideradas es 8 en el sistema de 10 componentes, por lo que esta modelización conlleva una elevada incertidumbre debida a elevados residuales). Por lo tanto, los balances de masa que localizan a la cordierita como reactante no tienen significado petrogenético, pero los balances que localizan cordierita en el producto al excluir Als (ver más arriba) deben considerarse como reacciones metaestables de descomposición de estauroлита, granate y moscovita para dar cordierita. Estas conclusiones se confirman más adelante al considerar las predicciones de sistemas modelo y las evidencias de otras asociaciones naturales.

5.4.4. RELACIONES P-T-X EN SISTEMAS MODELO

La integración de todos los datos presentados en un modelo de evolución metamórfica es una labor complicada, ya que deben explicarse una gran variedad de observaciones, incluyendo:

- (1) la extrema variabilidad composición y textural de los granates,
- (2) las inversiones de la zonación de los granates,
- (3) las inversiones de la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate,
- (4) las texturas de reemplazamiento precoces de los granates II incluidos en porfidoblastos,
- (5) la ausencia de variaciones Mg/Fe en estauroлита con el grado metamórfico.

El punto (1) anterior ha sido discutido previamente en relación con los resultados termobarométricos, que sugieren una evolución metamórfica dominada por calentamiento casi isobárico, seguida de una compresión casi isoterma durante el crecimiento de los granates. Estos resultados permiten deducir varios

estadios de crecimiento del granate en las rocas de grado apropiado. Las relaciones entre los puntos (2), (3), y (4) se introdujeron anteriormente al considerar el origen de las inversiones de la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate. En base a los datos petrográficos, composicionales, y relaciones de fases y cálculos termobarométricos, el proceso de inversión de la zonación en los granates del grupo II deber relacionarse con su reemplazamiento y con la blastesis de porfidoblastos de estaurolita ya que estos últimos forman parte de la asociación producto localizada en los núcleos de los granos de granate pseudomorizados. La inversión de la zonación puede interpretarse como un reajuste composicional relacionado con reacciones que involucraron consumición de granate y generación de estaurolita a temperaturas relativamente elevadas dentro de la evolución de cada tipo de roca. Estos procesos reaccionales podrían representar estadios iniciales de la descompresión sufrida por la secuencia metamórfica ya que han dado lugar a características de desequilibrio, como la inversión de la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate, correlacionables con el resto de evidencias al respecto encontradas en estas rocas (e.g. ausencia de equilibrio entre granate y biotita). No obstante, es importante evaluar esta hipótesis en términos de las predicciones de sistemas modelo, ya que cualquier evolución P-T propuesta supone el progreso de una serie de reacciones intersectadas secuencialmente, que deben ser consistentes con la secuencia de texturas reaccionales encontradas.

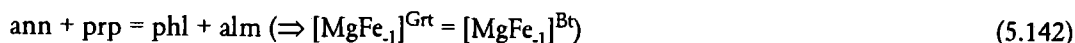
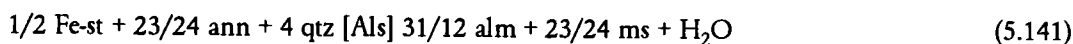
5.4.3.1. RELACIONES P-T-X EN EL SISTEMA KFMASH

Desde los trabajos de Albee (1965) y A.B. Thompson (1976a y b), el análisis del sistema modelo KFMASH ha sido objeto de numerosos estudios (e.g., Harte y Hudson, 1979; Loomis y Nimick, 1982; Spear y Selverstone, 1983; Bickle y Archivald, 1984, Delor et al., 1984; Lang y Rice, 1985b; Triboulet y Audren, 1985; Spear, 1988b; Spear y Cheney, 1989; Powell y Holland, 1990; Pattison y Tracy, 1991), que generalmente han enfatizado las relaciones entre las observaciones en rocas naturales de series progradas y las predicciones resultantes del análisis del sistema modelo considerando aumentos de temperatura. En este trabajo se recurre a los resultados de estos trabajos para explicar ciertos aspectos de las asociaciones de fases que pueden relacionarse con el metamorfismo prograda previo a la descompresión, y se presentarán las modelizaciones del sistema modelo sometido a cambios de P.

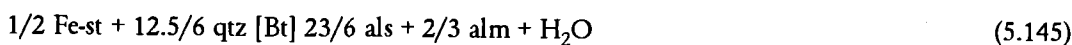
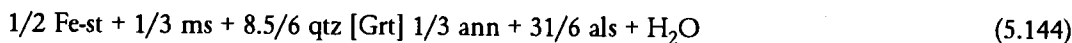
Las predicciones del sistema KFMASH no pueden compararse directamente con las rocas naturales dadas las complicaciones introducidas por otros componentes extra (e.g., Ca, Na, Mn, Ti,...). La presencia de estos componentes extra puede modificar sustancialmente las topologías y reacciones operativas ya que, según la regla de las fases, el número de fases posibles aumenta para cualquier asociación. No obstante, la discusión que sigue es valiosa ya que las reacciones en el sistema modelo KFMASH pueden considerarse como los mecanismos reaccionales (i.e., reacciones más simples) operativos que explican reacciones macroscópicas más complejas (ver Kerrick et al., 1991). Así, las predicciones del sistema KFMASH permiten interpretar las texturas reaccionales descritas en el Capítulo 3.1.1 y las relaciones de fases discutidas más arriba ya que las reacciones modelo en el sistema KNaCaFMnMATiSH presentadas en el apartado anterior representan los equivalentes multicomponentes de reacciones más simples en el sistema KFMASH.

Debido a los problemas encontrados en la identificación de las reacciones de formación de cordierita, por el momento se considera el espacio reaccional entre las fases Qtz-Ms-H₂O-Bt-St-Grt-Als (Ky-Sil-And) en el sistema KFMASH. En este sistema de 6 componentes el espacio reaccional aplicable a una composición dada, formada por combinaciones de las fases anteriores puede describirse mediante combinaciones apropiadas de los componentes de fase: SiO₂ (qtz), K₂Al₆Si₆O₂₀(OH)₄ (ms), K₂Mg₆Al₂Si₆O₂₀(OH)₄ (phl), K₂Mg₆Al₂Si₆O₂₀(OH)₄ (ann), Mg₃Al₂Si₃O₁₂ (prp), Fe₃Al₂Si₃O₁₂ (alm), Mg₄Al₁₈Si_{7.5}(OH)₄ (Mg-st),

$\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{7.5}(\text{OH})_4$ (Fe-st), Al_2SiO_5 (als), y H_2O . Alternativamente, también puede considerarse las relaciones entre los 7 componentes moleculares que encuentran proyección en el sistema KFLASH (o KMASH) y los tres vectores de intercambio $[\text{MgFe}_{-1}]^{\text{Grt}}$, $[\text{MgFe}_{-1}]^{\text{St}}$, $[\text{MgFe}_{-1}]^{\text{Bt}}$ (J.B. Thompson, 1982b). Para los sistemas saturados en SiO_2 y H_2O , existen 4 reacciones divariantes en el sistema KFMASH que implican la ausencia de una fase AFM. Así, la coexistencia divariante de $\text{Bt}+\text{Grt}+\text{St}+\text{Ms}+\text{Qtz}+\text{H}_2\text{O}$, aplicable a las rocas estudiadas bajo condiciones de P intermedia, se describe mediante 9 (componentes de fase) - 6 (componentes del sistema) = 3 reacciones linealmente independientes de transferencia neta y/o de intercambio (ver A.B. Thompson, 1982b; Spear et al., 1982b). En este caso, una de las reacciones es de transferencia neta en el sistema KFLASH y dos de intercambio MgFe_{-1} :



La fase que aparece entre corchetes en la reacción (5.141) es la fase ausente, y sirve para nombrarla siguiendo la notación de Schreinemakers (ver Korzinskii, 1959 y Zen 1966). Resolviendo simultáneamente las respectivas igualdades $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ para los equilibrios (5.141)-(5.143) se describen las dependencias P-T-X entre las fases implicadas en el equilibrio divariante (e.g., A.B. Thompson, 1976a y b). De la misma manera pueden describirse el resto de los equilibrios divariantes [Grt], [Bt], y [St] mediante las reacciones de transferencia neta:



y las reacciones de intercambio MgFe_{-1} apropiadas (nótese que en el caso de la reacción (5.145) el subsistema a considerar es FMASH). En términos topológicos estas reacciones divariantes describen las relaciones P-T-X de los campos trifásicos Bt-Grt-St [Als], Bt-Als-St [Grt], Als-Grt-St [Bt] y Bt-Als-Grt [St] en la proyección AFM de Thompson (1957).

Las relaciones P-T-X asociadas a la coexistencia univariante de las 7 fases $\text{St}+\text{Bt}+\text{Grt}+\text{Als}+\text{Ms}+\text{Qtz}+\text{H}_2\text{O}$ se describen por 4 de las reacciones anteriores, resolviendo simultáneamente para las respectivas igualdades $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$. Por ejemplo, pueden utilizarse las reacciones (5.141), (5.144), (5.142) y (5.143), aunque otras combinaciones son posibles exceptuando una reacción de transferencia neta y tres de intercambio Mg-Fe ya que existirían dependencias lineales entre estas tres últimas y el espacio reaccional no quedaría definido. Si la partición Mg-Fe entre las fases granate, estaurolita y biotita es tal que $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} < (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{St}} < (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ (i.e., partición normal) el equilibrio univariante KFMASH entre las 7 fases anteriores se describe mediante la reacción discontinua:



(e.g., A.B. Thompson, 1976a y b; Harte y Hudson, 1979; Spear y Cheney, 1989). Esta reacción, cuya estequiometría exacta depende del punto P-T en el cual se evalúe, define el límite superior de estabilidad de

estauroлита para cualquier composición saturada en SiO_2 y H_2O en el sistema KFMASH. Así, no es posible la presencia de estauroлита bajo las condiciones P-T propias de la porción estable de la reacción [St], independientemente de que el sistema esté o no saturado en SiO_2 y H_2O (ver Figura 5.4.5).

Si la partición Mg/Fe entre estauroлита y granate es inversa, de manera que $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{St}} < (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} < (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$, el equilibrio univariante se describe mediante la reacción discontinua:



Esta diferencia resulta en un cambio topológico importante ya que la reacción (5.148) no es terminal en el sentido de A.B. Thompson (1976a), y la asociación divariante St-Grt-Als [Bt] es posible a temperaturas superiores de las propias de la reacción univariante (5.148). Por lo tanto, la estabilidad de estauroлита es posible en el sistema KFMASH bajo condiciones P-T correspondientes a la porción estable de la reacción [St] para composiciones ricas en Fe (ver Figura 5.4.5).

La coexistencia de las 4 fases AFM Grt-St-Bt-Als en el sistema modelo KFMASH es también posible si el sistema no está saturado en H_2O (e.g., Greenwood, 1975). En este caso, la coexistencia de las 4 fases AFM definen un equilibrio divariante donde el potencial químico del componente H_2O está internamente controlado por la asociación de fases (ver Rumble 1977; Guidotti, 1974; Lang y Rice, 1985a; Giaramita y Day, 1991a). En el análisis que sigue, esta posibilidad se excluye ya que el sistema se considera saturado en H_2O , aunque más adelante se volverá sobre este problema dada la presencia de Grt-Bt-St-Ky en los gneises pelíticos donde coexiste grafito.

En la Figura 5.4.5 se muestran secciones isoterma pseudobinarias P-X_{Fe} y diagramas de compatibilidad AFM de A.B. Thompson (1957) calculados a distintas presiones a partir de las pseudosecciones P-X_{Fe} respectivas. Las secciones pseudobinarias y los diagramas de fases se han calculado mediante (1) el método de Gibbs, usando la base de datos termodinámicos de Spear y Cheney (1989, tomada en gran parte de Berman et al., 1985 y consistente con la base de Berman, 1988), y (2) mediante la técnica de resolución simultánea de igualdades $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ usando la base de datos de Holland y Powell (1990). Las relaciones de fases calculadas mediante el método de Gibbs se han evaluado a 650 °C (Figura 5.4.5). Aunque es quizás algo elevada, esta temperatura es apropiada para las rocas estudiadas (particularmente los gneises pelíticos) ya que las reacciones que interesan se localizan a temperaturas relativamente altas. A esta temperatura (1) queda excluida la intersección del equilibrio univariante $\text{Ctd} + \text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Grt} + \text{Bt} + \text{St} + \text{H}_2\text{O}$ y de equilibrios univariantes que involucran clorita (Spear y Cheney, 1989, y Figura 5.4.3), que claramente fueron superados por las rocas estudiadas durante la evolución progradada, y (2) permite una buena visualización del efecto del cambio de polimorfo de Als estable sobre las composiciones de equilibrio al variar la presión. Por otra parte, las relaciones de fases calculadas mediante la técnica de resolución simultánea de igualdades $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ se han evaluado a 600 °C debido a que las reacciones que interesan se localizan a menor temperatura en el espacio P-T usando la base de datos termodinámicos de Holland y Powell (1990), lo que resulta en fuertes diferencias en los rangos de presión a los que una determinada reacción divariante es operativa a una misma temperatura. Por esta razón, el campo estable de la silimanita es muy reducido en la sección pseudobinaria P-X_{Fe} correspondiente de la Figura 5.4.5.

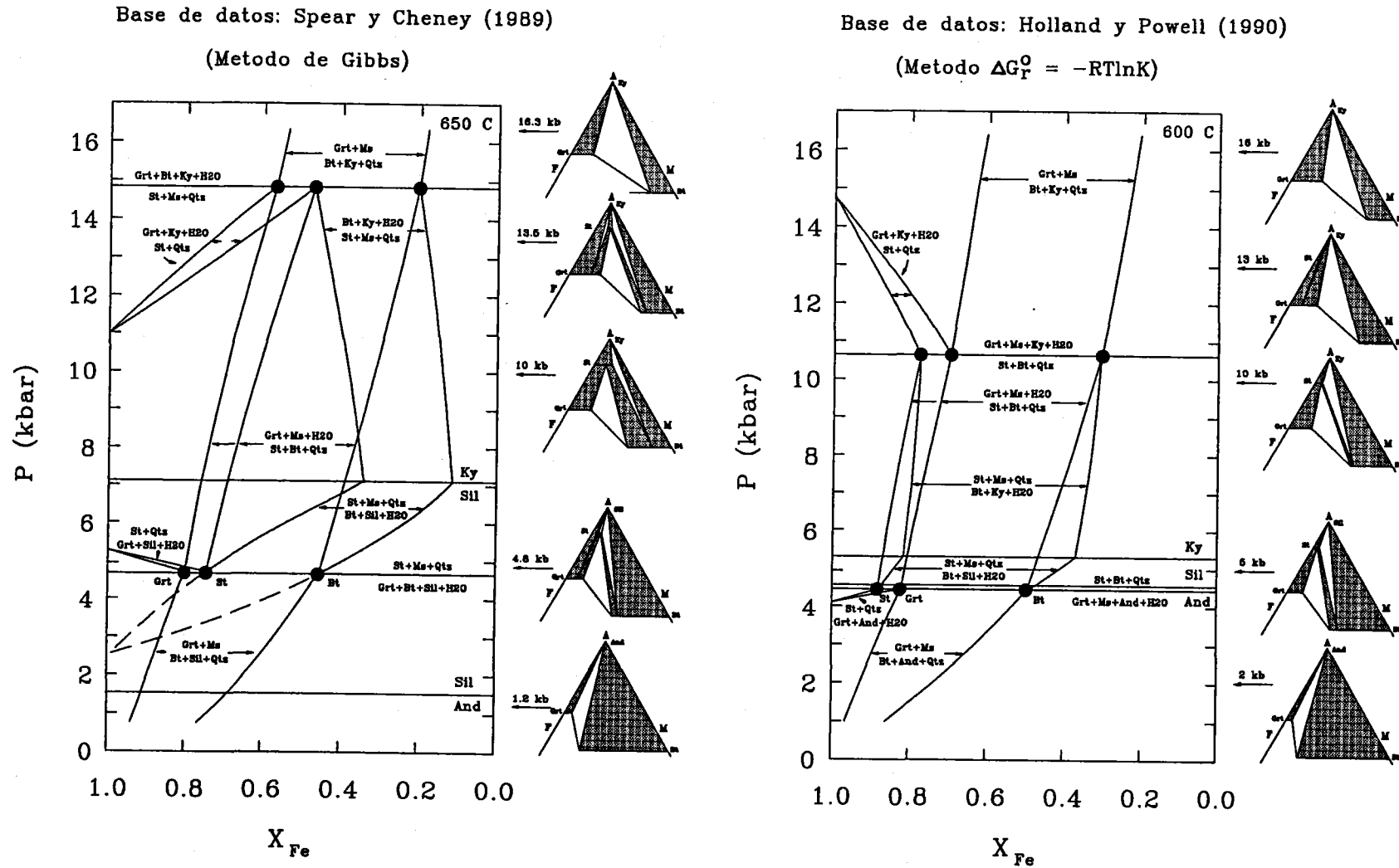


Figura 5.4.5. Secciones isoterma pseudobinarias PX_{Fe} y diagramas de compatibilidad AFM de A.B. Thompson (1957) que ilustran las relaciones entre las fases St-Bt-Grt-Als-Ms-Qtz- H_2O en el sistema KFMASH. Los cálculos se han realizado mediante el método de Gibbs, usando la base de datos termodinámicos de Spear y Cheney (1989) y (2) mediante la técnica de resolución simultánea de igualdades $\Delta G_r^0 = -R.T \cdot \ln K$ usando la base de datos de Holland y Powell (1990) (ver el texto para más detalles).

Existen otras muchas e importantes diferencias entre ambos diagramas que son independientes de la temperatura de cálculo. Además de las ya mencionadas (partición Fe-Mg entre estaurolita y granate y la naturaleza de los equilibrios univariantes), entre éstas destacan la localización de los equilibrios divariantes en los sistemas extremos KFASH y KMASH, particularmente la localización del equilibrio [Bt], la geometría de los *loops* que describen los equilibrios divariantes, el efecto de los polimorfos de Al_2SiO_5 en los mismos y, lógicamente, las diferentes topologías AFM resultantes (Figura 5.4.5). Las predicciones de ambos cálculos al respecto de los equilibrios divariantes [Als], [St] y [Grt] son similares, no obstante.

Debe señalarse que las relaciones de fases presentadas en la Figura 5.4.5 no son completas ya que no se ha considerado la presencia de otras fases como clorita y cordierita. Parte de las superficies P-T-X calculadas pueden, por lo tanto, ser metaestables para composiciones magnésicas bajo determinadas condiciones respecto de equilibrios que involucren clorita y/o cordierita, y por ende, los diagramas de fases AFM calculados no definen topologías completas. Sin embargo, la mayor parte de las características de las rocas estudiadas pueden evaluarse con los equilibrios presentados en la Figura 5.4.5 ya que la composición de las rocas estudiadas es rica en Fe (Capítulo 3.1.2 y Figura 3.1.8).

En la Figura 5.4.5 es aparente que no existen cambios en la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate en los diagramas considerados independientemente al variar la presión, lo cual también aplica a cálculos isobáricos. Como se indicó anteriormente, esto es el resultado de considerar la solución de estaurolita como una mezcla Fe-Mg ideal. Aunque posiblemente esto no sea así, en este trabajo no se considerará el probable comportamiento azeotrópico del intercambio Fe-Mg entre estaurolita y granate. Al considerar la observación de $(Mg/Fe)^{Grt} > (Mg/Fe)^{St}$ como una evidencia de desequilibrio, toda la discusión que sigue se centra sobre los cálculos realizados con la base de datos de Spear y Cheney (1989), aunque se harán algunas referencias al diagrama calculado con la base de datos de Holland y Powell (1990). Algunos aspectos interesantes de la Figura 5.4.5 que conviene resaltar son:

- El progresivo aumento de la razón Mg/Fe en el granate al aumentar la presión. Esto mismo se observa con la temperatura en el campo de la distena, pero no en el campo de la silimanita (e.g., Spear y Selverstone, 1983; Lang y Rice, 1985b).
- La consumición de granate con la descompresión, ya sea bajo las condiciones de estabilidad de estaurolita o por encima de ellas (a alta y baja P).
- La inversión del sentido de la reacción [Grt] al pasar del campo de estabilidad de la distena ($Bt+Ky+H_2O \rightarrow St+Ms+Qtz$) al campo de silimanita y andalucita ($St+Ms+Qtz \rightarrow Bt+Sil/And+H_2O$). Este comportamiento no se observa en los cálculos con la base de datos de Holland y Powell (1990).
- El progresivo descenso en la razón Mg/Fe de estaurolita y biotita al descender la presión en todas las reacciones divariantes, excepto en la reacción [Grt] en el campo de estabilidad de la distena.

Como se muestra a continuación, las texturas observadas en las rocas estudiadas son consistentes con la operatividad de los equilibrios representados en la Figura 5.4.5, aunque su descripción completa necesista de otras fases y componentes, lo cual será considerado más adelante.

Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Andalucita

A presiones y temperaturas intermedias, la asociación de fases AFM estable bajo condiciones de estabilidad de estaurolita para una composición global rica en Fe y moderadamente aluminica es $Grt+St+Bt$ [Als]. Un aumento isobárico de T, o isotermo de P, implicaría consumición de $St+Bt$ y un aumento de

Mg/Fe en el granate por el progreso de la reacción [Als] (Figura 5.4.5). Estas relaciones permiten correlacionar los incrementos de Mg/Fe en los bordes de los porfidoblastos de granate (donde X_{sps} es muy baja y apenas varía) de los esquistos con St+Bt+Grt+And con la operatividad de la reacción [Als] bajo las condiciones de P intermedia (i.e., 8-10 kbar). Esto supone que el crecimiento de granate en estas rocas no se debe exclusivamente al progreso de reacciones de descomposición de clorita, sino también de estaurólita (cf. Tracy et al., 1976; Thompson et al., 1977a y b). Este progreso de la reacción [Als] se debe a aumentos de temperatura, dados los resultados de la modelización de la zonación de los granates de estas rocas por el método de Gibbs (Figura 5.4.2) y la ausencia de evidencias al respecto de la compresión isobárica detectada en los gneises pelíticos (Figura 5.4.3).

Una vez alcanzadas las condiciones P-T de los bordes de los porfidoblastos de granate y comenzase la descompresión de la secuencia, la evolución de estas rocas estaría marcada por consumo de granate y crecimiento de St+Bt mediante la reacción divariante [Als], siempre que el sistema dispusiese de H₂O ya que la reacción operaría en este caso en el sentido de rehidratación. Las predicciones del sistema modelo implican un progresivo desplazamiento hacia composiciones ricas en Fe de las tres fases AFM durante una descompresión isoterma, tanto si la partición Mg-Fe entre granate y estaurólita es normal o inversa (Figura 5.4.5). El reajuste composicional del granate podría verificarse si se tiene en cuenta su zonación, de manera que el progreso de la reacción [Als] expondría secciones de granate con Mg/Fe progresivamente menores. No obstante, si la presión desciende de manera rápida, el progreso de la reacción [Als] estaría controlado por el proceso cinéticamente más lento, que presumiblemente sería la disolución de granate. Por lo tanto, la composición de las secciones expuestas del granate reactante presentarían razones Mg/Fe mayores que las esperables de unas condiciones P-T de equilibrio dadas. De esta manera la reacción [Als] progresaría en desequilibrio, y la composición de estaurólita y biotita presentarían razones Mg/Fe en desequilibrio con los bordes del granate. Estas circunstancias, que suponen una velocidad de reacción baja, permiten explicar la eventual inversión de la partición Mg-Fe entre estaurólita y granate, y las elevadas temperaturas GARB calculadas, por lo que pueden considerarse aplicables en estas rocas durante la descompresión. Así, la descomposición irreversible de granate por sobrepaso extensivo de la reacción [Als] daría lugar a biotita y estaurólita de composiciones ricas en Fe, y dependiendo de la extensión de la descomposición de un determinado porfidoblasto de granate se podrían detectar inversiones de la parción o particiones normales. Debe inferirse, por lo tanto, que la tasa de descompresión fue alta bajo condiciones de P intermedia, esto es, desde el inicio de la descompresión. La relativamente baja temperatura sufrida por estas rocas durante la descompresión (ca. 550 °C) y/o la disponibilidad de H₂O necesaria para el progreso de [Als] pueden condicionar también la baja velocidad de reacción por comparación con la velocidad de descompresión.

La predicción de la historia reaccional, asumiendo una trayectoria de descompresión en un sistema cuya composición sea rica en Fe y donde inicialmente coexistan de St+Grt+Bt a P intermedia, es consistente con las texturas reaccionales y asociaciones de fases observadas en estas rocas. Nótese que la predicción del sistema modelo en términos de evolución topológica AFM para una descompresión isoterma implica la rotación de tie-lines hacia el polo Fe. Esta rotación es esencialmente debida al cambio composicional en la biotita, que como se ha indicado antes debe hacerse rica en Fe. Si se parte de la asociación St+Grt+Bt la rotación de tie-lines durante la descompresión localizaría a la composición global del sistema cada vez más cerca de la tie-line St-Bt, consumiendo granate y produciendo St+Bt mediante [Als]. En consecuencia, la estaurólita de estas rocas no sería exclusivamente el resultado de la descomposición progradada de clorita y/o cloritoide. Cuando la composición global del sistema intersecara la tie-line St-Bt, el granate no debería

coexistir (i.e., debería haberse consumido totalmente) y la asociación devendría trivariante. Una rotación ulterior de las *tie-lines* (i.e., descompresión) localizaría la composición global del sistema en el campo trifásico divariante St+Bt+Als, apareciendo silicato de Al por descomposición de estaurolita mediante la reacción [Grt] (Figura 5.4.5). Dada la coexistencia exclusivamente de andalucita en estas rocas, es claro que la intersección de la composición del sistema con la *tie-line* St-Bt se verificó en el campo de la andalucita. La reacción [Grt] consume estaurolita y produce Bt+Als, de manera que la *tie-line* Bt-Als se acercaría a la composición del sistema. Finalmente, al intersectar la composición del sistema la *tie-line* Bt-Als la estaurolita debería desaparecer, siendo la asociación estable Bt+Als. Esta secuencia reaccional es la encontrada en estas rocas, donde se detecta blastesis de estaurolita (+Bt) sin a tardi-S_p (i.e., asociada a la descompresión) por consumición de granate, y blastesis ulterior de andalucita (+Bt) post-S_p por consumición de estaurolita.

La persistencia de granate junto con St+Bt+And puede ser entendida como una evidencia de desequilibrio y/o como el resultado de los componentes extra. En este último caso, la descomposición de estaurolita y granate durante la descompresión podría ser debida a una única reacción di-(o multi)-variante que generase la asociación And+Bt. Aunque esto es ciertamente posible, las texturas y los balances de masa sugieren que el proceso de descomposición de granate (\rightarrow St+Bt) es independiente de, y anterior al, proceso de descomposición de estaurolita (\rightarrow And+Bt) en consistencia con la secuencia reaccional predicha por el sistema modelo, aunque no se excluye la participación de otras fases debido a componentes extra (como se ejemplifica en los balances de masa presentados en el apartado 5.4.3). Por lo tanto, la persistencia del granate bajo las condiciones de la reacción [Grt] se debe a los problemas cinéticos relacionados con su disolución, de manera que la reacción [Als] seguiría procediendo metaestablemente a baja P al mismo tiempo que la reacción estable para esas condiciones [Grt]. La operatividad de ambas reacciones [Als] y [Grt] produciría igualmente la asociación And+Bt a través de un proceso irreversible fuertemente desplazado del equilibrio. Esto puede explicar las texturas de los porfidoblastos de granate que aparecen pseudomorfizados por asociaciones decusadas de micas (\pm Qtz \pm Pl).

La presencia de andalucita como único polimorfo de Als en estas rocas no es necesariamente interpretable como evidencia de que la trayectoria P-T de estas rocas no intersectó el campo de la silimanita durante la descompresión, y de hecho, es muy probable que así lo hiciera si se asume el punto triple de Holdaway (1971, 501 °C). La no generación de silimanita (i.e., fibrolita) a pesar de haberse intersectado su campo de estabilidad es posible para un sistema rico en Fe sometido a una descompresión bajo condiciones de T tales que la reacción univariante (5.147) pudiera intersectarse en el campo de la andalucita durante la descompresión. Así, la composición del sistema intersectaría la asociación trifásica St+Bt+And a baja P, mientras que para las condiciones propias de la estabilidad de silimanita la asociación presente en estas rocas sería St+Bt+Grt, por lo que no se habría generado fibrolita durante la descompresión. El diagrama construido con la base de datos de Spear y Cheney (1989) de la Figura 5.4.5 no es consistente con la situación descrita anteriormente debido a la alta temperatura a la que ha sido calculado, aunque sí lo es el diagrama calculado con la base de datos de Holland y Powell (1990) en la Figura 5.4.5, donde la porción estable de [Grt] intersecta el campo de la andalucita (aunque en un rango de P mínimo).

Esquistos Grafíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Fibrolita+Andalucita \pm Distena

El modelo anterior puede extenderse a los esquistos grafíticos con fibrolita considerando que estas rocas alcanzaron temperaturas algo superiores a los esquistos con St+Bt+Grt+And. La secuencia de texturas observadas es igualmente consistente la operatividad de la reacción [Als] durante la descompresión, tal y

como lo demuestra el desarrollo de inversiones en la zonación de los granates del grupo II y su reemplazamiento en los núcleos por St+Bt (\pm Ms).

La inversión de la zonación en los granates del grupo II puede ser explicada como la tendencia de estos a reajustar su composición mediante la reacción [Als] durante los primeros estadios de la descompresión, ya que la composición del granate en la asociación St+Bt+Grt debe hacerse más rica en Fe (y Mn, ver Spear, 1988b) al descender P (Figura 5.4.5). Nótese que, al menos en algunas rocas (T307-7 y T320), la composición de la biotita de los pseudomorfos de núcleos de granate II incluidos en porfidoblastos de estauroлита y plagioclasa presenta razones Mg/Fe algo mayores que las de la matriz (Figura 5.4.1), en consistencia con las predicciones del sistema modelo ya que la composición de las primeras debe corresponder a condiciones de mayor presión. En este sentido, es importante señalar que no es posible generar estas texturas (i.e., consumir granate y producir St+Bt) mediante la reacción [Als] por incrementos de T (cf. Spear 1988a), por lo que es necesario relacionar el desarrollo de esta textura con procesos enfriamiento o, más probablemente, de descompresión (Figura 5.4.5).

Estas texturas indican que el proceso difusional de reajuste composicional del granate no fue lo suficientemente efectivo como para homogeneizar estos granos, a pesar de su tamaño de grano tan fino y las temperaturas más elevadas, lo cual sugiere de nuevo una descompresión relativamente rápida (cf. Spear, 1988c). Bajo estas circunstancias, la descomposición de los núcleos de los granates del grupo II, menos modificados por procesos de difusión y con razones Mg/Fe más elevadas que los bordes, debió ser claramente irreversible ya que las composiciones de estos núcleos estarían desplazadas de las superficie P-T-X de equilibrio correspondiente a la reacción [Als]. Esto permite explicar la eventual inversión de la partición Mg-Fe entre estauroлита y los núcleos de los granates del grupo II de la misma manera que en los esquistos con St+Bt+Grt+And.

En estas rocas no se observa inversión de la partición Mg-Fe entre los bordes de los porfidoblastos de granate y estauroлита. Esto puede explicarse si la reacción [Als] progresó más en estas rocas que en los esquistos con andalucita durante la descompresión, ya que los porfidoblastos de granate habrían expuesto a la matriz composiciones progradadas más ricas en Fe que los bordes finales. La inversión de la partición se detecta sólo en granates del grupo II incluidos en porfidoblastos de plagioclasa, i.e., protegidos de disoluciones ulteriores. El hecho de que esta inversión de la partición se detecte en rocas con distena se discutirá más adelante.

Por otra parte, la probable mayor temperatura alcanzada y el mayor progreso de la reacción [Als] en estas rocas respecto de los esquistos con andalucita (para un descenso similar en presiones) puede explicar también (1) la escasez y ausencia de porfidoblastos de granate en bastantes muestras, que habrían sido consumidos totalmente y (2) el desarrollo de fibrolita. Aunque la nucleación de fibrolita puede tener lugar en fuera del campo de estabilidad de la silimanita (ver Kerrick, 1990), se sugiere que éste no es el caso de las rocas estudiadas, al menos para una gran parte de la fibrolita contenida en ellas. Es probable que la rotación de las *tie-lines* durante la descompresión permitiera que la composición global de los sistemas intersectara el campo trifásico St+Bt+Als a presiones mayores que para el caso de los esquistos con andalucita. Esto es, durante la descompresión la reacción [Grt] fue operativa en estas rocas en el campo de la silimanita, y posteriormente en el campo de la andalucita, produciendo la secuencia Fib+Bt \rightarrow And+Bt exclusivamente por rotación de las *tie-lines*. Por lo tanto, la presencia o ausencia de fibrolita en las rocas estudiadas (y en otras unidades alpujárrides) no puede considerarse directamente como una evidencia de metamorfismo progrado (i.e., resultante de incrementos de T). Esta conclusión está de acuerdo con Torres-Roldán (1981) y contradice

las interpretaciones texturales de otros autores (e.g., Elorza, 1979; Cuevas, 1988) basadas en criterios programados.

Parte de la fibrolita de estas rocas podría ser también el resultado de la descomposición metaestable de granate ya que, si parte del granate persiste durante la descompresión una vez que se intersectaron los campos $\text{St-Bt} \rightarrow \text{St-Bt-Sil} \rightarrow \text{St-Bt-And}$, el producto de la reacción [Als] sería St+Bt , que posiblemente no llegara a formarse debido a la operatividad de la reacción [Grt] que supone consumición de St y formación de Fib+Bt (y And+Bt). Esto permite explicar también el reemplazamiento tardío de los escasos porfiroblastos de granate relictos por $\text{Bt}(\pm\text{Ms}\pm\text{Qtz}\pm\text{Pl})$.

Gneises Pelíticos con Estaurolita+Biotita+Granate+Distena+Fibrolita+Andalucita

También en este caso aplica lo esencial de los modelos anteriores en cuanto a la explicación de los mecanismos reaccionales y texturas relacionados con la descompresión (e.g., desarrollo secuencial de $\text{Fib+Bt} \rightarrow \text{And+Bt}$ por rotación de las *tie-lines*). Sin embargo, es necesario considerar los aspectos relativos a la trayectoria anterior a la descompresión final y la coexistencia de distena (i.e., 4 fases AFM a P intermedia). Como se ha sugerido en el apartado de termobarometría, es probable que estas rocas sufrieran un incremento de P posterior al calentamiento casi isobárico y anterior a la descompresión final. Dada la pendiente negativa del equilibrio univariante (5.147) $\text{St+Ms+Qtz} = \text{Grt+Als+Bt+H}_2\text{O}$ en el campo de la distena (Figura 5.4.3), este incremento de P pudo permitir la intersección de este equilibrio a presiones intermedias dentro del campo de estabilidad de distena, aunque finalmente volviera a intersectarse en sentido inverso durante la descompresión. Por lo tanto, la coexistencia de 4 fases AFM en estas rocas puede considerarse como:

- una evidencia de desequilibrio (i.e., la estaurolita fue consumida y posteriormente volvió a crecer coexistiendo con la asociación relictas Grt+Ky+Bt)
- el resultado del efecto de los componentes extra (i.e., el sistema KFMASH no puede describir correctamente las relaciones de fases, de manera que otros componentes ajenos al sistema estabilizan una de las 4 fases: e.g., Ca en Grt, Mn en Grt, Zn en St, Ti en Bt).
- la asociación mineral en estas rocas controla el potencial químico de H_2O en el fluido (i.e., el sistema no está saturado en H_2O y/o otros componentes están presentes en el fluido tales como CO_2 , CH_4 , ...).

Estas tres posibilidades han sido consideradas en numerosas ocasiones para explicar la coexistencia de más fases que las predichas por la regla de las fases en sistemas simples, i.e., excluyendo las relaciones de reacción univariante entre ellas. Para el caso de la coexistencia de las 4 fases AFM estaurolita, biotita, silicato de Al y granate, el lector puede consultar el trabajo de Giaramita y Day (1991b) para una revisión reciente de la literatura al respecto y los distintos autores que han favorecido las diferentes hipótesis. En el presente caso, es probable que las tres hipótesis hayan contribuido a la coexistencia de las 4 fases, aunque la más importante debe ser la coexistencia en desequilibrio (excluida por Giaramita y Day (1991b) como casuística generalizable dada la abundancia de esta asociación en la naturaleza) dadas las inversiones de la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate.

El hecho de que la reacción (5.147) (o su equivalente en sistemas multicomponentes) fuese intersectada por estas rocas en condiciones de P relativamente elevadas, y por lo tanto que la coexistencia de St+Bt+Grt+Ky no represente una asociación de equilibrio, viene sugerido además por otras observaciones. En primer lugar, la distribución de la zonación en la razón Mg/Fe de los porfiroblastos de la muestra T312 sufre una inflexión en el paso del borde recreado donde X_{grs} desciende al borde final donde X_{grs} aumenta,

esto es, coincidiendo con la sección del granate generado durante la compresión isoterma previa a la descompresión. Esta inflexión supone que el incremento en Mg/Fe es más moderado en la zona externa del borde que en la parte interna (ver Figura 4.6.7). Esto es interpretable como el resultado de la operatividad de reacciones distintas (cf. Tracy et al., 1976; Trzcinski, 1977; Spear, 1988b y c), y es consistente con lo predecible a partir del sistema modelo KFMASH. Como puede apreciarse en la Figura 5.4.5, la secuencia reaccional [Als] \rightarrow (5.147) \rightarrow [St] intersectada por incrementos de P supone generación de granate cuya razón Mg/Fe aumentaría hacia el borde, pero la zonación sufriría una inflexión al intersectarse (5.147) y subsecuentemente progresar [St] de manera que el incremento en Mg/Fe debido a esta última sería menos acusado que el generado por la operatividad de la reacción [Als]. En segundo lugar, el hecho de que el valor absoluto de la razón Mg/Fe de los bordes de los porfidoblastos de granate no reabsorbidos sea distintivamente más elevado que en los esquistos grafitosos (i.e. > 0.18), es indicativo de condiciones de P y/o T más elevadas. Aunque como se ha indicado, el progreso de la reacción [St] por incrementos de P supone incrementar la razón Mg/Fe en el granate en equilibrio con Bt+Ky (Figura 5.4.5), Spear y Selverstone (1983), indicaron que incrementos de T también pueden explicar un aumento de Mg/Fe en el granate por la operatividad de la reacción [St] en el campo de la distena (aunque no en el campo de la silimanita y/o andalucita). Contrariamente, las relaciones derivadas por Thompson (1976a y b) sugieren que incrementos de T resultarían en descenso de Mg/Fe en el granate al operar la reacción [St]. En cualquier caso, debe excluirse la posibilidad de aumentos de T para explicar la zonación en Mg/Fe de los bordes finales de los porfidoblastos de granate ya que, los incrementos en X_{grs} de estos porfidoblastos de granate de estas rocas y de los granates II incluidos en placas de moscovita de la muestra T23 sólo pueden explicarse por incrementos de P, como ya se ha discutido más arriba. Este incremento de P debe relacionarse por tanto con la intersección del equilibrio (5.147) en estas rocas. Finalmente, los balances de masa presentados más arriba (ecuaciones 5.137 y 5.138) sugieren que estas composiciones de los porfidoblastos de granate y granates del grupo II de los gneises pelíticos pueden proceder del equivalente multicomponente de la reacción (5.147).

La fuerte inversión de la partición Mg-Fe entre estauroлита y granate de los gneises pelíticos puede interpretarse en este contexto como el resultado del crecimiento/reequilibrio de estauroлита en condiciones de menor presión que los bordes de los porfidoblastos de granate. Si la estauroлита fue consumida totalmente durante la trayectoria anterior a la descompresión al atravesar la reacción (5.147), su abundancia en estas rocas indica que debieron darse condiciones para la rehidratación durante la descompresión. En principio, esto no parece problemático dadas las evidencias de movilidad de fluidos en estas rocas, con abundantes segregaciones trondhjemiticas. El hecho de que las fases propias de [St], particularmente distena, coexistan metaestablemente en estas rocas sugiere que la intersección de la reacción (5.147) fue rápida durante la descompresión, apuntando de nuevo a una rápida descompresión (relativa a la velocidad de reacción) bajo condiciones de P intermedia. Durante la descompresión, los equilibrios [St], (5.147), [Als] y [Grt] operarían metaestablemente tendiendo a generar finalmente la asociación estable And+Bt a baja P. En la Figura 5.4.6 se representan las hipotéticas relaciones de fases para el gneis pelítico T312 desde las condiciones de P intermedia hasta las condiciones de baja P.

Dado que en ninguna de las metapelitas grafitosas estudiadas se ha detectado crecimiento de granate a baja P por descomposición de estauroлита, cabe suponer que la reacción univariante (5.147) no fue intersectada a baja P, lo que podría explicarse si las rocas sufrieron enfriamiento a baja P ya que la pendiente dP/dT de este equilibrio es positiva en los campos de la silimanita y andalucita (Figura 5.4.3). Sin embargo, es también posible que, al menos en los gneises pelíticos que sufrieron condiciones de mayor temperatura, la

reacción (5.147) fuese intersectada a baja P, pero que no llegase a crecer granate neoforado por descomposición de estauroлита si el conjunto de reacciones procedieron irreversiblemente, fuertemente desplazadas de las respectivas superficies P-T-X. Esto puede explicarse si se considera una descompresión casi instantánea desde condiciones de alta P a baja P. Debido a la rotación de las *tie-lines*, una rápida descompresión haría que la composición global del sistema se localizara a la derecha de la *tie-line* Bt-And de la asociación Grt-Bt-And [St] en la Figura 5.4.5. En estas circunstancias, todas las reacciones anteriores operarían de manera irreversible, incluyendo la reacción univariante (5.147) y la reacción divariante [St], produciendo directamente la asociación estable And+Bt. O sea, la masa que debiera haber resultado en granate por descomposición de estauroлита mediante la reacción (5.147) generaría directamente andalucita+biotita, lo cual puede entenderse fácilmente desde el punto de vista macroscópico por la operatividad de la reacción [St] bajo condiciones de descompresión (Figura 5.4.5). Esta posibilidad no puede demostrarse, aunque no puede descartarse dada la abundancia de texturas generadas en procesos irreversibles encontradas en los gneises pelíticos (e.g., inversión polimórfica directa $Ky \rightarrow And$, blastesis de cordierita, ver más adelante) y gneises leucocratos (e.g., descomposición de moscovita).

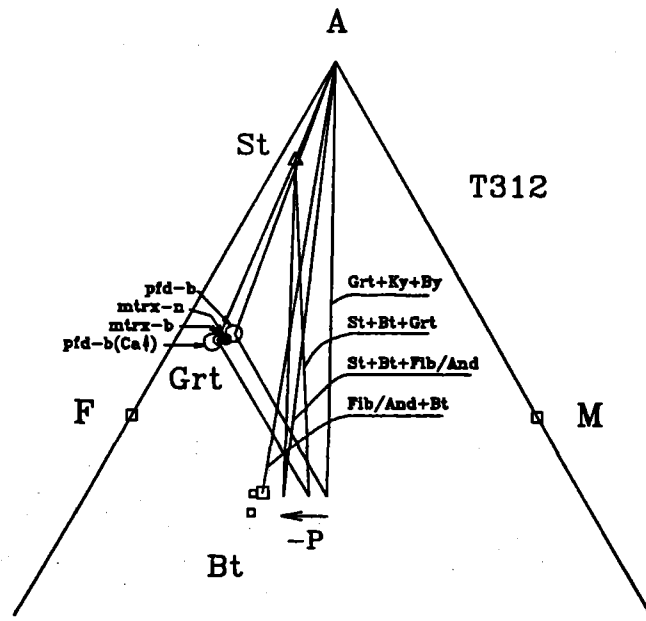


Figura 5.4.6. Diagrama AFM de Thompson (1957) para el gneis pelítico T312 que ilustra la evolución de las asociaciones de fases desde condiciones de P intermedia ($Grt+Ky+Bt$) a baja P ($And+Bt$). Se han proyectado las distintas composiciones de granate y biotita (símbolos como en la Figura 5.4.1). Las composiciones de biotita en equilibrio bajo condiciones de P intermedia se asumen más ricas en Mg que las actuales.

5.4.3.2. RELACIONES P-T-X EN SUBSISTEMAS DEL SISTEMA CaNaKFMnMTiASHC

Para una interpretación más ajustada de la historia reaccional sufrida por las metapelitas grafitosas es necesario considerar los efectos debidos a los componentes extra y al tamponamiento de la composición del

fluido por las asociaciones de fases. Estos dos efectos transforman las reacciones del sistema simple KFMASH en multivariantes, y serán considerados a continuación para corroborar el modelo de secuencia reaccional presentado más arriba para el sistema KFMASH.

Efecto del Ca y Equilibrios entre Plagioclasa y Granate

De los componentes extra más importantes para la discusión de las relaciones de reacción entre las fases consideradas es el Ca por cuanto los granates de las rocas estudiadas presentan cantidades apreciables de este componente, particularmente en los núcleos y algunos bordes. La expansión del sistema por inclusión del Ca supone considerar otras fases como plagioclasa, lo cual implica expandir de nuevo el sistema para incluir el componente Na. Esto es, el número de componentes del sistema se incrementa en dos al introducir Ca y Na, mientras que el número de fases se incrementa en uno al incluir plagioclasa. Así, los equilibrios divariantes (5.141), (5.144), (5.145), y (5.146) y el univariante (5.147) (o (5.148)) aumentan su varianza en 1 respecto del sistema KFMASH al ser considerados en el sistema CaNaKFMASH e incluir la fase plagioclasa.

En la Figura 5.4.7 puede apreciarse el efecto de la solubilidad del Ca en el granate y en la plagioclasa sobre el desplazamiento de la reacción multicomponente equivalente a (5.147), que puede reescribirse como:



El progreso de esta reacción hacia la asociación producto por $+\Delta T$ y/o $+\Delta P$ en el campo de la distena, o por $+\Delta T$ y/o $-\Delta P$ en los campos de silimanita y andalucita, puede modelizarse por las isopletras de X_{grs} , que aproximadamente son paralelas al equilibrio terminal para $X_{\text{grs}} = 0$ (i.e., reacción 5.147). Puede apreciarse en la Figura 5.4.7 que el granate generado a partir de descomposición de estauroлита por la reacción (5.147b) debe presentar contenidos en X_{grs} menores hacia los bordes. La extensión P-T del campo divariante sobre el que pueden coexistir las cuatro fases St+Grt+Bt+Als es significativamente mayor en el campo de la distena que en los campos de la silimanita y andalucita, donde, en la práctica, representarían equilibrios (casi-)discontinuos. La zonación normal en Ca que presentan parte de los granates del grupo II de los esquistos grafitosos con fibrolita \pm distena y de los gneises pelíticos (i.e., matriz, incluidos en plagioclasa e incluidos en estauroлита) es consistente con su generación por intersección de la reacción (5.147b) en el campo de la distena, lo cual es a su vez consistente con las altas presiones resultantes de las estimaciones termobarométricas usando los núcleos de este tipo de granates (Tabla 5.4.6).

Sin embargo, el progreso de esta reacción no puede explicar los incrementos en X_{grs} de los bordes finales de los porfidoblastos de granate con zonación oscilante en Ca y en los granates del grupo II incluidos en placas de moscovita de los gneises pelíticos ya que cualquier trayectoria P-T que interseque las isopletras de X_{grs} hacia composiciones más cálcicas supone que la reacción (5.147b) progresaría en sentido retrógrado dando lugar a consumición de granate. La modelización P-T presentada anteriormente con el método de Gibbs para los granates de la muestra T312 (Figura 5.4.3) sugiere que los incrementos de X_{grs} hacia los bordes de estos granates son el resultado de incrementos de presión previos a la descompresión final de la secuencia. No obstante, como se ha indicado anteriormente cabe la posibilidad de que las rocas de grado mayor (i.e., gneises pelíticos) hayan intersectado la reacción (5.147b) durante la descompresión, y por lo tanto de que estas secciones con $+\Delta X_{\text{grs}}$ hacia el borde, se produjesen a baja P. Para evaluar esta posibilidad, en la modelización que sigue de las relaciones P-T-X mediante el método de Gibbs (Figuras 5.4.7 y 5.4.8) se ha

elegido como condiciones iniciales de arranque la composición del borde de los granates de la muestra T312 con X_{grs} mínima (i.e., estadio (3), $X_{grs}=0.019$, Tablas 5.4.4 y 5.4.5) a $P = 4.5$ kbar y $T = 625$ °C. Estas condiciones se obtienen de las estimaciones barométricas GASP y GAMB para estas composiciones de granate (Tabla 5.4.4), y son propias de la generación de granate a baja P por descomposición de estaurolita si se tiene en cuenta que la reacción terminal 5.147 en el sistema simple KFMASH se desplaza hacia temperaturas menores al ser considerada en el sistema multicomponente KNaCaFMnMATiSHC. La composición de plagioclasa seleccionada ha sido $X_{an} = 0.242$, dado que la presión seleccionada es baja (como se verá a continuación X_{an} aumenta con $-\Delta P$). La composición de biotita ha sido calculada como se ha indicado en casos anteriores. La composición de estaurolita se ha ajustado de manera que $(Mg/Fe)^{Grt} < (Mg/Fe)^{St}$ puesto que la composición seleccionada de granate presenta una razón $Mg/Fe = 0.168$, débilmente mayor que la de la estaurolita de la muestra ($Mg/Fe = 0.165$). A partir de este punto P-T-X, se han calculado las isopleas de X_{grs} , X_{an} , $M(\text{moles})_{Grt}$ y M_{St} en el sistema KNaCaFMASH para el campo divariante Qtz+Ms+St+Bt+Grt+Als+Pl+H₂O (i.e., equilibrio 5.147b, Figura 5.4.7) y los campos trivariantes que lo limitan a menor temperatura (Qtz+Ms+St+Bt+Grt+Pl+H₂O) y a mayor temperatura (Qtz+Ms+Bt+Grt+Als+Pl+H₂O) (Figura 5.4.8). Estos dos campos trivariantes se modelizan mediante equilibrios equivalentes a los equilibrios (5.141) y (5.146) en el sistema KFMASH, que pueden reescribirse en el sistema KNaCaFMASH como:



Dado que la varianza de estas asociaciones en el sistema considerado es >2 , es necesario imponer constricciones de balances de masa para que el sistema pueda quedar completamente definido mediante dos variables (i.e., teorema de Duhem) y para que las pseudosecciones P-T del espacio P-T-X puedan ser representadas sin tener que mantener constante una variable composicional intensiva (ver Spear, 1988b). Las proporciones modales asignadas al punto de arranque han sido: Qtz = 25%, Ms=25%, H₂O=0%, Als=0%, Pl=15%, Grt=5%, Bt=20%, St=10%.

Teniendo en cuenta la disposición de las isopleas de M_{Grt} y M_{St} (Figura 5.4.8b), es evidente que sólo es posible generar granate con incrementos de X_{grs} hacia el borde por incrementos positivos de P (y $\pm\Delta T$). Cualquier trayectoria P-T dominada por descompresión resultaría en consumición de granate (Figuras 5.4.7 y 5.4.8). Esto permite descartar la posibilidad de que las secciones de los granates con $+\Delta X_{grs}$ de los gneises pelíticos hayan crecido durante la descompresión de la secuencia a baja P . La hipótesis favorecida en este trabajo es la apuntada en la sección de termobarometría, i.e., estos granates crecieron previamente a la descompresión por incrementos casi isotérmicos de P a partir de la reacción [St] (5.146b) en condiciones de estabilidad de distena. Si esto es así, es evidente que la estaurolita presente en los gneises pelíticos es neoformada, debiendo haber crecido durante la descompresión al intersectarse en sentido retrógrado la reacción (5.147b). Una vez sobrepasada la reacción (5.147b) durante la descompresión, el granate seguiría consumiéndose y la estaurolita seguiría creciendo y reequilibrándose al progresar la reacción (5.141b), tal y como se ilustra en la Figura 5.4.8b por la distribución de isopleas de M_{St} y M_{Grt} . Subsecuentemente, una vez se intersectase el campo correspondiente al equilibrio [Grt], o su equivalente multivariante, por $-\Delta P$ comenzaría a consumirse la estaurolita. La elevada razón Mg/Fe propia de los bordes de los granates con

incrementos en X_{grs} hacia los bordes, explicable por la operatividad de la reacción (5.146b), debe considerarse portante relicta de condiciones de alta P, lo cual explica la inversión de la partición $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt-St}}$.

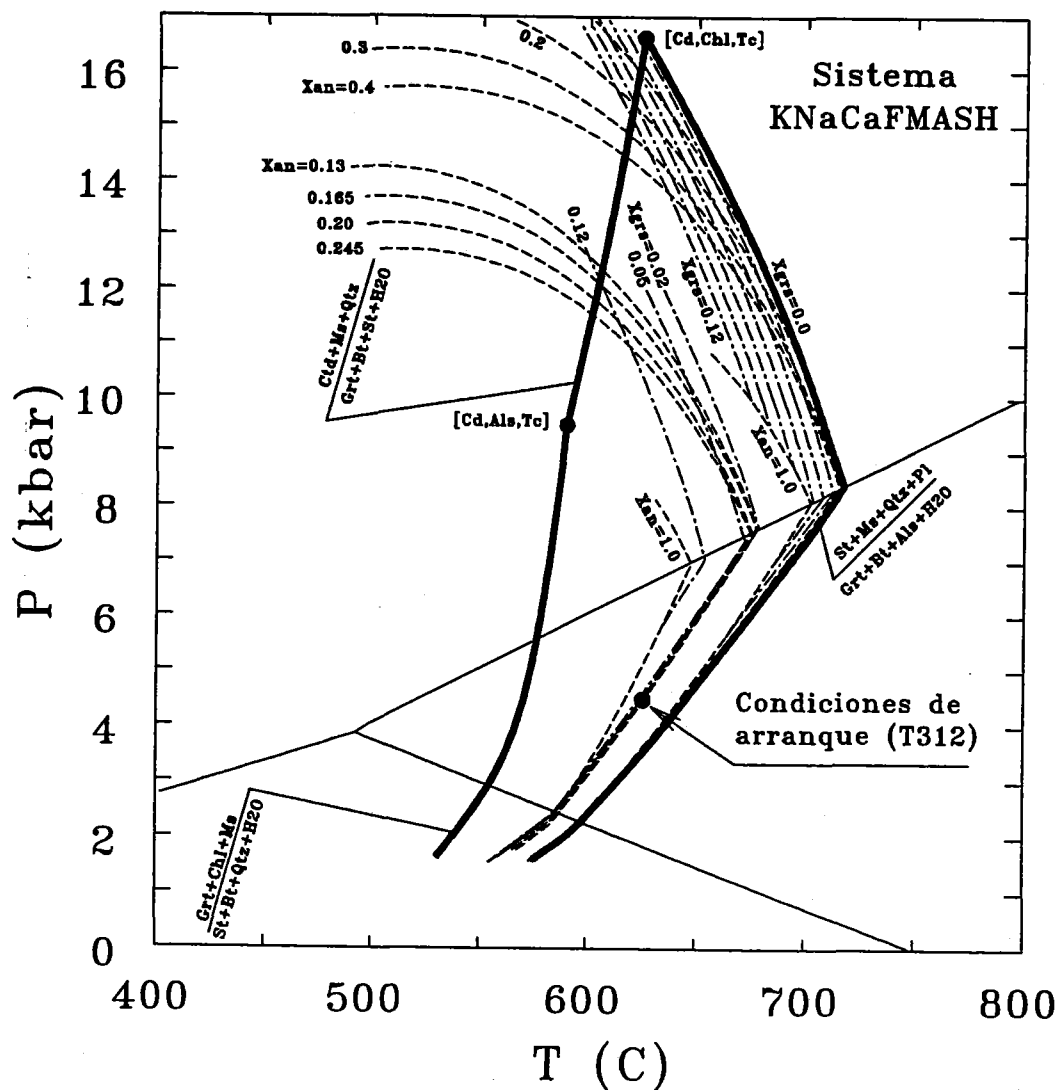


Figura 5.4.7. Diagrama P-T que muestra el efecto de la solución de Ca en granate y plagioclasa en la reacción $\text{St} + \text{Ms} + \text{Qtz} + \text{Pl} = \text{Grt} + \text{Bt} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (sistema KNaCaFMASH) calculado por el método de Gibbs. Los dos conjuntos de isopletras de X_{grs} y X_{an} corresponden a dos puntos P-T-X de arranque correspondientes (1) al punto invariante $[\text{Cd}, \text{Chl}, \text{Te}]$, consistente con la red petrogenética de Spear y Cheney (1989) en el sistema KFMASH, y (2) a $P = 4.5$ kbar y $T = 625$ °C, hipotéticamente representativo del estadio 3 de los porfidoblastos de granate de la muestra T312 (ver el texto para más detalles). En este último caso, las isopletras de X_{grs} y X_{an} corresponden a las composiciones encontradas en los porfidoblastos de granate y plagioclasa.

El estadio caracterizado por $+\Delta X_{\text{grs}}$ no se detecta en los granates de los esquistos grafitosos con fibrolita+distena, excepto en los porfidoblastos de la muestra T2610-14, que presenta distena (Figura 4.6.4), aunque estos bordes no presentan inversión de la partición $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt-St}}$, que sólo se observa entre la estauroлита y los los núcleos de los granates incluidos en plagioclasa de la muestra T18-17, que también

presenta distena. Esto sugiere que la blastesis de distena en estas rocas puede estar relacionada con la eventual intersección del equilibrio (5.147b) en rocas de composición apropiada bajo condiciones de P intermedia. Por correlación con los gneises pelíticos, se sugiere que la intersección de la reacción 5.147b en los esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And+Ky se produjo durante la compresión casi isoterma. Sin embargo, la escasez de relaciones inversas en la partición $(Mg/Fe)^{Grt-St}$ y las bajas razones Mg/Fe de los granates de estas rocas por comparación con las de los granates de los gneises pelíticos sugieren que la reacción (5.147b) fue intersectada, pero no sobrepasada, y consecuentemente, que la reacción [St] (5.146b) no se intersectó en estas rocas. En los esquistos de grado más bajo, con St+Bt+Grt+And, la ausencia de incrementos en X_{grs} hacia los bordes de los porfidoblastos de granate y la ausencia de distena sugiere que estas rocas no intersectaron la reacción 5.147b.

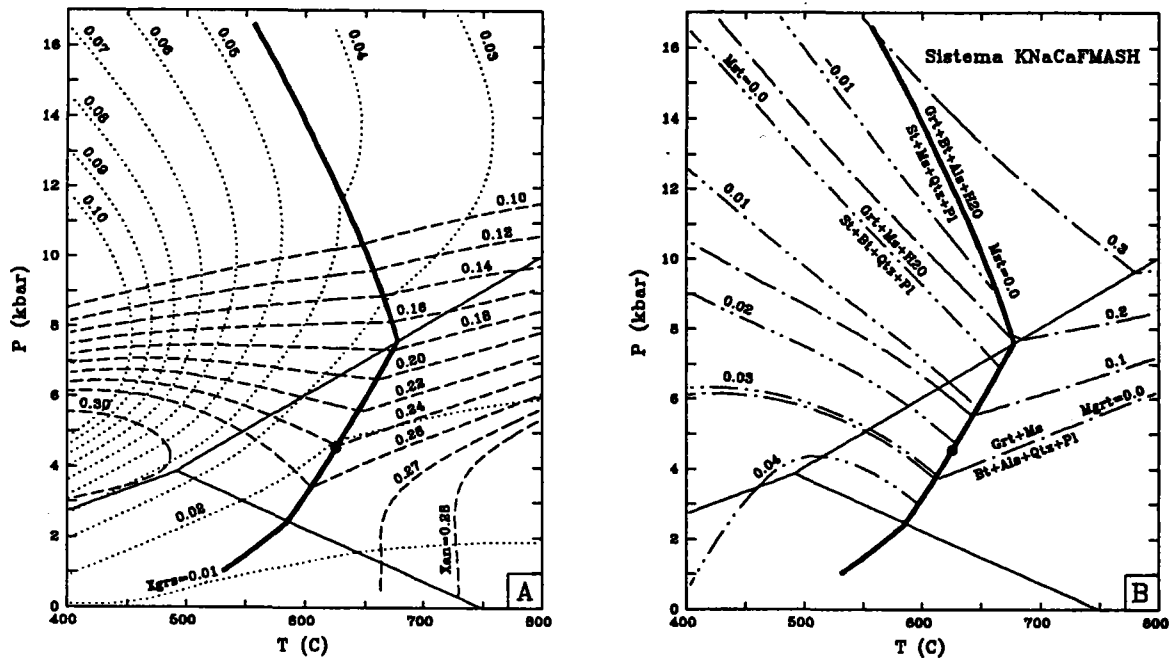


Figura 5.4.8. Diagramas P-T que muestran la distribución de isoplethas de a) X_{grs} y X_{an} y b) $M(\text{moles})_{Grt}$ y M_{Si} correspondientes a los campos trifásicos St+Bt+Grt+Qtz+Ms+Pl+H₂O (reacción 5.141b) y Grt+Bt+Al+Qtz+Ms+Pl+H₂O (reacción 5.146b) en el sistema KNaCaFeMASH. Cálculos por el método de Gibbs, el punto de arranque como en la Figura 5.4.8, y la reacción (5.147b) representada por la isoplethas $M_{Si} = 0$.

Por otra parte, la distribución de las isoplethas de X_{an} y M_{Grt} (Figura 5.4.8a) es totalmente consistente con la consumición de granate durante la descompresión, como lo evidencia el incremento en Ca en las plagioclasas asociadas a pseudomorfos de granate. Es también claro que los porfidoblastos de plagioclasa con inclusiones de granate del grupo II, cuyos núcleos están pseudomorfizados por la misma plagioclasa, han debido crecer a alta P dada su mayor concentración en Na. La distribución de isoplethas de M_{Pl} (no mostradas en la Figura 5.4.8) mimetiza las isoplethas de M_{Grt} , aunque $+\Delta M_{Grt}$ supone $-\Delta M_{Pl}$ en todos los equilibrios considerados de manera que en un sistema cerrado donde las fases cálcicas coexistentes sean granate y plagioclasa, el crecimiento de granate necesita de consumición de plagioclasa (ver Spear, 1988b, 1989; Spear et al., 1991). Esto implica que el desarrollo de la zonación oscilante en los porfidoblastos de plagioclasa no

podría ser correlacionada con la del granate y debida a $\pm\Delta P$, ya que la plagioclasa estaría siendo consumida al crecer el granate con zonación oscilante en Ca. En este caso, los perfiles de zonación de ambas fases serían diacrónicos, y los resultados barométricos efectuados más arriba en base a las correlaciones entre los perfiles serían espúreos (Tabla 5.4.4).

Sin embargo, el proceso de reajuste composicional de la plagioclasa al ser consumida durante el crecimiento de granate es un proceso poco efectivo debido a las barreras cinéticas impuestas por la difusión volumétrica de la plagioclasa: cambios en Na-Ca necesitan de cambios en el entramado de tetrahedros ocupados por Si y Al debido a que la sustitución operativa en las plagioclasas es $\text{NaSiCa}_1\text{Al}_1$. Crawford (1974, 1977) y Spear et al. (1991) han sugerido que el proceso de reajuste composicional durante la consumición de plagioclasa se verifica mediante disolución de algunos granos que no modificarían su composición, y precipitación del material disuelto sobre otros granos de manera que podrían formarse granos zonados que registrarían sucesivas composiciones en equilibrio (ver Figura 3 de Spear et al., 1991). Este proceso podría aplicar en el presente caso, dado que distribución de isopleetas de X_{an} justifica el desarrollo de la zonación oscilante en los porfidoblastos de plagioclasa por cambios de P, y dadas las similitudes de los patrones de zonación oscilante en Ca de granate y plagioclasa.

Complicaciones adicionales para explicar la zonación de granate y plagioclasa proceden de las evidencias al respecto de la presencia de fluido en los gneises pelíticos, responsable de la segregación de agregados trondhjemiticos. Este fluido podría proceder de infiltración desde los gneises leucocratos subyacentes, liberados durante el proceso de cristalización de fundidos graníticos y pegmatíticos ricos en H_2O . En este caso, el sistema es abierto, y podría producirse crecimiento de plagioclasa independiente del granate, aunque la zonación de plagioclasa indicaría que durante el proceso de infiltración $\mu_{\text{Ca}}^{\text{Fluido}}$ y/o $\mu_{\text{Na}}^{\text{Fluido}}$ no serían constantes.

Según la discusión anterior, los esquistos con fibrolita+distena podrían considerarse como una zona de transición entre la asociación St+Bt+Grt [Als] y la asociación Grt+Bt+Ky [St] desarrollada en los gneises pelíticos en condiciones de alta P. No obstante, debe tenerse en cuenta que el progreso de la reacción (5.147b) en una roca con proporciones dadas de las distintas fases, implica una consumición casi instantánea de estaurolita (en términos de ΔT y/o ΔP), independientemente de que la estaurolita presente una elevada proporción modal y aún en el campo de la distena. Esto sugiere que el efecto del Ca como componente extraño puede explicar por sí solo el desarrollo areal de los esquistos (más los gneises pelíticos) con granates del grupo II. Otros componentes deben implicarse para ampliar el campo de coexistencia St+Bt+Grt+Ky .

Efecto del Ti y Equilibrios con Ilmenita y Rutilo

El efecto del Ti sobre el desplazamiento de los equilibrios (5.141), (5.144), (5.145), (V146) y (V147) no puede ser evaluado de manera precisa ya que no se conocen las propiedades termodinámicas de los componentes de Ti de las micas, específicamente biotita. En el Capítulo 4.5 se expusieron las evidencias experimentales y naturales al respecto de la solubilidad del Ti en la biotita, que son consistentes con un aumento del Ti en las biotitas coexistentes con ilmenita a baja P. La consideración del componente Ti introduce dos fases adicionales presentes en las rocas estudiadas, i.e., rutilo e ilmenita, que muestran relaciones de reacción con el resto de las fases presentes (Capítulo 3.1.1.6 y 5.4.3), por lo que los equilibrios que involucran estas fases son de interés. En el presente trabajo, se han considerado los equilibrios en subsistema simple FTiASH, i.e., considerando las fases $\text{Qtz-St-Grt-Als-Rt-Ilm-H}_2\text{O}$, y excluyendo la solución Mg-Fe y las fases con K. Las propiedades termodinámicas de rutilo e ilmenita utilizadas son las de Berman

(1988), que se han añadido a la base de datos de Spear y Cheney (1989). Los cálculos se han realizado mediante el método de Gibbs tomando como condiciones de arranque el punto invariante del sistema a $P = 11$ kbar y $T = 625$ °C, consistente con los resultados experimentales de Bohlen et al. (1983). Los resultados se muestran en la Figura 5.4.9.

Aunque simplificados, los equilibrios analizados son indicativos de las relaciones de reacción de los óxidos Fe-Ti y los silicatos. Así, la coexistencia de rutilo (\pm ilmenita) en las rocas estudiadas es consistente con condiciones de alta P . Durante la descompresión, las relaciones de reacción presentadas en la Figura 5.4.9 indican consumición de rutilo por reacción con granate, y posteriormente con estauroлита, generándose las asociaciones $Sil+Ilm$ y $And+Ilm$ a baja P . La presencia de ilmenita asociada a las matas de fibrolita y a los porfidoblastos de andalucita (que comúnmente pseudomorfizan estauroлита) sugiere que efectivamente el rutilo fue consumido durante la descomposición de estauroлита (y granate) y que la asociación estable a baja P es $And+Ilm+Bt$ (rica en Ti). La persistencia de rutilo en la mayor parte de las muestras no es sino una evidencia más del estado de desequilibrio que presentan las rocas estudiadas. Estas consideraciones son consistentes con los balances de masa presentados más arriba, donde en todos los casos de reacciones posibles asignables a la descompresión el rutilo es fase reactante y la ilmenita es fase producto.

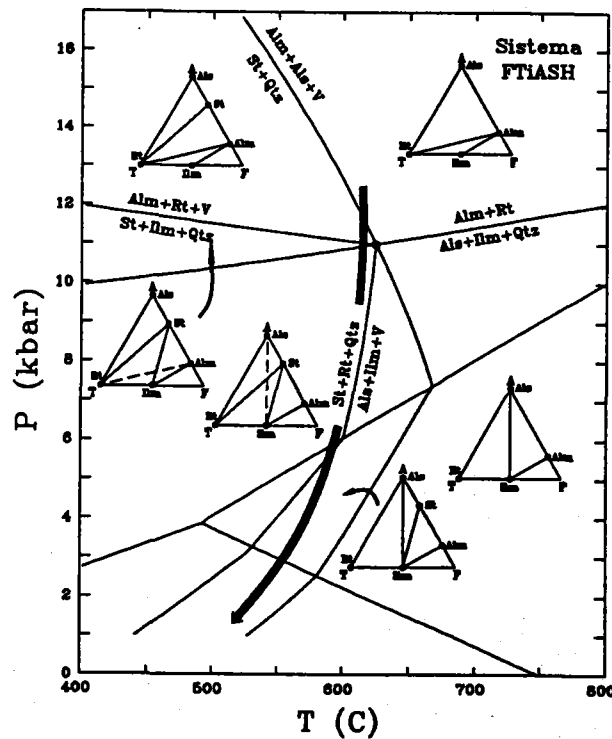


Figura 5.4.9. Diagramas P-T que muestra las relaciones entre las fases $Qtz-S-Grt-Als-Rt-Ilm-H_2O$ en el sistema FTASH calculadas por el método de Gibbs. El punto de arranque corresponde al punto invariante del sistema a $P = 11$ kbar y $T = 625$ °C, consistente con los resultados experimentales de Bohlen et al. (1983). Los diagramas de fases incluyen Qtz y H_2O como puntos de proyección. Las tie-lines discontinuas en los diagramas de fases correspondientes a los campos que limita la reacción $[H_2O]$ a baja T muestran relaciones de fases en el sistema anhidro no saturado en H_2O . La línea gruesa ilustra las reacciones intersectadas por los gneises pelíticos en una trayectoria de descompresión.

Equilibrios en el Sistema C-O-H y Efecto del Tamponamiento de la Composición del Fluido

La presencia de grafito en todas las metapelitas estudiadas garantiza que la composición del fluido metamórfico no puede corresponder a H₂O puro. En el sistema C-O-H-S, los fluidos metamórficos están compuestos por especies químicas variadas, tales como H₂O, CO₂, CH₄, H₂S, H₂, CO, SO₂, O₂, etc. (French, 1966; Ohmoto y Kerrick, 1977; Holloway, 1981; Ferry y Burt, 1982; Labotka, 1991). La presencia de especies de N (Holloway y Reese, 1974; Kesson y Holloway, 1974) se excluye en la presente discusión debido a su escasa concentración en los fluidos metamórficos (e.g., Wilkinson, 1991). La presencia de especies de S está maximizada en sistemas donde coexisten sulfuros (Froese, 1971; Guidotti, 1970; Guidotti et al., 1975; Mohr y Newton, 1983; Tracy y Robinson, 1988). En el presente estudio sólo se ha detectado la presencia de sulfuros (pirrotina) en pequeñas venas de algunas muestras de metapelitas grafitosas de grado más bajo, y no ha sido detectada en la mayor parte de los casos. Por esta razón, se ha excluido también la consideración del componente S en la discusión que sigue. Esta simplificación no afecta sustancialmente a los resultados ya que la composición del fluido coexistente con grafito ± pirrotina ± pirita está formada esencialmente por H₂O, CO₂ y CH₄ para las condiciones de grado medio sufridas por estas rocas (e.g., Ohmoto y Kerrick, 1977).

El método de cálculo de la distribución de especies en el fluido metamórfico coexistente con grafito en el sistema C-O-H es descrito por French (1966). Siguiendo la regla de las fases, el equilibrio entre grafito y un fluido en el sistema de 3 componentes C-O-H es trivariante. Consecuentemente, la composición del fluido queda definida al fijar 3 variables intensivas (e.g., P-T-f_{O₂}). La composición del fluido coexistente con grafito está gobernada por equilibrios heterogéneos entre las dos fases y por equilibrios homogéneos en la fase fluida. Las especies químicas constitutivas del fluido consideradas en este trabajo son H₂O, CO₂, CH₄, CO, H₂ y O₂. Aunque la concentración de las tres últimas especies es baja en los fluidos metamórficos, su inclusión en los cálculos es importante ya que permite controlar las condiciones de oxidación-reducción del sistema. Debe indicarse, que la fugacidad de oxígeno del sistema analizado no está controlada (i.e., tamponada) por equilibrios entre el grafito y el fluido, por lo que no es posible conocer el valor de f_{O₂}. Las especies químicas anteriores, junto con la fase grafito, están relacionadas por 7 (componentes de fase) - 3 (componentes del sistema) = 4 reacciones linealmente independientes. De entre todas las reacciones posibles entre estas especies se han seleccionado las siguientes:



cuyas constantes de equilibrio pueden evaluarse mediante 4 expresiones $\Delta G_r^\circ(P,T) + RT \ln K = 0$, que expandida puede expresarse como:

$$\Delta G_r^\circ(1, T) + \int_1^P \Delta V_s^\circ(P, T) dP + \int_1^P \Delta V_f^\circ(P, T) dP + RT \ln K_s + RT \ln \prod_f a_f^{\nu_f} = 0 \quad (5.8)$$

donde los subíndices s y f se refieren a componentes de fases sólidas y fluida, respectivamente (ver Capítulo 5.2.1). Es aparente que en todas las expresiones el término $RT \ln K_s = 0$, ya que en las reacciones que participa grafito $a_C^{\text{grafito}} = 1$. Para mezclas no ideales de gases (fluidos) reales, la integral de volumen del fluido más el producto de las actividades de los componentes del fluido puede evaluarse mediante la expresión:

$$\mu_i(P, T) - \mu_i^\circ(1, T) = \int_1^P V_i^\circ dP + RT \ln a_i = RT \ln f_i^\circ + RT \ln a_i = RT \ln(f_i^\circ a_i) = RT \ln f_i \quad (5.153)$$

donde f_i es la fugacidad del componente en la mezcla a P y T de interés y f_i° es la fugacidad del componente puro en el fluido a P y T de interés. En este caso, la ecuación (5.8) se reduce a (excluyendo las integrales de C_p):

$$\Delta G_r^\circ(1, T) + \Delta V_s^\circ(P-1) + RT \ln \prod f_i^{v_r} = 0 \quad (5.154)$$

y los productos de las fugacidades definen las constantes de equilibrio K:

$$K_{149} = f_{\text{CO}_2} / f_{\text{O}_2} \quad (5.155)$$

$$K_{150} = f_{\text{CO}_2} / [(f_{\text{O}_2})^{1/2} (f_{\text{CO}})] \quad (5.156)$$

$$K_{151} = f_{\text{H}_2\text{O}} / [(f_{\text{O}_2})^{1/2} (f_{\text{H}_2})] \quad (5.157)$$

$$K_{152} = [(f_{\text{H}_2\text{O}})^2 (f_{\text{CO}_2})] / [(f_{\text{O}_2})^2 (f_{\text{CH}_4})] \quad (5.158)$$

Por lo tanto, deben conocerse las fugacidades de los 6 componentes del fluido definidos anteriormente para evaluar las 4 expresiones (5.154) correspondientes a los equilibrios (5.149)-(5.152). Estas fugacidades pueden evaluarse mediante la relación:

$$f_i = f_i^\circ a_i = (\chi_i^\circ \cdot P) \cdot (\gamma_i \cdot X_i^{\text{fluido}}) \quad (5.159)$$

donde χ_i° es el coeficiente de fugacidad del componente puro a P y T y γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la mezcla a P y T. Los valores de χ_i° y γ_i en mezclas no ideales de gases reales son funciones complejas de P-T-X. Existen varias ecuaciones de estado para mezclas no ideales que permite extraer estos valores necesarios para estimar f_i , entre las que destacan las ecuaciones MRK (*modified Redlich-Kwong equation of state*, e.g., Holloway, 1977; Kerrick y Jakobs, 1981; Bowers y Helgeson, 1983; ver Labotka, 1991 para una revisión reciente). La consideración de no-idealidad en mezclas reales de fluidos complica bastante los cálculos en el sistema considerado. Sin embargo, existen numerosas evidencias para considerar que las desviaciones de la idealidad en mezclas de fluidos supercríticos son de escasa entidad bajo ciertas condiciones (e.g., Ohmoto y Kerrick, 1977; Ferry y Burt, 1982; Labotka, 1991). Por lo tanto, es posible considerar que $\gamma_i = 1$, simplificando considerablemente los cálculos ya que solamente es necesaria una estimación del coeficiente de fugacidad del componente puro a P y T (χ_i°) para obtener el valor de f_i a la P y T de interés. Numerosos autores han seguido esta simplificación en los cálculos (e.g., Ghent, 1975; Tyler y Ashworth, 1982; Lang y Rice, 1985b), que para el sistema C-O-H considerado no presenta grandes problemas si (1) T es media a alta, (2) las reacciones no involucran a las especies H_2O y CO_2 al mismo tiempo en lados opuestos de los equilibrios (*mixed-volatile equilibria*) y (3) la mezcla no incluye cantidades sustanciales de CH_4 (cf. Ferry y Burt, 1982, p.229-323).

En las cuatro expresiones (5.154) correspondientes a los equilibrios (5.149)-(5.152) hay 6 incógnitas (las seis fugacidades de los componentes en el fluido), por lo que deben especificarse dos constricciones más en el sistema de ecuaciones para poder solucionarlo. La primera de ellas es:

$$P_{\text{sólidos}} = P_{\text{fluido}} = \sum (f_i/\chi_i) \quad (5.160)$$

Asumiendo mezcla ideal la ecuación (5.160) se reduce a:

$$P_{\text{sólidos}} = P_{\text{fluido}} = \sum P_i = \sum (P \cdot X_i) \quad (5.161)$$

donde P_i y X_i son las presiones parciales y fracciones molares de las especies i en la mezcla, respectivamente. Existen dos maneras de imponer una segunda restricción al sistema de ecuaciones para obtener un resultado. En primer lugar, cabe imponer directamente un valor a una de las variables, y resolver para el resto. Generalmente suele seleccionarse la fugacidad de O_2 (ver Ohmoto y Kerrick, 1977), por lo que a P , T y f_{O_2} fijas (sistema trivariante), las fugacidades de los componentes en la mezcla ideal del fluido real coexistente con grafito quedan automáticamente fijadas, pudiendo obtenerse X_{H_2O} , X_{CO_2} , X_{CH_4} , X_{CO} , X_{H_2} , y X_{O_2} . Este método es interesante para evaluar la composición del fluido bajo condiciones variables de estado de oxidación del sistema, lo cual es útil si se dispone de tampones de f_{O_2} (e.g., cuarzo-fayalita-magnetita, QFM, o magnetita-rutilo-ilmenita, MRI). Aunque en las rocas analizadas no pueden evaluarse equilibrios que tamponen f_{O_2} , los resultados de este método permiten describir el comportamiento de la composición del fluido en equilibrio con grafito.

En segundo lugar, cabe suponer que la fugacidad de H_2O esté controlada (tamponada) por equilibrios de deshidratación entre las fases sólidas silicatadas de la asociación mineral. Siguiendo las ideas expuestas más arriba, cualquier equilibrio de deshidratación que pueda escribirse entre los componentes de fase definidos es un equilibrio operativo en la asociación considerada, de manera que f_{H_2O} queda fijada para P , T y composición de las fases sólidas fijas, pudiendo resolverse el sistema de ecuaciones anteriores para el resto de las especies gaseosas. Este método necesita lógicamente de la restricción de equilibrio entre las fases coexistentes, y de un conocimiento preciso de P , T y la composición de las fases sólidas en equilibrio. Dado que esta información no puede extraerse con precisión en las rocas estudiadas, es conveniente evaluar equilibrios simples en una ventana P - T determinada para extraer conclusiones generales. En este trabajo se ha considerado la reacción $Fe\text{-St} + Qtz = Alm + Als + H_2O$ en el sistema FASH (ver más adelante, y Pigage y Greenwood, 1982 y Lang y Rice, 1985b).

Los datos pertinentes para resolver las cuatro ecuaciones $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ proceden de las bases de datos termodinámicos de Robie et al (1978) para CO y Helgeson et al. (1978) para el resto de las especies, y han sido tomados de Lang y Rice (1985b). Los cálculos incluyen el efecto de $\Delta V_{\text{sólidos}}$ sobre la expresión de K que involucran al grafito. Los coeficientes de fugacidad de los componentes puros H_2O y CO_2 a P y T han sido calculados mediante las expresiones polinómicas de Holland y Powell (1990), extraídas por regresión sobre valores calculados a partir de la ecuación de estado MRK de Kerrick y Jacobs (1981) para fluidos puros en estos componentes. Los coeficientes de fugacidad de CH_4 se han tomado de los datos tabulados de Ryzhenko y Volkov (1971), y los coeficientes de CO , H_2 y O_2 , se establecieron arbitrariamente = 1, lo cual no supone graves errores dada la escasa concentración de estas especies en el fluido (Ohmoto y Kerrick, 1977). Hay que indicar que el sistema de ecuaciones es cuadrático para f_{H_2O} a una f_{O_2} dada, pero una de las soluciones es negativa, por lo que obviamente se ha seleccionado el valor positivo en la resolución. Las

ecuaciones de los tampones de f_{O_2} QFM y MRI se han tomado de Myers y Eugster (1983) y Ghent (1975), respectivamente. Los datos pertinentes para determinar independientemente f_{H_2O} a partir de la reacción $Fe-St + Qtz = Alm + Als + H_2O$ en el sistema FASH mediante la ecuación $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ proceden de la base de datos de Holland y Powell (1990). Los resultados de estos cálculos a distintas temperaturas y presiones se representan en las Figuras 5.4.10 y 5.4.11.

Evolución de la Composición del Fluido. En los diagramas $X_i-f_{O_2}$ de la Figura 5.4.10 puede observarse la fuerte variación en la composición del fluido al variar f_{O_2} a P y T fijas. Bajo condiciones reducidas el fluido es esencialmente una mezcla de CH_4 y H_2O , mientras que bajo condiciones más oxidadas el fluido está formado esencialmente por CO_2 y H_2O . En estos diagramas, puede observarse también la existencia de un valor de f_{O_2} para el que $X_{CO_2} = 1$ a P y T fijas. Este valor determina el límite máximo de estabilidad de grafito por encima del cual no es posible la coexistencia de esta fase. También es interesante señalar el comportamiento de X_{H_2O} a P y T fijas, que describe una curva con un máximo que bajo cualquier condición es $X_{H_2O} < 1$, lo cual indica que en sistemas grafitosos la composición del fluido nunca puede corresponderse con H_2O pura (Figura 5.4.10). Este resultado es independiente del hecho de que la composición del fluido esté tamponada por equilibrios de deshidratación entre las fases sólidas o controlada por un reservorio externo al sistema. Como se ilustra en la Figura 5.4.10, la condición de $X_{H_2O} = \text{máxima}$ supone que $X_{CO_2} = X_{CH_4}$, lo cual es debido a que esta condición se verifica en sistema C-O-H a lo largo del *join* C-H₂O (Figura 5.4.11a), y en el sistema cerrado definido por el *join* C-H₂O la composición del fluido está controlada por la reacción:



que supone que la proporción molar CO_2/CH_4 debe ser = 1.

Es importante notar que, dado el comportamiento de la concentración de H_2O en el fluido en equilibrio con grafito, existen dos valores de f_{O_2} que satisfacen un mismo valor de X_{H_2O} a P y T dadas, bajo los cuales el fluido estará compuesto esencialmente por mezclas de CH_4-H_2O (f_{O_2} bajos) y CO_2-H_2O (f_{O_2} altos), respectivamente (Figura 5.4.10). Esto es, para conocer la composición del fluido en términos de las especies de carbono es necesario una estimación independiente de f_{O_2} .

El efecto de la variación en P y T sobre la composición del fluido en equilibrio con grafito sólo puede estimarse si la fugacidad de O_2 está controlada por algún equilibrio independiente (i.e., tampón) o si la composición del fluido se localiza a lo largo del *join* C-H₂O de manera que X_{H_2O} sea máxima. En la Figura 5.4.11c se han representado la composición del fluido para esta última condición, y para las condiciones de f_{O_2} definidas por el tampón QFM, a distintas presiones y temperaturas. Es claro que, para ambos casos, el descenso de P y/o aumento de T suponen reducir la cantidad de H_2O en el fluido, como también puede observarse en la Figura 5.4.10. En el caso del *join* C-H₂O, esto es debido a que el equilibrio (5.162) se desplaza hacia la derecha al aumentar T y/o descender P. Nótese que bajo las condiciones de f_{O_2} definidas por el tampón QFM la composición del fluido evoluciona rápidamente al descender la presión (i.e., $X_{H_2O} \rightarrow 0$, $X_{CO_2} \rightarrow 1$) ya que el equilibrio QFM interseca el límite superior de estabilidad de grafito en el espacio P-T- f_{O_2} (Figura 5.4.11d). Lógicamente, este comportamiento no se observa en el caso de que la composición del fluido esté constreñida al *join* C-H₂O, i.e., por el equilibrio (5.162), aunque también en este caso es claro que a baja P la composición del fluido evoluciona rápidamente. Por lo tanto, es concebible que al descender la presión la composición del fluido haya sido progresivamente más pobre en X_{H_2O} , lo cual ha podido influenciar la historia reaccional de las rocas estudiadas.

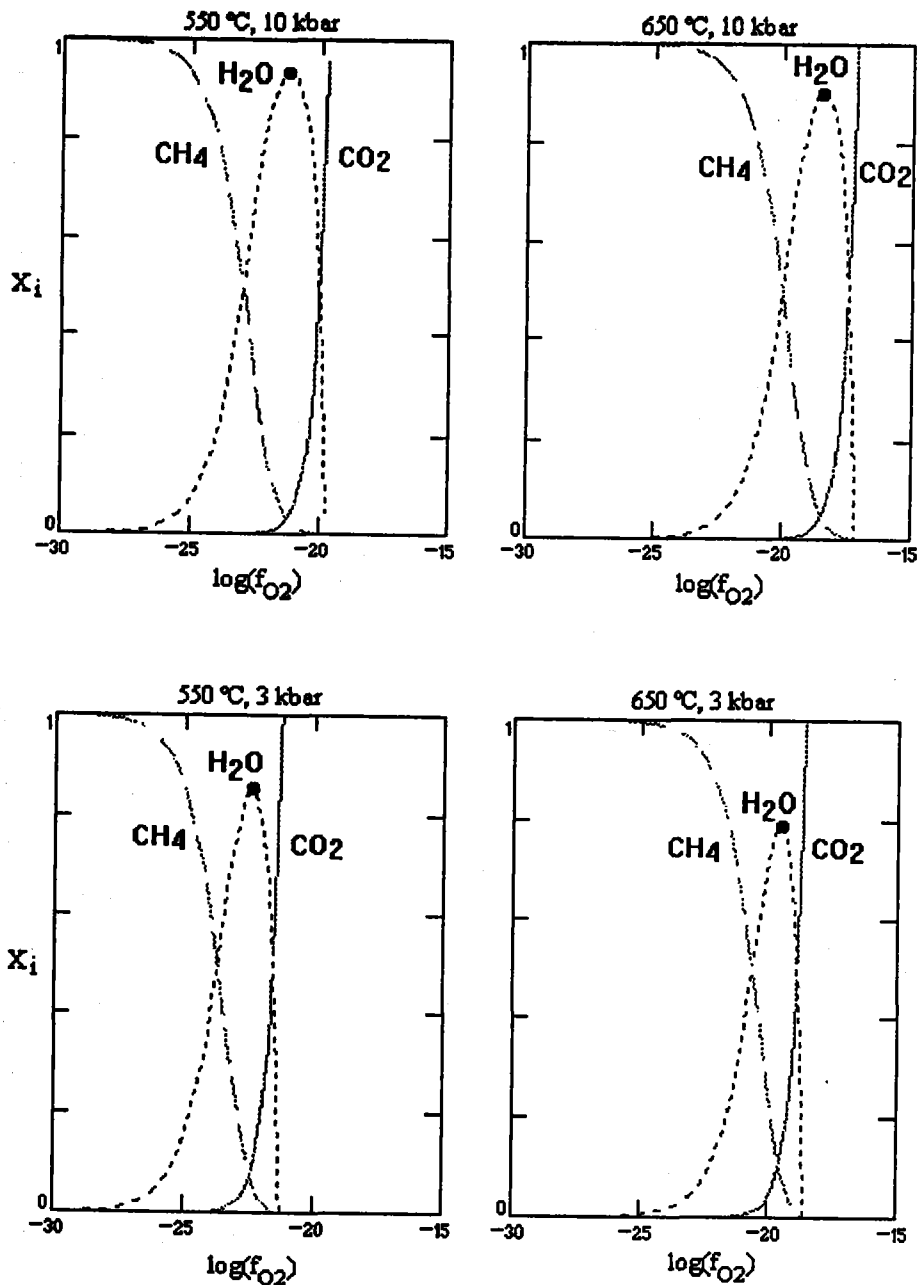


Figura 5.4.10. Secciones isotermas e isobáricas del espacio P - T - f_{O_2} - X_{fluido} en el sistema C - O - H que muestran la composición de un fluido metamórfico en equilibrio con grafito. Las fracciones molares de las especies mayoritarias del fluido calculadas a 550 °C y 650 °C, y presiones de 10 kbar y 3 kbar (aproximadas a las condiciones sufridas por las metapelitas grafitosas) se proyectan vs. $\log(f_{O_2})$. Nótese los valores de X_{H_2O} = máximo descendiendo al descender la presión.

Es posible que la composición del fluido haya sido controlada por las reacciones de deshidratación operativas en las rocas estudiadas. En el presente caso, las reacciones más importantes a considerar son los equilibrios que describen al estabilidad de estauroilita, i.e., los equilibrios divariantes (5.141), (5.142), (5.145) y (5.146), y la reacción univariante (5.147) (o (5.148)) en el sistema KFMASH, que se expanden a trivariantes y divariantes, respectivamente, al incorporar el componente C . Incorporar todas estas reacciones a los

cálculos en el sistema C-O-H supone complicar bastante el sistema de ecuaciones a resolver aún asumiendo mezcla ideal en los sólidos, ya que el número de incógnitas se eleva al considerar la solución Fe-Mg en las fases granate, estauroлита y biotita (Ohmoto y Kerrick, 1977; Labotka, 1991). Labotka (1991) ofrece algunos resultados considerando equilibrios con cordierita en sistemas pelíticos, aunque asumiendo $K_D^{\text{Fe-Mg}}$ constantes en las fases ferromagnesianas en cuestión para simplificar los cálculos, lo cual no tiene justificación. En este trabajo se ha preferido omitir la solución Fe-Mg entre las fases ferromagnesianas, analizando el equilibrio univariante [Bt] el sistema simple FASH (i.e., $\text{Fe-St} + \text{Qtz} = \text{Alm} + \text{Als} + \text{H}_2\text{O}$), que se expande a divariante al considerar el componente C. Esta reacción se ha seleccionado por su simplicidad y porque presenta una geometría similar al equilibrio univariante (5.147) en el espacio P-T, incluyendo la fuerte inflexión de la pendiente dP/dT al pasar del campo de silimanita a distena (Figura 5.4.11b). Por lo tanto, las conclusiones obtenidas pueden extenderse de manera cualitativa al caso más general describible por la reacción de descomposición de estauroлита (5.147).

En la Figuras 5.4.11 se muestra la posición del equilibrio [Bt] en el sistema FASHC a 600 °C en el espacio P-T- $X_{\text{H}_2\text{O}}$ - f_{O_2} . Si se incluyera el componente Mg y $(\text{Mg/Fe})^{\text{Grt}} < (\text{Mg/Fe})^{\text{St}}$ (i.e., partición normal) el campo de St+Qtz se vería débilmente ampliado en los diagramas de las Figuras 5.4.11c y d. Puede observarse que si este equilibrio tampona la fugacidad de H_2O y el sistema es cerrado, la composición del fluido debe evolucionar a lo largo del equilibrio [Bt] de manera que $X_{\text{H}_2\text{O}}$ desciende al descender la presión en el campo de estabilidad de la distena. Esta es la consecuencia lógica de que la pendiente dP/dT de este equilibrio es negativa en el espacio P-T (Figura 5.4.11b), por lo que al descender la presión el equilibrio se despaiza hacia la asociación hidratada consumiendo H_2O y generando estauroлита. No obstante, al intersectar el campo de estabilidad de silimanita, y posteriormente el de la andalucita, la tendencia se invierte, aumentando $X_{\text{H}_2\text{O}}$ en el fluido al descender la presión debido a la pendiente dP/dT positiva del equilibrio [Bt] bajo estas condiciones, desplazándose hacia la asociación deshidratada consumiendo estauroлита y liberando H_2O (i.e., $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$). Dado que no es posible que el fluido en equilibrio con grafito pueda estar compuesto de H_2O pura bajo ninguna condición, la evolución composicional del fluido se detendrá en el punto en que $X_{\text{H}_2\text{O}}$ sea igual a la máxima posible en equilibrio con grafito para las condiciones de T consideradas (i.e., 600 °C). En este punto la reacción [Bt] procede hasta la consumición total de una de las fases reactante (estauroлита en sistemas saturados en Qtz), a partir de lo cual la composición del fluido evoluciona a lo largo de la línea que define $X_{\text{H}_2\text{O}}$ máxima si no existen otras reacciones de deshidratación. Todo lo anterior aplica exactamente igual a la reacción univariante de descomposición de estauroлита (5.147), que en el sistema con C sería divariante (Figura 5.4.11b).

De estas relaciones es concebible que el fluido fuese rico en H_2O bajo las condiciones de P intermedia sufridas por las metapelitas grafitosas, por lo que la temperatura a la que se intersectaría la reacción de descomposición de estauroлита para dar lugar a la asociación AFM Grt-Ky-Bt [St] bajo condiciones de P intermedia sería próxima a la predecible en el sistema puro en H_2O (i.e., las representadas en la Figura 5.4.11b por el equilibrio univariante (5.147)). Esto podría haber ocurrido en los gneises pelíticos, y quizás en algunos esquistos grafitosos con Fib+Ky en los que $X_{\text{H}_2\text{O}}$ hubiera sido algo menor que en el resto de esquistos con fibrolita. Una descompresión implica que la composición del fluido de estas rocas pudo hacerse más pobre en H_2O al evolucionar tamponada por las reacciones de deshidratación en el campo de estabilidad de distena, que implican crecimiento de estauroлита y consumición de H_2O . Esto habría favorecido la coexistencia de St-Grt-Bt-Ky durante una sección de la trayectoria de descompresión, aunque finalmente la distena sería metaestable en los campos de silimanita y de andalucita, donde $X_{\text{H}_2\text{O}}$ aumentaría.

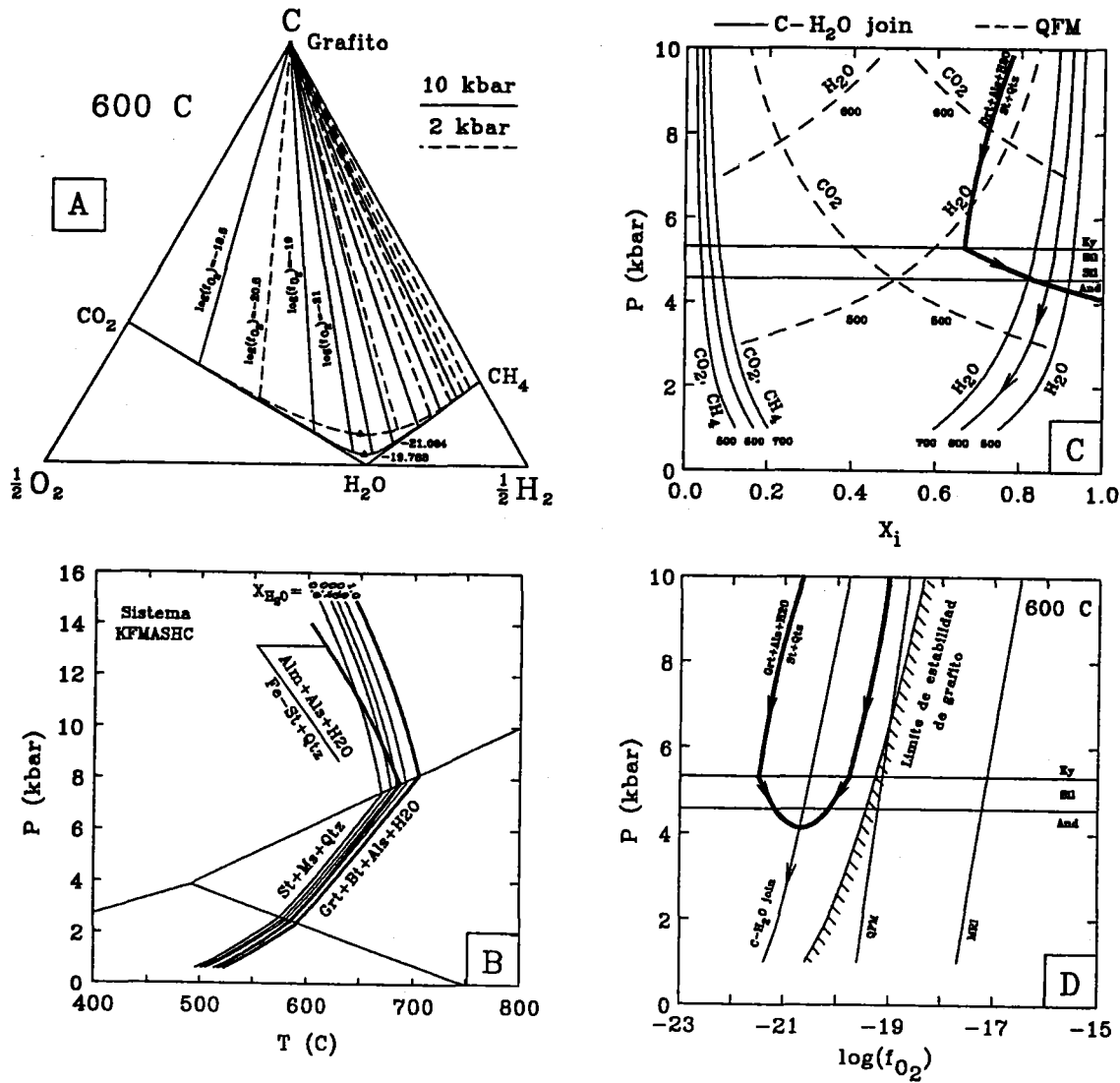
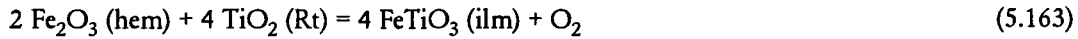


Figura 5.4.11. a) Diagrama de fases para el sistema C-O-H calculado a 600 °C y 10 kbar. Las tie-lines que unen el fluido y grafito se han calculado a distintas condiciones de log(f_{O_2}) (cada 0.5 unidades), aunque sólo se han indicado dos líneas para los cálculos a 10 kbar y otras dos para los cálculos a 2 kbar. Las cifras adyacentes a los triángulos marcan los valores de log(f_{O_2}) para la condición de $X_{H_2O} = \max$. b) Diagrama que muestra el desplazamiento en el espacio P-T de la reacción $St+Ms+Qtz = Grt+Bt+Als+H_2O$ al variar X_{H_2O} en una solución binaria H_2O-CO_2 de fluido. Se muestra también la posición P-T de la reacción $[Bt] Fe-St+Qtz = Alm+Als+H_2O$ ($X_{H_2O} = 1$) modelizada en las Figuras 5.4.11c y d. Los desplazamientos de esta reacción debidos a $X_{H_2O} < 1$ son similares a los mostrados para la reacción $St+Ms+Qtz = Grt+Bt+Als+H_2O$. Los cálculos se han realizado con el método de Gibbs y base de datos de Spear y Cheney (1989) implementada con el modelo Redlich-Kwong de solución binaria H_2O-CO_2 real y no ideal de Kerrick y Jacobs (1981). c) Diagrama P- X_{H_2O} fluido isoterma (600 °C) que muestra las abundancias de las especies mayoritarias en el fluido para las condiciones de f_{O_2} definidas por la condición $X_{H_2O} = \max$ (C-H₂O join, equilibrio 5.162 en el texto) y por el tampón QFM. Se indica también la posición del equilibrio [Bt]. Las flechas marcan la evolución de la composición del fluido durante la descompresión, sucesivamente tamponada por los equilibrios [Bt] y (5.162). d) Diagrama P-log(f_{O_2}) isoterma (600 °C) con indicación de los tampones QFM y MRI y del límite de estabilidad del grafito. Las flechas marcan la evolución de f_{O_2} durante la descompresión, tamponada sucesivamente por los equilibrios [Bt] y (5.162). Nótese las dos trayectorias posibles durante la evolución tamponada por el equilibrio [Bt]. Ver el texto para detalles sobre los cálculos.

Si la evolución de la composición del fluido hubiera sido similar a la ilustrada en la Figura 5.4.11c, la reacción de descomposición de estaurólita (5.147) debería haberse sobrepasado durante la descompresión, sobre todo en las rocas de grado mayor (i.e., gneises pelíticos), ya que la reacción (5.147) se desplaza hacia condiciones de menor temperatura cuando $X_{\text{H}_2\text{O}}$ disminuye (Figura 5.4.11b). Este sin embargo no parece ser el caso ya que no se observa crecimiento de granate a baja P en las rocas estudiadas, a menos que se implique un fuerte sobrepaso de las reacciones (5.147) y [St] a baja P que impidiese la nucleación de granate, como se ha indicado más arriba. En cualquier caso, la composición del fluido a baja P debió evolucionar sobre el *join* C-H₂O de manera que $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{max}$ ya que las reacciones de deshidratación habrían progresado ampliamente durante la descompresión, de tal manera que se hubieran intersectado las curvas de $X_{\text{H}_2\text{O}}$ máxima en equilibrio con grafito y la reacción (5.162) gobernaría la composición del fluido en el *join* C-H₂O si no se vuelve a consumir H₂O por reacción entre los silicatos. Esto implica que la composición del fluido sería $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.8$, a 2 kbar y 600-500 °C.

Todo lo anterior aplica a los esquistos con St+Grt+Bt+And a pesar de la no coexistencia de silicato de Al a presiones intermedias ya que la reacción [Als] también consume H₂O y genera estaurólita al descender la presión (Figura 5.4.5). Sin embargo, para estas rocas no existiría el control de los campos de estabilidad de los polimorfos de silicato de Al, por lo que H₂O descendería hasta el punto en que se intersectase la reacción [Grt] en el campo de la andalucita por la rotación de las *tie-lines* discutida anteriormente. En este punto se produciría andalucita y H₂O, y se consumiría estaurólita, por lo que $X_{\text{H}_2\text{O}}$ comenzaría a aumentar en el fluido, intersectando eventualmente la superficie $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{máxima}$. Dado que estas rocas habrían sufrido condiciones de menor temperatura, la posibilidad de que se hubiese sobrepasado la reacción de descomposición de estaurólita (5.147) durante la descompresión es menor. No obstante, la evolución de la composición del fluido a baja P estaría probablemente gobernada por la reacción (5.162) en el *join* C-H₂O por las mismas razones discutidas anteriormente.

Condiciones de Fugacidad de O₂. En secciones isotermas P-f_{O₂} del espacio P-T-X_{H₂O}-f_{O₂} las reacciones que involucran H₂O (e.g., de deshidratación y de fusión) describen curvas parabólicas de manera que, a una P (o T) dada, existen dos valores de f_{O₂}, correspondientes a los campos donde el fluido es una mezcla de CO₂-H₂O (f_{O₂} altos) y de CH₄-H₂O (f_{O₂} bajos), respectivamente, para los que $X_{\text{H}_2\text{O}}$ en el fluido satisface la constante de equilibrio de tales reacciones (ver Ohmoto y Kerrick, 1977, para una discusión general al respecto de secciones isobáricas y para otros tipos de reacciones de devolatilización como de decarbonación y de mezcla de volátiles o *mixed-volatile*). Como se muestra en la Figura 5.4.11d, en estas secciones las superficies $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{máxima}$ se localizan a modo de traza axial de las curvas parabólicas que describen los equilibrios que involucran H₂O. Para el caso que nos ocupa, durante la evolución en que la composición del fluido esté tamponada por la reacción de deshidratación [Bt], la fugacidad de O₂ está igualmente tamponada, evolucionando a lo largo de cualquiera de los dos brazos que definen la reacción de deshidratación hasta que se intersecta la superficie $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{máxima}$. Por lo tanto, se necesita de información independiente para evaluar las condiciones de f_{O₂} durante el estadio de tamponamiento por la reacción de deshidratación. Esta estimación es imposible en las rocas estudiadas ya que, aunque coexistan asociaciones de fases que tamponen f_{O₂}, tales como equilibrios entre componentes ferrosos y férricos de la biotita, no se dispone de datos independientes de Fe³⁺ en las fases analizadas. No obstante, el hecho de que el componente Fe₂O₃ (hematites) calculado en las ilmenitas analizadas sea negativo en la mayor parte de los casos (Capítulo 4.10) sugiere condiciones fuertemente reducidas. El equilibrio entre rutilo e ilmenita:



permite estimar la composición del fluido si se conocen las actividades de hematites e ilmenita en la ilmenita, o, alternativamente, estimar la composición de la ilmenita conocida f_{O_2} . La expresión $\log(f_{\text{O}_2})$ para el equilibrio (5.163) puede determinarse por combinación lineal de los tampones MRI y magnetita-hematites (tomados de Ghent, 1975 y Myers y Eugster, 1983, respectivamente), e incluyendo los términos apropiados de actividad de los componentes en las fases sólidas correspondientes a la constante de equilibrio K_{163} :

$$\log \left[\frac{(a_{\text{ilm}})^4 (f_{\text{O}_2})}{(a_{\text{hem}})^2 (a_{\text{rt}})^4} \right] = \frac{-23255.867}{T} + 10.1467 + 0.082833 \cdot \frac{(P-1)}{T} \quad (5.164)$$

(T en Kelvins, P en bars). En la Figura 5.4.12 se muestra la variación de la actividad de hematites en la ilmenita coexistente con rutilo respecto de f_{O_2} para 600 °C y distintas presiones (2-10 kbar) y considerando un valor constante de $a_{\text{ilm}} = 0.9$. Nótese que este valor es simplemente una aproximación a la actividad de ilmenita, ya que se considera como la fracción molar sin tener en cuenta que la solución es multi-posicional y claramente no ideal (e.g., Ghiorso y Sack, 1991).

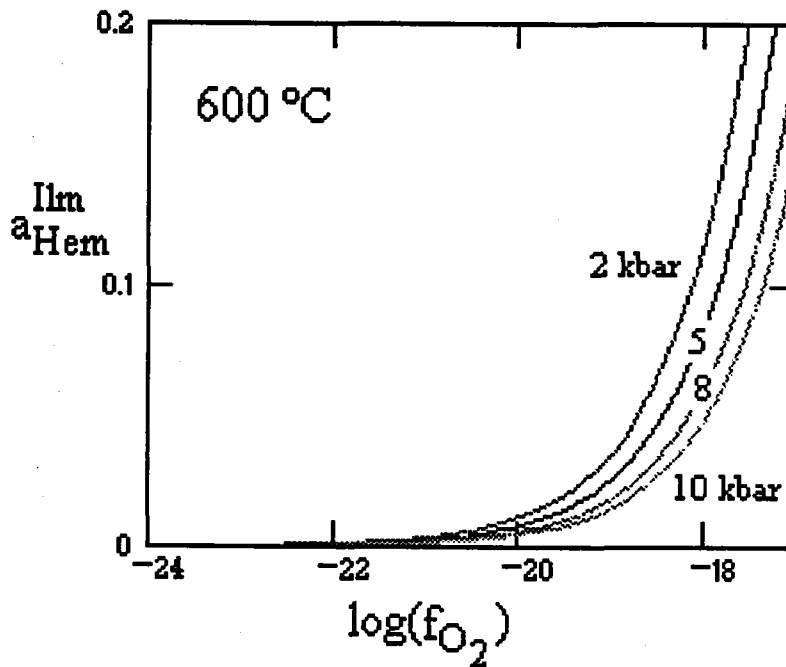


Figura 5.4.12. Diagrama $a_{\text{Hem}}^{\text{ilm}} - \log(f_{\text{O}_2})$ isobárico (600 °C) calculado a distintas 2, 5, 8 y 10 kbar para la reacción $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = \text{FeTiO}_3 + \text{O}_2$ asumiendo un valor constante de $a_{\text{ilm}} = 0.9$.

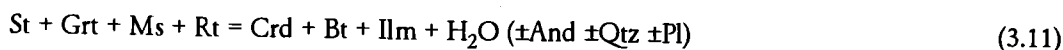
Resolver para un valor constante de a_{ilm} no es estrictamente correcto ya que a_{ilm} varía al variar P y f_{O_2} debido a que el equilibrio entre rutilo e ilmenita es trivariante en el sistema $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Ti-O}$, aunque valores de Fe_2O_3 menores en solución en ilmenita coexistente con rutilo son consistentes con condiciones de f_{O_2} más bajas. Aunque estos resultados pueden considerarse sólo como aproximados, se sugiere que bajo

condiciones de f_{O_2} mayores de 10^{-21} bar y a $600\text{ }^\circ\text{C}$ debería detectarse la presencia de componente hematites en la ilmenita, independientemente de la presión total del sistema. Esto sugiere que las condiciones de f_{O_2} de las rocas estudiadas son bajas, menores de 10^{-21} , por lo que el fluido estaría constituido esencialmente por mezclas de CH_4 y H_2O a alta P y su evolución composicional controlada por las secciones de bajo f_{O_2} de las reacciones de deshidratación (Figura 5.4.11d), aunque se necesitan datos más precisos para confirmar estos resultados. Los descensos de presión harían aumentar X_{CO_2} en el fluido ya que f_{O_2} aumenta a lo largo de la reacción [Bt] en los campos de la silimanita y andalucita (Figura 5.3.11cb), llegando a condiciones en que $X_{\text{CO}_2} = X_{\text{CH}_4}$ en los puntos en que las reacciones de deshidratación intersectan las superficies de $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{máxima}$ en equilibrio con grafito. Por lo tanto, como se ha indicado más arriba, la composición del fluido constaría de mezclas de $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ a baja P.

5.4.3.3. RELACIONES DE REACCIÓN CON CORDIERITA

La cordierita es un producto estable a baja P en rocas con composición apropiada, algo más magnésicas, aunque los análisis disponibles de roca total indican que la razón molar MgO/FeO de estas rocas no es muy diferente de las metapelitas grafitosas sin cordierita (Figura 3.1.8). Esto sugiere que la aparición de cordierita a baja P puede ser debida a la rotación de las *tie-lines* hacia composiciones ricas en Fe durante la descompresión.

A pesar de que las texturas reaccionales asociadas a cordierita en los gneises pelíticos cordieríticos indican que la blastesis de esta fase (+biotita) se debe a la descomposición de estauroлита, granate y moscovita (fengítica). el análisis reaccional efectuado más arriba (Capítulo 5.4.3) no ha permitido establecer con claridad las relaciones de reacción de cordierita ya que esta fase aparece como reactante y no como producto de descomposición de granate y estauroлита si el silicato de Al (andalucita) es implicado en los balances de masa. Aunque es probable que las reacciones locales de descomposición de estas fases y de blastesis de cordierita sean hasta cierto punto independientes (Capítulo 5.4.3), en base a las texturas reaccionales observadas en muestras individuales se puede considerar que la reacción global de blastesis de cordierita debería tener la forma (Capítulo 3.1.2):



La modelización de esta reacción en términos del sistema modelo KFMASH no es simple porque este sistema puede predecir blastesis de cordierita a partir de la asociación (previa) St-Bt-Als (o Grt-Bt-Als si se ha superado la reacción (5.147)) por descomposición de estauroлита (o granate) sólo si antes se desestabiliza la asociación Als+Bt. Sin embargo, en estas rocas (y todos los tipos de las rocas estudiadas) no existe evidencia textural alguna que indique la inestabilidad de And+Bt en algún momento de la evolución sufrida.

Los análisis de A. B. Thompson (1976b), Holdaway y Lee (1977) y Powell y Holland (1990) del sistema KFMASH incluyen diferentes conjuntos de reacciones que inestabilizan la asociación Als+Bt y son aplicables al presente caso ya que su intersección es factible por descensos de presión. La secuencia reaccional y de cambios topológicos posibles dependen de las reacciones que se consideren estables y metaestables. Por su simplicidad, en la Figura 5.4.13 se presentan la red petrogenética y las topologías AFM aplicables a cada sección P-T de Thompson (1976b). En esta Figura puede apreciarse que una descompresión bajo condiciones de T inferiores a la desestabilización de estauroлита mediante la reacción (5.147) resultaría en la intersección de las reacciones univariantes:

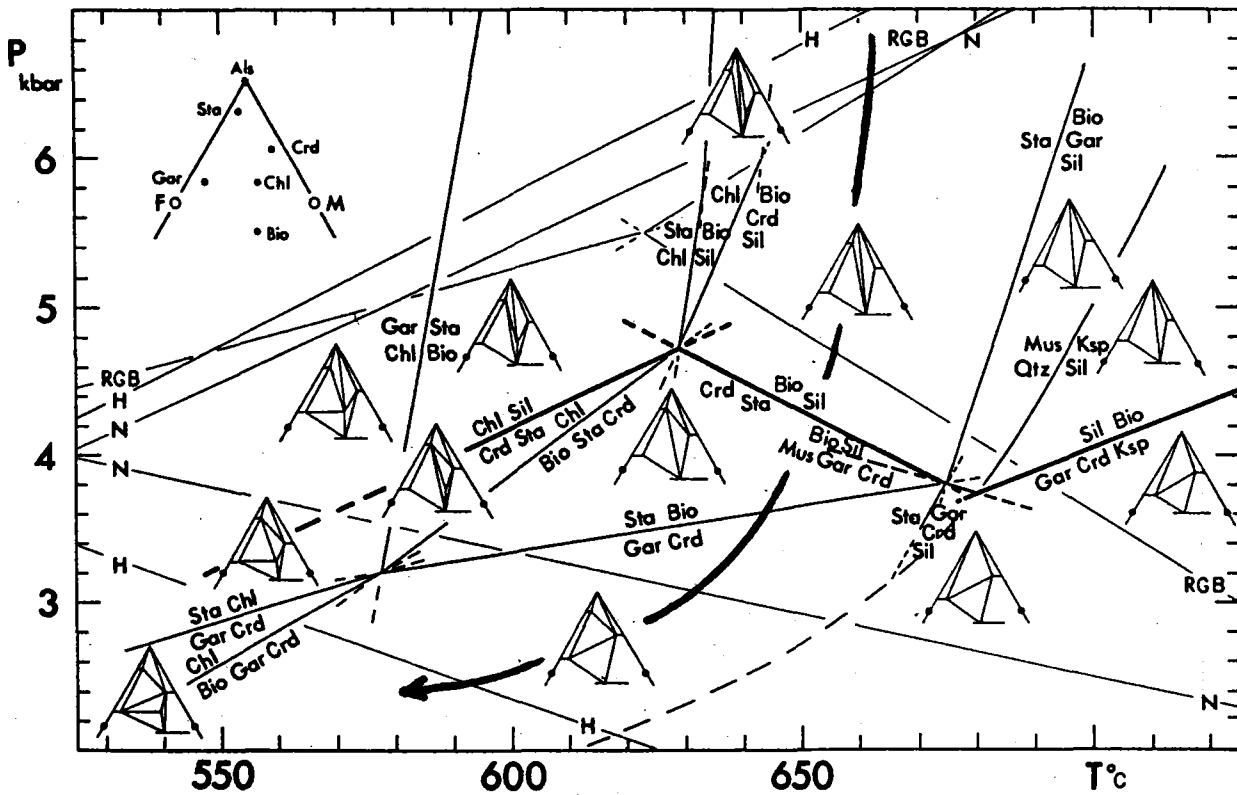
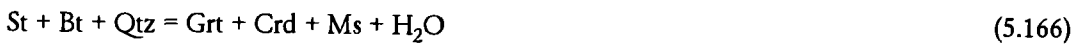


Figura 5.4.13. Red petrogenética de A.B. Thompson (1976b, su Figura 7) para reacciones discontinuas en el sistema KFMASH. Las transiciones de Al_2SiO_5 según Newton (1966, N), Richardson et al. (1969, RGB) y Holdaway (1971, H). Como indica A.B. Thompson, las reacciones discontinuas dibujadas con líneas gruesas marcan las presiones máximas para la aparición de cordierita en la mayoría de las composiciones de metapelitas. Nótese que la posibilidad de coexistencia $St+Bt+Crd+Ms+Qtz$ (y $Grt+Bt+Crd+Ms+Qtz$) supone la inestabilidad de $Als+Bt$ (i.e., reacción $Bt+Sil = Crd+St$ en la Figura, o 5.165 en el texto). La flecha gruesa indica la trayectoria P-T seguida por los gneises pelíticos.



(la cordierita $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$, se asume anhidra). Si los gneises pelíticos hubiesen intersectado la reacción de descomposición de estaurolita 5.147 durante la descompresión, la reacción univariante que describiría la inestabilidad de $Als+Bt$ sería (Figura 5.4.13):



(H_2O entre paréntesis para cordierita hidratada), ya que no se observa la inestabilidad de moscovita+cuarzo y la estabilidad de feldespato-K.

El hecho de que en las rocas estudiadas no se haya detectado la inestabilidad de $Als+Bt$ está de acuerdo con el hecho de que no se observa crecimiento de St o Gr a baja P , lo cual debería haberse observado

si las rocas intersectaron las reacciones (5.165)-(5.167) anteriores. Sin embargo, la operatividad de estas reacciones permite la coexistencia de asociaciones divariantes con St+Crđ y Grt+Crđ (Figura 5.4.13) que podrían explicar las texturas reaccionales observadas. Estas reacciones divariantes son (no balanceadas):



De entre estas reacciones cabe resaltar las (5.168) y (5.171), ya que describen las relaciones de los campos trifásicos St-Crđ-Bt y Grt-Crđ-Bt, respectivamente, en el diagrama AFM. Estas reacciones podrían explicar las texturas reaccionales observadas en los gneises pelíticos.

Por lo tanto, estamos ante una aparente paradoja, i.e., las reacciones divariantes pueden explicar las texturas reaccionales, pero las reacciones univariantes que permiten la operatividad de las anteriores no se detectan en las muestras estudiadas. Desde el punto de vista del equilibrio, la consideración de sistemas más complejos con un mayor número de componentes puede permitir la coexistencia de hasta cinco fases AFM (St-Grt-Bt-And-Crđ), y por lo tanto relaciones de reacción entre ellas sin necesidad de desestabilizar la asociación Als+Bt. Sin embargo, existen algunas evidencias de muestras naturales que sugieren que la generación de cordierita en estas rocas puede haber ocurrido mediante las reacciones divariantes anteriores (i.e., (5.168) y (5.171)) que operarían de manera irreversible por descomposición de estauroлита y granate relictos, del mismo modo que más arriba se ha explicado la descomposición de granate por la reacción [Als] una vez la roca intersectase el campo trifásico St-Bt-Als.

La asociaciones Grt-Crđ-Bt-Ms (i.e., reacción (5.171)) y St-Crđ-Bt-Ms (i.e., reacción (5.168)) son raras en pelitas de metamorfismo de contacto y regional (ver Pattison y Tracy, 1991, para una revisión). Pattison y Tracy (1991, p.147) indican que la asociación St-Crđ-Bt-Ms es aparente, i.e., no demostrada en equilibrio, en los escasos ejemplos documentados de metamorfismo regional (Zwart, 1958, 1962; Guitard, 1965; Osberg, 1968), y es virtualmente inexistente en rocas de metamorfismo de contacto. En base a las asociaciones comúnmente observadas en distintos tipos de series de facies, Pattison y Tracy (1991, p. 154-155) excluyen la posibilidad de coexistencia estable de la asociación St-Crđ-Bt-Ms para la mayoría de las composiciones normales de metapelitas (ver también Spear y Cheney, 1989, p. 158), esto es, sin considerar composiciones ricas en Zn y Li que amplían el campo de estabilidad de estauroлита. La asociación Grt-Crđ-Bt-Ms también es considerada metaestable por Pattison y Tracy (1991) en el sistema KFMASH, aunque reconocen que el efecto de componentes extra como Mn y/o Ca puede estabilizar el granate en asociaciones donde coexiste Crđ-Bt-Ms. La coexistencia de Crđ-Grt-Bt es típica de rocas de grado alto donde coexiste Kfs y la moscovita no es estable (ver A. B. Thompson, 1976b; Spear y Cheney, 1989; Pattison y Tracy, 1991).

En resumen, es posible que las reacciones univariantes (5.165)-(5.167) anteriores (y por lo tanto las reacciones divariantes (5.168)-(5.172)) sean metaestables para composiciones de metapelitas normales. Según la red petrogenética de Pattison y Tracy (1991), la reacción estable que debería dar lugar a la aparición de cordierita en el sistema KFMASH debido a una descompresión bajo condiciones de grado medio aplicables a las rocas estudiadas, es la reacción divariante (Figura 5.4.14):

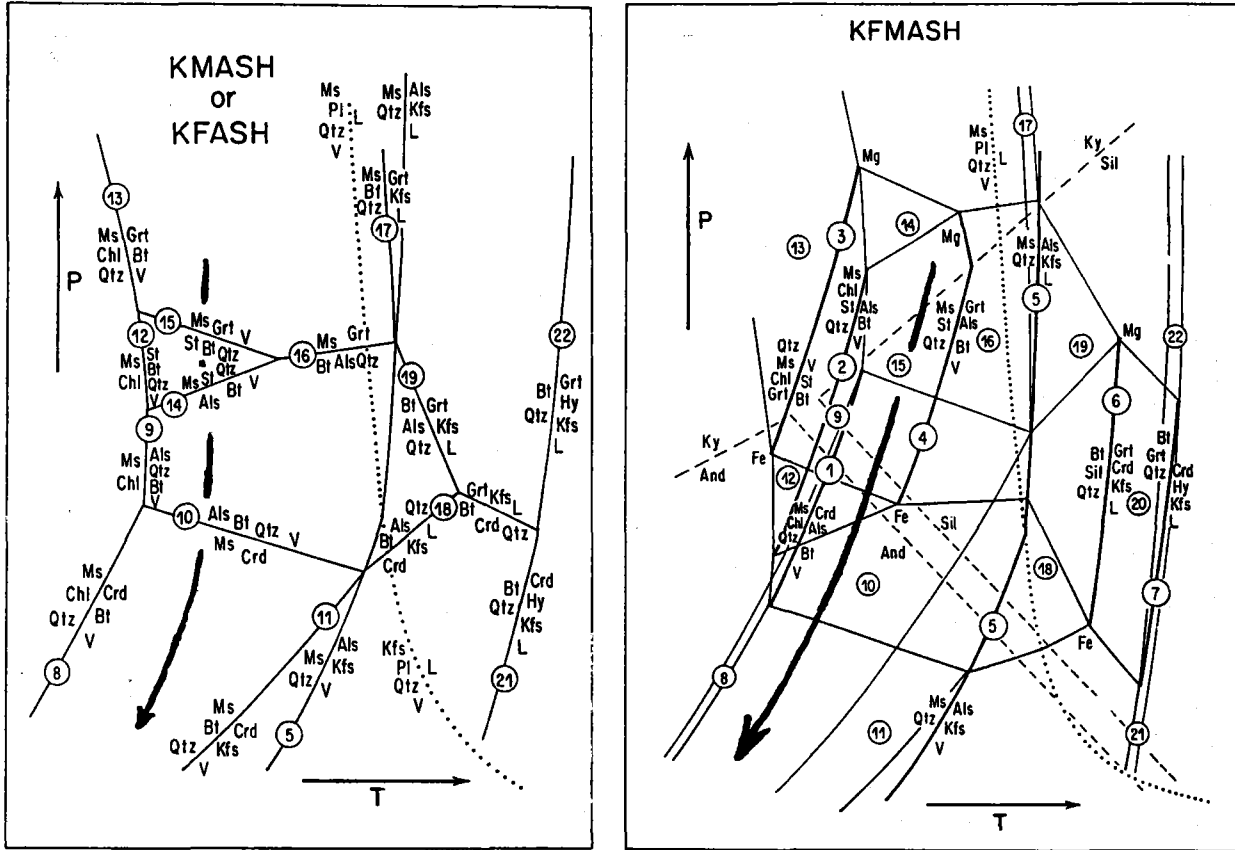


Figura 5.4.14. Red petrogenética esquemática de Pattison y Tracy (1991, sus Figuras 32 y 33; ver su Tabla 33 para las notación de las reacciones; 5 = H₂O; L = líquido granítico) para reacciones discontinuas (líneas gruesas) y continuas (líneas finas) en a) los subsistemas KMASH y KFMASH y b) el sistema KFMASH. La transición And = Sil es considerada como una banda. El campo marcado con 10 dentro de un círculo en b) indica la coexistencia divariante de Als+Bt+Crd(+Ms+Qtz+H₂O) en el sistema KFMASH, que aparece en el sistema modelo sometido a descompresión a partir de la reacción univariante en el sistema KMASH Als+Pht+Qtz+H₂O = Mg-Crd+Ms, marcada con 10 en b). En rocas ricas en Fe la cordierita aparece a partir de la correspondiente reacción divariante en el sistema KFMASH por rotación de las tie-lines hacia composiciones ricas en Fe. La flecha gruesa indica la trayectoria P-T seguida por los gneises pelíticos.



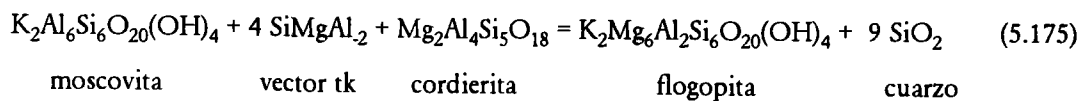
Esta reacción es consistente con las topologías AFM asumidas a baja P en la Figura 3.1.8 (y calculadas en la Figura 5.4.5) ya que no supone la inestabilidad And+Bt, y describe el campo trifásico And-Bt-Crd. Sería intersectada en estas rocas por la rotación de las tie-lines que unen la biotita con el resto de las fases hacia composiciones ricas en Fe durante la descompresión, ya que la aparición del campo trifásico Als-Bt-Crd habría ocurrido a presiones intermedias por la reacción univariante en el sistema KMASH:



Esto permite explicar además porqué la cordierita (o agregados piniticos) se observa sólo en algunas rocas (i.e., debido a su composición algo más magnésica), siendo And+Bt la asociación estable a baja P en la mayor parte de los casos. Si se hubiesen intersectado las reacciones univariantes anteriores, que permiten la operatividad estable de las reacciones divariantes (5.168) y (5.171), las asociaciones con cordierita serían prácticamente una constante en todas las rocas estudiadas dadas las escasas variaciones en Mg/Fe de las mismas (Figura 3.1.8).

Por lo tanto, si los sistemas naturales pueden aproximarse a los sistemas modelo (KFMASH), parece que la blastesis de cordierita en los gneises pelíticos ha ocurrido mediante reacciones metaestables de descomposición de estauroлита y granate, que operarían hasta cierto punto de manera independiente en los puntos de reacción controlados por la localización de las fases reactantes, como lo indican todas las texturas de reacción que afectan al granate y estauroлита (y moscovita fengítica, ver más adelante). Existen muchas reacciones estequiométricamente posibles en el sistema KFMASH que podrían representar estas reacciones metaestables. Además de las reacciones divariantes KFMASH anteriores (5.168) y (5.171), se puede considerar la reacción (5.170) ya que puede incluir los componentes de las micas (incluyendo el componente tschermak) y los óxidos de Fe-Ti al considerar un sistema más complejo. Aunque la consideración de sistemas multicomponentes puede aliviar hasta cierto punto estas conclusiones, las evidencias anteriores al respecto de la escasez de asociaciones con St-Crd-Bt-Ms y Grt-Crd-Bt-Ms en metapelitas naturales parece que la conclusión anterior es preferible. De la discusión presentada en el Capítulo 4.5, se concluyó que las fuertes variaciones composicionales de las biotitas de la muestra T348 (gneis pelítico con cordierita) son asignables a problemas de balances de masa locales (influenciados esencialmente por Ti y Al) asociados a los procesos reacciones de baja P ya que todas las biotitas son texturalmente tardías. Además, las sustituciones operativas deducidas de los espectros composicionales se interpretaron como representativas de procesos metaestables ya que no son normalmente identificadas al analizar secuencias progradas aparentemente equilibradas. El resultado del progreso de las reacciones metaestables de descomposición de estauroлита y granate darían lugar a la asociación estable a baja P predecible por el sistema simple KFMASH en rocas de composición apropiada, i.e., And+Bt+Crd. Estas relaciones se ilustran en la Figura 5.4.15 para la muestra T348.

Mención aparte merecen las texturas de descomposición de las placas de moscovita fengítica, que presentan la asociación intercrecida Bt+Crd(pinita)+Ilm+Qtz (Capítulo 4.4.5) e indican la operatividad de reacciones de descomposición del componente tschermak en la moscovita. Considerando el sistema simple KFMASH, la reacción de descomposición de moscovita es:



que procede hacia la derecha por descensos de presión (e.g., A.B. Thompson, 1982; Pattison, 1985). Esta reacción divariante, que describe el campo trifásico Ms-Bt-Crd en el diagrama AKM (Figura 3.1.8), no es aplicable ya que consume cordierita, que sin embargo se observa como producto de descomposición. La inclusión de silicato de Al (i.e., considerando la asociación divariante Als-Crd-Bt-Ms-Qtz-H₂O en el sistema KFMASH) permite solucionar el problema ya que es posible generar una reacción de transferencia neta que

describa la descomposición del component tschermak en moscovita para generar cordierita y biotita por combinación lineal de las reacciones (5.174) y (V175). Aunque la estequiometría exacta de esta reacción depende de las contribuciones respectivas de ambas reacciones, una posible estequiometría es:



Esta reacción es equivalente al balance de masa (V139c) obtenido en el Capítulo 5.4.3 para el sistema multicomponente KNaCaFMnMATiSH. Debe tenerse en cuenta que las reacciones (5.174) y (5.175) operan en sentido contrario durante la descompresión, esto es, produciendo y consumiendo cordierita, respectivamente. Por lo tanto, para explicar las texturas de descomposición de las moscovitas fengíticas de los gneises pelíticos la contribución de la reacción (5.174) en términos de moles de cordierita implicados debe ser mayor que la de la reacción (5.175) (en el caso de la reacción 5.176 la proporción es 2:1). Esto es consistente con lo esperable del análisis del sistema KFMASH, aunque dado que no se observa la implicación de Als en estas texturas, debe concluirse cierta movilidad del Al a la escala de la lámina delgada. Aunque no se observen procesos claros de disolución de Als, la ausencia o escasez de distena y fibrolita, por comparación con los gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And, indica que estas fases han podido consumirse durante la descompresión.

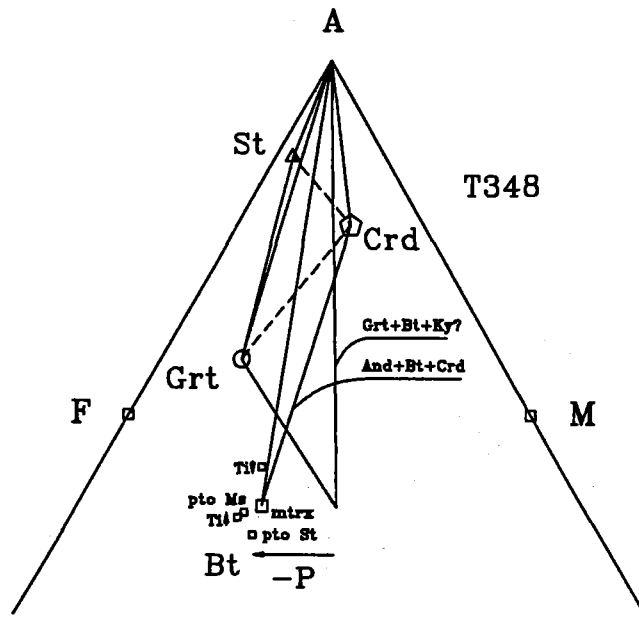


Figura 5.4.15. Diagrama AFM de Thompson (1957) para el gneis pelítico con cordierita T348 que ilustra la evolución de las asociaciones de fases desde condiciones de P intermedia (Grt+Bt+Ky?, la distena no coexiste actualmente en esta muestra) a baja P (And+Bt+Crd). Se han proyectado las distintas composiciones de biotita (símbolos como en la Figura 5.4.1). Las tie-lines Crd-St y Crd-Grt son discontinuas para mostrar sus relaciones metaestables. Las composiciones de biotita en equilibrio bajo condiciones de P intermedia se asumen más ricas en Mg que las actuales.

5.5. GNEISES LEUCOCRATOS

Las relaciones de campo y características petrográficas, composicionales e isotópicas (Apéndice VI) de los gneises graníticos del complejo de Torrox indican un origen metasedimentario de sus protolitos. El complejo muestra características de cuerpos anatéticos enraizados o débilmente movilizados, y no existe ninguna característica que sugiera emplazamiento desenraizado a gran escala de fundidos graníticos. Por ejemplo, las dimensiones de los cuerpos de gneises porfiroides con Ms+Bt y megacrystalos de Kfs, que son de aspecto granitoide, presentan algunos metros de potencia, lo que puede asignarse a autointrusiones de escala moderada (Figura 2.2.4d). El complejo de gneises, por lo tanto, puede considerarse como un cuerpo anatético heterogéneo de grado alto, lo cual es consistente con la inexistencia de estaurilita en las rocas de composición pelítica intercaladas (Capítulo 3.2.2 y Figura 3.2.8).

Las asociaciones de fases, composiciones minerales y texturas indican que el complejo gneísico de Torrox alcanzó altas presiones, y subsecuentemente sufrió una importante descompresión. El desequilibrio resultante de la descompresión de la secuencia en los gneises leucocratos se pone de manifiesto claramente por los amplios espectros composicionales de las micas (Capítulos 4.4 y 4.5), aunque la coexistencia de asociaciones incompatibles no es tan evidente en estas rocas como en las metapelitas grafitosas. El evento de alta P-T es anterior al desarrollo de la deformación principal (D_2 - D_3), y está representado por fases como distena, granate y rutilo. La descompresión a alta temperatura viene indicada por la mayor parte de las texturas encontradas (Capítulo 3.2), tales como la presencia de los tres polimorfos de Al_2SiO_5 en la matriz y como inclusiones en el interior de fenocristales de feldespatos, la pseudomorfosis de rutilo por ilmenita en enclaves restíticos, el reemplazamiento de granate por Ms+Bt+Pl en gneises bandeados con Ms+Bt+Grt y esquistos moscovíticos con Ms+Bt+Grt±Kfs, y, particularmente, las texturas reaccionales y heterogeneidades composicionales asociadas de las moscovitas en todos los tipos de gneises y esquistos moscovíticos (Capítulos 3.2 y 4.4), ya que éstas conllevan la descomposición del componente leucofilita (±trioctaédrico, ±Ti-moscovita) y, en algunos casos, la inestabilidad de moscovita (como fase) en sistemas saturados en SiO_2 .

Un aspecto importante en la evaluación de las condiciones P-T y la historia reaccional sufridas por estas rocas es la presencia de una fase líquida durante su evolución. Esto es claro en los gneises aplíticos y segregados y venas graníticas discordantes, pero las relaciones de campo (Capítulo 2.2.2) y algunas de las texturas de los gneises bandeados y porfiroides (Capítulo 3.2) también indican que una fase líquida coexistió durante el desarrollo de las estructuras relacionadas con la deformación principal y los estadios iniciales de la descompresión. La necesidad de considerar sistemas parcialmente fundidos es un impedimento para evaluar la historia reaccional sufrida, dado el desconocimiento de la composición del líquido. Un aspecto importante desde el punto de vista petrogenético es que las asociaciones Ms+Qtz+Kfs (en los gneises) y Ms+Qtz (en los esquistos moscovíticos intercalados) son estables bajo las condiciones de P intermedia (Capítulo 3.2.2). Texturas que indiquen la desestabilización de la asociación moscovita+cuarzo se observan exclusivamente bajo condiciones subsólidas a baja P, en el campo de estabilidad de andalucita.

Debido a su heterogeneidad composicional, los distintos tipos de gneises leucocratos y rocas asociadas presentan historias reaccionales distintas. Por esta razón, es conveniente proceder a su descripción en función de grupos de rocas.

5.5.1. GNEISES BANDEADOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE

5.5.1.1. RELACIONES DE FASES

Las relaciones de las fases presentes en este tipo de rocas pueden apreciarse en los diagramas AKF y AFM de la Figura 5.5.1. Al igual que en el caso de las metapelitas grafitosas, estos diagramas son termodinámicamente no válidos ya que los puntos de proyección incluyen vectores de intercambio (que condensan el sistema) y componentes cuyo potencial químico no está fijado a P y T fijas (e.g., TiO_2 , dada la no coexistencia de rutilo o ilmenita). No obstante, en estos diagramas pueden apreciarse las variaciones composicionales de las fases y los cambios en la orientación de las *tie-lines* debidos a los procesos reaccionales asociados con la descompresión. Respecto de las moscovitas, el descenso en los componentes leucofilita, Ti-moscovita, pirofilita, y biotita (trioctaédrico) y la tendencia hacia composiciones cercanas al término moscovita (+paragonita) de las moscovitas primarias se aprecia claramente en el diagrama AKF. Como se ilustró en el Capítulo 4.4.4.1, estos cambios están asociados a la descomposición de moscovita y desarrollo de intercrecimientos de Bt+Qtz. Las biotitas de la matriz ricas en Ti presentan cantidades de Al algo más bajas que las lamelas intercrecidas en las moscovitas primarias, y éstas, a su vez, son más pobres en Al que las biotitas intercrecidas en las moscovitas pegmatíticas, las biotitas de la matriz reequilibradas y las que son el producto de descomposición de granate (Figura 5.5.1, Capítulo 4.5.5.1, y ver más adelante). Los cambios composicionales en el granate se muestran en los diagramas AKF y AFM indirectamente, esto es, por cambios aparentes en Al que son el resultado de la proyección desde la molécula de anortita, lo que implica que las composiciones de los núcleos, ricas en grosularia ($Ca > 0.6$), presentan menos Al en la proyección que las composiciones reequilibradas más pobres en Ca.

Las relaciones composicionales de las fases proyectadas permiten establecer el cambio de topología asociado a la descompresión. El descenso en la razón Mg/Fe (y Ti) detectado en las biotitas de la matriz al progresar la descomposición de granate durante la descompresión no se observa al considerar las lamelas de biotita intercrecidas en las moscovitas primarias y pegmatíticas (diagrama AFM de la Figura 5.5.1). Este hecho evidencia la necesidad de implicar balances de masa locales y difusión limitada en Al, Ti, Fe y Mg para explicar las heterogeneidades composicionales de las biotitas tardías, y que los distintos procesos reaccionales sufridos por estas rocas durante la descompresión progresaron, hasta cierto punto, independientemente, de acuerdo con lo discutido en el Capítulo 4.5.7. La asociación precoz de P intermedia, constituida por Ms(rica en Si)+Bt(rica en Ti)+Grt(rico en Ca), da paso a las asociaciones de baja P formadas por:

- Ms(bajo Si)+Bt(bajo Ti) en la matriz (el granate se considera metaestable)
- Ms(bajo Si)+Bt(alto Ti) en los intercrecimientos de las moscovitas primarias
- Kfs+And+Bt en los segregados pegmatoides

La composición de este tipo de gneises es consistente con la asociación precoz Ms(rica en Si)+Bt(rica en Ti)+Grt(rico en Ca) de la matriz, y con todas las asociaciones de baja P que implican a las lamelas de biotita intercrecidas, pero contradice la asociación de baja P formada por Ms(bajo Si)+Bt(bajo Ti) en la matriz. Esto viene indicado por la ausencia de intersección de la *tie-line* Ms(bajo Si)-Bt(bajo Ti y bajo Mg/Fe) con el campo proyectado de la composición de los gneises bandeados, y es debido a la baja razón Mg/Fe de

las biotitas producto de descomposición de granate (diagrama AFM de la Figura 5.5.1). Esta contradicción, que en definitiva es un problema de balance de masa, no se soluciona aún si el granate de bajo Ca definiera junto con Bt y Ms la asociación de baja P, y sugiere que la composición de la biotita producto de granate es metaestable. Esto es consistente con la anómala composición de estas biotitas, extremadamente rica en ^{VI}Al (ca. 1.4 átomos pfu), por comparación con otras biotitas de metapelitas y gneises de grado medio y alto, que no suelen superar 1.1 átomos pfu de ^{VI}Al (Guidotti, 1984; ver Capítulos 4.5.3 y 4.5.5.1, Figuras 4.5.1 y 4.5.10). Por lo tanto, las relaciones de fases permiten reafirmar las conclusiones parciales discutidas en el Capítulo 4.5.7 al respecto de la operatividad metaestable de los vectores Ti-Al-vacante ($Ti_4^{VI}(O)_{-1}^{VI}Al_{-3}$) y Si-vacante ($Si_2^{VI}(O)_{-1}^{VI}Al_{-2}Mg_{-1}$) en la explicación de la heterogeneidad composicional de estas biotitas, que resulta de la limitada difusión del Ti y Al.

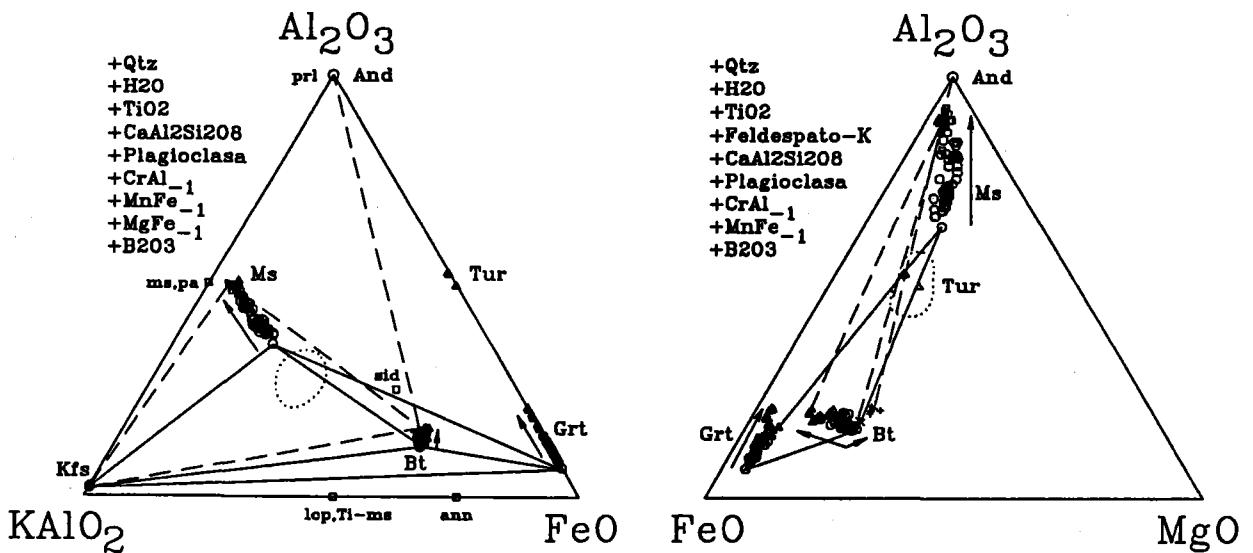


Figura 5.5.1. Diagramas AKF y AFM para las muestras de gneises bandeados con Ms+Bt+Grt del complejo de gneises de Torrox. Los puntos de proyección plagioclasa y feldespato-K son medias de fenocristales de estas fases en cada muestra. Se indican también la proyección de moléculas significativas para las soluciones sólidas moscovita y biotita (ms: moscovita, pa: paragonita, lcp: leucofilita; Ti-ms: Ti-moscovita; prl: pirofilita; ann: annita; sid: siderofilita; ver Capítulos 4.4 y 4.5 para la definición de estas moléculas). Símbolos: Moscovita: Círculos: cristales primarios; Cuadrados: granos recrystalizados; Triángulos: cristales pegmatíticos. Biotita: Círculos: cristales de la matriz; Triángulos: cristales producto de granate; Aspas: lamelas intercrecidas en moscovitas primarias de la matriz; Cruces: lamelas intercrecidas en moscovitas pegmatíticas. Granate: Círculos: Ca > 0.6 átomos pfu.; Triángulos: Ca < 0.6 átomos pfu (las variaciones en Al del granate son artefactos de la proyección desde la molécula de anortita). Las flechas indican el sentido de cambio composicional en las fases debido al progreso de reacciones asociadas a la descompresión. Las tie-lines representan las asociaciones pre-descompresión (líneas continuas) y las resultantes de la descompresión (líneas discontinuas). No se especifican las tie-lines que unen turmalina con el resto de las fases. El campo definido por la línea de puntos representa la composición proyectada de este tipo de gneises (ver Figura 3.2.8). Nótese que la tie-line Ms(bajo Si)-Bt(bajo Ti y Mg/Fe) no interseca la composición proyectada de los gneises en el diagrama AFM.

5.5.1.2. ESTIMACIONES TERMOBAROMÉTRICAS

En los gneises con Ms+Bt+Grt, la trayectoria de descompresión puede establecerse con cierta precisión, aunque no así las condiciones P-T asociadas a las condiciones de alta P. Los resultados de las

estimaciones termobarométricas en tres de las cuatro muestras analizadas se presentan en la Tabla 5.5.1 y Figura 5.5.2. Existen dificultades en la aplicación de los equilibrios GARB y GAMB (en estas muestras no coexisten silicatos de Al, por lo que no puede aplicarse el barómetro GASP) debido a las fuertes heterogeneidades composicionales que presentan las fases Bt, Grt, Ms y Pl (Capítulo 4), por lo que las condiciones de equilibrio no pueden demostrarse. Las composiciones usadas en la mayoría de los cálculos son: granate de alto Ca ($X_{\text{grs}} > 0.2$), biotita de alto Ti ($\text{Ti} > 0.3$ átomos pfu), plagioclasas incluidas en fenocristales de Kfs y de la matriz ($X_{\text{an}} < 0.2$), y moscovita de alto Si ($\text{Si} > 6.5$ átomos pfu) (Tabla 5.5.1). Como se ha indicado más arriba, estas composiciones pueden aproximarse a las condiciones de equilibrio previas a la descompresión, ya que (1) los granates son ricos y relativamente homogéneos en Ca, excepto en los bordes con zonación invertida en Mg/Fe y X_{sps} donde X_{grs} también es menor (Capítulo 4.6.4, Figura 4.6.18, y diagrama AFM de la Figura 5.5.1), y (2) las biotitas de la matriz reequilibradas y/o crecidas por procesos reaccionales de descomposición de granate durante la descompresión son más pobres en Ti y ricas en Fe (Capítulo 4.5.5, Figuras 4.5.1 y 4.5.10, y Figura 5.5.1). Como puede inferirse del diagrama AFM de la Figura 5.5.1, las temperaturas GARB calculadas usando composiciones de biotita con contenidos de Ti intermedios y bajos (no presentadas en la Tabla 5.5.1) son más altas que las calculadas con las composiciones ricas en Ti, lo cual se debe al aumento en la razón $(\text{Mg/Fe})^{\text{Bt}}$ (i.e., $K_D^{\text{Mg-Fe(Grt-Bt)}} \rightarrow 1$). Esto indica la ausencia de equilibrio entre los bordes de los granates y la biotita de la matriz que es producto de granate, de manera similar a lo encontrado en las metapelitas grafitosas (Capítulo 5.4.2), aunque en este caso parecen preservarse las composiciones relictas de mayor presión.

Las cálculos barométricos con el calibrado del equilibrio GAMB de Hodges y Crowley (1985) y distintas combinaciones de expresiones a-X para los componentes de fase implicados, resultan en presiones elevadas, entre 12-14 kbar (a 650 °C, Tabla 5.5.1). Presiones aún mayores, entre 13-19.5 kbar se obtienen con los calibrados empíricos de Hoisch (1990), que incluyen los equilibrios (5.80)-(5.84) que consideran el componente leucofilita de la moscovita, además de los equilibrios GAMB (5.60)-(5.61). Estos resultados son poco precisos ya que las composiciones usadas por Hodges y Crowley (1985) y Hoisch (1990) en sus cálculos de regresión difieren bastante de las presentes en los gneises bandeados analizados, particularmente en lo que respecta a las micas (estos autores usaron asociaciones pelíticas que contienen alguno de los polimorfos de Al_2SiO_5 , por lo que las micas están saturadas en Al). Además, las posibles imprecisiones de los equilibrios GARB y GASP usados para estimar T y P en los cálculos de regresión, y las escasamente conocidas relaciones a-X de las micas fengíticas, resultan en una elevada incertidumbre en los cálculos anteriores (ver Capítulo 5.2.2.3). En este trabajo se asume una precisión máxima de ± 2 kbar en las estimaciones de P (Hodges y Crowley, 1985). A pesar de estas incertidumbres, los resultados obtenidos sugieren presiones superiores a 10 kbar, de acuerdo con los elevados contenidos en Si de las moscovitas primarias de estas rocas. La aplicación del barómetro gráfico de la fengita de Massonne y Schreyer (1987, ver Figura 5.5.2) resulta en ca. 11 kbar (a 650 °C) usando el contenido máximo de Si en las moscovitas analizadas ($\text{Si} = 6.66$ átomos pfu, Capítulo 4.4.4.1). Esta presión debe considerarse como una estimación mínima, ya que no se conoce la composición original de las moscovitas primarias de estas rocas, que en todos los casos ha sufrido descomposición del componente leucofilita (Capítulo 4.4.4.1). Por lo tanto, las estimaciones barométricas sugieren que estos gneises ha sufrido presiones aparentemente más elevadas que las registradas en la serie de metapelitas grafitosas, posiblemente en el rango de 11-15 kbar (Figura 5.5.2).

Tabla 5.5.1. Estimaciones termobarométricas en tres de los gneises bandeados con Ms+Bt+Qtz analizados del complejo gneísico de Torrox y sumario de los datos composicionales de las fases usados en los cálculos.

Termometría GARB (°C) (Cálculos a 10 kbar).															
Muestra	Granate			Biotita			Temperatura (°C)								
	n§	Mg/Fe	X _{grs}	n	Mg/Fe	X _{Ti}	K _D *	F&S	H&S	G&S	I&M	I&M	Th	P&L	B
	A		B												
T313	3	0.072	0.205	9	0.338	0.058	0.214	666	745	746	641	646	685	630	648
(1σ)		(0.004)	(0.004)		(0.012)	(0.003)	(0.016)	(31)	(31)	(33)	(28)	(30)	(23)	(15)	(29)
T316	10	0.054	0.208	9	0.291	0.056	0.186	613	692	702	593	595	644	603	594
(1σ)		(0.004)	(0.009)		(0.014)	(0.003)	(0.015)	(28)	(28)	(30)	(26)	(28)	(22)	(15)	(27)
T336	18	0.059	0.236	11	0.323	0.056	0.183	607	695	695	602	612	639	599	605
(1σ)		(0.004)	(0.012)		(0.025)	(0.005)	(0.017)	(33)	(33)	(36)	(30)	(33)	(25)	(18)	(31)

Nota: n§ = número de análisis. En todos los casos se han usado biotita de alto Ti (Ti > 0.3 átomos pfu) y granate de alto Ca (X_{grs} > 0.2). Las abreviaturas de los distintos calibrados como en la Tabla 5.4.1. * K_D = (Mg/Fe)^{Grt}/(Mg/Fe)^{Bt}. Error estándar sobre K_D y T propagado en base a las desviaciones estándar de los grupos composicionales de las fases.

Barometría GAMB de Hodges y Crowley (1985) y modificaciones de modelos de solución. (bar) (Cálculos a 650 °C, excepto para Pl pto Grt (T336), calculado a 600 °C)

Muestra	Grupo	Plagioclasa		Granate		Moscovita	Biotita							
		X _{an}	X _{ab}	Mg/Fe	X _{grs}	X[VI] _{Al}	X _K	Mg/Fe	P1	P2	P3	P4	P5	P6
T313	inc-Kfs(n)	0.088	0.879	0.072	0.205	0.821	0.862	0.338	13.2	13.6	13.5	13.8	14.4	14.2
	inc-Kfs(b)	0.128	0.843	0.072	0.205	0.821	0.862	0.338	12.1	12.3	12.3	12.5	12.8	12.8
	matriz§	0.144	0.826	0.074	0.163	0.821	0.862	0.338	11.3	11.1	11.5	11.3	11.9	11.9
T316	matriz	0.064	0.907	0.054	0.208	0.782	0.841	0.291	14.1	14.5	14.5	14.9	15.7	15.3
	inc-Kfs	0.097	0.878	0.054	0.208	0.782	0.841	0.291	12.8	13.1	13.2	13.5	14.0	13.8
T336	matriz	0.106	0.861	0.059	0.236	0.862	0.832	0.323	12.8	13.3	13.0	13.5	13.7	13.6
	Pl pto Grt§	0.191	0.785	0.045	0.131	0.862	0.832	0.296	8.6	8.0	8.7	8.2	8.7	9.1

Nota: P1-P6 (kbar) como en Tabla 5.4.1. En todos los casos se ha usado, biotita de alto Ti, moscovita de alto Si, y granate de alto Ca en los cálculos excepto §: plagioclasa de la matriz más granate de bajo Ca (T313), y plagioclasa producto de descomposición de granate más bordes de granate más biotita con 0.2 < Ti < 0.3 (T336). En este últimos caso la temperatura de cálculo es 600 °C (ver texto).

Barometría de Hoisch (1990) (bar) con los modelos de actividad definidos por este autor (Cálculos a 650 °C, excepto para Pl pto Grt (T336), calculado a 600 °C).

Muestra	Grupo	Plagioclasa		Granate		Moscovita	Biotita							
		X _{an}	X _{ab}	Mg/Fe	X _{grs}	X[VI] _{Al}	X _K	Mg/Fe	P60	P61	P81	P82	P83	P84
T313	inc-Kfs(n)	0.088	0.879	0.072	0.205	0.821	0.862	0.338	16.6	15.4	18.2	17.5	16.9	16.2
	inc-Kfs(b)	0.128	0.843	0.072	0.205	0.821	0.862	0.338	14.7	13.6	16.1	15.5	15.0	14.4
	matriz	0.144	0.826	0.074	0.163	0.821	0.862	0.338	13.7	12.7	15.0	14.4	13.9	13.3
T316	matriz	0.064	0.907	0.054	0.208	0.782	0.841	0.291	17.5	16.8	19.5	19.0	18.9	18.8
	inc-Kfs	0.097	0.878	0.054	0.208	0.782	0.841	0.291	15.5	14.9	17.3	16.9	16.8	16.9
T336	matriz	0.106	0.861	0.059	0.236	0.862	0.832	0.323	15.3	14.7	17.1	16.7	15.7	15.1
	Pl pto Grt	0.191	0.785	0.045	0.131	0.862	0.832	0.296	8.9	9.3	10.3	10.5	9.6	9.7

Nota: P61-P84 (kbar) como en Tabla 5.4.1. Temperatura de cálculo como en GAMB.

Un amplio espectro de temperaturas (600-750 °C) se obtiene en las muestras estudiadas usando los distintos calibrados del equilibrio GARB y expresiones a-X (Tabla 5.5.1). En la Figura 5.5.2 se presentan los resultados extremos, obtenidos con los calibrados de Indares y Martignole (1985, modelo A) y Hodges y Spear (1982). Como resultado general, las temperaturas más altas se obtienen cuando los modelos de actividad de los componentes del granate (Hodges y Spear, 1982; Ganguly y Saxena, 1984; Berman, 1990) se incluyen para corregir el calibrado experimental de Ferry y Spear (1978). La composición rica en Ca de los

granates, y rica en Ti y ^{VI}Al en las biotitas, implica la necesidad tener en cuenta las relaciones a-X de granate y biotita. La inclusión de modelos a-X para la biotita que corrigen su desviación del sistema puro Fe-Mg (Indares y Martignole, 1985) resulta en estimaciones de temperatura más bajas (600-650 °C), y sus bandas de error se superponen a las soluciones de los calibrados experimentales (Ferry y Spear, 1978; Perchuk y Larent'eva, 1983) y empíricos (A.B. Thompson, 1976b).

Aunque las temperaturas cercanas a 750 °C pueden parecer muy elevadas, a priori, no existe criterio para acotar la temperatura sufrida por estas rocas bajo condiciones de alta P dentro del rango de 600-750 °C. En gran medida, esto se debe al hecho de que la elevada presión sufrida no permite excluir el rango de temperaturas más elevado, dado que la reacción de fusión por deshidratación de moscovita en condiciones anhidras:



(sistema KNaFASH); L = líquido granítico), que marca el límite máximo de temperatura sufrida en el complejo gneísico de Torrox, presenta pendiente dP/dT positiva hasta, al menos, 20 kbar (Pêto y Thompson, 1974; A.B. Thompson, 1982, 1988a; Clemens, 1984; Le Breton y Thompson, 1988; Vielzeuf y Holloway, 1988; ver Figura 5.5.2). Las temperaturas obtenidas con otras rocas del complejo de gneises de Torrox tampoco permiten establecer con claridad la temperatura sufrida bajo condiciones de alta P, aunque no excluyen condiciones cercanas a 650-700 °C (ver más adelante). Puesto que no existe impedimento para la coexistencia de moscovita a estas temperaturas debido a las elevadas presiones sufridas, es muy probable que esta fase coexistiera con un líquido bajo estas condiciones iniciales dado que las temperaturas obtenidas en estos gneises bandeados son superiores al sólido granítico saturado en H₂O, definido en el sistema KNaFASH por la reacción:



(Figura 5.5.2). A pesar de estas incertidumbres, en este trabajo se considera que la temperatura prevaleciente durante las condiciones de P intermedia (> 10 kbar) debieron estar en torno a 650 °C.

A partir del estadio inicial de alta presión y alta temperatura, una fuerte descompresión se detecta por las cantidades menores de X_{grs} , y mayores de X_{spss} , en los bordes de los granates, tanto si éstas son consideradas como una características de crecimiento (Green, 1977) o de modificación difusional, y por los reemplazamientos de granate por Pl (rica en Ca) - Qtz - Ms - Bt (Ti intermedio) que cortan a la zonación del granate (Capítulo 4.6.4). Las heterogeneidades composicionales y las texturas reaccionales de las moscovitas de estas rocas indican una fuerte y continuada descompresión hasta condiciones de baja P. El descenso en Si (de 6.66 a 6.14 átomos pfu) que resulta del proceso de descomposición fengítica y recristalización de las moscovitas primarias supone un cambio de presiones desde 11 a 2-3 kbar (barómetro de la fengita, Massonne y Scheryer, 1987), mientras que la descomposición de las moscovitas pegmatíticas en agregados de And+Kfs+Bt indica que se alcanzaron bajas presiones a temperaturas relativamente elevadas ya que se habría superado el límite máximo de estabilidad de moscovita en sistemas saturados en SiO₂. Dada la presencia de moscovita en todo estos gneises bandeados y en los segregados pegmatíticos, la inestabilidad de moscovita+cuarzo ha debido proceder en condiciones subsólidos mediante la reacción:



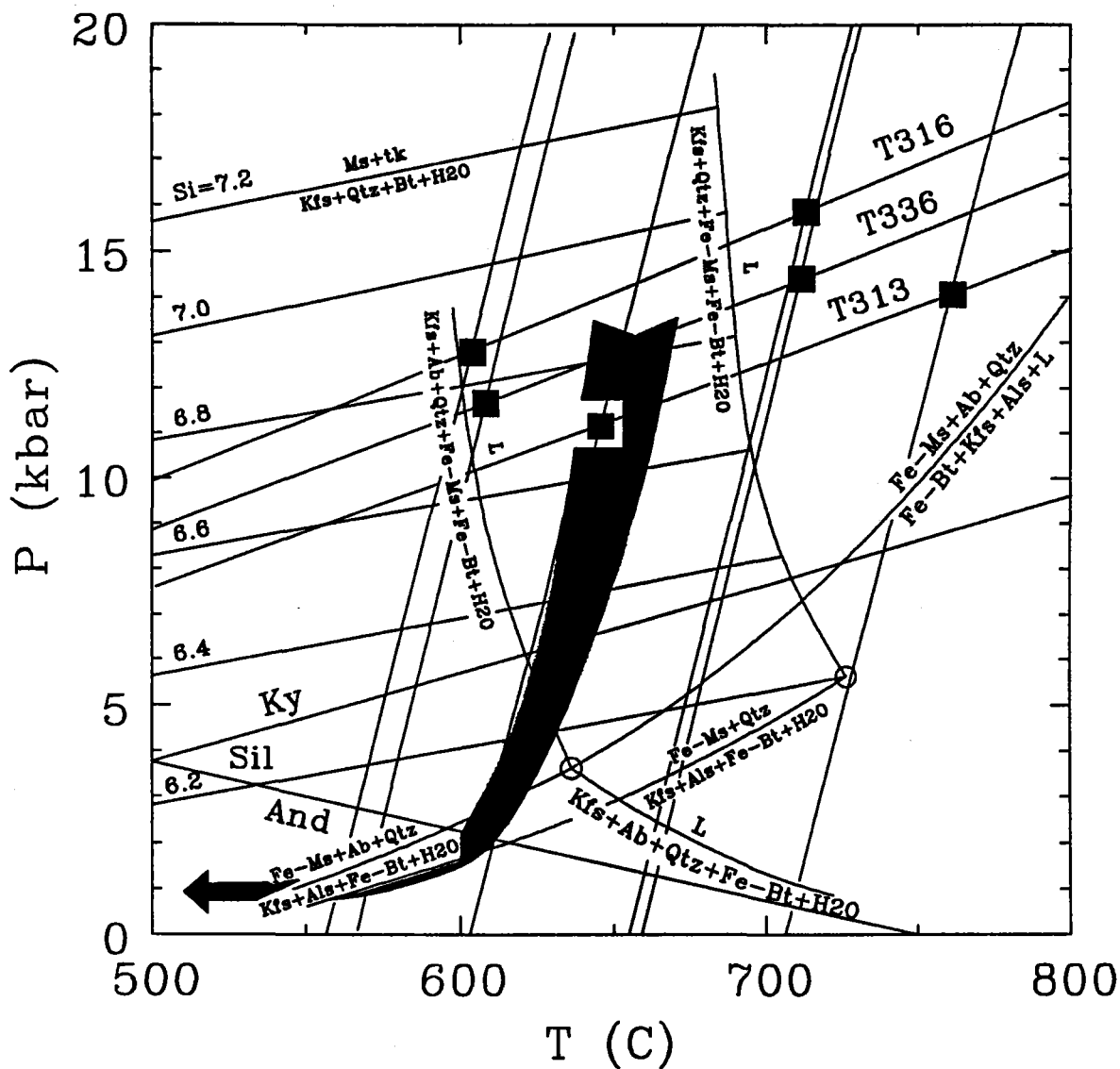


Figura 5.5.2. Diagrama P-T que muestra los resultados termobarométricos en los gneises bandeados con $Ms+Bt+Grt$ del complejo gneísico de Torrox utilizando las composiciones de plagioclasa de la matriz de la Tabla 5.5.1. Cuadrados rellenos: soluciones simultáneas del barómetro GAMB (P_5 en Tabla 5.5.1, Hodges y Crowley, 1985, con las actividades de grosularia y almandino de Berman, 1990, anortita de Fuhrman y Lindsley, 1988, y moscovita de Chatterjee y Flux, 1986), y las soluciones extremas del termómetro GARB: i.e. Ferry y Spear (1978) con las actividades de almandino y piropero en el granate de Hodges y Spear (1982) ($T(HSS)$ en Tabla 5.5.1, rectas de alta T), y con las actividades de flogopita y annita de Indares y Martignole (1985, modelo A) ($T(I\&M,A)$ en Tabla 5.5.1, rectas de baja T). El punto triple de los polimorfos de Al_2SiO_5 es de Holdaway (1971), las reacciones en los sistemas KFMASH y KNaFMASH según A.B. Thompson (1982), y las isopletas de Si para la reacción $Ms+tk$ (vector tschermak) = $Kfs+Qtz+Bt+H_2O$ en el sistema KMASH según Massonne y Schreyer (1987). Nótese que las soluciones simultáneas no intersectan la reacción $Fe-Ms+Ab+Qtz = Fe-Bt+Kfs+Als+L$, que marca el límite de estabilidad de moscovita. La trayectoria de descompresión se infiere de las variaciones en la composición de las moscovitas de la matriz y de la descomposición de moscovita pegmatita a $And+Kfs+Bt$.

(sistema KASH; e.g., Chatterjee y Johannes, 1974) o su equivalente multicomponente (Figura 5.5.2; A.B. Thompson, 1982). Aunque no es posible deducir con precisión las condiciones P-T a que esta reacción ha

sido intersectada, es posible que éstas fueran próximas a 600 °C y 2 kbar, ya que la composición de los granos de moscovita recristalizados de la matriz indican presiones de 2-3 kbar. Estas cifras son suficientemente ilustrativas de la fuerte descompresión sufrida por estas rocas, desde más de 11 kbar hasta ca. 2 kbar bajo condiciones casi-isotérmicas.

Con posterioridad a estas condiciones de baja P, la trayectoria P-T ha estado dominada por enfriamiento. En la Figura 5.5.2, esto se indica por una trayectoria que inicialmente sigue la traza de la reacción que describe la inestabilidad de moscovita+cuarzo. Más adelante se discuten las evidencias que justifican esta inferencia.

5.5.1.3. MODELIZACIÓN DE LAS REACCIONES

Como se ha indicado anteriormente al analizar los diagramas AKF y AFM, en la modelización de las reacciones hay que tener en cuenta que los procesos reaccionales responsables de los cambios topológicos sufridos por los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt parecen haber operado de manera independiente debido a problemas de balances de masa locales. Por lo tanto, las texturas reaccionales pueden explicarse de manera independiente por el progreso de reacciones distintas.

Descomposición de Granate

Las texturas de descomposición de granate indican que esta fase ha sido reemplazada por agregados de plagioclasa cálcica, cuarzo, moscovita y biotita. Desde el punto de vista del balance de masa asociado a esta reacción de descomposición, hay que tener en cuenta el balance del K. Es claro que la biotita es un producto de reacción, como lo indica el hecho de que las placas de los pseudomorfos son más pobres en Ti y la razón Mg/Fe es más baja que en las placas de biotita de la matriz. Por lo tanto, si la moscovita es también producto de reacción es necesario considerar una fase reactante de K que puede ser el feldespato-K y/o un fundido granítico. No obstante, la asociación producto de descomposición de estos granates es similar a la encontrada en los pseudomorfos de los granates de las metapelitas grafitosas, donde la moscovita es claramente una fase reactante. Esto podría sugerir que la moscovita ha sido implicada en los pseudomorfos de granate en un sentido similar al de Carmichael (1969) y Foster (1981), i.e., como un producto de reacción intermedio, inestable como producto pero estable como fase en la asociación, resultante de la operatividad de reacciones iónicas en subdominios que, al ser considerados en conjunto, darían lugar a la reacción molecular estable donde la moscovita sería reactante.

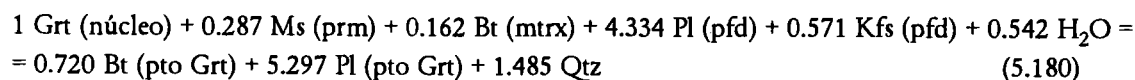
Distintas combinaciones de las composiciones de la Tabla 5.5.2 resultan sistemáticamente en reacciones modelo que consumen moscovita, aún en el caso de incluir al mismo tiempo las composiciones de cristales primarios y recristalizados. La modelización de la reacción para la muestra T336, usando las composiciones de la Tabla 5.5.2 (excluyendo la biotita intercrecida en las placas de moscovita primarias), cuarzo y H₂O, no es petrogenéticamente significativa ya que la biotita de bajo Ti producto de descomposición del granate se localiza en la asociación reactante, y la biotita de alto Ti de la matriz se localiza en la asociación producto. Modelos que sean consistentes con la producción de biotita pobre en Ti y consumición de moscovita se obtienen si se excluye una de las composiciones de moscovita, por lo que se ha preferido excluir la composición de la moscovita recristalizada dado que esta fase parece ser reactante.

Tabla 5.5.2. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T336 (gneis bandeado con Ms+Bt+Grt).

	grt (1)* núcleo Ca>0.8	Ms (1) prm@	Ms (1) rcrt	Bt (4) mtrx Ti>0.35	Bt (3) pto Grt Ti<0.05	Bt (2) int Ms	Pl (2) pfd Ca<0.1	Pl (1) pto Grt Ca>0.2	Kfs (7) pfd Na>0.2	
Matriz de composición										
Si	3.012	6.661	6.136	5.440	5.338	5.425	2.935	2.816	3.012	
Ti	0.007	0.130	0.021	0.363	0.045	0.392	0.000	0.000	0.000	
Al	1.948	4.508	5.694	3.500	3.942	3.585	1.067	1.180	0.994	
Fe	2.060	0.417	0.113	3.149	3.731	2.957	0.000	0.000	0.000	
Mn	0.053	0.007	0.003	0.019	0.041	0.022	0.000	0.000	0.000	
Mg	0.116	0.334	0.052	1.051	0.647	1.119	0.000	0.000	0.000	
Ca	0.811	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.088	0.225	0.002	
Na	0.000	0.112	0.200	0.064	0.042	0.042	0.849	0.719	0.208	
K	0.000	1.681	1.740	1.774	1.745	1.734	0.032	0.015	0.751	
H	0.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	0.000	0.000	0.000	
Matriz de errores (#)										
Si	0.030	0.067	0.061	0.087	0.027	0.013	0.017	0.028	0.002	
Ti	0.001	0.001	0.001	0.009	0.005	0.007	0.001	0.001	0.001	
Al	0.019	0.045	0.057	0.068	0.104	0.042	0.016	0.012	0.003	
Fe	0.021	0.004	0.001	0.134	0.098	0.001	0.001	0.001	0.001	
Mn	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	
Mg	0.001	0.003	0.001	0.037	0.064	0.020	0.001	0.001	0.001	
Ca	0.008	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	0.016	0.002	0.001	
Na	0.001	0.001	0.002	0.010	0.004	0.010	0.017	0.007	0.009	
K	0.001	0.017	0.017	0.006	0.061	0.010	0.005	0.001	0.007	
H	0.001	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.001	0.001	0.001	
Matriz de residuales para la modelización de la reacción (5.180) del texto										
Si	0.000	0.000		0.000	-0.001		0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	-0.001	-0.001		-0.026	0.071		-0.001	0.002	-0.000	0.000
Al	0.001	0.001		0.033	-0.089		0.002	-0.002	0.000	-0.000
Fe	0.000	0.000		-0.001	0.003		0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	-0.000	-0.000		-0.011	0.029		-0.001	0.001	0.000	0.000
Mg	0.001	0.001		0.031	-0.084		0.001	-0.002	0.000	-0.000
Ca	0.000	0.000		0.000	-0.000		0.000	-0.000	0.000	-0.000
Na	-0.000	-0.000		-0.001	0.001		-0.000	0.000	-0.000	0.000
K	-0.000	-0.000		-0.001	0.002		-0.000	0.000	-0.000	0.000
H	-0.000	-0.000		-0.000	0.000		-0.000	0.000	-0.000	0.000
Matriz de razones de error para la modelización de la reacción (5.180) del texto										
Si	0.001	0.000		0.005	0.043		0.001	0.001	0.001	0.003
Ti	1.173	0.859		2.944	14.196		1.293	1.503	0.109	0.155
Al	0.077	0.024		0.486	0.851		0.101	0.156	0.045	0.193
Fe	0.002	0.009		0.009	0.031		0.056	0.065	0.005	0.007
Mn	0.474	0.347		3.568	9.559		0.522	0.607	0.044	0.063
Mg	1.391	0.339		0.849	1.314		1.532	1.781	0.129	0.184
Ca	0.000	0.002		0.027	0.048		0.000	0.002	0.000	0.000
Na	0.023	0.017		0.052	0.351		0.001	0.004	0.000	0.003
K	0.027	0.001		0.102	0.027		0.006	0.035	0.000	0.004
H	0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000

Nota: * Número de análisis. # Cuando la composición de las fases está representada por un análisis puntual, se ha asumido un error de 1% relativo, excepto para los componentes minoritarios a los que se ha asignado un valor de 0.001. @ La composición de moscovita primaria corresponde al análisis con Si máximo de la base de datos de este tipo de gneises, y pertenece a un cristal de la muestra T316. Se excluyen SiO₂ y H₂O

El espacio reaccional para las 9 fases Grt, Ms (prm), Bt (mtrx), Bt (pto Grt), Pl (pfd), Pl (pto Grt), Kfs (pfd), Qtz, H₂O en el sistema de 10 componentes KNaCaFMnMATiSH puede evaluarse reduciendo el rango de la matriz de composición. La reacción resultante de considerar una matriz modelo de rango 8 es:



Esta ecuación puede ser considerada petrogenéticamente significativa ya que representa la producción neta de biotita y plagioclasa a expensas de granate y moscovita (y feldespato-K, aunque esta fase no ha sido observada en las texturas reaccionales), y puede explicar las texturas reaccionales. Sin embargo, los residuales asociados a los elementos Ti, Mn y Mg en la matriz modelo de rango 8 son elevados (ver razones de error en la Tabla 5.5.2). Al menos para el caso del Mg, y posiblemente también del Ti, estos malos residuales deben considerarse indicativos de que la matriz original y la matriz modelo no son estadísticamente indistinguibles dentro del error analítico, ya que ambos elementos no son minoritarios en las micas. Por lo tanto, es posible que la reacción anterior no sea indicativa del proceso de descomposición de granate. La consideración de otras composiciones de micas, (biotitas de la matriz con $Ti < 0.3$ y moscovitas primarias con $Si < 6.6$ átomos pfu), o la exclusión de algunas fases (e.g., una composición de biotita y otra de plagioclasa en lugar de dos por cada fase, feldespato-K), resulta en todos los casos en reacciones modelo inaceptables debido a los elevados residuales asociados a bastantes elementos, aunque la forma de los balances de masa es similar a la ecuación (5.180). Por lo tanto, los malos residuales en Ti, Mn y Mg asociados al balance (5.180) sólo pueden interpretarse como el resultado de (1) errores en las normalizaciones estructurales de las micas, en cuyo caso la reacción (5.180) es significativa aunque imprecisa, o (2) la no consideración de otras fases, particularmente un fundido.

La consumición de granate podría modelizarse mediante la reacción divariante en el sistema KFMASH:



Esta reacción ocurre a altas presiones y a temperaturas menores del límite máximo de estabilidad de moscovita+cuarzo, como se muestra en la Figura 5.5.3a (reproducida de la Figura 1 de A.B. Thompson, 1982), por lo que es posible que haya sido operativa en los gneises bandeados. En este caso, la descomposición de granate representa una reacción de rehidratación, (como también se infiere del balance de masa (5.180)). Dadas las composiciones de las micas y plagioclasa implicadas en los pseudomorfos de granate la reacción de descomposición de granate debe relacionarse con la descompresión de los gneises, lo cual es concordante con la pendiente dP/dT positiva de la reacción (5.181). Aunque no existen criterios para excluir la operatividad de esta reacción, la fuente del fluido puede ser un problema para su consideración como reacción petrogenéticamente significativa, a menos que se infiera la cristalización simultánea de un fundido parcial que pueda liberar H_2O . La reacción (5.181) es metaestable respecto de otras reacciones de fusión (A. B. Thompson, 1982), lo que permite considerar la posibilidad de que el granate haya reaccionado un fundido, al menos durante los estadios iniciales de la descompresión. Este aspecto es difícilmente evaluable, aunque la presencia de una fase fundida en los gneises bandeados puede inferirse de las texturas de reemplazamiento del granate, que en algunos casos implican exclusivamente a cuarzo y plagioclasa localizados en golfos de corrosión del granate (Figura 3.2.1b), y de la presencia de segregados pegmatíticos de $\text{Qtz} + \text{Kfs} + \text{Ab} + \text{Ms} + \text{Tur}$ (Capítulo 3.2.1.1). De entre las posibles reacciones entre granate y fundido, pueden destacarse (en el sistema KFMASH):



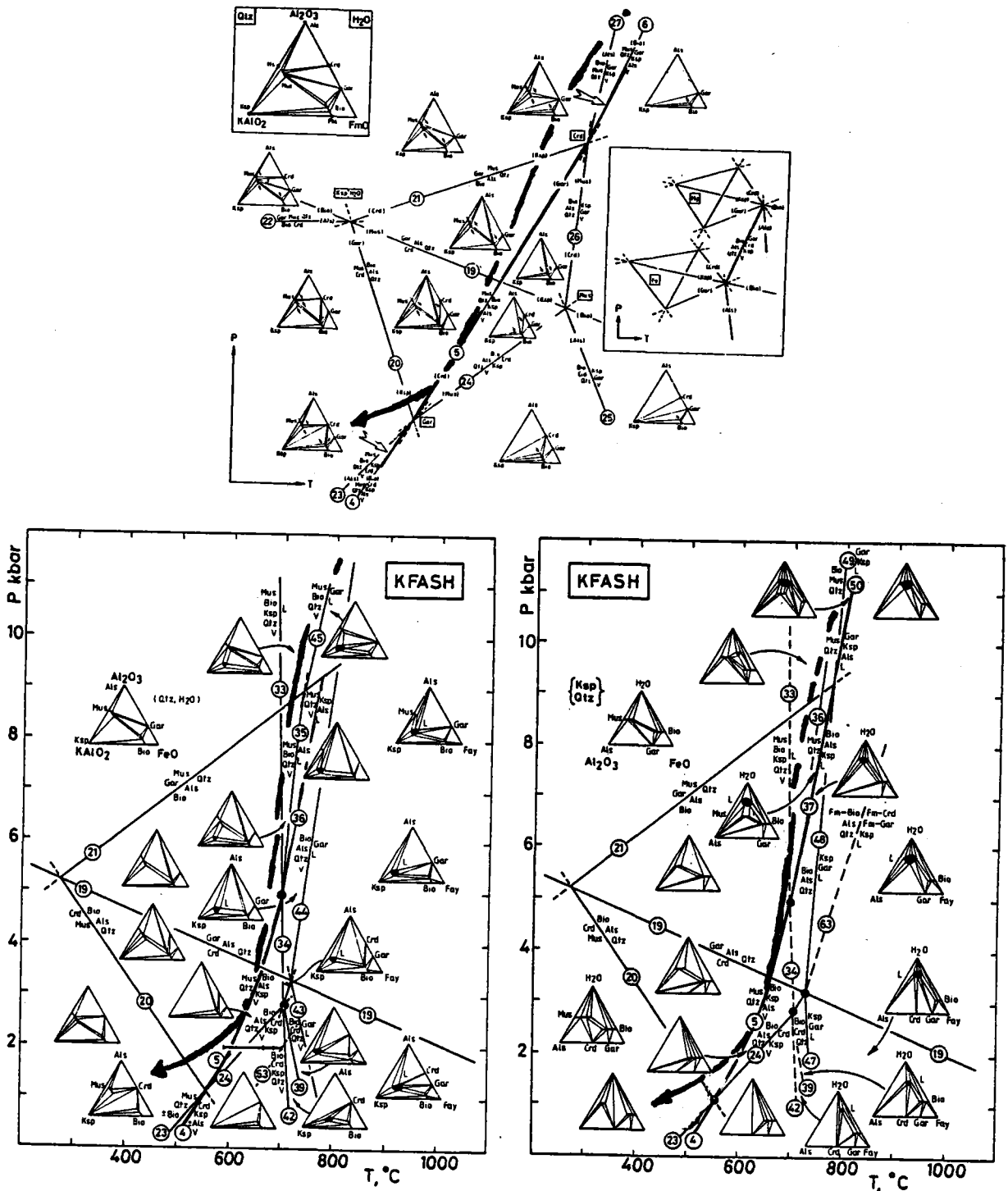


Figura 5.5.3. Redes petrogenéticas esquemáticas y topologías AKF y AFH₂O de A. B. Thompson (1982) para el sistema KFSH aplicable a metapelitas y gneises de grado alto bajo condiciones a) subsólidas, b) supersólidas y saturación en H₂O, y c) supersólidas y subsaturación en H₂O. Nótese la posición de las reacciones 27, 45, y 49, correspondientes a las reacciones (5.181), (5.182) y (5.183) del texto, que pueden explicar la descomposición de granate. En cada diagrama se han señalado las reacciones que marcan las condiciones P-T máximas de estabilidad de moscovita. La trayectoria de decompresión se ha ajustado a los respectivos diagramas ya que todas las reacciones de fusión se desplazan a menor temperatura en el sistema KNaFASH por la inclusión de albita.

que aplican a sistemas saturados y subsaturados en H₂O, respectivamente. Estas dos reacciones se localizan, al igual que la reacción (5.181), a altas presiones y a temperaturas menores de la estabilidad máxima de moscovita+cuarzo (Figura 5.5.3b y c; reproducidas de las Figuras 5B y 6B de A.B. Thompson, 1982; ver también Vielzeuf y Holloway, 1988). De haber sido intersectadas y ser la causa de los reemplazamientos de granate, el progreso de estas reacciones debería relacionarse con la descompresión (y enfriamiento).

Debe notarse que la asociación Ms+Grt debería desestabilizarse durante la descompresión y generar Bt+Als, tanto bajo condiciones subsólidas como supersólidas, mediante la reacción (Figura 5.5.3b y c):



Sin embargo, la ausencia de silicatos de Al en la matriz de estas rocas sugiere que esta reacción no ha debido ser intersectada, lo que puede explicarse por la composicional de estas rocas. Como puede deducirse de los diagramas AKF de la Figura 5.5.3b, la reacción (5.184) no debería observarse en sistemas pobres en Al y ricos en K como los representados por los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt, sobre todo si se tiene en cuenta que otros componentes como Ca y Na deben expandir el campo de estabilidad de Ms+Grt. La observación de la Figura 5.5.3c indica que la ausencia de Als es indicativa de condiciones saturadas en H₂O. Por otra parte, la composición de este tipo de gneises, con razones Mg/Fe bajas y moderadamente aluminicos (Figura 3.2.8), no es apropiada para la formación de cordierita (Figura 5.5.3). Esto puede explicar también la ausencia de cordierita en los pseudomorfos de granate de estos gneises, aunque las condiciones P-T apropiadas para las reacciones:



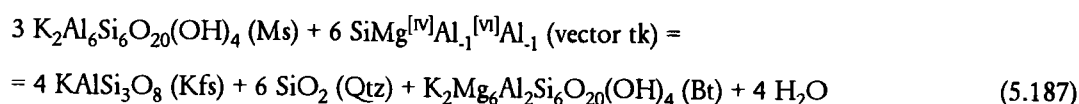
han debido ser superadas durante la descompresión (Figura 5.5.3). Esto se infiere, entre otras razones, por el hecho de que estas reacciones sí han sido intersectadas por los gneises pelíticos grafitosos adyacentes (Capítulo 5.4.3.3).

Descomposición de las Moscovitas Primarias

La fuerte heterogeneidad composicional y los abundantes intercrecimientos de Bt+Qtz que presentan los cristales de moscovita primaria de la matriz de los gneises con Ms+Bt+Gr indican que estas moscovitas han sufrido un proceso de descomposición dominado por la inestabilidad del componente leucofilita asociado a la descompresión (Capítulo 4.4.4.1). Es posible que el proceso de descomposición del granate haya progresado al mismo tiempo que el proceso de descomposición de la moscovita, toda vez que esta fase parece ser reactante junto con el granate (reacción (5.180)). Sin embargo, (1) la disposición de los intercrecimientos de Bt+Qtz en el interior de los cristales de moscovita, (2) la íntima asociación de los intercrecimientos con halos de empobrecimiento en Si, Fe, Mg y Ti en la moscovita (Capítulo 4.4.4.1) y (3) el tamaño de grano tan fino de estos intercrecimientos (ver más adelante y García-Casco et al., 1993), indican que la descomposición del granate no estuvo directamente relacionada con el crecimiento de la asociación intercrecida en las placas de moscovita primaria. Esto se demuestra por el hecho de que heterogeneidades composicionales y texturas reaccionales similares se encuentran en las moscovitas de los gneises porfiroides con Ms+Bt, donde no coexiste granate. Por lo tanto, en la modelización de este proceso de descomposición

de moscovita puede excluirse al granate. Como se ha indicado más arriba, los procesos reaccionales sufridos han ocurrido en microdominios que se han comportado, hasta cierto punto, como sistemas independientes a la escala de la lámina delgada.

La reacción modelo (sistema KMASH) de transferencia neta que describe el cambio de composición de la moscovita en términos del componente leucofilita (o vector tschermak, tk) en la asociación divariante Ms+Bt+Kfs+Qtz+H₂O es:

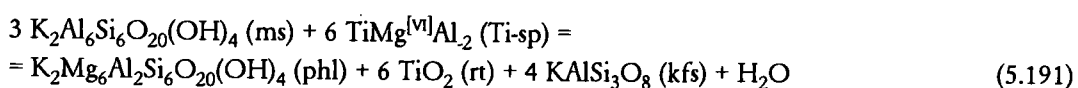
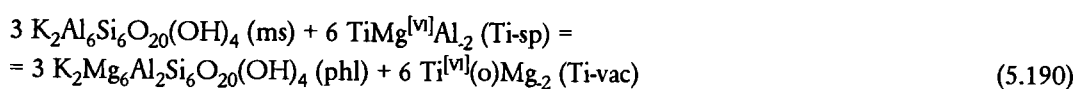
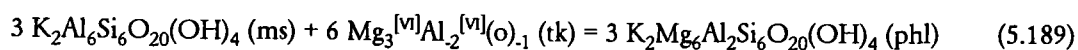
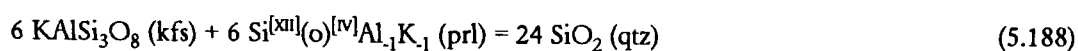


Esta reacción, que ha sido escrita en términos del vector tschermak para enfatizar el aumento en Al de moscovita y biotita al progresar hacia la derecha (J.B. Thompson, 1979; A.B. Thompson, 1982; Miyashiro y Shido, 1984), ha sido investigada por Velde (1965, 1967), Monier y Robert (1986) y Massonne y Schreyer (1987). Las isopletras de Si para la reacción (5.187), referida como reacción de descomposición fengítica, presentan pendientes dP/dT positivas y bajas, lo que indica un fuerte efecto de la presión sobre el equilibrio (Figura 5.5.2), de acuerdo con las evidencias de muestras naturales (ver Capítulo 4.4.3.2). Dada la fuerte variación en Si y las buenas correlaciones entre Si, Mg, Fe y ^[VI]Al de las moscovitas primarias y recrystalizadas de estas rocas, la reacción (5.187) parece responsable de gran parte de las fuertes variaciones composicionales de estas micas (Capítulo 4.4.4.1). Sin embargo, como ya se enfatizó en el Capítulo 4.4.4.1, un aspecto importante es que la reacción (5.187) predice la formación de feldespato-K, el cual no ha sido observado con métodos de microscopía óptica y electrónica (SEM y TEM) en los intercrecimientos de Bt+Qtz de las moscovitas primarias a pesar de estar presente en la matriz de estos gneises. Este aspecto podría sugerir que la reacción (5.187) no ha sido operativa en la generación del espectro composicional de las micas y de los intercrecimientos de Bt+Qtz, y por lo tanto que la descomposición procedió mediante otras reacciones. Sin embargo, como se muestra a continuación, es probable que la ausencia del feldespato-K en los intercrecimientos se deba al efecto de otros componentes de la moscovita y a la posible difusión del K fuera de los cristales de moscovita.

La reacción de descomposición de moscovita en el sistema KNaFMATiSH puede ser evaluada siguiendo el acercamiento algebraico de J.B. Thompson (1982a y b) en términos de un conjunto de reacciones de transferencia neta independientes entre componentes de fase linealmente independientes definidos como componentes aditivos y vectores de intercambio. Los componentes del sistema Ca y Mn han sido excluidos debido a su escasa concentración en las fases implicadas. Para las fases moscovita y biotita, con moscovita y flogopita como componentes aditivos, respectivamente, el número de vectores de intercambio es 6 (10 variables composicionales - 4 constricciones de balance de masa y carga; ver Capítulos 4.4.2 y 4.5.2). Para la moscovita se han elegido los vectores deducidos en el Capítulo 4.4.4.1, i.e., FeMg₁ (fm), NaK₁ (nk), SiMg^[VI]Al₁^[VI]Al₁ (tk), Si^[XII](o)^[VI]Al₁K₁ (prl), MgTi^[VI]Al₂ (Ti-sp), y Mg₃^[VI]Al₂ (di-tri). Para la biotita, se han elegido estos mismos vectores aunque se ha sustituido el vector Ti-sp por el vector Ti-vac (Ti^[VI](o)Mg₂) debido al fuerte control que ejerce el Ti sobre las vacantes octaédricas. Debe notarse que no se han incluido los vectores Ti-Al-vacante y Si-vacante, ya que controlan la variación de las biotitas de la matriz. No obstante, su consideración como componentes implicados en las reacciones que siguen no supone ningún problema ya que existen combinaciones lineales entre estos vectores y los arriba indicados. El resto

de componentes a considerar son los componentes aditivos feldespato-K (kfs, KAlSi_3O_8), cuarzo (qtz, SiO_2), rutilo (rt, TiO_2) y agua (H_2O).

Puesto que las reacciones de intercambio no modifican sustancialmente las abundancias volumétricas de las fases implicadas en las reacciones heterogéneas (J.B. Thompson, 1982b), aquellas reacciones que involucran a los vectores de intercambio fm y nk pueden excluirse en la modelización. Esto supone condensar el sistema KNaFMAlTiSH en el sistema KMATiSH por proyección desde FeMg_1 y NaK_1 . El error cometido por este procedimiento no es importante ya que los pares Fe-Mg y Na-K se comportan de la misma manera durante el proceso de descomposición de la moscovita (Figuras 4.4.6 y 4.4.8). La dimensión del espacio reaccional entre los 11 componentes seleccionados en el sistema de 6 componentes KMATiSH es 5. De entre todas las posibles reacciones de transferencia neta independientes que relacionan los componentes anteriores se ha seleccionado la reacción (5.187) y las reacciones:



Estas cinco reacciones de transferencia neta (5.187)-(5.191) pueden utilizarse para describir el progreso de la reacción de descomposición de la moscovita, y los cambios de composición asociados, siempre que los vectores de intercambio seleccionados describan cambios reales de composición, y no artefactos resultantes de la normalización estructural realizada (20 Oxígenos y 4 OH). Como se indicó en el Capítulo 4, la selección de un conjunto de vectores independientes en soluciones sólidas complejas no es una tarea simple ya que su número y naturaleza depende de (1) el número y naturaleza de los componentes elementales analizados (e.g., ausencia de determinaciones independientes de Fe^{3+} , H y O), (2) el tipo de normalización estructural utilizada (e.g., 22 átomos de O vs 8 cationes tetraédricos más 4 octaédricos para la moscovita), y (3) elecciones cristalquímicas particulares (e.g. $^{[\text{V}]} \text{Ti}$ vs $^{[\text{M}]} \text{Ti}$). Además, una vez se ha normalizado una determinada composición, existe considerable libertad en la selección, dados el elevado número de vectores de intercambio potencialmente operativos. Estas limitaciones hacen que el conjunto de vectores seleccionado anteriormente no sea único, y que incluso alguno de los componentes no sea realmente operativo o esté sobrestimado (e.g. vectores di-trioctaédrico y pirofilita en la moscovita, ver Capítulo 4.4 y más adelante). Sin embargo, la selección anterior de vectores de intercambio se considera útil en la modelización de los cambios composicionales sufridos por la moscovita durante su descomposición fengítica (Capítulo 4.4.4.1).

La modelización de esta relación se ha realizado mediante cálculos de balance de masa transformando la composición de la moscovita primaria (Tabla 5.5.2) en el sistema de coordenadas definido por la composición de moscovita recristalizada y biotita intercrecida (Tabla 5.5.2), y las composiciones estequiométricas de feldespato-K, cuarzo, rutilo y H_2O . Las composiciones han sido condensadas en el sistema KMATiSH (por proyección desde FeMg_1 y NaK_1) y expresadas en términos de unidades oxivalentes (24 unidades de O) para aproximar sus abundancias volumétricas (Brady y Stout, 1980; J.B. Thompson, 1982a). Dado que la dimensión de la matriz de composición es 6 (KMATiSH) x 7 (fases), la

dimensión de espacio reaccional es 1 y existe una relación de dependencia única y exacta entre estas fases. La ecuación resultante es:

$$Ms(prm) = 0.647 Ms(rcrt) + 0.158 Bt + 0.089 Qtz + 0.086 Kfs + 0.005 Rt + 0.016 H_2O \quad (5.192)$$

Esta reacción predice la formación de cantidades detectables de feldespato-K (esto es, la asociación de fases sólidas producto de reacción, excluyendo el rutilo, estaría formada por 47% Bt, 27% Qtzm, y 26% Kfs). Dado que la proporción de fases sólidas esperables de la reacción de descomposición fengítica (5.187) es 35% Bt, 18% Qtz, y 47% Kfs, el efecto neto de otros componentes de la moscovita sobre el producto de descomposición ha sido un descenso en la proporción de Kfs y un aumento en la proporción de Bt y Qtz, independientemente de que procesos de difusión hayan modificado los valores obtenidos en el balance de masa. La expresión de la reacción (5.192) en términos de los 11 componentes de fase considerados más arriba resulta en (unidades molares):

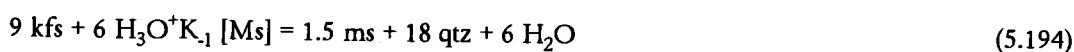
$$\begin{aligned} 3 ms + 4.510 tk + 1.130 prl + 0.500 di-tri + 0.990 Ti-sp = \\ = 1.342 phl + 0.527 Ti-vac + 2.185 kfs + 9.031 qtz + 0.463 rt + 3.315 H_2O \end{aligned} \quad (5.193)$$

que puede considerarse como la reacción de descomposición global ponderada, formada por las 5 reacciones de transferencia neta más simples (5.187)-(5.191) corregidas por 1/6 de los coeficientes estequiométricos correspondientes a los vectores de intercambio del lado izquierdo de la reacción (5.193) (nótese que el vector Ti-sp no ha sido dividido en sus valores correspondientes de las reacciones (5.190) y (5.191), pero los factores de corrección para las mismas son 1/6 de los coeficientes estequiométricos de Ti-vac y rt en la reacción (5.193), respectivamente). Los valores normalizados de estos coeficientes en la ecuación (5.193) son 63.3% tk, 15.8% prl, 7.0% di-tri y 13.9% Ti-sp, que son muy aproximados a los obtenidos en el Capítulo 4.4.4.1 mediante la técnica de Componentes Principales (ver ecuación (4.30): 54.5% tk, 21.8% prl + 5.7% di-tri + 18.0% Ti-sp).

Estos resultados confirman que la reacción de descomposición fengítica (5.187) da cuenta de la mayor parte de los cambios composicionales en la moscovita y del volumen de las fases producto. Sin embargo, los cambios en los componentes trioctáedrico y de Ti en la moscovita, modelizados mediante las reacciones (5.189) y (5.190), respectivamente, han contribuido a la formación de más biotita, y los cambios en la cantidad de componentes alcalinos, modelizados por el vector pirofilita en la reacción (5.188), han contribuido a la formación de más cuarzo y menos feldespato-K. Esto se ilustra en el diagrama AKF condensado de la Figura 5.5.1, donde el espectro composicional de la moscovita se localiza en una posición intermedia entre las trayectorias esperables de los cuatro vectores de intercambio (o 5 reacciones de transferencia neta) que operan sobre la moscovita. Puesto que la composición de la moscovita primaria que sufre descomposición está desplazada hacia el *join* ms-sid del triángulo ms-sid-Kfs, las cantidades de Kfs producidos han sido menores que las predecibles de la reacción de descomposición fengítica (5.187) (i.e., ca. 25% vs 47%, en unidades oxi-equivalentes). Esto es esencialmente el resultado del incremento en los contenidos de cationes alcalinos en la moscovita a medida que la descomposición progresa (ver Figura 4.4.8).

Los resultados anteriores son probablemente imprecisos debido a que dependen del valor del conjunto de vectores de intercambio seleccionado, que a su vez depende de críticamente del valor de las normalizaciones estructurales y de la no disponibilidad de estimaciones independientes de H y Fe³⁺. Particularmente importante en este contexto es la no disponibilidad de estimaciones de H que puede poner

en entredicho la operatividad del vector pirofilita en la moscovita ya que las vacantes interlaminares calculadas en la normalización estructural (0.256-0.058 átomos pfu) pueden ser ficticias debido a la operatividad de la sustitución de hidronios (H_3O^+) K_{-1} . Las correlaciones negativas entre Si y los cationes interlaminares (Tabla 4.4.3) y las consideraciones hechas en el Capítulo 4.4.4.1 favorecen la operatividad de la sustitución pirofilita y la existencia de vacantes interlaminares reales, en consistencia con los resultados experimentales de Velde (1969) y Rosemberg (1987), pero sólo si los contenidos de H_3O^+ no han sido afectados por los cambios en P-T responsables de la reacción de descomposición de moscovita. Esto último no puede excluirse, dadas las variaciones en H y O de biotitas metamórficas en función del grado metamórfico obtenidas por Dyar et al. (1991). En este sentido, es interesante volver a indicar que las moscovitas pegmatíticas de este tipo de gneises, que se han formado cerca del sólido granítico saturado en H_2O , presentan contenidos en cationes alcalinos menores que los de las moscovitas recristalizadas de la matriz, lo que sugieren cantidades mayores de H en las posiciones interlaminares. De hecho, si H_3O^+ ocupa posiciones interlaminares, reacciones como:

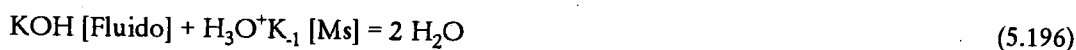


pueden explicar también el progresivo aumento en cationes alcalinos de la moscovita de la matriz a medida que su descomposición progresa, y el descenso en las cantidades de feldespat-K respecto del predecible de la reacción de descomposición fengítica (5.187). Así, aunque en este trabajo se ha modelizado los cambios en la ocupancia interlaminares mediante la sustitución pirofilita debido a la no disponibilidad de estimaciones independientes de H, las cantidades calculadas de componente pirofilita en solución (Figura 4.4.8) y la contribución relativa de la reacción (5.188) en la reacción de descomposición global (5.193) deben considerarse como estimaciones del efecto compuesto de las sustituciones pirofilita y de hidronios.

La ausencia de feldespat-K en la asociación producto intercrecida en las placas de moscovita primaria contradice las predicciones de los balances de masa y de los diagramas de fases en equilibrio. Una posible explicación es que el componente K ha difundido hacia la matriz de estas rocas, lo cual es posible si se tiene en cuenta que una fase fluida rica en H_2O ha sido producida durante la descomposición fengítica de la moscovita. La difusión del K a través de los cristales de moscovita puede considerarse en términos de la difusión de un compuesto hidratado disuelto en el fluido que lo transporta. Esto implica que reacciones de hidrólisis como:



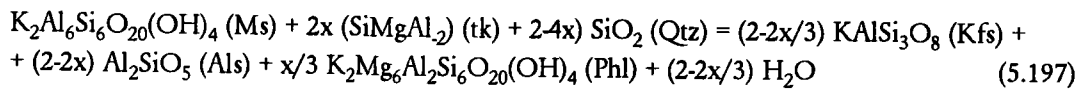
representan mecanismos reaccionales más simples de las reacciones moleculares más complejas. Por lo tanto, el incremento en los contenidos en cationes alcalinos de las moscovitas de la matriz a medida que su descomposición progresa puede ser evaluado como el resultado del intercambio entre el fluido y la moscovita, que podría expresarse como:



Este tipo de reacciones favorece la operatividad de la sustitución de hidronios en estas micas, aunque son necesarios datos composicionales más precisos para evaluar la importancia relativa de las sustituciones pirofilita y de hidronios.

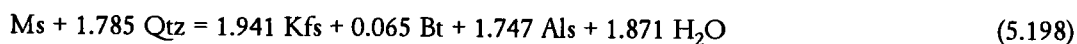
Descomposición de las Moscovitas Pegmatíticas

Las moscovitas pegmatíticas que aparecen en los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt no presentan evidencias de haber sufrido procesos de descomposición fengítica similares a los presentes en las moscovitas primarias y recristalizadas de la matriz de este tipo de rocas, lo cual se debe a sus limitadas desviaciones composicionales del término extremo moscovita. Sin embargo, las texturas reaccionales encontradas en las moscovitas pegmatíticas indican que estas rocas intersectaron el límite superior de estabilidad de moscovita en sistemas saturados en SiO₂ a baja P bajo condiciones subsólidas, que puede describirse por el equilibrio univariante (5.179) en el sistema KASH (Figura 5.5.2), que se considera comúnmente como el límite inferior de temperatura del grado alto. A pesar de la naturaleza discontinua de la reacción (5.179), no es raro encontrar la coexistencia de Ms+Kfs+Qtz+Als a lo largo de zonas de persistencia en rocas de alta temperatura sujetas a metamorfismo progrado bajo condiciones de P intermedia a baja. Estas zonas pueden ser el resultado de (1) factores cinéticos (Kerrick et al., 1991), (2) la naturaleza heterogénea de la fase fluida coexistente ya que la reacción (5.179) se desplaza hacia menor T bajo la condición de $P_{H_2O} < P_{Total}$ (Kerrick, 1972), o (3) variaciones en la composición de las fases sólidas. Las investigaciones experimentales y teóricas sobre la reacción (5.179) han mostrado que, bajo condiciones de sobrepaso moderado del equilibrio, la moscovita debería descomponerse totalmente (e.g. Ridley y Thompson, 1986; Schramke et al., 1987; Kerrick et al., 1991; ver más adelante), y que los desplazamientos del equilibrio en el espacio P-T debidos a variaciones en la composición de la moscovita no justifican las zonas de persistencia anteriormente mencionadas a pesar de que la consideración de otros componentes en las fases sólidas resulta en un aumento de la varianza y el equilibrio deviene continuo. La reacción (sistema KMAsh):

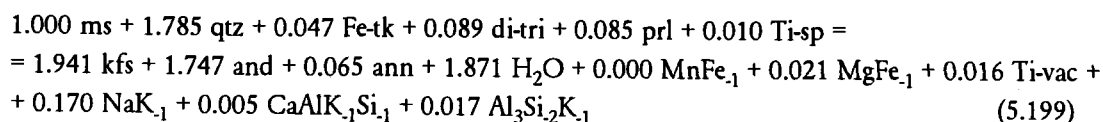


que incluye el vector tschermak para enfatizar el aumento en los contenidos de Al en las micas y la producción de una fase ferromagnesiana (biotita), ocurre a unos grados más que la reacción (5.179) a P_{total} y P_{H_2O} constantes (A.B. Thompson, 1982), pero este desplazamiento se balancea por el efecto del Na en las micas y el feldespato (e.g., Chatterjee y Froese, 1975). Por lo tanto, es posible considerar el límite máximo de estabilidad subsólidos de moscovita como una discontinuidad zonal (i.e., isograda), a pesar del carácter continuo de la reacción en sistemas multicomponentes. Los datos composicionales disponibles (Figura 4.4.6), y la inspección de transversales elementales cualitativas con la microsonda electrónica, indican que la composición de la moscovita pegmatítica en contacto con los productos de reacción es idéntica dentro del error analítico a la composición de las zonas no afectadas por la descomposición, por lo que no pueden implicarse intercambios netos de naturaleza continua entre las fases, y por lo tanto, la reacción de descomposición debió progresar a efectos prácticos como una reacción discontinua.

La reacción (5.197) es más apropiada que la reacción (5.179) para describir las texturas reaccionales encontradas en las moscovitas pegmatíticas de este tipo de rocas. En el sistema KNaCaFMnMATiSH, la coexistencia de moscovita, feldespato-K, silicato de Al, biotita y H₂O es tetravariante. Por lo tanto, el sistema de ecuaciones (5.127) necesario para evaluar las relaciones de reacción entre estas fases está sobreestimado (más ecuaciones que incógnitas). Los cálculos de balances de masa modelizando la composición media de las moscovitas pegmatíticas, resultan en la ecuación:

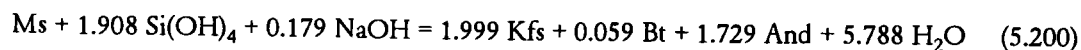


usando medias de las composiciones de biotita y feldespato-K intercrecidos en las moscovitas pegmatíticas (Capítulo 4), y las composiciones estequiométricas de Als y Qtz. Esta reacción se aproxima bastante a la reacción modelo (5.197), y parece describir bien las texturas reaccionales de las moscovitas pegmatíticas. Los residuales son aceptables, exceptuando el del Na ($\text{Si}=0.000$; $\text{Ti} = -0.00633$; $\text{Al} = 0.000$; $\text{Fe} = -0.00928$, $\text{Mn} = -0.00036$; $\text{Mg} = -0.02115$; $\text{Ca} = -0.00491$; $\text{Na} = -0.16956$; $\text{K} = 0.03685$; $\text{H} = 0.000$), lo que sugiere problemas en el balance de los cationes alcalinos. La transformación de la reacción (5.198) en términos de los componentes ms, Fe-tk, MnFe_{-1} , MgFe_{-1} , di-tri, prl, Ti-sp, NaK_{-1} y $\text{CaAlK}_{-1}\text{Si}_{-1}$ (para la moscovita), ann, Fe-tk, MnFe_{-1} , MgFe_{-1} , di-tri, prl, Ti-vac, NaK_{-1} y $\text{CaAlK}_{-1}\text{Si}_{-1}$ (para la biotita) y kfs, NaK_{-1} , $\text{CaAlK}_{-1}\text{Si}_{-1}$, prl y $\text{Al}_3\text{Si}_2\text{K}_{-1}$ (para el feldespato-K), además de los componentes estequiométricos als, qtz y H_2O resulta en la ecuación:

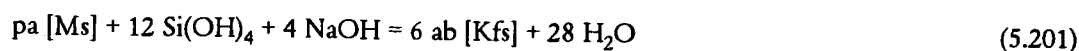


En esta ecuación, los vectores de intercambio dan cuenta de las desviaciones composicionales de las fases sólidas Ms, Bt y Kfs, y en conjunto deben balancear los elementos extraños al sistema KFLASH. Puede apreciarse que, para algunos de estos componentes existe balance de masa a ambos lados de la ecuación (e.g., $\text{MnFe}_{-1} = 0$, y Ti-sp y Ti-vac prácticamente balancean el Ti), aunque para otros el desbalance es claro. Este es el caso del Na y Mg, que sólo están implicados en los vectores NaK_{-1} y MgFe_{-1} (i.e., $\text{NaK}_{-1} \neq 0$ y $\text{MgFe}_{-1} \neq 0$), respectivamente. En parte, esta discrepancia puede deberse al hecho de que las fórmulas estructurales de las micas no están ajustadas debido a los problemas derivados de la posible presencia de Fe^{3+} (Capítulo 4.4.4.1) y de cantidades de H mayores de 4. Aunque esta explicación puede justificar el escaso desbalance del Mg, no es probable que pueda justificar el elevado desbalance del Na, que no es sino el reflejo de los malos residuales asociados a este componente.

Para explicar este desbalance del Na es necesario considerar el efecto de las soluciones acuosas en la reacción de descomposición. En este sentido, debe recordarse que el análisis de las texturas reaccionales sugiere que la moscovita reaccionó inicialmente en los contactos con cuarzo, formando un fino borde de fibrolita+feldespato-K que en parte asiló los cristales de moscovita de los cristales exteriores de cuarzo. Sin embargo, el hecho de que la descomposición tuvo lugar de forma amplia dentro de los cristales de moscovita, lejos del cuarzo exterior, sugiere la coexistencia de un fluido que facilitase el acceso de Si hacia el interior de los cristales de moscovita ya que de otra forma los núcleos de moscovita (que pueden considerarse como un sub-sistema subsaturado en SiO_2) no habrían reaccionado para producir andalucita (ver Capítulos 3.3.2 y 4.4.4.1 y Figura 3.2.2). Por lo tanto, puede inferirse la coexistencia de una solución acuosa donde los componentes catiónicos, tales como Si, Na y K, podrían estar disueltos en forma de complejos hidratados (i.e., $\text{Si}(\text{OH})_4$, NaOH, KOH). La modelización de la reacción de descomposición de las moscovitas pegmatíticas considerando estas tres especies hidratadas resulta en balances de masa donde el feldespato-K es reactante, lo cual no es posible dada su presencia en el producto de reacción. Si se excluye la especie KOH el balance de masa resultante es consistente con las texturas reaccionales:



y presenta unos residuales aceptables (Si = 0.000; Ti = -0.00488; Al = 0.000; Fe = 0.00662; Mn = -0.00024; Mg = -0.01430; Ca = -0.00494; Na = 0.000; K = 0.000; H = 0.000; Chi-cuadrado = 0.000). Estos resultados refuerzan la interpretación anteriormente apuntada al respecto de la operatividad de reacciones de hidrólisis:



como mecanismos reaccionales más simples de los procesos moleculares (ver Schramke et al., 1987). Al igual que en el caso de la descomposición fengítica discutido más arriba, este tipo de reacciones favorecen la operatividad de la sustitución de hidronios toda vez que puede escribirse un balance de intercambio similar a (5.196) en el sistema NaASH:



que puede considerarse en conjunción con (5.201) en la explicación del desarrollo de las texturas en este tipo de moscovitas (nótese la menor ocupancia interlaminar de estas moscovitas, Figura 4.4.6). Las implicaciones de la operatividad de reacciones de hidrólisis, y consecuentemente las variaciones en las concentraciones de K^+ , Na^+ e H^+ en el fluido acuoso, son importantes para explicar ciertos aspectos relativos al desarrollo de las texturas en las moscovitas (ver más adelante).

5.5.2. GNEISES APLÍTICOS Y DIQUE DE MICROGRANITO T494

5.5.2.1. RELACIONES DE FASES

Los diagramas AKF y AFM que ilustran las relaciones de las fases presentes en este tipo de rocas, contruidos de la misma manera que para los gneises bandeados, se presentan en la Figura 5.5.4. Las relaciones topológicas de las distintas muestras son similares entre sí y a las descritas para los gneises bandeados, aunque respecto de estas últimas rocas existen algunas diferencias entre las que cabe destacar las variaciones en la razón Mg/Fe de las micas, y el efecto de las sustituciones di-trioctaédrica y de Ti sobre las moscovitas.

La muestra T493 (un gneis aplítico con Ms+Bt+Grt, y donde las placas de moscovita presentan intercrecimientos de biotita y pseudomorfos parciales de And+Kfs+Bt, ver Figura 3.2.5) puede utilizarse como patrón de comparación. En esta muestra, las variaciones composicionales del granate son escasas, las biotitas de la matriz adyacentes a los granos de granate presentan razones Mg/Fe más bajas que aquellas que son el producto de la descomposición de moscovita en And+Kfs+Bt, y las moscovitas presentan un espectro composicional con fuertes variaciones en Al (Figura 5.5.4a). Estas relaciones son similares a las encontradas en los gneises bandeados, aunque en conjunto las composiciones de las fases de estas últimas rocas son más ricas en Fe. Otra diferencia sustancial es que las variaciones en Al de las moscovitas no están dominadas por la descomposición del componente leucofilita (aunque son ricas en este componente), sino por el componente trioctaédrico (Capítulo 4.4.4.4). Este aspecto puede apreciarse particularmente bien en el diagrama AKF, donde la composición de la moscovita no sólo está desplazada del *join* ms-lcp, sino que su

espectro composicional sigue el *join* ms-ann (Figura 5.5.4a). Aunque es posible que parte de la variación asignada al componente trioctaédrico se deba a variaciones en la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} , las texturas de descomposición son consistentes con la exsolución del componente trioctaédrico debido a la escasez de lamelas intercrecidas de cuarzo y la escasa variación en el componente leucofilita, que puede asignarse al hecho de que estas moscovitas no estaban saturadas en este componente cuando cristalizaron debido a la probable ausencia de biotita y/o a la coexistencia de una fase fundida (ver Capítulos 4.4.4.4 y 4.4.6 para más detalles). Por estas razones el proceso de descomposición de estas moscovitas será denominado trioctaédrico, por oposición a la descomposición fengítica descrita más arriba para las moscovitas de los gneises bandeados.

La comparación del resto de gneises aplíticos (T335 y T472a) con la muestra T493 ilustra el efecto de las variaciones en la razón Mg/Fe de las rocas. En la muestra T335, moscovita, biotita y granate presentan razones Mg/Fe más bajas (Figura 5.5.4b), y lo contrario se observa en la muestra T472a (Figura 5.5.4c). Esto sugiere que la ausencia de granate en esta última puede asignarse al efecto composicional del sistema (ver Capítulo 3.2.2). En cualquier caso, la variación composicional de la moscovita de la muestra T472a está dominada también por la descomposición del componente trioctaédrico, de acuerdo con las texturas reaccionales observadas, mientras que las variaciones composicionales de la moscovita de la muestra T335, que no presentan texturas reaccionales, son muy restringidas (Capítulo 4.4.4.4). Adicionalmente, esto indica que el desarrollo de las texturas de descomposición trioctaédrica de moscovita no dependen de la coexistencia de granate, por lo que esta fase no puede implicarse en los balances de masa que describen tal proceso reaccional.

Las placas de moscovita ígnea del dique de microgranito T494, que son muy ricas en Ti, presentan texturas reaccionales distintivas que implican sobrecrecimientos de placas de biotita e intercrecimientos de lamelas finas de biotita, y en menor medida, cuarzo (Capítulo 4.4.4.5). Asociadas a ambos tipos de texturas, la moscovita presenta halos enriquecidos en Al y empobrecidos en $Ti \pm Fe \pm Mg$, y en menor medida Si, que son mayores en el caso de asociarse a las placas de biotita sobrecrecidas, y finos y alargados según (001) en el caso de asociarse a las lamelas de biotita intercrecidas. Los cambios composicionales asociados a los amplios halos de empobrecimiento ligados a las placas sobrecrecidas de biotita implican esencialmente la inestabilidad del Ti y pueden describirse por los vectores Ti-Al-vacante $Ti_3^{[VI]}(O)^{[VI]}Al_4$, Ti-Fe-espinela $TiFe^{[VI]}Al_2$ y Ti-Mg-espinela $TiMg^{[VI]}Al_2$. Estos cambios composicionales ocurren de forma abrupta, i.e., los perfiles elementales de Ti, Al, Fe, y Mg definen funciones concentración-distancia muy pendientes. Esto supone la aparición de una laguna composicional en términos de las cantidades de Ti que no se aprecia en los diagramas AKF y AFM de la Figura 5.5.4d a pesar de que el componente de Ti deficiente en cationes octaédricos $K_2Ti_3Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$ (relacionado con el vector Ti-Al-vacante) se proyecta en el vértice $KAlO_2$ del diagrama AKF. Por otra parte, los cambios composicionales asociados a los halos de empobrecimiento ligados a las lamelas más finas de biotita desarrollan perfiles más graduales que pueden describirse por los vectores Ti-espinela, di-trioctaédrico y, en menor medida, tschermak (ver Capítulo 4.4.4.5 y ecuaciones (4.36) y (4.37) para más detalles).

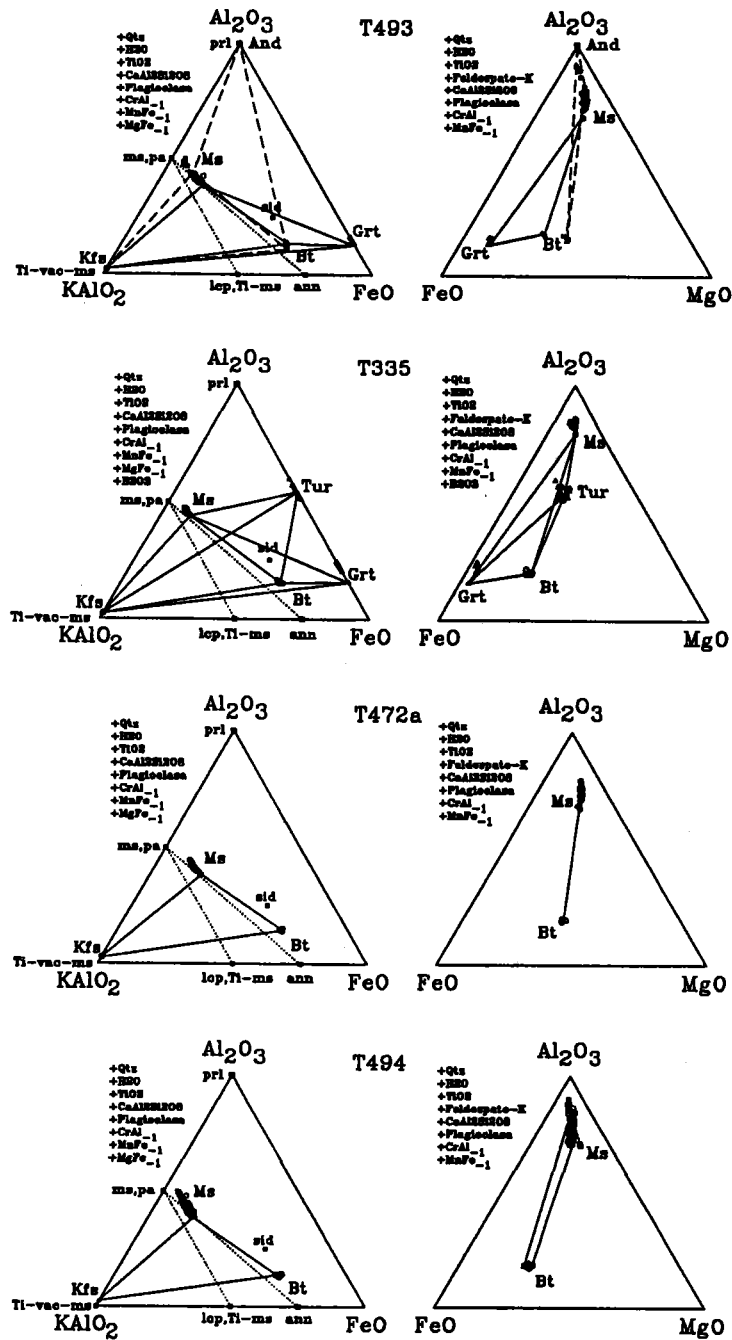


Figura 5.5.4. Diagramas AKF y AFM para las muestras de gneises aplíticos y dique de microgranito T494 del complejo de gneises de Torrox. Los puntos de proyección plagioclasa y feldespato-K son medias de fenocristales de estas fases en cada muestra. Las proyecciones de moléculas significativas para las micas y símbolos como en la Figura 5.5.1. Las tie-lines representan las asociaciones pre-descompresión (líneas continuas) y las resultantes de la descompresión (líneas discontinuas). Las líneas de puntos representan las variaciones esperables de la operatividad del vector tschermak (join ms-lcp) y di-trioctaédrico (join ms-ann).

Las complicaciones introducidas por las variaciones composicionales en Ti oscurecen las relaciones en las proyecciones AKF (y AFM), donde las composiciones ricas en Ti deberían aparecer desplazadas hacia el vértice $KAlO_2$. Debido a estas complicaciones, la pendiente del espectro composicional no coincide con el *join* ms-ann y es más parecida a la pendiente del *join* ms-lcp a pesar de que el componente leucofilita no está implicado de manera significativa en el desarrollo del espectro composicional. El efecto del componente de Ti deficiente en cationes octaédricos puede apreciarse en el diagrama Al_2O_3 -FeO-TiO₂ de la Figura 5.5.5. El paso del grupo de composiciones de alto Ti al grupo de bajo Ti se explica por el vector Ti_3Al_4 , que genera una clara laguna composicional entre los grupos composicionales de alto Ti y bajo Ti, y las variaciones dentro de cada grupo de composiciones de Ti se explican, esencialmente, por la operatividad del vector trioctaédrico (aunque este vector es colineal con el vector tschermak en esta proyección).

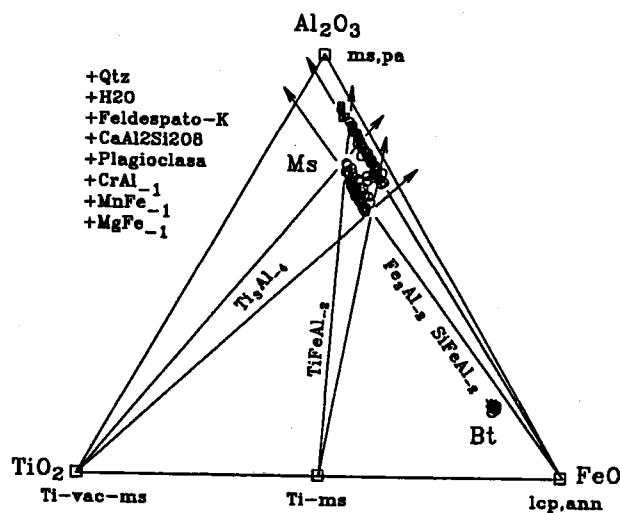


Figura 5.5.5. Diagrama AFTi que muestra el efecto del Ti en las variaciones composicionales de las moscovitas del dique de microgranito T494 del complejo de gneises de Torrox. Los puntos de proyección plagioclasa y feldespato-K son medias de fenocristales de estas fases. Las proyecciones de moléculas significativas para las micas y símbolos como en la Figura 5.5.1. Las flechas indican el sentido de cambio composicional en las fases debido a la operatividad de los vectores Ti-Al-vacante, Ti-spinela, di-trioctaédrico y tschermak.

5.5.2.2. ESTIMACIONES TERMOBAROMÉTRICAS

Los resultados termobarométricos obtenidos en el gneis aplítico T493 (en la muestra T472a no coexiste granate, y en la muestra T335 es muy rico en espesartina, por lo que no puede aplicarse el termómetro GARB) se presentan en la Tabla 5.5.3 y Figura 5.5.6. Las composiciones de las fases usadas en los cálculos corresponden a granate de alto Ca y Mg/Fe alto, media de plagioclasa (que es homogénea), moscovitas de alto Si, y las lamelas de biotita intercrecidas en moscovita. Esta selección se debe a que el uso de las biotitas de la matriz adyacentes a cristales de granate resultan en temperaturas muy elevadas, lo que indica la ausencia de equilibrio entre ambas fases. Estas biotitas tampoco deben estar en equilibrio con el granate, ya que han cristalizado por descomposición trioctaédrica de moscovita durante la descompresión. Por lo tanto, las temperaturas obtenidas, que son relativamente bajas dentro del conjunto de estimaciones

realizadas y se solapan con la temperatura de mínimo granítico saturado en H₂O representado en la Figura 5.5.6 por la reacción (5.178) en el sistema KNaFASH, tampoco son significativas.

Tabla 5.5.3. Estimaciones termobarométricas en un gneis aplítico (T493), enclave restítico (T376) y esquistos moscovíticos (T471d, T472b, T481) del complejo gneísico de Torrox y banda de gneises de Rompealbardas, y sumario de los datos composicionales de las fases usados en los cálculos.

Termometría GARB (°C) (Cálculos a 10 kbar).

Muestra	Granate			Biotita			Temperatura (°C)									
	n \S	Mg/Fe	X _{grs}	n	Mg/Fe	X _{Ti}	K _D [*]	F&S	H&S	G&S	I&M		Th	P&L	B	
											A	B				
T493	7	0.154	0.178	3	0.840	0.074	0.183	607	675	641	565	579	639	600	568	
(1 σ)		(0.002)	(0.002)		(0.035)	0	(0.010)	(20)	(20)	(21)	(18)	(19)	(16)	(11)	(19)	
T376	7	0.212	0.035	3	0.818	0.088	0.259	751	766	696	611	571	749	672	597	
(1 σ)		(0.006)	(0.028)		(0.005)	0	(0.013)	(25)	(25)	(24)	(21)	(20)	(18)	(12)	(21)	
T471d	2	0.259	0.161	2	0.596	0.067	0.435	1079	1139	1045	982	993	969	804	982	
(1 σ)		(0.009)	(0.006)		(0.001)	0	(0.025)	(48)	(47)	(47)	(41)	(45)	(30)	(17)	(42)	
T472b	5	0.213	0.212	3	0.573	0.064	0.371	959	1039	975	905	937	829	760	911	
(1 σ)		(0.002)	(0.009)		(0.005)	0	(0.011)	(20)	(20)	(21)	(18)	(20)	(13)	(8)	(18)	
T481	5	0.069	0.206	2	0.309	0.061	0.225	687	766	776	663	686	701	641	666	
(1 σ)		(0.005)	(0.005)		(0.003)	0	(0.012)	(22)	(22)	(24)	(20)	(22)	(17)	(11)	(20)	
T99b#	1	0.087	0.029	2	0.422	0.066	0.207	653	665	686	552	521	675	624	553	
(1 σ)					(0.001)	0	(0.015)	(29)	(28)	(29)	(25)	(24)	(22)	(15)	(25)	

Nota: n \S = número de análisis. En todos los casos se han usado pares biotita-granate con Mg/Fe alto. Las abreviaturas de los distintos calibrados como en la Tabla 5.4.1 y el resto como en Tabla 5.5.1. # Esquisto moscovítico de la banda de gneises de Rompealbardas.

Barometría GAMB de Hodges y Crowley (1985) y modificaciones de modelos de solución. (bar), y de Hoisch (1990) con los modelos de actividad definidos por este autor (Cálculos a 650 °C).

Muestra	Granate		Plag. X _{an}	Mosc. X _{[VI]Al}	Biot. Mg/Fe	GAMB (Hodges y Crowley, 1985)						Barometría de Hoisch (1990)					
	Mg/Fe	X _{grs}				P1	P2	P3	P4	P5	P6	P60	P61	P81	P82	P83	P84
T493	0.154	0.178	0.106	0.854	0.841	13.3	13.4	13.5	13.6	13.5	13.3	15.7	15.3	17.1	16.8	17.5	18.0
T471d	0.259	0.161	0.196	0.806	0.597	10.5	10.5	10.9	10.9	10.4	10.6	15.2	11.6	14.8	12.8	16.0	15.6
T472b	0.213	0.212	0.105	0.793	0.573	12.8	13.2	13.2	13.6	13.5	13.4	18.0	14.7	18.6	16.7	19.6	19.7
T481	0.069	0.206	0.093	0.834	0.309	12.9	13.2	13.2	13.5	13.5	13.3	16.4	15.0	17.9	17.2	16.7	16.0

Nota: P1-P6 (kbar) y P61-P84 (kbar) como en Tabla 5.4.1. En todos los cálculos se ha usado biotita de alto Ti y Mg/Fe, moscovita de alto Si, y granate de alto Mg/Fe. En T499b no coexiste plagioclasa.

Dado que el efecto de la composición de la biotita en el desplazamiento del equilibrio GAMB no es muy importante, podría considerarse que las presiones calculadas (> 10 kbar) indicarían condiciones de presión relativamente elevadas. Sin embargo, además de los problemas anteriores al respecto de la composición de la biotita, no está asegurada la coexistencia de esta fase cuando cristalizó el granate, lo cual invalidaría las presiones obtenidas con el barómetro GAMB. La cantidad de Si de las moscovitas no es muy elevada (Si_{max} = 6.44 átomos pfu), lo cual podría interpretarse como evidencia de una presión de equilibrio pre-descompresión significativamente menor (ca. 7 kbar a 650 °C, Figura 5.5.6) respecto de los gneises bandeados si se aplica el barómetro de la fengita de Massonne y Schreyer (1987). No obstante, como se ha indicado más arriba, es probable que estas cantidades bajas de Si en la moscovita sean el resultado de una combinación de (1) el efecto de la presencia de una fase fundida, dado que la cristalización de moscovita tuvo lugar a partir de un fundido granítico y la cantidad de Si en la misma a una presión dada no debe corresponderse a la esperable en el sistema subsólidos, y (2) el efecto de la posible no coexistencia de Kfs y/o Bt (que es escasa) durante la cristalización de la moscovita ígnea, por lo que esta última no debería

estar saturada en el componente leucofilita. Si esto es así, la presión estimada con el barómetro de la fengíta (ca. 7 kbar) debe considerarse como una presión de cristalización mínima.

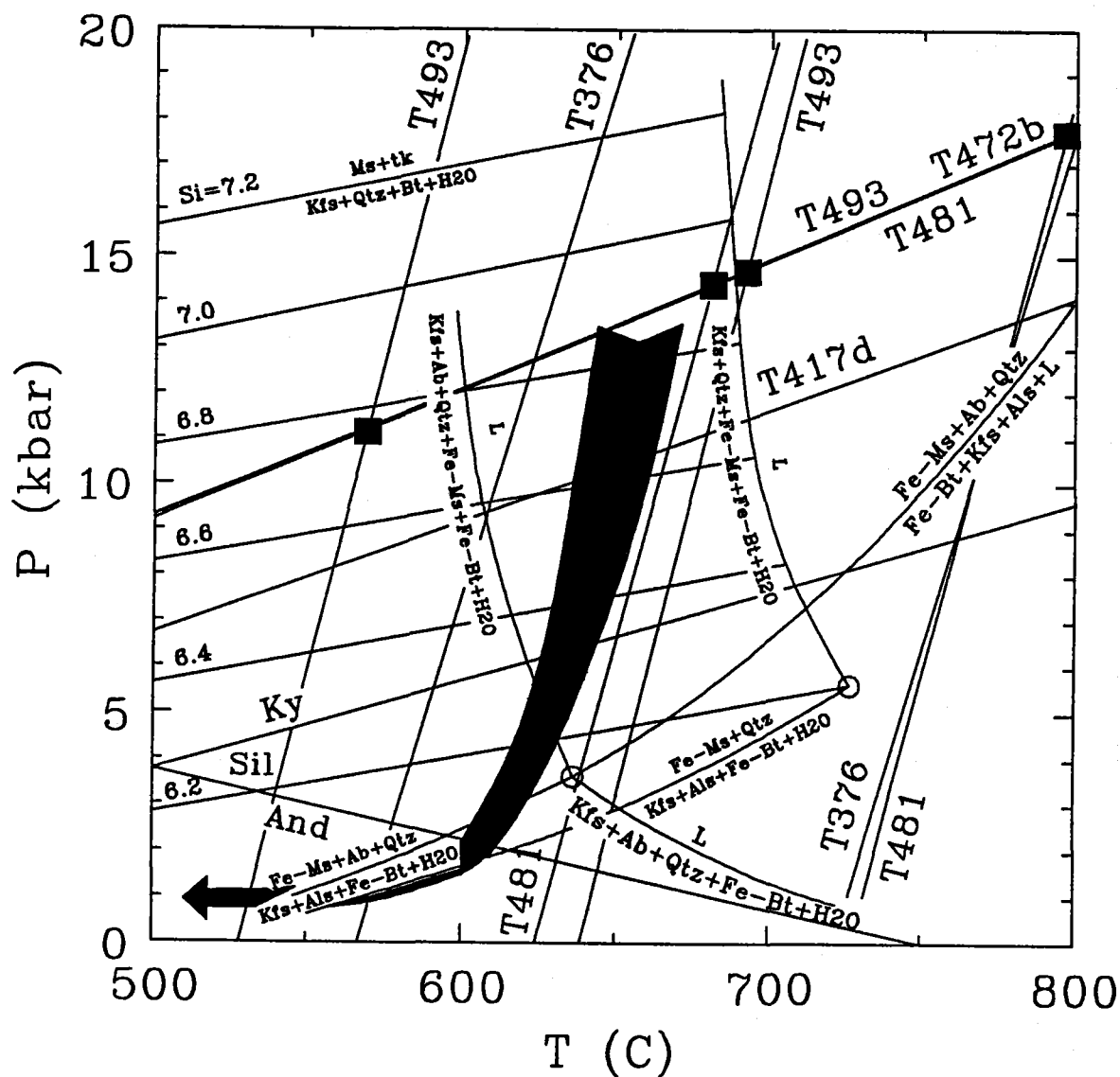
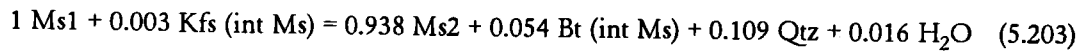


Figura 5.5.6. Diagrama P-T que muestra los resultados termobarométricos en los gneises aplíticos (T493) esquistos moscovíticos con $Ms+Bt+Grt\pm Kfs$ (T471d, T472b, T481, T499b) y enclave restítico (T376) del complejo gneístico de Torrox y banda de gneises de Rompealabardas utilizando las composiciones de la Tabla 5.5.3. Cuadrados rellenos: soluciones simultáneas del barómetro GAMB (P5 en Tabla 5.5.2) y las soluciones extremas del termómetro GARB (T(HSS), rectas de alta T, y T(L&M,A), rectas de baja T, en Tabla 5.5.2). El punto triple de los polimorfos de Al_2SiO_5 es de Holdaway (1971), las reacciones en los sistemas KFMASH y KNaFMASH según A.B. Thompson (1982), y las isopletas de Si para la reacción $Ms+tk$ (vector ischermak) = $Kfs+Qtz+Bt+H_2O$ en el sistema KMASH según Massonne y Schreyer (1987). La trayectoria de descompresión es la inferida para los gneises bandeados con $Ms+Bt+Grt$.

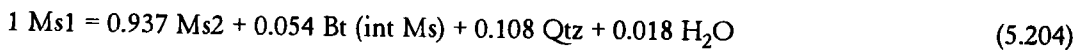
5.5.2.3. MODELIZACIÓN DE LAS REACCIONES

Descomposición Trioctaédrica de la Moscovita

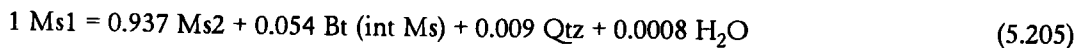
La modelización de la reacción de descomposición trioctaédrica de las moscovitas primarias de los gneises aplíticos no puede llevarse a cabo con precisión ya que no se dispone de análisis de las lamelas de biotita intercrecidas. No obstante, se han calculado balances de masa para la muestra T493, donde se dispone de análisis de biotita producto de la descomposición de moscovita en $Kfs+And+Bt$. Evidentemente, no está garantizado que la composición de estas biotitas se corresponda con la de las lamelas más finas intercrecidas en el interior de los cristales de moscovita, aunque, por comparación con lo observado en los gneises bandeados (donde las biotitas producto de descomposición fengítica de moscovita son similares a las biotitas producto de descomposición de las moscovitas pegmatíticas a $Kfs+And+Bt$, Figura 5.5.1), es posible que las composiciones de ambos tipos de biotita sean similares. Además de estas composiciones de biotita, se ha utilizado la composición del feldespato-K intercrecido con $And+Bt$ producto de descomposición de moscovita (Tabla 5.5.4). Los componentes Ca y Mn no han sido incluidos en los modelos debido a las bajas concentraciones que presentan las fases implicadas en estos elementos. Dado que la matriz de composición presenta 8 filas ($KNaFMATiSH$) y 6 columnas ($Ms1, Ms2, Bt, Kfs, Qtz, H_2O$), es necesario reducir su rango y obtener una matriz modelo de rango 5 para que el espacio reaccional presente dimensión 1. Esta matriz modelo es indistinguible de la matriz original ya que todas las razones de error son menores de 1. La reacción resultante en términos molares es:



Los resultados obtenidos al condensar el sistema por proyección desde $MgFe_{.1}$ y $NaK_{.1}$ son prácticamente idénticos. Esta reacción predice que el feldespato-K es fase reactante, aunque las cantidades implicadas de esta fase son lo suficientemente bajas como para considerar que no está implicada en la reacción de descomposición. De hecho, la matriz modelo de rango 4 obtenida excluyendo el feldespato-K es indistinguible de la matriz de composición (8x5) original, y la reacción resultante es:



que expresada en oxi-equivalentes de oxígeno (24 unidades de O) es:



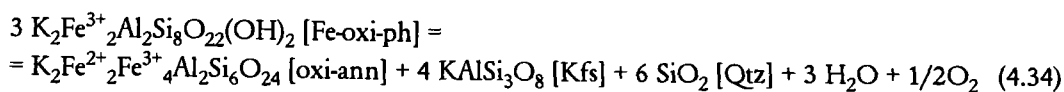
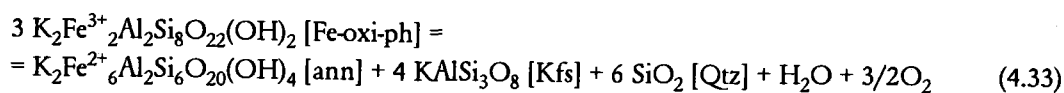
El hecho de que el feldespato-K no sea necesario en los balances de masa supone una diferencia sustancial respecto del modelo obtenido para la descomposición fengítica de las moscovitas primarias de los gneises bandeados, que predice la formación de feldespato-K, y puede considerarse como el resultado de la limitada implicación del componente leucofilita en la descomposición de la moscovita. Las relaciones volumétricas de las fases intercrecidas ($Bt/Qtz = 86/14$ en la reacción (5.205)) son consistentes con una importante implicación del componente trioctaédrico, y concuerda con lo observado en los intercrecimientos, donde la biotita predomina claramente sobre el cuarzo.

Tabla 5.5.4. Datos aplicables al análisis del espacio reaccional para la muestra T493 (gneis aplítico con Ms+Bt+Grt).

	Ms1 (1) prm@	*Ms2 (4) prm@	Bt (3) pto Ms	Kfs (3) pto Ms
Matriz de composición				
Si	6.388	6.392	5.382	2.993
Ti	0.154	0.154	0.410	0.000
Al	4.932	5.056	3.509	1.019
Fe	0.256	0.137	2.303	0.000
Mg	0.355	0.268	1.936	0.000
Na	0.142	0.144	0.040	0.100
K	1.673	1.689	1.776	0.869
H	4.000	4.000	4.000	0.000
Matriz de errores #				
Si	0.064	0.024	0.024	0.002
Ti	0.002	0.017	0.022	0.001
Al	0.049	0.035	0.084	0.001
Fe	0.003	0.005	0.019	0.001
Mg	0.004	0.011	0.086	0.001
Na	0.001	0.007	0.014	0.012
K	0.017	0.016	0.029	0.011
H	0.040	0.040	0.040	0.001

Nota: * Número de análisis. # Cuando la composición de las fases está representada por un análisis puntual, se ha asumido un error de 1% relativo, excepto para los componentes minoritarios a los que se ha asignado un valor de 0.001. @ Las composiciones de la moscovita primaria corresponden a medias con Sum VI > 4.08 (Ms1) y Sum VI < 4.015 (Ms2).

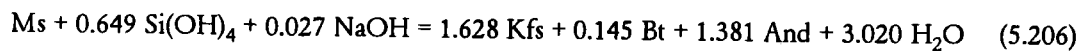
Como se indicó en el Capítulo 4.4.4.4, en el caso de que las variaciones en Sum VI reflejasen variaciones en Fe³⁺, el cambio composicional debería asignarse al vector Fe-oxi-fengita (4.16) ya que la escasa variación en Si (Figura 4.4.12) excluye la sustitución ferri-tschermak (4.15). La descomposición del componente Fe-oxi-fengita es un proceso redox que puede describirse mediante las reacciones:



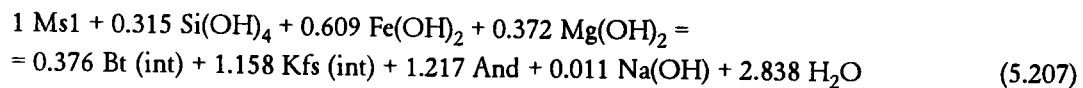
Ambas reacciones implican la formación de cuarzo y Kfs, lo que supone que deberían observarse variaciones significativas en Si, y las proporciones volumétricas Bt/Qtz (67/33) predicen una abundancia de cuarzo no observado en los intercrecimientos. Por lo tanto, y a pesar de la incertidumbre relativa al estado de oxidación del Fe, se considera que la descomposición de las moscovitas primarias de los gneises aplíticos está dominada por la inestabilidad del componente trioctaédrico (i.e., reacción 5.189).

Descomposición de Moscovita en Feldespato-K+Andalucita+Biotita

La modelización de la reacción de descomposición de moscovita para dar la asociación Kfs+And+Bt en la muestra T493, usando las composiciones de la Tabla 5.5.4 además de cuarzo, H₂O y Als estequiométricos, implica la obtención una matriz modelo de rango 5 que es significativamente distinta de la matriz de composición original, con residuales inaceptables para Ti, Fe, Mg, y Na. Esta situación es similar al caso descrito para las moscovitas pegmatíticas de los gneises bandeados, y de nuevo indica que el proceso reaccional no se corresponde con reacciones moleculares como (5.197). Es posible encontrar balances de masa algo más ajustados, similares a los encontrados para los gneises bandeados (5.198) aunque con algo más de biotita en el producto, si se incluyen las especies hidratadas Si(OH)₄, NaOH y KOH, que pueden asumirse disueltas en el fluido:



aunque los residuales asociados a Ti (0.094), Fe (-0.079) y Mg (0.074) son inaceptables. Esta situación no puede resolverse a menos que se implique también al Fe y Mg como especies hidratadas o iónicas independientes, lo que contrasta con los modelos para las moscovitas pegmatíticas de los gneises bandeados. Un posible balance de masa sería:



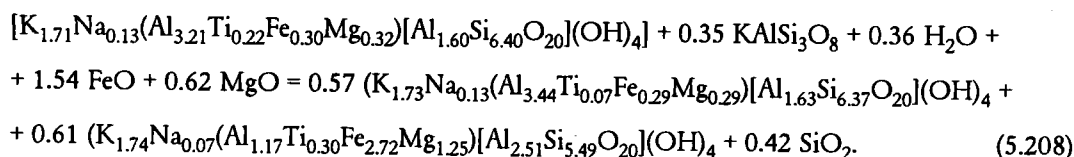
Esta ecuación representa las relaciones de reacción únicas entre 9 especies en el sistema de 8 componentes, por lo que las elevadas cantidades de Fe(OH)₂ y Mg(OH)₂ son una indicación directa del fuerte desbalance de masa existente entre las fases sólidas. En cualquier caso, la ecuación (5.207) no se considera muy ajustada dado que las proporciones volumétricas Kfs/And/Bt (= 38/25/37, calculadas a partir de la normalización de la ecuación (5.207) a 24 unidades oxi-equivalentes de O)) no se corresponden con las observadas en los intercrecimientos, donde la biotita es minoritaria. Esto sugiere que Fe y Mg no estuvieron presentes como especies hidratadas disueltas en el fluido, y que el balance de masa (5.206) donde se excluyen Fe(OH)₂ y Mg(OH)₂ es más apropiado a pesar de los malos residuales asociados. Es posible que este problema provenga, al menos en parte, del hecho de no haber tenido en cuenta las razones Fe³⁺/Fe²⁺ de las micas.

Aunque no se encuentra una explicación sencilla al problema del desbalance de masa anterior (podría especularse la implicación de una fase fundida), en este trabajo se considera que la reacción de descomposición de moscovita para dar Kfs+And+Bt en los gneises aplíticos corresponde al equivalente multicomponente de la inestabilidad de Ms+Qtz en condiciones subsólidas, modelizada por la ecuación (5.206).

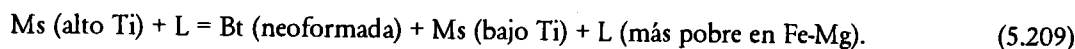
Descomposición de la Moscovita del Dique de Microgranito T494

El establecimiento de balances de masa que explique las texturas composicionales encontradas en las moscovitas del dique de microgranito T494 es complicado debido a participación de una fase fundida en las reacciones que generaron las placas de biotita sobrecrecidas y los amplios halos de empobrecimiento asociados en la moscovita por descomposición de la moscovita de alto Ti. La participación de una fase

fundida es necesaria puesto que no coexisten otras fases Fe-Mg en la muestra ni óxidos de Fe-Ti que puedan implicarse en la reacción. Por otra parte, las texturas reaccionales encontradas son variables según el cristal de moscovita investigado, donde pueden implicarse de manera aleatoria los vectores independientes Ti-Al-vacante (Figura 4.4.16), Ti-Fe-espinela (Figura 4.4.18g-j) y Ti-Mg-espinela (Figuras 4.4.18c-f y 4.4.18g-j) en la descomposición de moscovita. Por todo ello, la modelización se ha realizado con las composiciones analizadas en las micas de la Figura 4.4.16, y se han incluido fases y/o componentes estequiométricos feldespato-K, cuarzo, H₂O, FeO y MgO. La relación de reacción obtenida (con residuales aceptables):

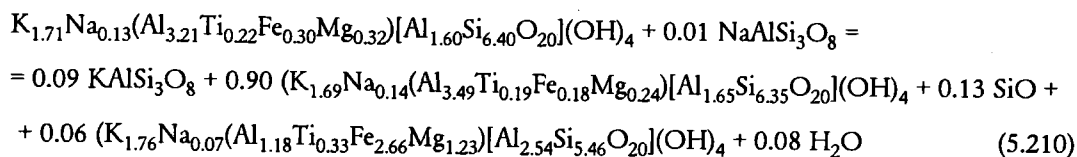


Dado que el vector Ti-Al-vacante explica las variaciones composicionales en la moscovita de la Figura 4.4.16, en esta ecuación las composiciones de moscovita usadas son de alto Ti y alto FM (relicta), y de bajo Ti y alto Fe+Mg. Los componentes estequiométricos feldespato-K, cuarzo, H₂O (que es reactante), FeO y MgO pueden considerarse como componentes de un líquido granítico, por lo que el balance de masa anterior puede reescribirse de manera cualitativa como (L = líquido granítico):



Si esta reacción es apropiada, es claro que incluso en condiciones supersólidas las biotitas sobrecrecidas en las placas de moscovita no pudieron equilibrarse con las biotitas de la matriz, ya que las primeras presentan composiciones distintivas (i.e., mayor proporción de componente dioctaédrico, ver Capítulo 4.5.5.3).

Los procesos macroscópicos que explican la formación de las lamelas de biotita (+cuarzo) intercrecidas en los cristales de moscovita deben ser similares a los encontrados en la descomposición trioctaédrica de las moscovitas de los gneises aplíticos, puesto que el vector trioctaédrico parece explicar una parte importante de los cambios composicionales en las áreas relictas y descompuestas de moscovita (Figuras 4.4.14 y 4.4.15, y 5.5.4d). Los cálculos de regresión, incluyendo la composición de moscovita de alto Ti y alto Fe+Mg (relicta), moscovita de bajo Ti y bajo Fe+Mg (asociada a los intercrecimientos de biotita) y biotita intercrecida, más los componentes estequiométricos feldespato-K, albita, cuarzo y H₂O resultan en el balance de masa (residuales aceptables):



Las cantidades de cuarzo y feldespato-K implicadas en esta reacción son bajas, aunque las relaciones volumétricas de las fases sólidas producto Bt/Qtz/Kfs (59/11/30, calculadas en base a 24 unidades oxivalentes de oxígeno) predicen la formación de una cierta cantidad de feldespato-K que no ha sido observado en los intercrecimientos. Esto contrasta con los modelos obtenidos para la descomposición trioctaédrica de las moscovitas de los gneises aplíticos (reacción (5.206)), si bien en parte esto se debe a la

inclusión de albita en el modelo, ya que este componente resulta ser reactante. La exclusión de albita reduce la proporción de feldespat-K, pero los residuales son malos para el Na.

Las áreas mayores pobres en Ti de las placas de moscovita también presentan fuertes variaciones en los componentes Fe y Mg que indican la operatividad de un proceso de exsolución "trioctaédrica" sobreimpuesto al proceso de descomposición mayor del componente de Ti (Figuras 4.4.14, 4.4.15 y 4.4.19). Sin embargo, la escasez de intercrecimientos de biotita en las áreas depletadas en Ti de las placas de moscovita (Figura 4.4.16) indica que ha debido darse un proceso de difusión hacia la matriz o hacia las placas de biotita mayores sobrecrecidas de los productos de reacción. Este proceso de difusión puede explicar la ausencia de intercrecimientos de feldespat-K en las placas de moscovita.

5.5.3. ESQUISTOS MOSCOVÍTICOS CON MOSCOVITA+BIOTITA+GRANATE±FELDESPATO-K

Las texturas reaccionales y topologías de este tipo de rocas son similares a las descritas para los gneises bandeados y aplíticos, por lo que no se entrará en una descripción detallada. No obstante, debe recordarse que las muestras analizadas de este tipo de rocas no presentan feldespat-K. Esto no es un inconveniente para explicar las texturas de descomposición de moscovita, dado que la reacción responsable de este proceso es similar a la deducida para la descomposición trioctaédrica de las moscovitas primarias de los gneises aplíticos. No obstante, la ausencia de feldespat-K complica la interpretación de las texturas de descomposición de granate ($\rightarrow Ms+Bt+Pl+Qtz$), puesto que no pueden relacionarse directamente con las reacciones inferidas para la descomposición de granate en los gneises bandeados (e.g., 5.181), y lo mismo puede decirse de la ausencia de silicatos de Al. No obstante, es posible que estas rocas hayan sufrido procesos de fusión parcial dado que presentan venas leucograníticas intercaladas, incluso a la escala de la lámina delgada, lo que podría justificar las texturas de reemplazamiento de granate por la operatividad de la reacción (5.182).

Las temperaturas calculadas en los esquistos moscovíticos son muy elevadas en las muestras T471d y T472b, mientras que en T481 son intermedias y en T499b son relativamente bajas (Tabla 5.5.3). Esto es de nuevo interpretable en relación con la ausencia de equilibrio entre biotita y granate, al menos en los casos en que T_{calc} es elevada, por lo que no es posible dar una estimación de temperatura. Aunque este tipo de rocas es más rica en Al que los gneises leucocratos, no están saturadas en Al, por lo que los resultados barométricos basados en los calibrados de Hodges y Crowley (1985) y Hoisch (1990) siguen siendo imprecisos. Las presiones calculadas son elevadas, de nuevo mayores de 10 kbar a 650 °C (Tabla 5.5.3 y Figura 5.5.6), lo que es consistente con las estimaciones de los gneises bandeados con $Ms+Bt+Grt$. Sin embargo, las condiciones de presión resultantes de la aplicación del barómetro de la fengita son algo más bajas (ca. 9 kbar) debido a la baja cantidad de Si de las moscovitas ($Si_{max} = 6.59$ átomos pfu). Esto es explicable en los mismos términos que para los gneises aplíticos, esto es, la moscovita no está saturada en componente leucofilita y la presión calculada en base a las cantidades de Si representa una estimación mínima ya que en las 4 muestras analizadas no coexiste feldespat-K. A pesar de haber sufrido un proceso de descomposición, la implicación del vector tschermak en la explicación de las variaciones composicionales de las moscovitas de estas muestras es menor (Capítulo 4.4.4.6), lo que indica que la ulterior descompresión no afectó significativamente al componente no saturado leucofilita.

5.5.4. ENCAVES RESTÍTICOS CON BIOTITA+RUTILO+DISTENA+GRANATE Y GNEISES PORFIROIDES CON MOSCOVITA+BIOTITA

5.5.4.1. RELACIONES DE FASES

Las relaciones de fases del enclave restítico T376 no son evaluables en términos de los diagramas AKF y AFM ya que no coexisten cuarzo (excepto como intercrecimientos simplecíticos), feldespato-K, y plagioclasa, y la moscovita es una fase tardía que reemplaza a los silicatos de Al (ver Capítulo 3.2.1.3). Su representación gráfica en otros diagramas ternarios como $\text{SiO}_2\text{-FeO-K}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-FeO-MgO}$ (Figura 5.5.7), proyectado desde Al_2SiO_5 presenta impedimentos similares, aunque pueden considerarse más aproximados a proyecciones válidas. En estos diagramas de la Figura 5.5.7, las *tie-lines* representan la coexistencia de Bt+Ilm+Ms en el interior del enclave y de Bt+Grt que se localiza a modo de corona sobre las placas de biotita en contacto con Qtz y Kfs del gneis que lo engloba, aunque no se quiere indicar que estas asociaciones representen condiciones de equilibrio. Las texturas reaccionales y relaciones de reacción entre estas fases, discutidas más adelante, sugieren en efecto la ausencia de equilibrio tanto en el interior como en el exterior del enclave.

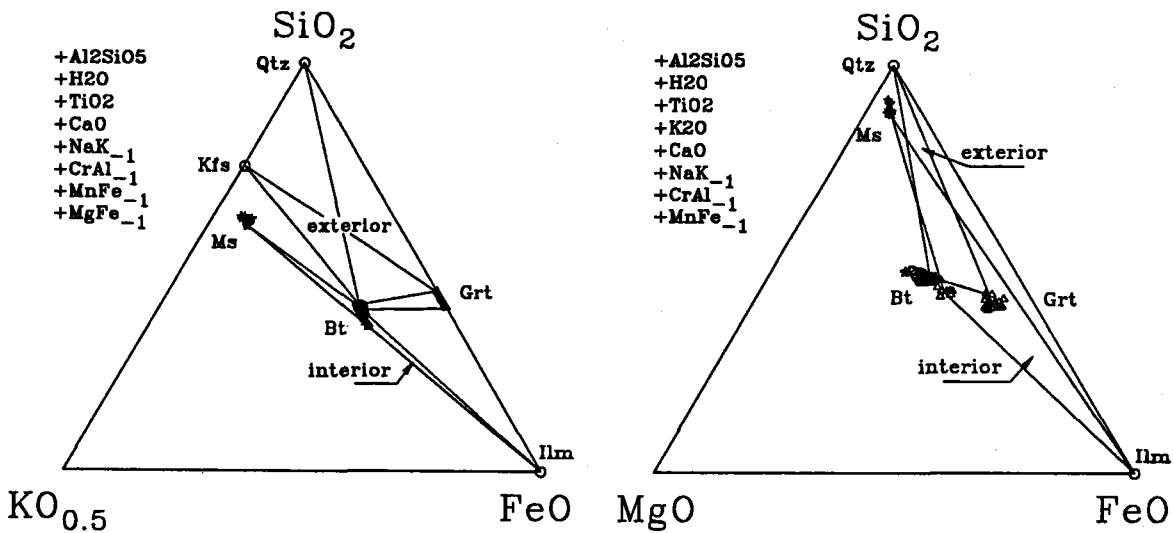


Figura 5.5.7. Diagramas $\text{SiO}_2\text{-FeO-K}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-FeO-MgO}$ para el enclave restítico T376 con Bt+Ky+Rt+Grt del complejo de gneises de Torrox. Los puntos de proyección incluyen silicato de Al (presente como distena y andalucita) y los componentes especificados en cada caso. Símbolos: Estrellas: placas de moscovita que reemplazan biotita y silicatos de Al; Círculos: áreas de las placas de biotita alojadas de texturas reaccionales y cercanas a los granos de rutilo; Triángulos: áreas de las placas de biotita cercanas a reemplazamientos de biotita por $\text{And}+\text{Qtz}+\text{Ilm}$ y adyacentes al granate del borde del enclave. Triángulos: granate del borde del enclave. Las flechas indican el sentido de cambio composicional en la biotita debido al progreso de reacciones asociadas a la descompresión y en el granate debido al intercambio Fe-Mg con biotita. Las tie-lines representan las asociaciones, no necesariamente en equilibrio, del interior y del borde del enclave.

5.5.4.2 ESTIMACIONES TERMOBAROMÉTRICAS

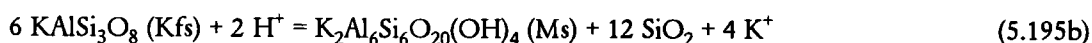
El rango de temperatura obtenido en el enclave T376 es elevado (600-750 °C) (Tabla 5.5.3). Estas temperaturas se han obtenido con los extremos ricos en Mg de las placas de biotita y los granos de granates, ya que la tendencia de ambas fases hacia composiciones más ricas en Fe está relacionada con el reequilibramiento durante la descompresión (Capítulos 4.5.5 y 4.6.4). No obstante, las elevadas cantidades de Ti en biotita ($Ti = 0.51$ átomos pfu, Capítulo 4.5.5.2) y moscovita ($Ti = 0.2$, Capítulo 4.4.4.3), y el hecho de que el patrón de variación del granate sea similar a granates de grado alto reequilibrados, sugieren que las temperaturas alcanzadas fueron elevadas, posiblemente en el rango de 650-700 °C. En estas rocas no coexiste plagioclasa, por lo que no es posible ofrecer una estimación de presión con los barómetros GASP y GAMB. La aplicación del barómetro GRAIL (Bohlen et al., 1983) resulta en presiones elevadas, en torno a 13 kbar. A pesar de ser consistentes con las presiones estimadas en otras rocas, estos resultados no son considerados significativos ya que (1) el granate es producto de la descomposición de biotita durante la descompresión, y no está cercano los granos de rutilo y distena del interior del mismo, y (2) aunque el granate coexistiese en equilibrio con rutilo y distena a presiones elevadas, los pseudomorfos de ilmenita (composicionalmente heterogéneos) que reemplazan al rutilo indican que la ilmenita no coexiste en equilibrio con esta asociación. Por estas mismas razones, los resultados del barómetro GRAIL en las rocas estudiadas no han sido incluidos en este trabajo. Por lo tanto, no existen estimaciones de presión para estos enclaves, aunque la presencia de distena+rutilo relictos sugiere presiones elevadas. Dado que el granate es producto de descomposición de biotita durante la descompresión, las temperaturas GARB obtenidas debe asignarse a presiones intermedias dentro de la trayectoria P-T seguida por estas rocas. Esto es una evidencia más de que la descompresión fue casi-isotermas durante la sección de P intermedia de la trayectoria P-T seguida por estas rocas.

5.5.4.3 MODELIZACIÓN DE LAS REACCIONES

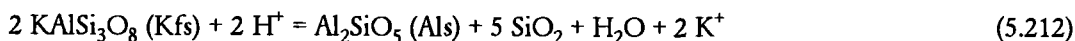
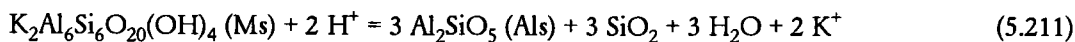
Reemplazamiento de Feldespato-K por Moscovita y Silicatos de Al en los Gneises Porfiroides

En los gneises porfiroides con Ms+Bt se encuentran texturas que sugieren la operatividad de reacciones que implican la interacción de los sólidos con especies iónicas en disolución acuosa (e.g., Eugster, 1970; Gunter y Eugster, 1980; Montoya y Hemley, 1975; Wintsch, 1975; Wintsch et al., 1980; Vernon, 1979; Vernon et al., 1987). Entre estas texturas destacan los reemplazamientos de feldespato-K por lamelas de moscovita secundaria y fibrolita/andalucita blásticas, según direcciones cristalográficas y a lo largo de planos de foliación y/o cizalla y en fracturas tensionales, y asociaciones esqueléticas y simplectíticas de And+Qtz localizadas en los agregados de biotita. Este último tipo de textura será considerada más adelante al considerar el enclave restítico.

La transformación de feldespato-K a moscovita y ulteriormente a fibrolita o andalucita, puede modelizarse mediante la reacción iónica (5.195), que puede reescribirse como:



mientras que las transformaciones de feldespato-K y moscovita a silicato de Al en términos iónicos son:



Como puede deducirse de estas reacciones, un aumento en la actividad de H^+ (o un descenso de la razón a_{K^+}/a_{H^+}) impuesto por condiciones externas y/o cambios de $P-T-a_{H_2O}$, supone un desplazamiento hacia las asociaciones producto, esto es, la descomposición de las fases sólidas potásicas y un "lavado" del catión K^+ que entra en solución acuosa. Esto se ilustra en la sección pseudobinaria del espacio $P-T-\log(a_{K^+}/a_{H^+})$ de la Figura 5.5.8a (reproducida de Wintsch, 1975, su Figura 2).

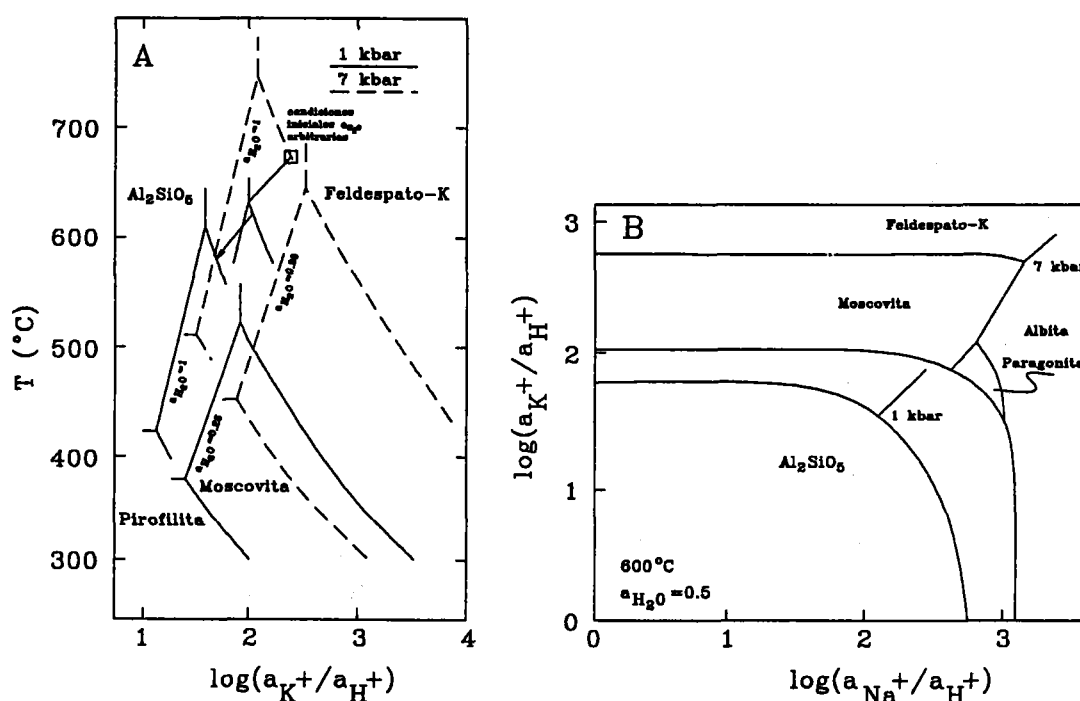


Figura 5.5.8. Secciones pseudobinarias en el espacio $P - T - a_{H_2O} - a_{K^+}/a_{H^+} - a_{Na^+}/a_{H^+}$ para los sistemas $KASH$ y $KNaASH$ (reproducidas de las Figuras 2 y 7 de Wintsch, 1975) que muestran los equilibrios iónicos discutidos en el texto que explican las transformaciones de los feldspatos en los gneises porfiróides con $Ms+Bt$. La flecha indica la trayectoria seguida y el descenso en a_{K^+}/a_{H^+} y a_{Na^+}/a_{H^+} durante la descompresión y enfriamiento.

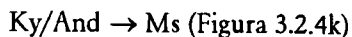
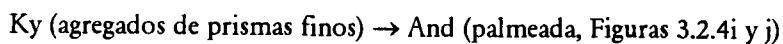
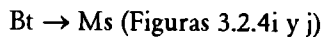
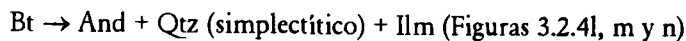
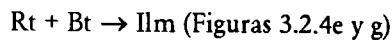
Asumiendo unas condiciones iniciales $P-T-a_{H_2O}-a_{K^+}/a_{H^+}$ cualesquiera para la coexistencia de feldespato-K y moscovita, i.e., sobre el equilibrio (5.195b) (reacción 5 en la Figura 5.5.8a), puede apreciarse que una descompresión no permite la formación de Ms y/o Als a partir de Kfs si T , a_{H_2O} y a_{K^+}/a_{H^+} permanecen constantes, sino que la reacción 5.195b se desplazaría hacia la izquierda y la moscovita tendería a formar feldespato-K. La inspección de esta Figura indica que para producir Ms mediante la reacción 5.195b a partir de feldespato-K es necesaria la modificación de la razón a_{K^+}/a_{H^+} hacia valores más bajos, lo que permite inferir la operatividad de procesos de (auto) metasomatismo ácido (o *base-cation leaching*) o una fuerte

pérdida de T, que puede excluirse debido a que la trayectoria P-T sufrida por estas rocas está dominada por una fuerte descompresión ($a_{\text{H}_2\text{O}}$ no afecta ya que no está implicada en el equilibrio 5.195b).

Una trayectoria de descompresión y débil enfriamiento, junto con un cierto aumento en $a_{\text{H}_2\text{O}}$ debido a la posible cristalización de fundidos parciales coexistentes, permite explicar los reemplazamientos $\text{Kfs} \rightarrow \text{Ms}$ y $\text{Kfs} \rightarrow \text{Fib/And}$ de manera secuencial. Partiendo de las condiciones iniciales especificadas en la Figura 5.5.8a, la coexistencia de $\text{Kfs}+\text{Ms}$ durante la descompresión (y débil enfriamiento) generará un desplazamiento de la razón $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ hacia valores más bajos y el reemplazamiento $\text{Kfs} \rightarrow \text{Ms}$. Si $a_{\text{H}_2\text{O}}$ es constante, esta trayectoria puede intersectar el punto pseudoinvariante para el que coexisten $\text{Kfs}+\text{Ms}+\text{Als}$, y prodrá formarse $\text{Kfs} \rightarrow \text{Fib/And}$ por la reacción (5.212). En ese momento, la trayectoria $T\text{-log}(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ en la Figura 5.5.8a sufriría una inflexión ya que $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ estaría tamponada (para $a_{\text{H}_2\text{O}}$ fija) por la asociación, hasta que el feldespato-K se consumiese. Sin embargo, si $a_{\text{H}_2\text{O}}$ aumenta progresivamente o abruptamente (i.e., cristalización de un fundido) puede no llegar a intersectarse el punto pseudoinvariante de coexistencia de $\text{Kfs}+\text{Ms}+\text{Als}$, o en su caso, volver a consumir Als ($\text{Als} \rightarrow \text{Ms}$, reacción (5.211), Figura 5.5.8a), por lo que la razón $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ puede volver a estar controlada por el equilibrio entre Kfs y Ms (reacción 5.195b). Esta situación es más probable dado que los reemplazamientos $\text{Kfs} \rightarrow \text{Ms}$ son más abundantes, y en cualquier caso, postdatan los reemplazamientos $\text{Kfs} \rightarrow \text{Fib/And}$. Una conclusión similar puede deducirse para los reemplazamientos de plagioclasa por moscovita, esto es, un descenso de la razón $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ a medida que desciende la presión (Figura 5.5.8b).

Rutilo→Ilmenita, Biotita→Andalucita+Cuarzo+Ilmenita y Biotita→Granate en los Enclaves Restíticos

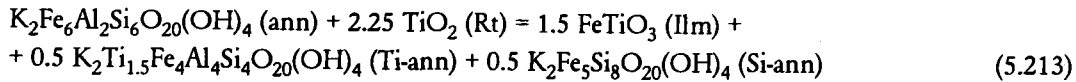
Las texturas reaccionales encontradas en el interior de estos enclaves (particularmente en la muestra analizada T376) implican transformaciones locales desconectadas aparentemente entre sí (Capítulo 3.2.1.3), y que pueden resumirse como sigue:



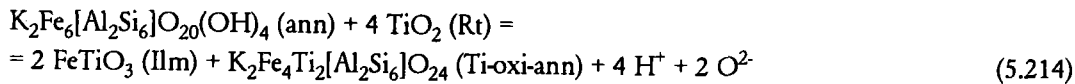
En los contactos exteriores del enclave se encuentran granates a modo de corona (Figura 3.2.4c, d y l) que implican relaciones de reacción entre la biotita del enclave y el gneis porfiroide encajante. Individualmente, estas reacciones no pueden ajustarse mediante balances de masa entre las especies moleculares (exceptuando $\text{Ky} \rightarrow \text{And}$), aunque sí es posible modelizarlas individualmente y en conjunto mediante reacciones iónicas o procesos (auto-) metasomáticos de H.

Las relaciones de reacción entre la biotita y los cristales de rutilo, cuyos bordes están parcialmente reemplazados por ilmenita en los contactos con las placas de biotita, pueden considerarse como una reacción del tipo de transferencia neta (*net transfer reaction*, J.B. Thompson, 1982b) que modifica la composición de la biotita. Dado que la única fase capaz de suministrar Fe en los alrededores del rutilo es biotita, una posible reacción que forma ilmenita y que implica cambios en la composición de la biotita mediante las

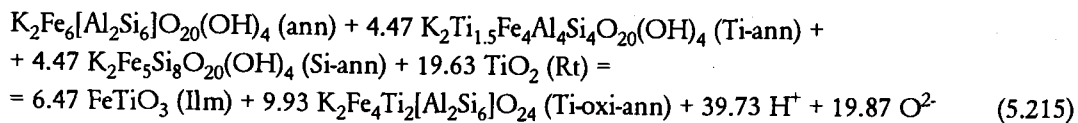
sustituciones Ti-Al-vacante ($\text{Ti}_3^{[M]}(\text{O})^{[M]}\text{Al}_{-4}$) y Si-vacante ($\text{Si}_2^{[M]}(\text{O})^{[M]}\text{Al}_{-2}\text{Fe}_{-1}$) deducidos en el Capítulo 4.5.5.2) sería:



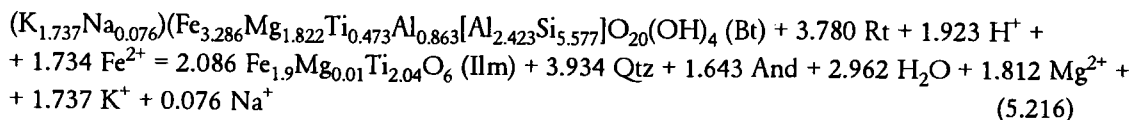
Sin embargo, como se indicó en el Capítulo 4.5.7, la variación composicional de la biotita puede implicar la sustituciones de dehidrogenación, como Ti-oxi-annita, $\text{TiO}^{2-}_2\text{Fe}_{-1}(\text{OH})^{-}_2$. De hecho, la formación de ilmenita a partir de rutilo e ilmenita puede modelizarse también mediante la reacción:



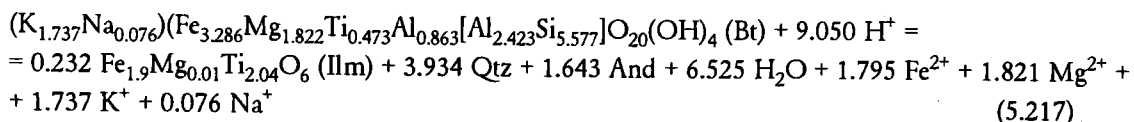
aunque las variaciones de Ti pueden tener lugar al mismo tiempo mediante las sustituciones Ti-Al-vac y Ti-oxi, por lo que pueden implicarse combinaciones de las reacciones (5.213) y (5.214) tales como:



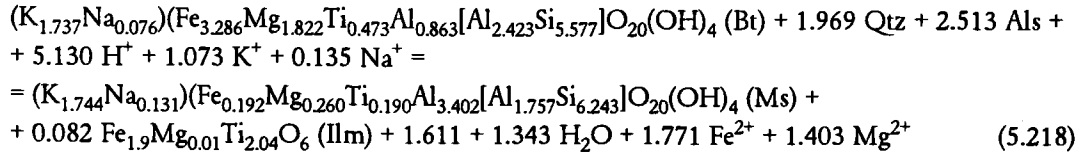
Tanto la reacción (5.214) como (5.215) implican la liberación de H^+ . Este componente es necesario para la formación de los reemplazamientos de las placas de biotita por $\text{And}+\text{Qtz}+\text{Ilm}$ y por Ms (además de la formación de Ms a partir de silicato de Al) localizados en las cercanías de los granos de rutilo transformados, aunque no directamente en contacto con ellos. Esto permite inferir una relación entre ambas texturas reaccionales de manera que el H^+ liberado en la transformación de rutilo a ilmenita puede inducir la transformación de biotita en otras áreas mediante un proceso de autometasomatismo de hidrógeno (ver Vernon, 1979; Kerrick, 1987; Wintsch y Andrews, 1988 para otros casos de descomposición de biotita por reacciones iónicas y formación de fibrolita y cuarzo). Existe un elevado número de balances de masa que pueden explicar las texturas de reacción e implican la presencia de especies en disolución (i.e., K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Por ejemplo, las transformaciones $\text{Rt}+\text{Bt} \rightarrow \text{Ilm}$ y $\text{Bt} \rightarrow \text{And}+\text{Qtz}+\text{Ilm}$ pueden modelizarse mediante la reacción:



que incluye todas las fases sólidas implicadas. Sin embargo, si las reacciones son iónicas, el rutilo no tiene porqué estar implicado directamente en la formación de los agregados de $\text{And}+\text{Qtz}+\text{Ilm}$ (la abundancia de ilmenita es escasa en estos pseudomorfos), lo que permite reescribir la reacción anterior como:



El H^+ debe proceder, al menos en parte, de las áreas donde $Rt+Bt = Ilm$. Si además se incluye moscovita (excluyendo rutilo) el balance de masa global es:



En esta ecuación el silicato de Al se encuentra como reactante, lo cual no es sino la indicación de la transformación de $Ky/And = Ms$. Además, cuarzo, H^+ , K^+ y Na^+ deben considerarse como especies reactantes disueltas en el fluido, lo que indica la necesidad de transferencias iónicas entre las distintas áreas donde progresan las reacciones. Esto permite explicar la transformación de los agregados de prismas finos de distena a andalucita palmeada puede entenderse por disolución (hidrólisis) de los primeros y reprecipitación de la segunda, ya que en este caso no es posible implicar procesos de inversión polimórfica. Las transferencias iónicas entre las distintas áreas reactantes son difícilmente evaluables en términos cuantitativos, aunque puede ofrecerse un modelo simplificado en el que Al y Ti son los componentes que controlan el desarrollo de las texturas (Figura 5.5.9), ya que presentarían las tasas de difusión más bajas, de acuerdo con las inferencias al respecto ofrecidas en los Capítulos 4.5.5.2 y 4.5.7). Estos procesos reaccionales deben relacionarse con la descompresión de la secuencia, ya que todos implican la neoformación de fases estables a menor P, aunque como se ha indicado más arriba no es posible inferir las condiciones particulares de blastesis.

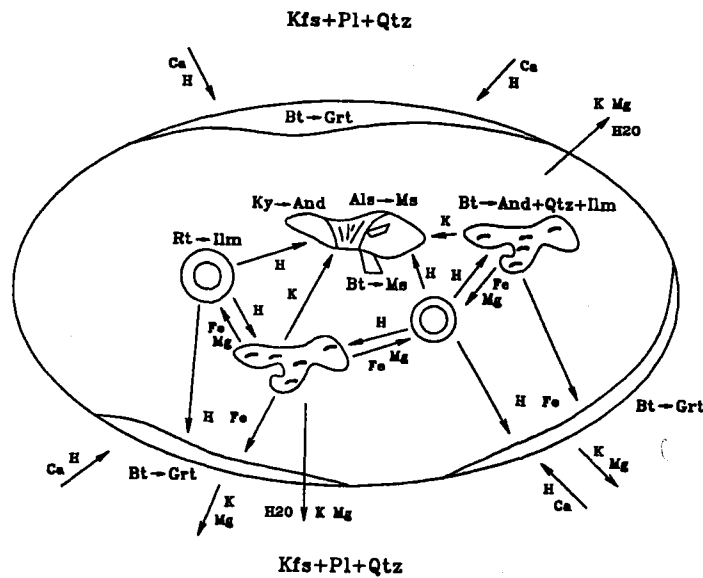
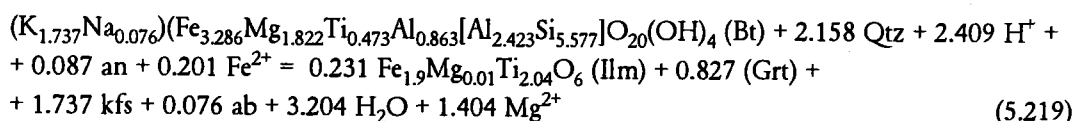


Figura 5.5.9. Diagrama ilustrativo de las transferencias iónicas entre las áreas reactantes del enclave restítico T376 y el gneis porfiróide encajante.

La reacción de formación de granate a partir de biotita en los bordes del enclave puede modelizarse también mediante reacciones iónicas ya que tanto ilmenita como granate presenta razones Mg/Fe menores

que la de biotita (Figura 5.5.7), lo cual implica que la simple descomposición de esta última fase no puede balancear las transferencias de Fe. Sin embargo, el hecho de que estos granates se localicen en el exterior del enclave, en contacto con el cuarzo y el feldespato-K del gneis porfiroide encajante permite considerar los componentes moleculares estequiométricos kfs (KAlSi_3O_8), ab ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), y an ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en lugar de los iones K^+ , Na^+ y Ca^{2+} . Un posible balance de masa es:



donde la composición del granate corresponde a una media de las composiciones con Mg/Fe más alto (i.e., no afectadas por procesos de intercambio con la biotita, Capítulo 5.6.5). Esta reacción implica la consumición de H^+ , que puede proceder de áreas cercanas del interior del enclave o del gneis encajante, donde los feldespatos están parcialmente reemplazados por finas lamelas de moscovita retrógrada (Figura 3.2.4d y Capítulo 4.4.4.2), y a veces las biotitas están reemplazadas por agregados esqueléticos y simplectíticos de And+Qtz+Ilm (Figura 3.2.3b). Por lo tanto, la formación de estos granates debe estar controlada por un proceso de metasomatismo en el que los potenciales químicos de los componentes en el interior y exterior del enclave han debido ser distintos. La evaluación de este proceso está fuera del alcance del presente trabajo. En cualquier caso, la formación de las coronas de granates parece estar relacionada con las transformaciones ocurridas en el interior del enclave durante la descompresión. Esto implica que el proceso debió tener lugar por encima del sólido, ya que fragmentos desmembrados de este tipo de enclaves se encuentra incluidos en los fenocristales de feldespato-K (Figura 3.2.3g). Esta conclusión es consistente con el hecho de que un fundido parcial coexistiese a baja P en estas rocas, como puede inferirse de la presencia de cristales de andalucita incluidos en los feldespatos, y de segregados pegmatoides que cortan la foliación. Parte de estas texturas de reacción que implican metasomatismo ácido pueden relacionarse con la cristalización de fundidos parciales ricos en H_2O , que controlaría las condiciones de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ de estas rocas como se ha indicado más arriba y los potenciales químicos de especies como ClH y FH (e.g., Vernon, 1979; Kerrick, 1987).

5.6. TRAYECTORIAS P-T-t CONSTRICCIONES RADIOMÉTRICAS Y EVIDENCIAS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

5.6.1. CONSTRICCIONES RADIOMÉTRICAS

En este apartado se presentan datos isotópicos de moscovita, biotita y feldespato-K (Rb/Sr y Ar/Ar) de los gneises pelíticos grafitosos y de gneises bandeados, porfiroides y aplíticos de la unidad de Torrox. Estos datos han sido realizados en el contexto del presente trabajo en colaboración con los laboratorios de análisis isotópico de las universidades de Westfalia (Müster, Alemania; Rb/Sr, Dr. B.T. Hansen) y Montpellier (Francia; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Dr. P. Monié), y han sido en parte publicados (Zeck et al., 1989, 1992; Monié et al. 1991b). En todos los casos, pueden interpretarse en términos de la edad de la terminación del metamorfismo alpujarride ya que los métodos geocronológicos utilizados datan las edades de cierre de los sistemas isotópicos investigados en las fases analizadas. Ya que la temperatura de cierre de los sistemas Rb/Sr y $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en las fases analizadas oscilan entre 575 °C a 350 °C, y las rocas investigadas pertenecen a la

parte alta del grado medio y grado alto, estos datos permiten establecer las tasas de enfriamiento durante las etapas finales del metamorfismo alpino.

Las muestras analizadas son parte del conjunto de muestras estudiadas en este trabajo con métodos de microscopía electrónica (ver Figura 2.1.2 para su localización), excepto la muestra 86Z63 (Zeck et al, 1989) que corresponde a un gneis bandeado con Ms+Bt+Grt. Los datos obtenidos pueden consultarse en la Tabla 5.5.5, donde también se incluye los resultados $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ para la biotita de un canto de esquisto grafitoso de la formación detrítica de La Viñuela (ver Figura 2.1.1), de edad Burdigaliense Inferior (i.e., 19±1 Ma, Boulin et al., 1973; González-Donoso et al., 1982), que fosiliza los contactos mecánicos entre las unidades alpujarrides. Los concentrados minerales fueron separados con métodos magnéticos y gravimétricos (fracción 125-200 μm), y presentan menos de 1% de impurezas incluso para el caso de las moscovitas de los gneises, ya que en el caso de corresponder la muestras donde esta fase presenta abundantes intercrecimientos de biotita, los separados corresponden a fracciones ligeras (i.e., placas recristalizadas con escasas inclusiones) de concentrados de moscovita. Los detalles de las técnicas analíticas y métodos de estimación de edad pueden consultarse en Zeck et al. (1989, ver Apéndice 4) y Monié et al. (en prensa, ver Apéndice V).

Tabla 5.5.5. Datos geocronológicos para las muestras analizadas en el Complejo Gneísico de Torrox y cantos detríticos de esquistos grafitosos de la formación de la Viñuela.

Método	Rb/Sr	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Edad
Fase	moscovita	moscovita	biotita	feldespato-K	paleontológica
T (°C) de cierre#	575±50	425±50	350±50	300±50	(González-Donoso et al., 1982)
T330 (gneis pelítico con St+Bt+Grt+Ky)		19.1±0.8	18.8±0.6		
T316 (gneis bandeado con Ms+Bt+Grt)		19.2±0.3		19.8±0.3	
86Z63 (gneis bandeado con Ms+Bt+Grt)	19.5±0.7				
T337 (gneis porfiroide con Ms+Bt)	22.4±0.7	19.0±0.7	20.2±0.3	19.6±0.7	
Viñuela (esquisto grafitoso con Bt+Grt)			21.7±0.6		19±1

Nota: #Temperatura de cierre calculadas para una tasa de enfriamiento de 100 °C/Ma. Las edades son en millones de años ($\pm 2\sigma$). Para el sistema $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ las edades son de correlación.

Debe notarse que las estimaciones de edad son similares e incluso idénticas (dentro de los límites de error) entre sí, a pesar de corresponder a temperaturas de bloqueo isotópico distintas, lo cual indica las fuertes tasas de enfriamiento sufridas durante la sección de baja presión de la trayectoria P-T seguida por estas rocas (Figura 5.510). En consecuencia, las estimaciones de las tasas de enfriamiento llevan asociadas un elevado error, aunque puede asegurarse que debieron superar los 250 °C/Ma, más aún si se tiene en cuenta que la determinación de la edad paleontológica de la formación de la Viñuela coincide con las edades de bloqueo isotópico. Teniendo en cuenta esta edad (i.e., 19.0 Ma, a 25 °C), las estimaciones de tasas de enfriamiento se disparan hasta 500 °C/Ma. Aunque estas tasas de enfriamiento pueden parecer excesivas, datos de otras áreas confirman tales estimaciones (ver más adelante). La edad paleontológica de la formación de La Viñuela también condiciona unas tasas de ascenso muy fuertes durante esta sección de baja T, que pueden estimarse en 2.5-5 km/Ma teniendo en cuenta que los gneises de Torrox intersectaron la reacción de estabilidad de moscovita+cuarzo a 2-3 kbar y ca. 600 °C (ver Capítulo 5.5.1.2 y Figura 5.5.2). Estas estimaciones son más bajas que las inferidas por Zeck et al. 1992, p. 81), quienes sugieren tasas de 6-12 km/Ma ya que asumen una trayectoria P-T que atraviesa la isoterma de 575 °C a 4-6 kbar, lo cual no es consistente con el hecho de que estas rocas intersectaron la estabilidad máxima de Ms+Qtz.

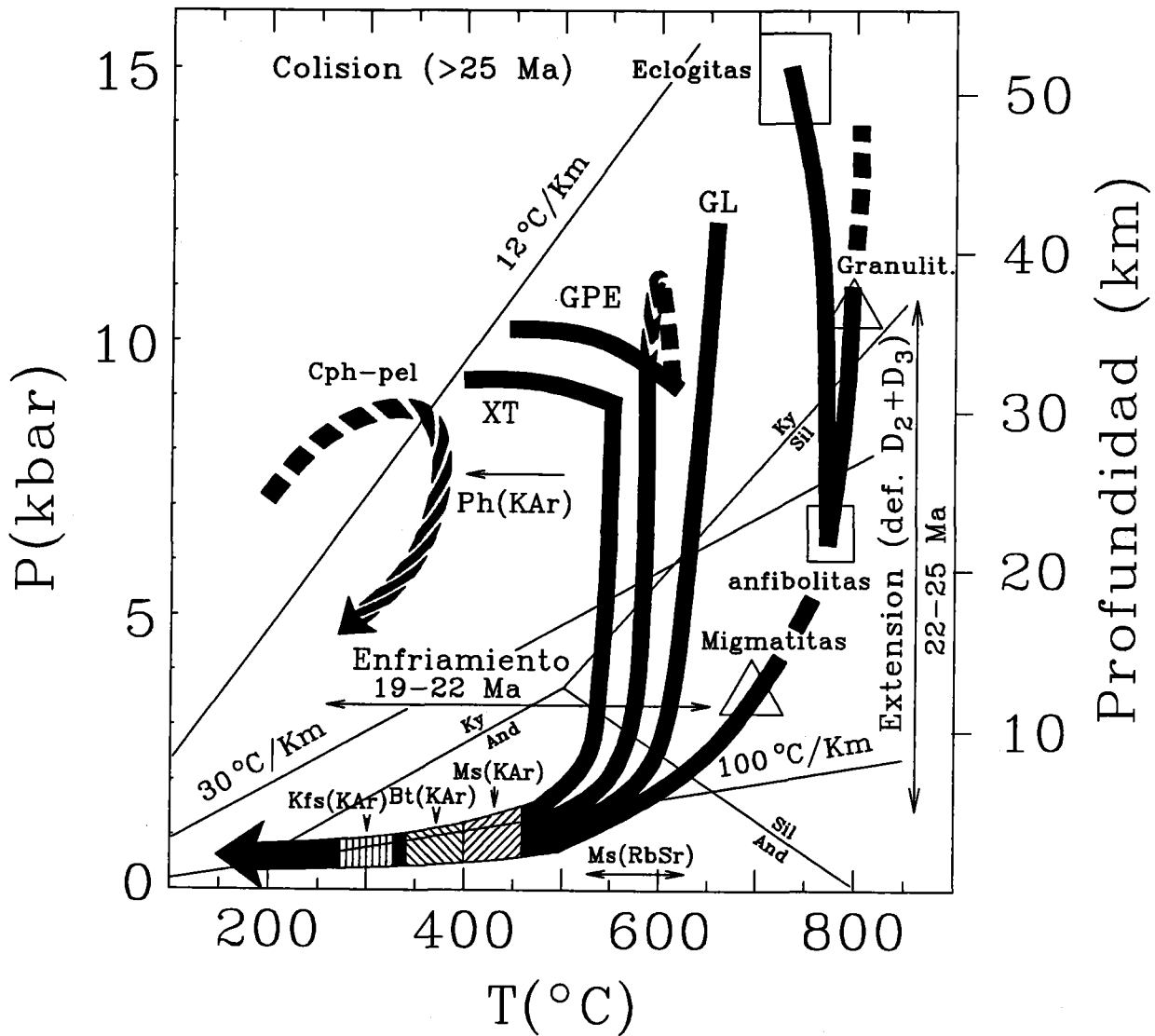


Figura 5.6.1. Diagrama P-T que muestra las trayectorias de descompresión y enfriamiento de los gneises pelíticos y gneises leucocratos de la unidad de Torrox, junto con la trayectoria inferida para las rocas de grado bajo y alta P de la unidad del Trevenque datadas por Monié et al. (1991a) en 25 Ma.

Las tasas descompresión (y enfriamiento) inferidas para la sección de baja P de la trayectoria P-T seguida por los gneises de Torrox son lo suficientemente altas para considerarlas el resultado de erosión, y debe implicarse un rápido ascenso condicionado por procesos tectónicos (Zeck et al., 1989, 1992). Dada la trayectoria P-T seguida por estas rocas, dominada por una fuerte descompresión casi isoterma de más de 10 kbar, seguida de un rápido enfriamiento, estos procesos tectónicos deben implicar extensión sin-metamórfica más que engrosamiento (Thompson y Ridley, 1987). Por lo tanto, las deformaciones D₂ y D₃ deben relacionarse con esta extensión, lo cual contrasta con la interpretación de Cuevas et al. (1989) quienes relacionan estas deformaciones con emplazamiento de mantos. Una extensión sin-metamórfica es consistente

con los dataciones radimétricas realizadas en otras unidades alpujárrides y sébtides, tanto de tipo Casares-Los Reales como de tipo Blanca, en los cuerpos ultramáficos de Ronda, y en diques básicos discordantes emplazados en unidades alpujárrides y maláguides (Torres-Roldán et al., 1986). Estos datos se agrupan en 18-22 Ma, independientemente del sistema isotópico investigado (Sm/Nd, Rb/Sr-roca total, Rb/Sr-mineral, K/Ar y $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) y del tipo de muestras analizadas (granate, piroxeno, roca total, moscovita, biotita, feldespato-K) (e.g., Loomis, 1975; Seidemann, 1976; Priem et al., 1979; Michard et al., 1983; Zindler et al., 1983; Zeck et al., 1989a, 1989b, 1992; Monié et al., 1991a, 1991b, 1993, en prensa), y de la unidad estructural. Este último aspecto indica que no es posible implicar procesos tectónicos que supongan engrosamiento cortical y emplazamiento de unidades tectónicas, sobre todo si se tiene en cuenta que las trayectorias P-T seguidas por las rocas analizadas por los autores anteriores son similares a las deducidas para la unidad de Torrox (i.e., dominada por una fuerte descompresión) (Torres-Roldán, 1974, 1981, 1983; Westerhof, 1977; Michard et al., 1983; García-Casco et al., 1992).

El comienzo de este proceso de extensión debe relacionarse con las condiciones de P intermedia. Debido al escaso enfriamiento sufrido por las rocas estudiadas (de grado medio y alto) durante la sección de P intermedia (desde >10 a 2-3 kbar) de la trayectoria de descompresión, el análisis de los sistemas isotópicos (i.e., edades de bloqueo) no permite la datación de las condiciones previas a la descompresión, y consecuentemente de las tasas de enfriamiento y descompresión precoces. Monié et al. (1991a) han sugerido una edad de 25.4 ± 0.4 Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sobre una fengita de baja temperatura y alta presión, coexistente con carfolita, aragonito y cloritoide, de la unidad del Trevenque) para el inicio de la descompresión. Si éste fuera el caso, y aplicara a las rocas de grado alto de los gneises de Torrox, puede inferirse una tasa de ascenso de 10 km/Ma para la sección de descompresión casi isoterma de la trayectoria P-T. Esta fuerte tasa de descompresión favorece un modelo tectónico de colapso extensional sin-metamórfico, que es consistente con interpretaciones que predicen la existencia de un domo mantélico en la región de Alborán en el Oligoceno Superior-Mioceno Inferior (e.g., Weijermars, 1985).

Independientemente de las interpretaciones tectónicas, el colapso extensional sin-metamórfico puede evaluarse indirectamente mediante el análisis de texturas reaccionales, ya que es predecible un fuerte sobrepaso de los equilibrios intersectados durante la descompresión previa al enfriamiento. Este aspecto ha sido analizado en este trabajo mediante consideraciones al respecto de los procesos cinéticos implicados en el progreso de las reacciones de descomposición fengítica de las moscovitas primarias y de la reacción de descomposición de $\text{Ms} + \text{Qtz}$ en los gneises de Torrox. Como se discute a continuación, todas las evidencias texturales son consistentes con tasas de descompresión elevadas durante la descompresión.

5.6.2. PROCESOS CINÉTICOS

5.6.2.1. CONTROLES CINÉTICOS DE LOS PROCESOS REACCIONALES HETEROGÉNEOS

Los procesos cinéticos que controlan el progreso de cualquier reacción (i.e., nucleación, crecimiento y difusión) están controlados, esencialmente, por la temperatura, la tasa de cambio de temperatura y/o presión, la deformación, y la cantidad y naturaleza del fluido presente en una roca (Ridley y Thompson, 1986). En cualquier proceso reaccional es necesario un cierto sobrepaso de la superficie P-T-X de equilibrio para que la reacción progrese, ya que debe superarse la energía de activación necesaria para el inicio de la nucleación de los productos de reacción. Una vez superada tal barrera energética, la tasa de nucleación alcanza un máximo

en el tiempo a partir del cual la generación de nuevos núcleos tiende a disminuir, y la reacción progresa por crecimiento de las fases producto sobre los núcleos existentes (ver Figura 1 de Ridley, 1985). Esto es, una vez que cierta cantidad de núcleos se han formado y ha tenido lugar cierto crecimiento, las posibilidades de nueva nucleación disminuyen. Para explicar ciertos aspectos de las texturas reaccionales descritas en este trabajo, y particularmente de las texturas de descomposición de moscovita, en términos de los procesos cinéticos que han controlado el progreso de las reacciones es necesario hacer algunas consideraciones básicas sobre los factores que controlan la tasa de nucleación de los productos de reacción.

Al variar gradualmente la temperatura y/o presión durante la intersección de una superficie P-T-X de equilibrio, la tasa de nucleación será función de la temperatura y/o presión de sobrepaso de tal superficie, esto es, del incremento de energía libre asociado a la reacción (que por definición no es igual a 0 si la reacción progresa en un sentido). Ridley y Thompson (1986) sugieren que, en general, la nucleación tiene lugar después de haberse superado las superficies de equilibrio en 10-50 K o 1 kbar, aunque el límite inferior de temperatura debe aplicarse a reacciones de deshidratación fuertemente endotérmicas y, quizás hasta 100 K cuando la reacción involucra pequeños cambios de entropía como en las reacciones sólido-sólido. Un aspecto importante a resaltar es que, si una reacción es sobrepasada, el efecto de ΔH_r o ΔV_r es siempre el de tender a restaurar las condiciones P-T hacia las apropiadas del equilibrio durante el progreso de la reacción. Tasas elevadas de calentamiento y/o cambio de P reducen el efecto de la entalpía de reacción y de cambio de volumen sobre la temperatura o presión local, por lo que estos cambios producen, en general, más núcleos, y consecuentemente productos de reacción de tamaño de grano fino (Ridley, 1985).

La ausencia de deformación parece permitir mayores tasas de sobrepaso de las reacciones antes de que tenga lugar la nucleación. El efecto catalítico de la deformación en los procesos metamórficos se debe a una serie de factores, aunque uno de los más importantes es la deformación intracrystalina que da lugar a defectos cristalinos de alta energía. Estos son lógicamente puntos favorables de nucleación ya que disminuyen la energía de activación para la nucleación, por lo que los defectos juegan un importante papel en el descenso de la temperatura y/o presión de sobrepaso necesarios para el inicio de la nucleación, y por lo tanto, de una reacción. Sin embargo, es importante notar que las leyes matemáticas de la nucleación sobre dislocaciones predicen un cese rápido de la tasa de nucleación después de que la reacción haya progresado en una cierta proporción (Ridley, 1985). Aunque esto permite predecir productos de reacción de tamaño de grano más gruesos, ya que la masa producto de reacción se agregaría sobre menos núcleos, hay que tener en cuenta que el número inicial de núcleos puede ser muy elevado si las estructuras de las fases reactantes son muy defectuosas, por lo que en este caso el producto final será de tamaño de grano fino pero presentará un tamaño mínimo distintivo. Los defectos también generan un aumento de las tasas de difusión (con o sin la presencia de una película de fase fluida), canalizan el transporte de la fase fluida intracrystalina, y favorecen crecimiento de fases producto de reacción, lo que genera un aumento la velocidad de reacción global (Lasaga, 1981; Ridley y Thompson, 1986).

Una menor energía interfacial implicada en los contactos entre las fases reactantes y producto, como es el caso de intercrecimientos estructuralmente coherentes, hace decrecer la temperatura de sobrepaso de una superficie de equilibrio necesaria para el comienzo de la nucleación (Ridley, 1985). Si la energía interfacial es baja, la tasa de nucleación depende más críticamente de pequeños cambios en T y/o P y, bajo cualquier condición, resulta en un cese más rápido de la nucleación, aunque se forman más núcleos y el tamaño de las fases producto es menor.

Adicionalmente, la deformación aumenta la transferencia de masa por transporte físico de volúmenes de composición distinta en una roca y por la generación de gradientes de presión a la escala de los granos minerales (por apertura y cierre de microfracturas) que conducen el movimiento del fluido intra- e intergranular. La presencia y la composición de una fase fluida también es importante ya que, en su ausencia, se reduce la tasa de difusión entre límites de grano (A. B. Thompson, 1983; Walther y Wood, 1984; Rubie, 1986). En un sistema en que la difusión de elementos es restringida, existen diferencias en los potenciales químicos de los componentes entre distintas partes de la roca (Ridley y Thompson, 1986). La presencia de un fluido intergranular relaja los gradientes de potenciales químicos, lo que favorece tasas de sobrepaso menores en aquellos puntos de reacción donde la disponibilidad de un determinado componente esté limitada.

Finalmente, debe indicarse que el sobrepaso de una superficie P-T-X sin que se produzca nucleación de los productos de reacción permite la posibilidad de que este producto cristalice con una composición en desequilibrio, o que cristalice una asociación mineral metaestable en su lugar. Las desviaciones composicionales en desequilibrio de aquellas en equilibrio serán mayores cuando la superficie P-T-X haya sido sobrepasada en mayor medida. La cristalización de una asociación metaestable parece favorecida en aquellos puntos donde falla la nucleación de una o más fase(-s) producto estable(-s).

5.6.2.2. DESCOMPOSICIÓN FENGÍTICA DE MOSCOVITA

En una búsqueda de características microestructurales que pudieran ayudar a comprender y explicar los procesos macroscópicos de descomposición fengítica de moscovita descritos más arriba, se ha realizado un análisis de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de moscovitas primarias de la muestra T336 (gneis bandeado con Ms+Bt+Grt) obtenidas por el Dr. Antonio Sánchez Navas (García-Casco et al., 1993). Estas imágenes han podido ser interpretadas en términos del control que los procesos cinéticos de nucleación y crecimiento de los intercrecimientos de biotita y cuarzo han ejercido sobre el progreso del proceso macroscópico de descomposición fengítica de estas moscovitas, y ha ofrecido información sobre las condiciones de sobrepaso de las superficies de reacción apropiadas.

Nucleación Heterogénea

Una gran cantidad de defectos y zonas defectuosas aparecen en grandes áreas de los granos de moscovita, que en su mayoría son estructuras deformacionales resultantes de la deformación por cizalla sufrida por los cristales y reflejo de la deformación milonítica que registran estas rocas. Los tipos de defectos más abundantes son faltas de apilamiento (o *stacking faults*), plegamiento de las capas (001), dislocaciones de filo, y microestructuras de tensión (o *pull-apart*) según las capas (001) (Figuras 5.6.2a-c). Como se ha indicado más arriba, los defectos cristalinos son puntos de nucleación favorables dado que la energía elástica y/o de superficie acumulada en estos defectos disminuye la energía de activación requerida para la formación de un núcleo de tamaño crítico estable (e.g., Putnis y McConnell, 1980; Lasaga, 1981; Rubie y Thompson, 1985; Ridley y Thompson, 1986). En las imágenes obtenidas esto se refleja por la abundancia de lamelas de biotita y cuarzo intercrecidas (i.e., puntos de nucleación). Un caso particular se encontró en relación con las estructuras *pull-apart*, que forman huecos y microfracturas alargadas según los planos (001) de la moscovita (Figura 5.6.2c). Estas microfracturas se generan posiblemente a lo largo de la capa interlaminar de coordinación [XII], donde están contenidos los cationes alcalinos más grandes y más débilmente ligados a la

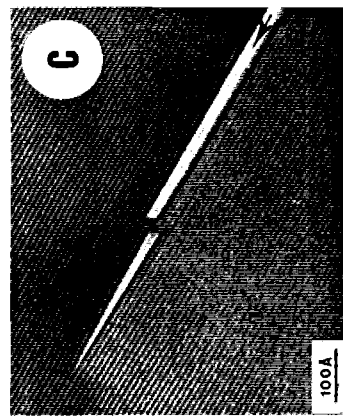
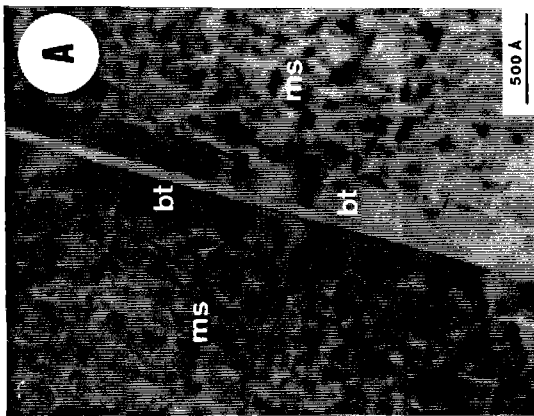
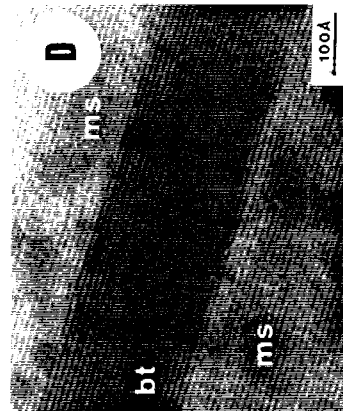
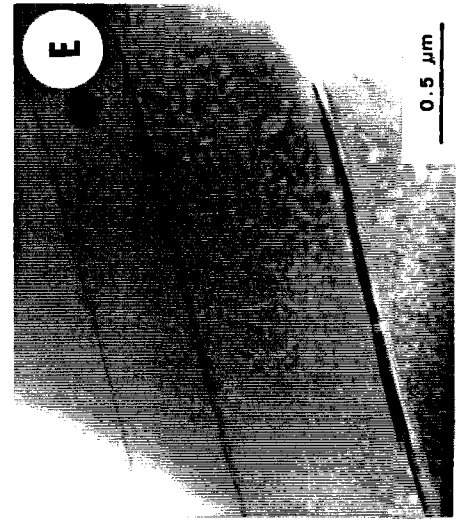
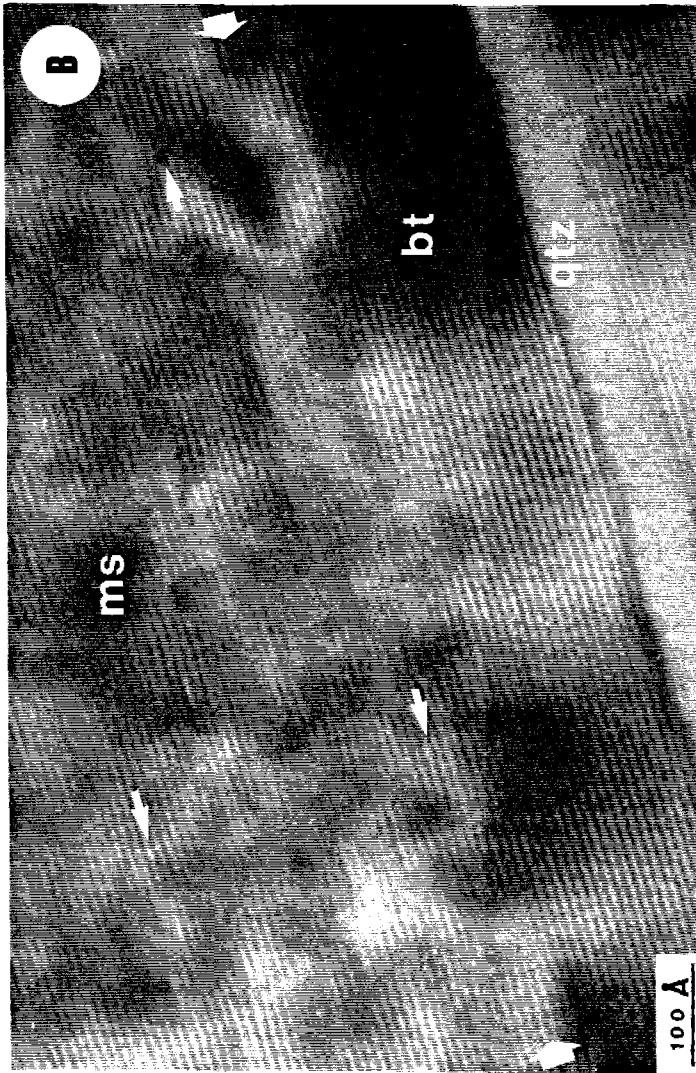
estructura (e.g., Veblen, 1983), lo que genera áreas atómicamente deficientes que se muestran en las imágenes como áreas lenticulares blancas. En el ejemplo de la Figura 5.6.2c, la deformación plástica está almacenada en dos dislocaciones de filo opuestas, de manera que la continuidad entre las dos capas de moscovita afectadas por el *pull-apart* está de hecho rota. Dentro de las dos secciones de la estructura *pull-apart* de la Figura 5.6.2c aparecen dos franjas de difracción simples (marcadas con flechas) que se unen a las dos dislocaciones de filo que rompen la continuidad de las capas de moscovita. Aunque algo especulativo, estas franjas de difracción extra podrían interpretarse como líneas atómicas individuales que representarían una fase de dimensiones del orden del Å en estado de crecimiento congelado, posiblemente biotita, que crecería a medida que la microestructura *pull-apart* migra lateralmente. Sin embargo, también es posible que las franjas de difracción extra no resulten de una capa cristalina extra (a 10 Å), sino que representen franjas de Fresnel generadas en los bordes de la moscovita a lo largo de los espacios atómicamente deficientes (comunicación personal de Dr. D. Veblen al Dr. Antonio Sánchez Navas; ver también Eggleton y Buseck, 1980).

Crecimiento Coherente

Las imágenes de TEM confirman las evidencias ópticas y de imágenes de BSE sobre un crecimiento estructuralmente controlado (o *interface-controlled*) de la biotita, y en menor medida del cuarzo, a lo largo de los planos (001) de las moscovitas. El grado de coherencia estructural relativa a la dirección c^* entre los dos filosilicatos parece función del tamaño de grano de las lamelas de biotita, y por lo tanto del estadio de crecimiento. Así, en los casos de lamelas más finas (Figura 5.6.2d), las franjas de difracción con espaciado a 10 Å observables en biotita (zona oscura) y moscovita (zona clara) muestran límites coherentes a lo largo de los planos (001). Puesto que la imagen de la Figura 5.6.2d no es una imagen de estructura, no se puede obtener información sobre la continuidad estructural a lo largo de otras direcciones. Sin embargo, la ausencia de límites netos con fuertes contrastes, tales como los relacionados con *stacking faults* en filosilicatos (e.g., Veblen 1983, su Figura 2) que indicarían un cambio en las orientaciones de las direcciones a y b de las lamelas, sugiere un desarrollo coherente según los planos (001) para las lamelas de biotita más finas, esto es, durante los primeros estadios de crecimiento.

Las relaciones estructurales anteriores sugieren que los planos (001) de las micas han actuado como límites de fase óptimos (o *optimal phase boundaries*, Robinson et al., 1971), a pesar de que sus diferentes dimensiones según las direcciones a y b hacen imposible un ajuste perfecto de ambas estructuras según los planos (001) (ver Iijima y Zhu, 1982 para intercrecimientos coherentes entre biotita y moscovita perpendiculares a los planos (001)). Las dimensiones a y b de las micas están relacionadas con la geometría de la coordinación octaédrica y con el grado de ajuste de las capas tetraédrica y octaédrica, que a su vez es

*Figura 5.6.2. (Página siguiente). Imágenes de TEM que muestran la naturaleza de los intercrecimientos de $Br+Qtz$ en las moscovitas primarias de los gneises bandeados con $Ms+Br+Grt$. a) Imagen de un intercrecimiento compuesto que consta de dos lamelas de biotita de ca. 200 Å de grosor separadas por una banda interior de bajo contraste (¿cuarzo?). b) Imagen de detalle de la estructura anterior que muestra abundantes defectos en la moscovita (flechas finas), como dislocaciones de filo y ondulaciones elásticas de las capas. Las lamelas de biotita presentan un estado de deformación cristalina menor que la moscovita. No parecen existir variaciones en la orientación de las direcciones a y b de las micas a través de la superficie de contacto (001) semicoherente entre biotita y moscovita (flechas gruesas) debido a la ausencia de contraste marcado. c) Microestructura de deformación por cizalla (*pull-apart*) paralela a las capas de moscovita. Dos dislocaciones de filo en la moscovita interrumpen la continuidad de la estructura. Las dos franjas que aparecen unidas a estas dislocaciones de filo podrían representar capas de 10 Å de biotita en un estadio inicial de crecimiento o franjas de Fresnel. d) Lamela de biotita semicoherente en moscovita cuyas orientaciones de a y b parecen paralelas dada la ausencia de contraste marcado. e) Imagen TEM de baja magnificación que muestra estadios de crecimiento avanzados de biotita, con contactos incoherentes con moscovita, y cuarzo que aparece entre las lamelas de biotita y la moscovita.*



función de los cationes que ocupan tales posiciones estructurales y la ocupancia octaédrica total (Zussman, 1979; Weiss et al., 1985). En la secuencia moscovita → fengita → biotita el ángulo de rotación tetraédrica α , que mide el grado de desajuste de las capas octaédrica y tetraédrica, disminuye, y las dimensiones a y b aumentan. Por lo tanto, la coherencia debe haber estado favorecida en las etapas iniciales de crecimiento por los altos contenidos en componente fengítico (i.e., leucofilita) de la moscovita, que presentaría mayores dimensiones a y b (Zussman, 1979; Guidotti, 1984; Massonne and Schreyer, 1986), aunque no podría mantenerse con el progreso de la descomposición ya que las dimensiones a y b de la moscovita se contraen al descender la concentración del componente leucofilita.

Con el progreso de la descomposición de moscovita y el crecimiento de biotita, la deformación elástica en las superficies de contacto coherentes aumentaría hasta el punto de producir defectos cristalinos y contactos semicoherentes, lo que permite una reducción de la energía de deformación y un incremento de la energía de superficie (Putnis and McConnell, 1980). En nuestro caso, esto se ilustra por las dislocaciones de filo y curvatura de las capas en las áreas de moscovita cercanas a los contactos con lamelas de biotita relativamente pequeñas. Como ejemplo, la Figura 5.6.2a y b muestra un intercrecimiento zonado, constituido por una banda central de bajo contraste (material de peso atómico medio bajo, ¿cuarzo?) rodeada por dos lamelas de biotita (de ca. 200 Å cada una). Las abundantes dislocaciones de filo que afectan a los planos (001) de la moscovita (Figura 5.6.2b) indican la ausencia de contactos coherentes perfectos. Al igual que en el caso de la Figura 5.6.2d, las direcciones a y b de los pares biotita-moscovita adyacentes parecen mantenerse paralelas a través de las dos superficies de contacto. La simetría de esta estructura sugiere que la nucleación tuvo lugar en una microestructura planar (¿*stacking fault*?) localizada en la posición que actualmente ocupa el cuarzo, y desde la cual ha tenido lugar el crecimiento de biotita en la dirección perpendicular a las capas (001). Puesto que las lamelas de biotita presentan menor deformación que la moscovita, su nucleación y crecimiento en áreas defectivas de este tipo y la acomodación de las dos fases parecen haber aprovechado el estado de deformación previo de la estructura de la moscovita. Por lo tanto, el desarrollo de superficies de contacto semicoherentes se infiere que resulta de la nucleación y crecimiento en áreas defectuosas y de estadios precoces de crecimiento de los cristales de biotita intercrecidos.

Engrosamiento (*Coarsening*)

Cuando las lamelas de biotita se hacen más gruesas (> 500 Å), la coherencia se pierde completamente, y se desarrollan contactos de bajo ángulo próximos a los planos (001). El avance del reemplazamiento de moscovita implicaría que la difusión de los productos de descomposición se verificaría aproximadamente perpendicular a los planos (001) de la misma, como lo indican los halos de difusión alrededor de las fases intercrecidas (Figura 4.4.7). A pesar de que la difusión perpendicular a (001) es un proceso cinéticamente menos favorable que paralelamente a (001) (e.g., Fortier and Giletti, 1991), podría haber estado favorecida debido a la minimización de la energía interfacial, al menos mientras los contactos de fase migraran manteniendo la coherencia cristalográfica. El desarrollo de contactos no coherentes y de halos de empobrecimiento suficientemente amplios en la moscovita parece haber producido un cambio en el mecanismo de crecimiento, pasándose del crecimiento inicial controlado por las superficies coherentes (*surface-controlled coherent growth*) a un crecimiento controlado por la difusión volumétrica (*diffusion-controlled coarsening*). La presencia de gruesas lamelas de biotita rodeadas de cuarzo (Figura 5.6.2e) sugiere la operatividad de procesos de transferencia de masa por difusión de especies disueltas en un fluido a través de los contactos de grano, y crecimiento por precipitación a partir de este fluido. Esta inferencia es consistente

con las deducciones hechas más arriba en la modelización del proceso macroscópico de descomposición fengítica de la moscovita de los gneises bandeados (reacción (5.192)), ya que se libera una fase fluida que puede llevar disueltas especies iónicas hidratadas ($\text{Si}(\text{OH})_4$, KOH , NaOH , ver reacción (5.195)).

Curso de la Reacción

Las observaciones anteriores indican que la cinética del proceso de descomposición fengítica de las moscovitas consistió en un proceso de nucleación heterogénea y crecimiento (Cahn, 1961) bajo condiciones de deformación cristalina resultante de la deformación milonítica que afecta a estas rocas. La nucleación de los productos de reacción ha tenido lugar preferentemente en los abundantes defectos deformacionales de la moscovita, que han jugado un papel importante a nivel atómico sobre el progreso de la reacción. Los estadios iniciales de crecimiento han supuesto la migración de las superficies de los contactos de granos a través de límites coherentes a semicoherentes (en el caso de las lamelas de biotita), lo que supone un crecimiento controlado por las interacciones energéticas en las superficies de contacto de las dos fases. En crecimiento ulterior generó límites de grano no coherentes, de bajo ángulo e irregulares, y halos de empobrecimiento en Si, Ti, Fe y Mg en la moscovita, por lo que el engrosamiento de los productos está controlado por procesos de difusión, esto es, el progreso de la reacción de descomposición en puntos particulares estuvo controlada por la velocidad de la difusión volumétrica de los componentes en el interior de los cristales de moscovita perpendicularmente a las capas (001).

A pesar de la simplicidad aparente del modelo anterior, puede imaginarse un curso de la reacción complejo dados:

- la abundancia de lamelas intercrecidas (i.e., puntos de nucleación),
- el amplio rango de tamaños de los productos y grados de coherencia cristalográfica (i.e., estados de crecimiento),
- el papel de la deformación y de la recrystalización que ha acompañado al proceso de descomposición de moscovita.

Un aspecto de particular importancia es el amplio rango de tamaños de grano de los productos de reacción, que oscila entre 10^{-6} - 10^{-2} mm a lo largo de c^* para el caso de la biotita, y la ausencia de un tamaño de grano mínimo ya que existen tamaños de hasta algunas decenas de Å y quizás líneas atómicas individuales (Figura 5.6.2.c). Esto indica que la nucleación no cesó a medida que la descomposición de moscovita progresó y crecieron los productos de reacción. Esto contrasta con el hecho de que en las reacciones fuertemente endotérmicas como las de deshidratación, la nucleación bajo condiciones de baja energía interfacial (intercrecimientos coherentes de biotita) favorece la formación de un número elevado de núcleos, pero también una rápida reducción de la tasa de nucleación con el progreso de la reacción, lo que permite predecir la formación de unos productos de reacción de grano fino y homogéneo, sobre todo si la nucleación se localiza en defectos (Ridley, 1985).

El hecho de que nuevos núcleos fueron generados continuamente una vez que las lamelas de otras áreas seguían creciendo puede explicarse por (1) la naturaleza continua de la reacción de descomposición, (2) una alta tasa de descompresión a presiones intermedias a altas, y (3) un cambio de crecimiento controlado por procesos de superficie en los contactos coherentes a un crecimiento controlado por difusión con el progreso de la reacción. El análisis textural indica que el desarrollo de los halos de empobrecimiento en Si, Fe, Mg y Ti en las áreas de moscovita adyacentes a los intercrecimientos de $\text{Bt}+\text{Qtz}$ impidió el crecimiento de

las lamelas, y pudo causar el cese del progreso de la reacción en algunos puntos cuando los halos alcanzasen un grosor crítico (5-10 μm). Los amplios incrementos de energía libre de reacción asociados a la descomposición de zonas de moscovita relictas ricas en Si son proporcionales al grado de sobrepaso de la superficie P-T-X apropiada (Ridley y Thompson, 1986), lo que debería haber preservado, y eventualmente incrementado la tasa de nucleación. Esto favoreció el progreso de la reacción en las áreas de moscovita todavía no descompuestas por nucleación ulterior, posiblemente en defectos generados por la deformación, y crecimiento coherente de nuevas lamelas de biotita. Debido a las altas temperaturas a las que ha tenido lugar el proceso de descomposición, este proceso de nucleación continua necesita de tasas de descompresión elevada ya que, de otra manera, se habría favorecido el crecimiento de los productos de reacción ya formados más que el extremadamente elevado número de lamelas existentes.

Bajo estas circunstancias de fuerte tasa de descompresión, la descomposición ha debido progresar irreversiblemente ya que las composiciones de moscovita en las áreas relictas no descompuestas estaban cada vez más desplazadas de las superficies P-T-X de equilibrio respectivas, que habrían sido sobrepasadas fuertemente (ver Ridley y Thompson, 1986, su Figura 4). Como consecuencia de esto, se ha producido la heterogénea distribución espacial y de tamaño de los productos de reacción, y el zonado por difusión irregular en la moscovita reactante. Sin embargo, es también posible que la composición de las fases, y la propia asociación producto de reacción, no se corresponda con las predecibles del equilibrio. La no disponibilidad de análisis de las lamelas de biotita más finas excluye cualquier elucubración al respecto de la cristalización de biotita con una composición en desequilibrio aunque, por comparación con los cristales de biotita de la matriz producto de descomposición de granate, la composición de las lamelas biotita intercrecidas más gruesas parece estable toda vez que no presenta cantidades elevadas de $^{[VI]}\text{Al}$ (Figuras 4.5.1 y 4.5.10). Respecto de la asociación de fases, la ausencia de feldespato-K intercrecido con Bt+Qtz podría interpretarse como el resultado de la generación de una asociación metaestable, ya que su producción es predecible de los balances de masa presentados más arriba (reacción (5.192)). El fallo en la nucleación de feldespato-K ha podido dar lugar a una composición metaestable de la fase fluida, puesto que no se ha detectado la presencia de otras fases sólidas potásicas además de biotita, y por lo tanto el K debe haber difundido hacia la matriz disuelto en el fluido. Debe notarse que la coexistencia de una fase parcialmente fundida durante los estadios iniciales de la descompresión no es impedimento para el control deformacional de la tasa de nucleación y del progreso de la reacción de descomposición, ya que un sistema con tasas de fundido parcial bajas puede deformarse (Arzi, 1978; van der Molen y Paterson, 1979; ver Capítulo 2.2.2.2).

5.6.2.3. DESCOMPOSICIÓN DE MOSCOVITA EN FELDESPATO-K+ANDALUCITA+BIOTITA

Rubie y Brearley (1987) y Brearley y Rubie (1990) observaron texturas topotácticas y esqueléticas en moscovitas sometidas a procesos de descomposición en desequilibrio por reacciones de fusión metaestables en sistemas experimentales (ver también Brearley, 1986, para un caso natural). Estos autores obtuvieron descomposición completa de la moscovita en 2-20 días en sistemas saturados y subsaturados en H_2O bajo condiciones experimentales de fuerte sobrepaso (50-200 $^{\circ}\text{C}$) de la superficie de equilibrio (5.198) a baja P (1 kbar), y observaron la asociación estable Kfs+Sil+Bt sólo bajo condiciones de saturación en H_2O . Estos resultados podrían sugerir un crecimiento rápido para las texturas topotácticas y en damero de los pseudomorfo de Kfs+And+Bt desarrollados en las moscovitas pegmatíticas (Figura 3.2.2) de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt, aunque las condiciones de fuerte sobrepaso de la reacción (5.197) investigadas por Rubie y Brearley (1987) y Brearley y Rubie (1990) hacen que ambos casos no sean estrictamente

comparables. Otros tipos de texturas de descomposición de moscovita son las encontradas en los gneises aplíticos (muestra T493, Figuras 3.2.5e y f), donde las fases producto se disponen zonalmente (biotita en contacto con moscovita, feldspato potásico en posición intermedia y andalucita en contacto con la matriz). Este tipo de disposición zonal indica que el crecimiento de los productos ha estado controlado por la difusión de los componentes, y la ausencia de texturas esqueléticas sugiere que el sobrepaso de la superficie de reacción ha sido escaso.

Schramke et al. (1987) obtuvieron la asociación estable $Kfs+And$ bajo condiciones moderadas de sobrepaso (0-100 °C, a 0.5-5 kbar) y saturación en H_2O , y concluyeron que la reacción de inestabilidad de $Ms+Qtz$ (5.179) debería progresar hasta completarse totalmente durante el metamorfismo progrado aún bajo condiciones muy próximas a la superficie de equilibrio si el mecanismo cinético de control de la velocidad (un control de superficie que implica las superficies de los cristales de andalucita) es el mismo durante el progreso de la reacción. Ridley y Thompson (1986) estimaron un amplio rango de temperaturas de sobrepaso necesarias para la nucleación de los productos de la reacción (5.179) en función de consideraciones teóricas sobre la energía de superficie implicada en calibrados experimentales de esta reacción a 2 kbar, aunque sugirieron que los incrementos de temperatura y presión medios de sobrepaso de reacciones de deshidratación necesarios para el comienzo de la nucleación deberían ser cercanos a 10 °C y 1 kbar, respectivamente. Por lo tanto, los resultados de estudios experimentales y teóricos sobre la reacción de descomposición de moscovita (5.179) favorecen velocidades de reacción elevadas y condiciones de sobrepaso necesarias para la nucleación de moderadas a bajas. Esto está en contradicción con las texturas reaccionales observadas en las moscovitas de los gneises bandeados y aplíticos, ya que la reacción de descomposición (5.179, o 5.197) no ha progresado hasta completarse en la mayoría de los cristales de moscovita observados. Pero quizás más sorprendente sea el hecho de que (1) los cristales de moscovita primarios y recristalizados de la matriz de estas rocas no presentan evidencia alguna que indique su inestabilidad a través de la reacción (5.197), a pesar de estar en contacto con el cuarzo de la matriz y con los finos intercrecimientos de cuarzo producto de descomposición fengítica, y (2) en muestras individuales de gneises aplíticos se encuentran cristales parcialmente descompuestos a $And+Kfs+Bt$ y cristales idénticos composicionalmente que no presentan estas texturas de descomposición y también está en contacto con cuarzo.

La interpretación del crecimiento secuencial de fibrolita y andalucita, en términos de un cambio desde el campo de estabilidad de la silimanita al campo de estabilidad de la andalucita durante el progreso de la reacción de descomposición de las moscovitas pegmatíticas de los gneises bandeados, presenta complicaciones adicionales debido al probable crecimiento de la silimanita fibrolítica fuera del campo de estabilidad de la silimanita (ver Kerrick, 1990). Sin embargo, la trayectoria de descompresión seguida por estas rocas es consistente con un crecimiento inicial de fibrolita cerca de la superficie de reacción, posiblemente dentro del campo de estabilidad de silimanita. El progreso de la reacción dentro del campo de estabilidad de andalucita ha debido tener lugar bajo condiciones cercanas a la superficie de reacción, esto es el sobrepaso de la reacción ha sido escaso (<10 °K?), ya que de otra manera la moscovita debería haber reaccionado totalmente dentro del campo de estabilidad de la andalucita de acuerdo con las evidencias experimentales y teóricas discutidas más arriba. Estas consideraciones, y el hecho de que el sobrepaso de la superficie de reacción no ha sido suficiente para activar la nucleación de los productos de descomposición en los cristales de moscovita primarios y recristalizados de la matriz, indican que este estadio de la trayectoria P-T debió evolucionar en las proximidades de la superficie de reacción y, por lo tanto, que esta trayectoria P-T debió caracterizarse por enfriamiento y descompresión simultáneos (Figura 5.5.2). Estas mismas

conclusiones pueden obtenerse al considerar el proceso de descomposición de las placas de moscovita primarias para dar $\text{And}+\text{Kfs}+\text{Bt}$ en los gneises aplíticos, teniendo además en cuenta que en este caso no existen complicaciones derivadas del hecho de que distintos tipos de moscovitas presenten texturas distintivas como en los gneises bandeados (ver más adelante).

Estas conclusiones son hasta cierto punto sorprendentes ya que es raro que una trayectoria P-T, que es el resultado de procesos tectónicos y de transmisión de calor en la corteza terrestre, siga "fielmente" durante un cierto tiempo la traza P-T de una reacción que puede considerarse una discontinuidad en el espacio P-T-X. Al modo de ver del autor de este trabajo, las posibilidades de que las trayectorias P-T de determinadas rocas coincidan con la proyección P-T de superficies de reacción son remotas, excepto si se tiene en cuenta el efecto de la entalpía de reacción sobre la evolución P-T de las rocas. Este efecto supondría que la reacción de descomposición de moscovita habría actuado como tampón térmico (o *heat sink*), de manera que al superarse la reacción por descenso de P ($-dP$) el carácter endotérmico de la reacción tendería a producir un descenso de temperatura ($-dT$) que conduciría a un acercamiento hacia la superficie de reacción y a un bloqueo del progreso de la descomposición (e.g., Ridley, 1986). La historia reaccional tendría lugar bajo estadios reactivos ($-dP$) separados de estadios no-reactivos ($-dT$). Imaginando este proceso en términos de incrementos diferenciales de P y T, es fácil concluir que la trayectoria P-T de estas rocas seguiría la traza de la reacción de descomposición en el espacio P-T a modo de escalones diferenciales de T y P, por lo que no se llegaría a sobrepasar la superficie P-T-X y la reacción no se completaría, llegando incluso a no comenzar en algunos cristales de moscovita. Este proceso es factible si se tiene en cuenta que bajo las condiciones de baja P no existe un aporte térmico que impidiese actuar a la reacción como un tampón térmico, aunque el tiempo necesario para la difusión de calor en los volúmenes de roca sí podría haber sido un impedimento si la reacción se intersectó bajo condiciones de rápida descompresión. Las evidencias radiométricas presentadas más arriba indican fuertes tasas de descompresión (2.5 a > 5 km/m.a.) para las secciones de baja P de las trayectorias P-T sufridas por las unidades alpujarrides, pero estos mismos datos indican que las tasas de enfriamiento también fueron muy altas (> 200 °C/m.a.). Esto implica que el tiempo necesario para la difusión de calor no fue un impedimento para que la reacción de descomposición de moscovita actuase como tampón térmico, y por lo tanto para que la evolución P-T de estas rocas siguiera en un cierto tramo la traza P-T de esta reacción.

No obstante, para explicar el comportamiento diferencial entre las moscovitas de la matriz y las pegmatíticas de los gneises bandeados deben implicarse también desplazamientos moderados en el espacio P-T de esta reacción de descomposición de moscovita, además de una trayectoria P-T controlada durante cierto tiempo por el tamponamiento del progreso de la reacción. Estos desplazamientos se deben a variaciones composicionales de las fases implicadas, incluyendo la fase fluida. La composición virtualmente idéntica de los granos pegmatíticos y recristalizados de moscovita en las muestras analizadas (Figura 4.4.6), y el hecho de que las texturas de descomposición de moscovita para dar $\text{And}+\text{Kfs}+\text{Bt}$ se hayan encontrado en cuerpos aplíticos y pegmatíticos del complejo gneísico de Torrox, sugiere que variaciones en la composición del fluido debe ser un factor esencial en la intersección de la superficie de descomposición de moscovita+cuarzo. Como se ha indicado más arriba, las variables composicionales más importantes de la fase fluida en equilibrio con estas rocas incluyen las actividades de especies iónicas (i.e., K^+ , Na^+ , H^+), y componentes como B y F dada la coexistencia de turmalina en los segregados pegmatíticos (Capítulo 3.2.2).

Bajo condiciones isotermas, la intersección de la reacción de descomposición de moscovita se produciría a mayor presión para valores de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ menores. Esta reducción de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ podría darse en los

segregados donde se alojan las moscovitas pegmatíticas por un aumento de F y/o B en el fluido (Manning y Pichavant, 1983; Pichavant, 1987). Sin embargo, dadas las evidencias presentadas más arriba al respecto de la operatividad de reacciones de hidrólisis, es posible explicar la descomposición de las moscovitas pegmatíticas por variaciones en las razones a_{K^+}/a_{H^+} y a_{Na^+}/a_{H^+} de los fluidos en equilibrio con la matriz y con los segregados pegmatíticos (Wintsch, 1975). Esto puede evaluarse cualitativamente en la Figura 5.5.8b para unas condiciones de $a_{H_2O} = 0.5$. En esta figura puede observarse que la coexistencia de Ms+Kfs+Ab (puntos pseudoinvariante II en esta sección isoterma, isobárica e iso- a_{H_2O}) ocurre a alta P bajo razones a_{K^+}/a_{H^+} y a_{Na^+}/a_{H^+} fijadas y altas, que deben disminuir al descender la presión si el sistema es cerrado. Esto puede haber aplicado a las rocas investigadas durante la trayectoria de descompresión y progreso de la reacción de descomposición fengítica. Si la cristalización de la moscovita pegmatítica tuvo lugar a baja P en equilibrio con Kfs y Ab y el sistema fue abierto, la infiltración de un fluido con razones a_{K^+}/a_{H^+} y/o a_{Na^+}/a_{H^+} más bajas que las predecibles de las condiciones de equilibrio podría favorecer la descomposición de moscovita en los segregados pegmatíticos.

5.6.2.4. DESCOMPOSICIÓN TRIOCTAÉDRICA DE MOSCOVITA

En este trabajo no se ha realizado un estudio de TEM de las texturas reaccionales encontradas en las moscovitas de gneises aplíticos, dique de microgranito y esquistos moscovíticos. No obstante, por lo que respecta a los intercrecimientos finos estructuralmente controlados de Bt+Qtz (i.e., excluyendo la descomposición de moscovita para dar And+Kfs+Bt en los gneises aplíticos y las lamelas de biotita sobrecrecidas en el dique de microgranito), puede predecirse una situación similar a la descrita para las moscovitas de la matriz de los gneises bandeados. En particular, es muy probable que la nucleación haya estado controlada por defectos cristalinos, al menos en las aplitas y esquistos moscovíticos deformados, y que el crecimiento haya tenido lugar inicialmente por migración de límites de grano coherentes. No obstante, los halos de empobrecimiento en Si, Ti, Fe y Mg y de enriquecimiento en Al de las moscovitas de los gneises aplíticos, dique de microgranito y esquistos moscovíticos se disponen en continuidad con las lamelas de biotita intercrecidas según direcciones paralelas a los planos (001) (Capítulo 4.4.4 y Figuras 4.4.15, 4.4.16, y 4.4.21). Esto supone una diferencia sustancial respecto de las texturas de las moscovitas primarias de los gneises bandeados, e indica que la difusión de los productos de descomposición ha seguido los planos (001) de la moscovita, esto es, las direcciones cinéticamente más favorables (Fortier y Giletti, 1991).

La causa de esta diferencia en la dirección (y posiblemente naturaleza) de la difusión debe encontrarse en diferencias en el proceso cinético de descomposición, que no sería sino la consecuencia de un proceso reaccional distinto. Es posible que este proceso corresponda a una separación de fases relacionada por un solvus, que se propone en este trabajo a modo de hipótesis. Esta propuesta viene condicionada por el hecho de que, como se ha mostrado en los Capítulos 4.4.4 y 5.5.2.3, estas texturas de intercrecimiento formadas por intercrecimientos finos estructuralmente controlados de Bt (+Qtz minoritario) están relacionadas con cambios composicionales en las moscovitas donde predomina el efecto del componente trioctaédrico. Esto implica que el proceso reaccional macroscópico es distinto del ocurrido en las moscovitas fengíticas de los gneises bandeados, y puede modelizarse globalmente como un proceso de exsolución de biotita en moscovita.

No se pretende aquí exponer en detalle las relaciones termodinámicas de la separación de fases relacionadas por solvus y los procesos de descomposición espinodal y nucleación y crecimiento, aunque es necesaria una breve introducción (ver Cahn, 1968; Yund y McCallister, 1970; Saxena, 1973; Ganguly y

Saxena, 1987). A la escala microscópica, la composición de una solución está en un estado de fluctuación estadística espontánea alrededor de la composición media de la escala macroscópica. La Figura 5.6.3 (modificada de la Figura 4 de Cahn, 1968) muestra las relaciones T-G-X_i apropiadas para la separación de fases en un solvus mediante los mecanismos de descomposición espinodal y de nucleación y crecimiento. A una determinada temperatura (o presión) menor que la temperatura crítica, la separación estable de dos fases en un solvus debe proceder de manera que las composiciones neoformadas se proyecten sobre el solvus (o curva binodal). No obstante, las composiciones de las fases en los estadios iniciales de la descomposición, resultantes de las fluctuaciones espontáneas, corresponden a composiciones intermedias localizadas sobre la curva G-X_i apropiada (en condiciones isotérmicas-isobáricas). Dependiendo de la composición original, el mecanismo de exsolución es distinto debido a las dos inflexiones en la curvatura de la curva G-X_i (i.e., cambio de signo de $(\delta^2 G / \delta X_i^2)_{P,T}$), denominadas puntos espinodales. Así, la separación de fases debida a las fluctuaciones para composiciones localizadas entre los dos puntos espinodales permite la reducción de la energía libre del sistema, por lo que las nuevas composiciones pueden persistir. Este tipo de soluciones son inestables ya que tienden a descomponerse espontáneamente por descomposición espinodal. La separación de fases no es posible por descomposición espinodal si las estructuras de tales fases son distintas. Sin embargo, la separación de fases debida a pequeñas fluctuaciones para composiciones iniciales localizadas entre los puntos espinodales y binodales no es posible ya que la energía libre del sistema aumenta. Este tipo de soluciones son metaestables, ya que no se descomponen espontáneamente, pero pueden descomponerse si las fluctuaciones son bruscas (i.e., discontinuas) y generan composiciones suficientemente diferentes de manera que $\Delta X (= X_1 - X_2)$ supera el valor para el que $\Delta G (= G(\Delta X) - G(\Delta X=0))$ es máximo (ver Figura 1 de Yund y McCallister, 1970), ya que el crecimiento ulterior permite reducir ΔG y finalmente conseguir un producto con ΔG negativo (i.e., estable y correspondiente a los binodales). Este proceso de descomposición corresponde a nucleación homogénea (al azar) y crecimiento.

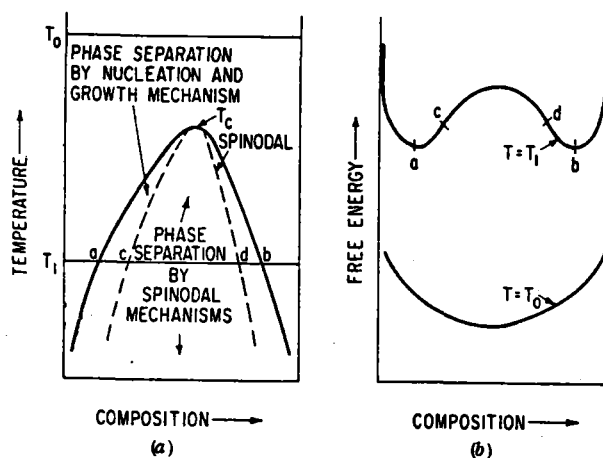


Figura 5.6.3. Relaciones T-G-X_i apropiadas para la separación de fases en un solvus mediante los mecanismos de descomposición espinodal y de nucleación y crecimiento (modificada de la Figura 4 de Cahn, 1968). T_c es la temperatura crítica del solvus. a y b representan los binodales y c y d los puntos espinodales.

En la Figura 5.6.4 (reproducida la Figura 9 de Cahn, 1968), se ilustran las diferencias entre la evolución composicional de una fase reactante que se descompone por mecanismos de descomposición espinodal y de nucleación y crecimiento. Como puede apreciarse en esta figura, la descomposición espinodal

de una solución sólida implica el enriquecimiento en determinados componentes debido a las fluctuaciones atómicas espontáneas continuas (i.e., fluctuaciones que no presentan un límite mínimo para la separación mineral). Los *clusters* formados por estas fluctuaciones crecen en amplitud y longitud de onda por difusión hacia los propios *clusters* a pesar de su mayor concentración. Por el contrario, la nucleación homogénea debida a fluctuaciones espontáneas discontinuas genera desde el primer momento límites netos entre las fases, y produce un empobrecimiento alrededor del producto en los componentes que difunden en la fase reactante. En este caso, la difusión en la fase reactante tiene lugar hacia las zonas de menor concentración, aunque el producto final una vez la fase se ha separado, es similar y el área reactante adyacente al producto presenta un empobrecimiento en los componentes que han difundido.

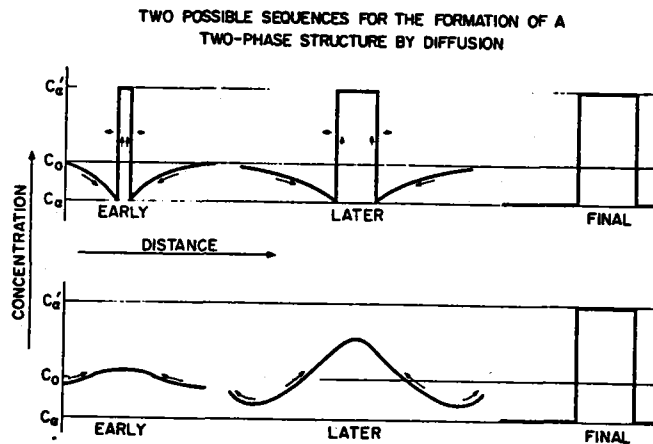


Figura 5.6.4. Evolución esquemática de los perfiles de concentración desarrollados por nucleación y crecimiento (arriba) y descomposición spinodal (abajo). Reproducida de la Figura 9 de Cabn (1968).

El mecanismo de nucleación y crecimiento puede asumirse sin problemas para el caso de la descomposición fengítica (aunque la reacción no corresponde a un proceso de separación de fases en sentido estricto) ya que la nucleación ha sido heterogénea, esto es, ha tenido lugar sobre discontinuidades estructurales de alta energía que han "atraído" las fluctuaciones discontinuas. En este caso, la difusión de los componentes de la moscovita (Fe, Mg, Ti...) hacia los núcleos de biotita ha podido proceder perpendicularmente a las capas (001) debido a la menor concentración de estas especies en los alrededores de las fases producto. Si existe un solvus s.s entre moscovita y biotita el modelo de nucleación y crecimiento es igualmente válido para la descomposición trioctaédrica, ya sea implicando nucleación heterogénea sobre defectos o nucleación homogénea. No obstante, la textura final sería distinta en cualquiera de los dos casos ya que los núcleos resultantes se habrían formado por fluctuaciones discontinuas que implicarían movilidad iónica paralelamente a las capas (001), y la difusión ulterior durante el crecimiento seguiría estas mismas direcciones. Por lo tanto, las diferencias texturales (i.e., distribución de los halos de empobrecimiento) serían simplemente el resultado de un proceso de separación de fases isoestructurales (C2/c) relacionadas por un solvus, que condiciona el mecanismo microscópico de reacción (nucleación, difusión volumétrica y crecimiento), por oposición al proceso reaccional de descomposición fengítica. Esta inferencia viene también indicada por el hecho de que las texturas reaccionales de las moscovitas de los gneises pelíticos, que implican el crecimiento de biotita, cuarzo, ilmenita y cordierita en el interior de los cristales de moscovita (Figura

4.4.26), también presentan halos de empobrecimiento adyacentes a los productos perpendicularmente a las capas (001) similares a los desarrollados por la descomposición fengítica de las moscovitas de los gneises bandeados con Ms+Bt+Grt.

Puede predecirse que la morfología del solvus entre moscovita y biotita debe implicar una fuerte pendiente de las curvas G-X_i, al menos en las zonas cercanas al término extremo moscovita (i.e., la curva binodal sería muy próxima al componente moscovita) ya que la solubilidad del componente trioctaédrico en la moscovita es limitada bajo condiciones P-T corticales (ver la discusión y bibliografía presentada el apartado de Sustitución Di-Trioctaédrica del Capítulo 4.4.3.2). Esto permitiría que moscovitas con contenidos anormalmente altos en ocupancia octaédrica (≥ 4.2 átomos pfu?) pudieran descomponerse mediante descomposición espinodal, al menos inicilamente. En este caso las fluctuaciones serían continuas, difundiendo los componentes (Fe, Mg, Ti) hacia zonas enriquecidas en tales componentes, y la formación de biotita en el interior de moscovita puede considerarse, esencialmente, como el resultado de un incremento gradual de la ocupancia octaédrica de las áreas reactantes de moscovita (i.e., Fe₃Al₂). Este proceso debe ser energéticamente favorable ya que no es necesario implicar variaciones importantes en las capas tetraédrica e interlaminar, y la difusión paralelamente a las capas 001 es cinéticamente efectiva.

La historia reaccional del proceso de descomposición trioctaédrica ha podido implicar distintos mecanismos en las etapas sucesivas de crecimiento. Incluso es posible implicar descomposición espinodal coherente (cuya curva T-X se localizada en el interior del espinodal químico referido más arriba) y descomposición en el solvus coherente (cuya curva T-X se localizada en el interior del solvus libre de deformación plástica referido más arriba) (ver Cahn, 1962, Buseck et al., 1980; Yund, 1983) debido a las similitudes estructurales de moscovita y biotita, aunque el producto final, una vez que las placas de biotita han crecido, debe ser similar ya que teóricamente las composiciones de las fases separadas deben tender hacia composiciones consistentes con los puntos binodales, energéticamente más estables. Este modelo de separación de fases propuesto (i.e., exsolución de biotita en moscovita) puede evaluarse mediante un estudio de TEM que permitiera analizar zonas con estadios de crecimiento menos avanzado, donde se observasen la naturaleza de los contactos de las fases y, eventualmente, estructuras de exsolución moduladas y contactos difusos similares a los encontrados en piroxenos (e.g., Buseck et al., 1980) y feldspatos (e.g., Yund, 1983) que sugirieran una descomposición inicial de tipo espinodal. En cualquier caso, debe notarse que el mecanismo de exsolución espinodal debe estar favorecido respecto de procesos de nucleación homogénea y heterogénea bajo condiciones de fuerte cambio de las variables intensivas que controlan la transformación. Los estudios consultados hacen referencia sistemáticamente a separación de soluciones sólidas controladas por cambios de temperatura y a trayectorias tiempo-temperatura-transformación (TTT) (e.g., Buseck et al., 1980; Ghose, 1981; Saxena, 1983), por lo que el autor de este trabajo no puede inferir el efecto de cambios de presión. Sin embargo, una rápida descompresión, que ha generado el estado de descomposición incompleta en el que se encuentran estas moscovitas, puede favorecer la descomposición espinodal si se tiene en cuenta que la solubilidad del componente trioctaédrico está fuertemente controlada por la presión (e.g., Massonne y Schreyer, 1986, 1987).

5.6.2.5. DESCOMPOSICIÓN DE LA MOSCOVITA DEL DIQUE DE MICROGRANITO T494

Las texturas de las moscovitas del dique de microgranito T494 son interesantes ya que parecen ser el resultado de dos procesos o mecanismos cinéticos superpuestos (Capítulo 4.4.4.5). Uno de estos procesos da lugar a los intercrecimientos estructuralmente controlados de biotita y produce las transiciones

composicionales graduales entre las áreas relictas de moscovita de alto Ti y las áreas descompuestas. Estos cambios composicionales están dominados por la descomposición del componente trioctaédrico (y de Ti) y puede considerarse como el resultado de la exsolución de biotita como se ha indicado más arriba. El otro proceso está relacionado con la formación de las placas sobrecrecidas de biotita y de las áreas amplias de moscovita descompuesta empobrecidas en $Ti \pm Fe \pm Mg$. Los cambios composicionales entre las áreas relictas ricas en Ti (0.23 átomos pfu) y las áreas descompuestas de moscovita son abruptos, y están controlados por la inestabilidad del Ti (sustituciones Ti-Al-vacante, Ti-Fe-espinela y Ti-Mg-espinela).

Las transiciones composicionales graduales, paralelas a los planos (00l), pueden conceptualizarse mediante modelos difusionales basados en la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) \quad (5.220)$$

donde C_i es la concentración del componente i , t es el tiempo en segundos, x es la profundidad de penetración del componente difundido en cm, y D_i , que se asume constante, es el coeficiente de difusión para el componente i en cm^2s^{-1} , ya que esta ecuación predice la formación de un gradiente composicional cuya pendiente es función de D_i y del tiempo. Por el contrario, las transiciones composicionales abruptas, paralelas y perpendiculares a (00l), no pueden conceptualizarse por un modelo difusional basado en la segunda ley de Fick ya que, en el límite, estos perfiles presentan una pendiente infinita en la transición, lo que implicaría tiempos de reacción y/o coeficientes de difusión (para Ti, Fe y Mg) infinitesimales, que no son posibles ya que las áreas empobrecidas que han reaccionado son amplias, del orden de varias decenas de micras. No obstante, el proceso de difusión responsable de los perfiles graduales ha modificado estos perfiles abruptos, sobre todo paralelamente a las capas (00l).

En el caso de los perfiles elementales graduales, la difusión volumétrica paralelamente a (00l) ha sido el factor que ha controlado el progreso de la reacción de descomposición de moscovita. Las mayores profundidades de penetración que afectan al Al, Fe y Mg respecto del Ti (Figura 4.4.18b y c, sección derecha de los perfiles) puede explicarse por diferencias en los coeficientes de difusión de estos elementos. Estos coeficientes no han sido determinados experimentalmente en las micas. En fases refractarias como olivino, granate y espinela se han determinado un amplio rango de valores de D (entre 10^{-10} y $10^{-15} cm^2s^{-1}$) a altas temperaturas (ca. 1000 °C) (Henderson, 1982); valores más bajos (hasta $10^{-8} cm^2s^{-1}$) son probablemente más apropiados para los coeficientes de difusión de Fe y Mg en granates bajo condiciones propias de grado medio y alto (Loomis, 1977; Spear, 1991). Los coeficientes de difusión de estos elementos en la biotita han sido considerados infinitos relativamente a los del granate, esto es, de varios órdenes de magnitud mayores (Spear, 1991). Por lo tanto, puede considerarse bajo una aproximación que los valores de D para el Fe y Mg en la moscovita oscilan entre 10^{-12} - $10^{-16} cm^2s^{-1}$, sobre todo si se tiene en cuenta que la difusión se modeliza paralelamente a los planos (00l) (cf. Fortier y Giletti, 1991). Por otra parte, la carga mayor del Ti hace que este elemento presente una energía posicional (*site energy*) mayor que Fe y Mg (considerando que ocupan la misma posición estructural) (cf. Dowty, 1980). No existen estimaciones de las energías posicionales para el Ti, Fe y Mg en moscovita, pero sus energías electroestáticas respectivas en coordinación octaédrica en otras fases (-184 eV y -166 eV para el Ti en perovskita e ilmenita, respectivamente, y 50.7 eV para el Fe en annita y -55.7 eV para el Mg en flogopita, Smyth y Bisch, 1988) indican un coeficiente de difusión ~~basado en la~~ ^{basado en la} segunda ley de Fick para los perfiles graduales de Ti y Mg paralelos a los planos (00l) mostrados en la Figura 4.4.18c (sección derecha de los perfiles), realizada mediante técnicas de

diferencias finitas (Figura 5.6.5), resultan en valores de $D \cdot t$ de $4.32 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ para el perfil de Ti y de $3.46 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ para el perfil de Mg (no mostrado). Estos valores indican que, si ambos perfiles se generaron durante el mismo período de tiempo, el coeficiente de difusión del Ti es un orden de magnitud menor que el del Mg en la moscovita, en consistencia con las inferencias anteriores. Por lo tanto, pueden asumirse unos valores extremos de D_{Ti} de 10^{-13} y $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cuando estos valores de D_{Ti} son aplicados, los períodos de tiempo necesarios para generar el perfil gradual de Ti mostrado en la Figura 5.5.14 es de 1.36 y 13699 años, respectivamente. Para el perfil modelo generado para el Mg, solucionado para valores de D_{Mg} de 10^{-12} y $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, los períodos de tiempos resultantes son de 1.1 y 10972 años, respectivamente. Teniendo en cuenta que los valores de $D \cdot t$ calculados aplican a la difusión paralela a (001) y que la temperatura del proceso ha debido tener lugar entre 600 y 650 °C, las estimaciones de tiempo obtenidas pueden considerarse razonables, lo que sugiere que el proceso de difusión ocurrió en un período de tiempo muy pequeño (a la escala geológica). De hecho, períodos de tiempo más pequeños aún que los calculados más arriba se resuelven mediante la segunda ley de Fick para la transición abrupta en Ti de ca. 30 μm localizada en la sección izquierda del perfil de la Figura 4.4.18c (Figura 5.6.5), y que se considera como una transición abrupta modificada por difusión ulterior.

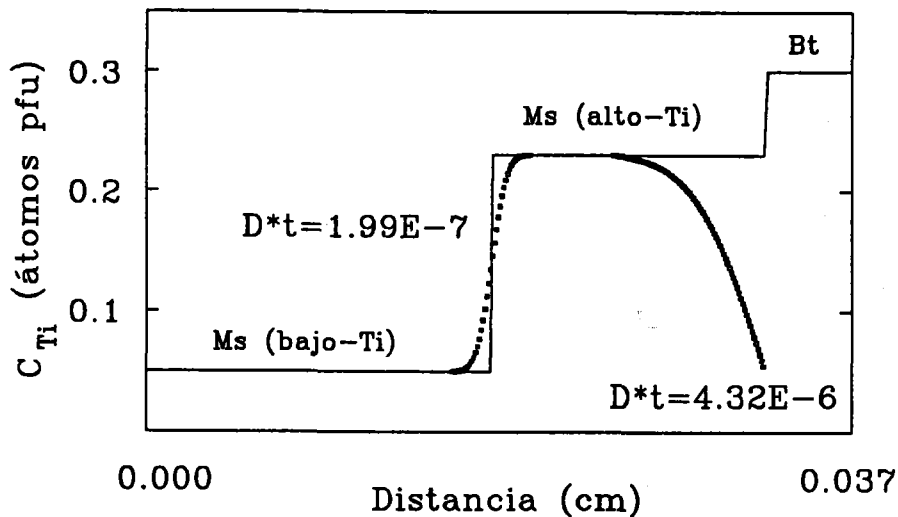


Figura 5.6.5. Perfiles de Ti (líneas de puntos) controlados por procesos de difusión y modelizados mediante la segunda ley de Fick, mediante métodos de diferencias finitas. Para la sección derecha del perfil, las condiciones iniciales ($t = 0$, línea continua) son: moscovita de alto Ti ($Ti = 0.23$ átomos pfu) en contacto con biotita ($Ti = 0.33$ átomos pfu), y las condiciones límite son la coexistencia en equilibrio de una moscovita de bajo Ti ($Ti = 0.05$ átomos pfu) con un reservorio infinito (biotita) de composición constante en Ti. Para la sección izquierda del perfil las condiciones iniciales ($t = 0$, línea continua) son: moscovita de alto Ti ($Ti = 0.23$ átomos pfu) en contacto con una moscovita de bajo Ti ($Ti = 0.05$ átomos pfu), y las condiciones límite están en el infinito. Los valores $D \cdot t$ son en cm^2 .

Estos datos indican que debió ocurrir un sobreenfriamiento a alta temperatura mientras se generaban los perfiles graduales por difusión, ya que de otra manera los perfiles graduales serían más amplios. Este rápido enfriamiento debe corresponder a las condiciones de baja P de la trayectoria P-T seguida por las rocas estudiadas, ya que el microgranito T494 se localiza en una fractura que corta la foliación milonítica de los gneises, y esta foliación se desarrolló durante la descompresión como se ha deducido del estudio microscópico del proceso de descomposición fengítica de las moscovitas de los gneises con $\text{Ms} + \text{Bt} + \text{Grt}$. Por lo tanto, las texturas de las moscovitas del microgranito son consistentes con las altas tasas de enfriamiento

deducidas de las dataciones radiométricas en el complejo gneísico de Torrox presentadas más arriba, que caracterizan la sección de baja P de la trayectoria P-T seguida.

La generación de las texturas reaccionales en estas moscovitas del microgranito puede ser el resultado de la descompresión, en cuyo caso el súbito sobreenfriamiento tuvo que ocurrir inmediatamente después de la misma para permitir la preservación de los gradientes composicionales tan fuertes en Ti, Fe, Mg, y Al en la moscovita. Esto es consistente con el hecho de que la generación de perfiles difusionales, que es posterior a la formación de las transiciones abruptas, está relacionada con la exsolución trioctaédrica y, en menor medida, con la descomposición del componente leucofilita, que son posibles por descensos de presión y no procederían por descensos de temperatura (Monier y Rober, 1986a; Massone y Schreyer, 1987). No obstante, la mayor solubilidad del Ti en la moscovita al aumentar T y/o descender P (ver referencias en el apartado Sustituciones de Ti del Capítulo 4.4.3.2) podría sugerir que la formación de estas texturas resulta del sobreenfriamiento a baja P. En cualquiera de los casos, los fuertes gradientes en Ti y otros componentes generados en las transiciones abruptas deben considerarse como el resultado de un fuerte sobrepaso de la superficie de reacción apropiada. Hasta la fecha, estos gradientes son los más fuertes descritos para el Ti en esta fase, tanto en la amplitud de los incrementos de concentración como en el limitado espacio en el que tienen lugar, lo cual indica las particulares condiciones geológicas que se dieron en este área.

5.6.2.6. PROCESOS REACCIONALES EN LAS METAPELITAS GRAFITOSAS

La discusión presentada en el Capítulo 5.4 ha permitido establecer relaciones entre las predicciones de los sistemas modelo durante una descompresión, y las asociaciones, composiciones de las fases, secuencia reaccional y texturas reaccionales observadas en las muestras de metapelitas estudiadas. A continuación se presentan a modo de conclusiones los aspectos más relevantes que conciernen esencialmente al estado de desequilibrio que caracteriza las rocas estudiadas. Aunque en este trabajo no se ha hecho un estudio textural de detalle que permita modelizar la naturaleza de los mecanismos cinéticos responsables de la generación de las distintas texturas encontradas, todas las evidencias permiten inferir una tasa de descompresión (y deformación) elevada desde las condiciones de P intermedia (>8-10 kbar). Se sugiere, además, que la disponibilidad de Al a la escala de los puntos de reacción (i.e., disolución y nucleación) debe ser un factor importante en el desarrollo de las texturas y progreso de las reacciones.

Relaciones de Reacción entre Granate y Estaurolita

La evolución metamórfica de las metapelitas estudiadas puede constreñirse con cierta seguridad durante la sección descompresional de las trayectorias P-T. A lo largo de esta sección, la intersección de las distintas superficies P-T-X ha estado marcada por la rotación de las *tie-lines* hacia composiciones ricas en Fe, particularmente en la biotita. La composición de esta fase debe considerarse en desequilibrio con las fases representativas de las condiciones de P intermedia, i.e., granate y estaurolita, al menos en los gneises pelíticos. La inversión de la partición Mg-Fe entre granate y estaurolita también puede explicarse por ausencia de equilibrio entre ambas fases, desarrollado durante estadios iniciales de la descompresión. Las diferencias en el grado de reequilibramiento entre las metapelitas grafitosas de grado mayor y menor son fácilmente interpretables si durante la descompresión la estructura térmica de la secuencia se mantuvo, esto es, si no se produjo un descenso importante de la temperatura desde las condiciones de blastesis de granate a P intermedia hasta las condiciones de blastesis de andalucita a baja P. Estas y otras evidencias implican que la

velocidad de descompresión debió ser relativamente elevada desde un primer momento, y que los cambios de T fueron débiles hasta unos 2-3 kbar.

Por otra parte, parece claro que el crecimiento de parte de la estaurolita de estas rocas ha sido el resultado de la descomposición de granate (una vez que éste último completara su crecimiento progrado) durante la descompresión bajo condiciones de temperatura superiores a la estabilidad de clorita y/o cloritoide en rocas ricas en Fe. No se infiere que toda estaurolita de los esquistos con St+Bt+Grt+And (y esquistos con fibrolita) proceda de descomposición en desequilibrio de granate durante la descompresión, ya que en estas rocas la inversión de la partición Mg-Fe entre estaurolita y granate pudo no llegar a desarrollarse en algunas muestras (i.e., T447 y T448, Figura 5.4.1). En estas rocas parte de la estaurolita puede haber procedido de la descomposición de cloritoide y/o clorita bajo condiciones progradadas (e.g. $Ctd = Grt+Bt+St$, $Grt+Chl = Bt+St$), lo que puede explicar las variables relaciones de blastesis-deformación de la estaurolita en los esquistos grafitosos (i.e., pre-, sin-, y tardi-cinemática respecto de D_2 , Capítulo 3.1.3). Sin embargo, es posible que toda la estaurolita de los gneises pelíticos proceda de descomposición en desequilibrio de granate durante la descompresión, una vez que esta última fase completó su crecimiento progrado, como lo indican las inversiones sistemáticas de la partición Mg-Fe entre granate y estaurolita. Esto supone además que la estaurolita creció por una reacción de rehidratación bajo condiciones de grado relativamente elevadas, dado que los granates de estas muestras presentan razones Mg/Fe elevadas y valores de X_{sp} muy bajos en los bordes de los porfidoblastos y en los núcleos de los granos del grupo II. Esta misma explicación puede aplicarse a otras unidades alpujárrides donde se detecta la presencia de estaurolita en rocas de grado alto incluyendo migmatitas (e.g., unidad de Adra, Cuevas, 1988; unidad de Casares-Los Reales, Loomis, 1972a; Torres-Roldán, 1981; Tubía, 1985), lo cual permite excluir cualquier interpretación "prograda" de la presencia de estaurolita en estas rocas de grado alto, y da respuesta a la contradictoria interpretación de Loomis (1972a) al respecto del aparente aumento modal de estaurolita en sentido progrado en los esquistos de grado medio de la unidad de Casares-Los Reales y las relaciones de reacción entre la estaurolita y los silicatos de Al (ver Capítulo 1.2.2).

Respecto de los granates del grupo II, la presencia de zonaciones inversas en Mg/Fe y Mn puede explicarse por la tendencia al reajuste composicional de estos granates durante la descompresión, sin que sea necesario implicar un descenso de temperatura. Este reajuste es consistente con el desarrollo de texturas en atolón y su reemplazamiento por estaurolita (y plagioclasa) mediante la reacción multicomponente equivalente a la reacción [Als] en el sistema KFMASH durante la descompresión. Sin embargo, es necesario implicar distintos estadios de nucleación y crecimiento previos a la modificación difusional de la zonación para explicar la gran heterogeneidad composicional entre los distintos tipos y dentro de un mismo tipo textural de estos granates de grano muy fino cuyo radio no suele superar 100 μm . Puesto que el volumen de granate asociado a estos granos es escaso, la heterogeneidad composicional en muestras individuales no puede sino justificarse por estadios de nucleación distintos. Esto es evidente si la zonación en Ca de estos granates refleja la zonación original no modificada sustancialmente por procesos de difusión, en cuyo caso estas zonaciones en Ca (y el resto de los componentes) sugieren cambios muy fuertes y rápidos en el espacio P-T dominados por incrementos de P de signo contrario ($+\Delta P$ cuando $+\Delta X_{grs}$ hacia el borde, y $-\Delta P$ cuando $-\Delta X_{grs}$ hacia el borde) dado el tamaño de grano tan pequeño que presentan estos granos. Si la zonación en Ca está afectada por los procesos de difusión, la inversión de la zonación debe corresponder a estadios distintos, ya que se observan zonaciones normales en Ca (i.e., descensos hacia el borde), patrones planos en Ca y zonaciones inversas en Ca en granos donde la zonación en Mg/Fe y Mn es inversa. En este trabajo se

favorece la primera hipótesis, aunque, en cualquier caso, estos granates confirman una complicada evolución anterior a la descompresión final, que debe implicar la intersección de las reacciones de descomposición de estauroлита.

Zonación Mineral

De la discusión anterior debe concluirse que el modelo de Loomis (1972a, c) al respecto de la evolución metamórfica de la unidad de Casares-Los Reales (correlacionable con la unidad de Torrox) es insatisfactorio. Loomis (1972a) consideró la serie metamórfica de Los Reales bajo un gradiente de And \rightarrow Sil, explicando la presencia de distena en el interior de la aureola como el resultado del dragado del caparazón de gneises de alto grado durante el ascenso diapírico de las peridotitas de Ronda. Loomis (1972c) pretendió expandir esta explicación a otras aureolas de contacto donde aparece distena, lo cual supuso la crítica de Atherton et al. (1975). Además, las descripciones anteriores y la evolución de las asociaciones propuestas indican que la elección de las asociaciones diagnósticas para una zonalidad metamórfica no puede hacerse en función de la fibrolita ya que todas las rocas estudiadas parecen haber equilibrado a $>8-10$ kbar en una secuencia metamórfica progradada bajo condiciones de estabilidad de la distena, en consistencia con las conclusiones de Torres-Roldán (1981). La blastesis de fibrolita representa un estadio intermedio que no implica necesariamente condiciones de mayor temperatura que la blastesis de distena ni de andalucita. Queda claro además, de todas las descripciones anteriores, que la actividad tectónica D_2-D_3 está relacionada con la desestabilización progresiva de asociaciones de P intermedia, y que los cambios en las variables intensivas debieron ser rápidos para permitir la coexistencia de fases reactantes y producto, facilitando el progreso irreversible de algunas reacciones. Esta inferencia es aún más evidente si se tiene en cuenta el efecto catalizador que tiene la deformación en el progreso de las reacciones metamórficas por sí misma y por su control sobre la porosidad y permeabilidad de las rocas (e.g., Vernon, 1976; Walter y Wood, 1984; Brodie y Rutter, 1985; Bell et al., 1986; A. B. Thompson, 1988b).

Las relaciones texturales de distena, fibrolita y andalucita en muestras individuales indican que la secuencia temporal de blastesis fue distena \rightarrow fibrolita \rightarrow andalucita (excluyendo las agujas tardías de fibrolita, Capítulo 3.1.4). Por constricciones de energía de superficie, el campo de estabilidad de la fibrolita se localiza a mayor temperatura que el de la silimanita (ver Kerrick, 1990). Por lo tanto, existe evidencia suficiente para considerar que la fibrolita crece metaestablemente en los campos de estabilidad de distena, silimanita y andalucita, dado que la fibrolita precede a la silimanita en secuencias progradadas. Sin embargo la fibrolita es bastante más común que la silimanita en las metapelitas. En el presente caso es posible que gran parte de las matas de fibrolita sintectónicas se hayan producido dentro del campo de estabilidad de silimanita, toda vez que las asociaciones de fases y sus composiciones sugieren que estas rocas sufrieron condiciones de temperatura superiores al punto triple de los silicatos de Al (i.e., > 501 °C, Holdaway, 1971) durante su equilibramiento bajo condiciones de estabilidad de distena, particularmente en los gneises pelíticos, y durante la descompresión no parecen haberse producido descensos fuertes de temperatura.

La operatividad de las reacciones [Als] y [Grt] durante la descompresión en los esquistos con St+Bt+Grt+Fib+And(\pm Ky) permite explicar el hecho de que la abundancia modal de andalucita esté relacionada inversamente con la abundancia de fibrolita (Capítulo 3.1.4). En rocas donde la fibrolita es abundante, y la moscovita, estauroлита y granate son escasos o llegan a faltar, la andalucita es también escasa o incluso no existe. Esto es, en rocas donde las reacciones previas de producción de fibrolita (i.e., [Grt]) han progresado más, el crecimiento de andalucita es limitado por falta de masa reactante. Esto es evidente en los

casos donde la moscovita ha sido casi totalmente consumida durante la blastesis de fibrolita (ver Yardley et al., 1980, para un caso similar bajo condiciones progradas). Esta explicación pone de manifiesto que las reacciones de reemplazamiento de estaurolita y granate por andalucita debieron progresar irreversiblemente, dado que estas mismas reacciones deberían haberse completado durante el crecimiento de fibrolita (si se considera que esta fase creció en el campo de estabilidad de la silimanita). A esta misma conclusión puede llegarse de la mera observación de las texturas de reemplazamiento que involucran andalucita, dadas las fuertes variaciones en el grado de pseudomorfismo apreciado a la escala de la lámina delgada e incluso microdominos. Al respecto del significado de estas variaciones en el grado de pseudomorfismo, Lang y Dunn (1990) observaron texturas similares de reemplazamiento $St \rightarrow And$ en metapelitas sometidas a un proceso de calentamiento isobárico a baja P. Estos autores indicaron que "*Smaller staurolite inclusions [en porfidoblastos de andalucita] that are optically continuous with the large staurolite ... clearly indicates that andalusite partially replaced staurolite in this sample, perhaps as the result of a continuous reaction [Grt]. The presence of unreacted staurolite grains in contact with the matrix in these samples suggests that andalusite might have maintained equilibrium with andalusite and with the matrix minerals*" (op. cit., p. 210). En este trabajo estas mismas texturas se consideran indicativas de que el proceso reaccional ha tenido lugar alejado de la superficie de reacción apropiada, al menos en los esquistos con fibrolita y gneises pelíticos. La andalucita y estaurolita pudieron coexistir "en equilibrio" en un período muy limitado durante la descompresión, que quizás fuese algo más extenso en los esquistos sin fibrolita, pasando a ser fases incompatibles durante la blastesis principal de andalucita en todos los tipos de rocas.

Mecanismos Reaccionales

En detalle, los mecanismos reaccionales asociados a las reacciones de generación de fibrolita y andalucita han debido ser complejos, implicando movilidad iónica de unos puntos reaccionales a otros (e.g., Yardley, 1977b; Rubenach y Bell, 1988; Foster, 1977, 1981, 1982, 1983, 1986). El hecho de que los pseudomorfos se desarrollen preferentemente sobre fases aluminicas, estaurolita y moscovita, y sólo en contadas ocasiones sobre granate sugiere que la disponibilidad de Al a la escala de los puntos de reacción (i.e., disolución y nucleación) debe ser un factor importante en el desarrollo de las texturas y progreso de las reacciones. No obstante, el hecho de que la biotita pueda disolverse en algunos puntos para generar andalucita, siendo claramente una fase producto de las reacciones macroscópicas, sugiere que haya podido actuar de catalizador. Sobre la posible naturaleza reactante de la biotita, debe indicarse que las placas mayores de biotita no muestran inclusiones orientadas de fibrolita que mimetizan la simetría pseudohexagonal de la biotita, como los casos descritos por Chinner (1961) y otros autores (e.g., Yardley, 1977; Kerrick, 1987; Kerrick y Woodsworth, 1989) y que pueden ser interpretados como el resultado de reemplazamiento de biotita por fibrolita (fibrolitización de biotita) via reacciones iónicas de "lavado" de cationes (i.e., *base-leaching*) (e.g., Vernon, 1979; Vernon et al., 1989; Kerrick, 1987). Tampoco se observa un descenso en la intensidad del pleocroismo rojizo de la biotita intercrecida, como sería el caso de una descomposición de biotita a fibrolita+ilmenita. Más aún, las placas de biotita decusadas de los gneises pelíticos cordieríticos no presentan inclusiones de fibrolita. En consecuencia los intercrecimientos de biotita con fibrolita ± ilmenita parecen ser el resultado de un crecimiento simultáneo de estas fases previo al crecimiento de andalucita, aunque procesos iónicos de reemplazamiento de biotita u otras fases por fibrolita, posiblemente bajo condiciones propias de la estabilidad de andalucita, pueden explicar algunas texturas (e.g., las matas de fibrolita de tipo disarmónico en la terminología de Vernon y Flood, 1977). Esta interpretación es consistente

con conclusiones análogas de Torres-Roldán (1981) y contrasta con la sugerencia de Loomis (1972a) de que la fibrolita pseudomorfiza a la biotita en la unidad de Casares-Los Reales.

La localización preferente de las matas de fibrolita en los dominios lepidoblásticos puede deberse a una combinación de (1) su carácter sin tectónico y (2) el efecto de la disponibilidad de Al (i.e., localización de la fase reactante moscovita). En los dominios lepidoblásticos, donde es concebible una mayor intensidad del esfuerzo por cizalla, la fibrolita acomoda la deformación por deslizamientos intercristalinos, mientras que el resto de las fases (i.e., moscovita) lo hace por deformación intracristalina que favorecería su disolución (e.g., Vernon, 1987; Wintsch y Andrews, 1988; Rubenach y Bell, 1988; Stäubi, 1989). Es también probable que la biotita deformada de estos dominios se disolviese parcialmente. Sin embargo, dado que la fibrolita (+Bt+Ilm) crece por descomposición de St(+Grt)+Ms, su localización en dominios lepidoblásticos puede estar controlada al mismo tiempo por la disponibilidad del Al de la moscovita. Esta conclusión es consistente con el hecho de que los porfidoblastos de andalucita también se localizan preferentemente en los dominios lepidoblásticos ricos en moscovita cuando no pseudomorfizan directamente a estaurólita. Ambos efectos (i.e., control deformacional y control de difusión) pueden haber jugado un papel en la formación de las texturas observadas.

Por otra parte, la textura de inversión polimórfica directa $Ky \rightarrow And$ observada en algunos gneises pelíticos con St+Bt+Grt+Ky+Fib+And es particularmente notoria dado que no existen muchos casos naturales descritos (e.g., Grambling, 1981; Grambling y Williams, 1985; Kerrick, 1988). Como se indicó en el Capítulo 3.1.1.3, en la mayor parte de los casos observados el grado de inversión es total, aunque localmente algunos prismas de distena están reemplazados sólo parcialmente. La andalucita producto de inversión forma aparentemente un sólo cristal sobre el antiguo cristal de distena, aunque presenta extinción anómala ondulante en subdominios palmeados. Esta característica evidencia el estado tensional de la andalucita invertida, que no parece ser el resultado de la deformación sufrida por la roca, sino más bien el efecto del fuerte incremento de volumen asociado a la reacción de inversión ($\Delta V^{\circ}(1,298)_{Ky \rightarrow And} = 0.735 \text{ J}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 7.35 \text{ cc}\cdot\text{mol}^{-1}$, según los datos de Berman, 1988) ya que los porfidoblastos de andalucita de las mismas rocas producto de descomposición de estaurólita y granate no presentan esta extinción ondulante. Las dificultades de acomodación de la nueva estructura ortorrómbica menos densa en el volumen inicial de la estructura triclinica parece ser la responsable de la generación de estructuras defectuosas y subgranos. Las texturas observadas no parecen indicar que el estado deformado de la distena haya favorecido la inversión polimórfica, ya que no hay una correlación estricta entre la deformación interna ópticamente observable de los cristales y la extensión de la inversión. De hecho, se observan cristales muy deformados sin indicios de inversión, mientras que otros prismas más pequeños están totalmente invertidos. Una situación similar a ésta ha sido descrita por Kerrick (1988) en venas de segregación hidrotomal de los Alpes, aunque Grambling (1981) sugirió que el estado deformado de la distena en los esquistos de Truchas Peaks (Nuevo Méjico) favoreció la transformación a andalucita.

Dado que los gneises pelíticos han sufrido una descompresión desde el campo de la distena hasta el de la andalucita, progresando las reacciones de descomposición de estaurólita y granate bajo condiciones de temperatura superiores al punto triple de los silicatos de Al, estas rocas han debido intersectar el campo de la silimanita durante la descompresión. Por lo tanto, e independientemente de la curiosidad mineralógica que representa, el caso de inversión polimórfica $Ky \rightarrow And$ descrito en este trabajo es muy significativo ya que supone probablemente un caso de transformación irreversible. Existen dos posibles explicaciones para esta textura: (1) que la transformación se verificase al intersectar la extensión metaestable del equilibrio $Ky \rightarrow$

And dentro del campo de la silimanita, o (2) que la reacción $Ky \rightarrow And$ ocurriera fuertemente desplazada del equilibrio en el campo de estabilidad de andalucita. En este trabajo se favorece esta segunda hipótesis, dadas las inexistencia de casos naturales o experimentales que favorezcan la transformación metaestable. Puesto que la temperatura sufrida por los gneises pelíticos ha debido superar los 600 °C durante la descompresión, las barreras cinéticas para la transformación $Ky \rightarrow Sil$ implicarían problemas cinéticos en $\Delta P \approx 3-4$ kbar de sobrepaso (según del diagrama de Holdaway, 1971), que posiblemente sean explicables por la alta velocidad de descompresión sufrida desde las condiciones de P intermedia a baja P. En cualquier caso esta textura se suma a los abundantes casos descritos en este trabajo de texturas reaccionales y composiciones de fases asociadas que sugieren procesos reaccionales irreversibles, esto es, fuertemente desplazados de las superficies P-T-X de equilibrio.

Un ejemplo adicional del progreso de reacciones metaestables es el de blastesis de cordierita a partir de la descomposición de estaurólita y granate. Aunque el sistema modelo KFMASH permite la coexistencia de $St+Bt+Crd$ y $Grt+Bt+Crd$ en sistemas con moscovita y cuarzo, las discontinuidades univariantes que generan topologías apropiadas para coexistencia de estas fases no han sido detectadas en las rocas estudiadas dado que, entre otras razones, no se observa la incompatibilidad de $And+Bt$ en las rocas con cordierita. Además, si estas reacciones hubiesen sido intersectadas, las asociaciones con cordierita serían bastante más abundantes en estas metapelitas de grado medio. Esto sugiere que las reacciones de descomposición de estaurólita, granate y moscovita fengítica que generan cordierita son metaestables. Esto explica el hecho de que la cordierita (fresca o alterada) es una fase ocasional, ya que granate y estaurólita relictos reaccionarían para dar cordierita sólo en los casos en que la rotación de las tie-lines hacia composiciones ricas en Fe durante la descompresión permitiese la coexistencia de $Crd+Bt+And$. De nuevo, la velocidad de descompresión debió ser elevada.

Las evidencias presentadas sugieren que ninguna de las rocas estudiadas sobrepasó el límite máximo de estabilidad de estaurólita ($+Ms+Qtz$) durante la descompresión bajo condiciones de baja P. La elevada velocidad de descompresión inferida de todas las texturas reaccionales descritas puede sugerir que, al menos las rocas de grado mayor podrían haber sobrepasado estas condiciones, sobre todo si se tienen en cuenta los desplazamientos en el espacio P-T de esta reacción debidos a los componentes extra y a la composición del fluido metamórfico coexistente con grafito. En este caso, la ausencia de crecimiento de granate debe considerarse como una indicación de que la reacción $St+Ms+Qtz = Grt+Bt+Als+H_2O$ (o su equivalente multicomponente) fue fuerte y rápidamente sobrepasada, de manera que el sistema se localizaría quasi-instantáneamente en el campo difásico $And+Bt$ a baja P debido a la rotación de las tie-lines. Aunque no existen evidencias para sostener esta especulación, tampoco puede excluirse dada la operatividad irreversible de otras reacciones estables y metaestables que explican las inversiones en la partición Mg-Fe entre estaurólita y granate, las inversiones polimórficas directas $Ky \rightarrow And$, y la blastesis de cordierita. Esta hipótesis puede completarse si la reacción $St+Ms+Qtz = Grt+Bt+Als+H_2O$ actuó también como tampón térmico a baja P, de la misma manera que la reacción de descomposición de $Ms+Qtz$ en los gneises leucocratos. Los descensos de T implican desplazamientos hacia composiciones más ricas en Fe de las fases que intervienen en la reacción terminal de estaurólita, lo que supondría que si esta reacción se sobrepasa, la composición del sistema puede localizarse rápidamente en el campo estable de $And+Bt$, y el granate no llegaría a formarse. El rápido enfriamiento ocurrido a baja P es consistente con esta interpretación.

BIBLIOGRAFIA

- Abrecht, J. y Hewitt, D. A. (1988) Experimental evidence on the substitution of Ti in biotite. *American Mineralogist*. 73, 1275-1284.
- Ahmad, R. y Wilson, C. J. L. (1982) Microstructural relationships of sillimanite and 'fibrolite' at Broken Hill, Australia. *Lithos*. 15, 49-58.
- Akkerman, J. H., Maier, G. y Simon, O. J. (1980) On the geology of the Alpujarride complex in the western Sierra de las Estancias (Betic Cordilleras, SE Spain). *Geologie en Mijnbouw*. 59, 363-374.
- Albee, A. L. (1965) A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic schists. *American Journal of Science*. 263, 512-536.
- Albee, A. L. (1972) Metamorphism of pelitic schists: Reaction relations of chloritoid and staurolite. *Geological Society of America Bulletin*. 83, 3249-3268.
- Aldaya, F. (1969) Los mantos alpujárrides al Sur de Sierra Nevada. Tesis Univ. Granada. 527 p.
- Aldaya, F. y García-Dueñas, V. (1976) Les séquences lithologiques des nappes Alpujárrides a S et au SO de la Sierra Nevada (Cordillères Bétiques, Andalousie). *Bullétin de la Société Géologique de France*. 18, 635-639.
- Aldaya, F., García-Dueñas, V. y Navarro-Vilá, F. (1979) Los mantos alpujárrides en el tercio central de las Cordilleras Béticas; Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides. *Acta Geológica Hispánica*. 14, 154-166.
- Aldaya, F., Campos, J., García-Dueñas, V., González-Lodeiro, F. y Orozco, M. (1984) El contacto Alpujárrides/Nevalo-Filábrides en la vertiente meridional de Sierra Nevada. Implicaciones tectónicas. In *El borde Mediterráneo Español: Evolución del Orógeno bético y geodinámica de las depresiones neógenas*. Granada, 18-20.
- Aldaya, F., Alvarez, F., Galindo-Zaldívar, J., Gonzalez-Lodeiro, F., Jabaloy, A. y Navarro-Vilá, F. (1991) The Maláguide-Alpujárride contact (Betic Cordilleras, Spain): a brittle extensional detachment. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*.
- Alexander, V. D. (1989) Iron distribution in staurolite at room and low temperatures. *American Mineralogist*. 74, 610-619.
- Althaus, E. (1967) The triple point andalusite-sillimanite-kyanite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 16, 29-44.
- Alvarez, F. (1987) La tectónica de la Zona Bética en la región de Aguilas. Tesis Univ. Salamanca, 371 p.
- Alvarez, F., Aldaya, F. y Navarro-Vilá, F. (1989) Miocene extensional deformations in the region of Aguilas-Mazarrón (Eastern Betic Cordilleras). *Estudios Geológicos*. 45, 369-374.
- Amit, O. y Eyal, Y. (1976) The genesis of Wadi Magrish migmatites (N-E Sinai). *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 59, 95-110.
- Anderson, G. M. (1976) Error propagation by the Monte Carlo method in geochemical calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 40, 1533-1538.
- Anderson, G. M. y Burnham, C. W. (1983) Feldspar solubility and the transport of aluminum under metamorphic conditions. *American Journal of Science*. 283-A, 283-297.

- Anderson, J. L. y Rowley, M. C. (1981) Synkinematic intrusion of peraluminous and associated metaluminous granitic magmas, Whipple Mountains, California. *Canadian Mineralogist*. 19, 83-101.
- 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.
- Aparicio, A., Bellido, F., García Cacho, L. y López Ruíz, J. (1980) Evolución química de las biotitas y moscovitas de las rocas graníticas de las sierras de Guadarrama y Gredos (Sistema Central), durante los procesos de diferenciación magmática. *Estudios Geológicos*. 36, 307-317.
- Aparicio, A., García Cacho, L. y Lopez Ruíz, J. (1979) Influencia del grado de metamorfismo y de la migmatización en la composición química de las moscovitas del área metamórfica de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central español. *Annales de la Societé Géologique de Belgique*. 102, 451-463.
- Arzi, A. A. (1978) Critical phenomena in the rheology of partially melted rocks. *Tectonophysics*. 44, 173-184.
- Ashworth, J. R. (1975) Staurolite at anomalously high grade. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 53, 281-291.
- Ashworth, J. R. (1976) Petrogenesis of migmatites in the Huntly-Portsoy area, north-east Scotland. *Mineralogical Magazine*. 40, 661-682.
- Ashworth, J. R. (1977) Petrogenesis of migmatites in the Huntly-Portsoy area, north-east Scotland. A Reply. *Mineralogical Magazine*. 41, 295-296.
- Ashworth, J. R. (1979a) Genesis of the Skagit Gneiss migmatites, Washington, and the distinction between possible mechanisms of migmatization: Discussion. *Geological Society of America Bulletin*. 90, 887-888.
- Ashworth, J. R. (1979b) Comparative petrography of deformed and undeformed migmatites from the Grampian Highlands of Scotland. *Geological Magazine*. 116, 445-456.
- Ashworth, J. R. (1985) Introduction. In J. R. Ashworth (Ed) *Migmatites*. Blackie and Sons Ltd. Glasgow. 1-35.
- Ashworth, J. R. y McLellan, E. L. (1985) Textures. In J. R. Ashworth (Ed) *Migmatites*. Blackie and Sons Ltd. Glasgow. 180-203.
- Ashworth, J. R. y Evirgen, M. M. (1985) Plagioclase relations in pelites, central Menderes Massif, Turkey. I. The peristerite gap with coexisting kyanite. *Journal of Metamorphic Geology*. 3, 207-218.
- Atherton, M. P., Naggar, M. H. y Pitcher, W. S. (1975) Kyanite in some thermal aureoles. *American Journal of Science*. 275, 432-443.
- Avidad, J. y García-Dueñas, V. (1981) Hoja y memoria explicativa de la Hoja nº 1055 (Motril) del Mapa Geológico de España, escala 1:50000 (serie Magna). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Babcock, R. S. y Misch, P. (1989) Origin of the Skagit migmatites, North Cascades Range, Washington State. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 101, 485-495.
- Bacon, C. R. y Hirschmann, M. M. (1988) Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe-Ti oxides. *American Mineralogist*. 73, 57-61.
- Bailey, S. W. (1975) Cation ordering and pseudosymmetry in layer silicates. *American Mineralogist*. 60, 175-187.
- Bailey, S. W. (1984a) Classification and structures of the micas. In *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*. 13, 1-12.
- Bailey, S. W. (1984b) Crystal chemistry of the true micas. In *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*. 13, 13-60.

- 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 geothermobarometry. *Journal of Metamorphic Geology*. 7, 359-381.
- Balanyá, J. C. (1982) Las unidades de la Zona de Escamas Despeñadero-Cañamaya y su relación estructural con la Zona Bética y el Subbético Interno (Cordilleras Béticas Centrales). Tesis de Licenciatura Univ, Granada. 90 p.
- Balanyá, J. C. (1984) El Complejo Dorsalinano al Este de Granada: relaciones estructurales con la Zona Bética y el Subbético Interno. I Congreso Español de Geología. 3, 169-175.
- Balanyá, J. C. (1986) La deformación hercínica en el Complejo Maláguide (Cordilleras Béticas, Andalucía). *Malaco Bol. Inf. Soc. Geol. Portugal*. 2/3, 10.
- Balanyá, J. C. (1991) Estructura del Dominio de Alborán en la parte norte del Arco de Gibraltar. Tesis Univ. Granada, 210 p.
- Balanyá, J. C. , y García-Dueñas, V. (1986) Grandes fallas de contracción y extensión implicadas en el contacto entre los dominios de Alborán y Sudibérico en el Arco de Gibraltar. *Geogaceta*. 1, 19-21.
- Balanyá, J. C. , y García-Dueñas, V. (1987) Les directions structurales dans le Domaine d'Alborán de part et d'autre du Détroit de Gibraltar. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 304, 929-933.
- Balanyá, J. C. y García-Dueñas, V. (1991) Estructuración de los mantos Alpujárrides al W de Málaga (Béticas, Andalucía). *Geogaceta*. 9, 30-33.
- 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.
- Baldwin, J. R. y von Knorring, O. (1983) Compositional range of Mn-garnet in zoned granitic pegmatites. *Canadian Mineralogist*. 21, 683-688.
- Baldelli, C., Franceschelli, M., Leoni, L. y Memmi, I. (1989) Ferri-muscovite and celadonite substitutions in muscovite from Fe³⁺-rich low-grade psammitic rocks (Northern Apennines, Italy). *Lithos*. 23, 201-208.
- Barber, J. P. y Yardley, W. D. (1985) Conditions of high grade metamorphism in the Dalradian of Connemara, Ireland. *Journal of the Geological Society of London*. 142, 87-96.
- Baroz, F., Bebieu, J. y Ikenne, M. (1987) An example of high-pressure low-temperature metamorphic rocks from an island-arc: the Paikon Series (Innermost Hellenides, Greece). *Journal of Metamorphic Geology*. 5, 509-527.
- Barrois, C. y Offret, A. (1889) Mémoire sur la constitution géologique du Sud de l'Andalousie de la Sierra Tejeda à la Sierra Nevada. *Mém. Acad. Sci. Paris*. 30 (2), Mission d'Andalousie, 79-169.
- Beatty, D. W. y Albee, A. L. (1980) Silica solid solution and zoning in natural plagioclase. *American Mineralogist*. 65, 63-74.
- Behrmann, J. H. 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.
- Bence, A. E. y Albee, A. L. (1968) Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Journal of Geology*. 76, 382-403.
- Bell, T. H. (1981) Foliation development: The contribution, geometry and significance of progressive bulk inhomogeneous shortening. *Tectonophysics*. 75, 273-296.

- Bell, T. H. (1985) Deformation partitioning and porphyroblast rotation in metamorphic rocks: A radical re-interpretation. *Journal of Metamorphic Geology*. 3, 109-118.
- Bell, T. H. (1986) Foliation development and refraction in metamorphic rocks: reactivation of earlier foliations and decrenulation due to shifting patterns of deformation partitioning. *Journal of Metamorphic Geology*. 4, 421-444.
- Bell, T. H. y Hayward, N. (1991) Episodic metamorphic reactions during orogenesis: the control of deformation partitioning on reaction sites and reaction duration. *Journal of Metamorphic Geology*. 9, 619-640.
- Bell, T. H. y Johnson, S. E. (1989) Porphyroblast inclusion trails: the key to orogenesis. *Journal of Metamorphic Geology*. 7, 279-310.
- Bell, T. H. y Rubenach, M. J. (1983) Sequential porphyroblast growth and crenulation cleavage development during progressive deformation. *Tectonophysics*. 92, 171-194.
- Bell, T. H., Rubenach, M. J. y Fleming, P. D. (1986) Porphyroblast nucleation, growth and dissolution in regional metamorphic rocks as a function of deformation partitioning during foliation development. *Journal of Metamorphic Geology*. 4, 37-67.
- Berman, R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. *Journal of Petrology*. 29, 445-452.
- Berman, R. G. (1990) Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *American Mineralogist*. 75, 328-344.
- Berman, R. G. (1991) Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: A new technique, with petrological applications. *Canadian Mineralogist*. 29, 833-855.
- Berman, R. G., Brown, T. H. y Perkins, E. H. (1987) GEØ-CALC: software for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams. *American Mineralogist*. 72, 861-862.
- Bernard-Griffiths, J., Cantagrel, J. M. y Kornprobst, J. (1977) Age des gneiss du Hacho de Ceuta: un événement thermique Hercynien dans la zone interne du Rif. R. A. S. T., Rennes (Abstracts), 64.
- Bicker, R. E. (1966) Geological investigations in the region west of Antas and Cuevas de Almanzora, SE Spain. Tesis Univ. Amsterdam. 124 p.
- Bickle, M. J. y Archibald, N. J. (1984) Chloritoid and staurolite stability: implications for metamorphism in the Archaean Yilgarn Block, Western Australia. *Journal of Metamorphic Geology*. 2, 179-203.
- Blencoe, J. G. (1977) Molal volumes of synthetic paragonite-muscovite micas. *American Mineralogist*. 62, 1200-1215.
- Blencoe, S. R. y Luth, W. C. (1973) Muscovite-paragonite solvi at 2.4 and 8 Kb pressure. *Geological Society of America, Abstract with Programs*. 5, 553-554.
- Blencoe, J. G., Guidotti, C. V. y Sassi, F. P. (1993) Numerical geothermometers for quasibinary paragonite-muscovite pairs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57 (en prensa).
- Blumenthal, M. (1927) Versuch einer tektonischen Gliederung der Betischen Cordilleren von Central und Südwest Andalusien. *Ecl. Geol., Helv.* 20, 487-592.
- Blumenthal, M. (1928) Sur le dispositif des nappes de recouvrement de la Serranía de Ronda (Andalousie). *Ecl. Geol. Helv.* 21, 358-365.
- Blumenthal, M. (1933) Geologie der berge um Ronda (Andalusien). *Ecl. Geol. Helv.* 24, 43-92.
- Blumenthal, M. (1935) Relieffüberschiebungen in den Westlichen Betische Kordilleren. *Géol., Médit., Occid.* 4, 3-29.

- Blumenthal, M. (1949) Estudio geológico de las cadenas costeras al oeste de Málaga, entre el río Guadalhorce y el río Verde. *Boletín Geológico y Minero*. 62, 11-203.
- Bodinier, J. L., Morten, L., Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1987) Geochemistry of metabasites from the Nevado-Filábride Complex, Betic Cordilleras, Spain: Relicts of a dismembered ophiolitic sequence. *Lithos*. 20, 235-245.
- Bohlen, S. R. y Lindsley, D. H. (1987) Thermometry and barometry of igneous and metamorphic rocks. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*. 15, 397-420.
- Bohlen, S. R., Peacor, D. R. y Essene, E. J. (1980) Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry. *American Mineralogist*. 65, 55-62.
- Bohlen, S. R., Wall, V. J., Boettcher, A. L. (1983) Experimental investigations and geological applications of equilibria in the system $\text{FeO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*. 68, 1049-1058.
- Boulin, J. (1970) Etudes géologiques dans les zones internes des Cordillères Bétiques de Málaga a Motril (Espagne Meridionale). Tesis Univ. Paris. Ann. Hebert et Haug. 10, 237 p.
- Boulin, J., Ledent, D. y Pasteels, P. (1969) Repères géochronologiques dans les zones internes des Cordillères Bétiques au Sud-Ouest de la Sierra Nevada (Espagne). *Annales de la Société Géologique de Belgique*. 92, 377-381.
- Boulin, J., Bourgois, J., Chauve, P., Delga, M. D., Magne, J., Mathis, V., Peyre, Y., Rivière, M. y Vera, J. A. (1973) Age miocène inférieur de la formation de la Viñuela, discordante sur les nappes internes bétiques (Province de Malaga, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 276, 1245-1248.
- Bourgois, J. (1978) La transversale de Ronda. Cordillères Bétiques, Espagne. Données géologiques pour un modèle d'évolution de l'Arc de Gibraltar. *Ann. Sc. Univ. Besançon*. 30, 445 p.
- Bowen, N. L. (1940) Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite. *Journal of Geology*. 48, 225-274.
- Brady, J. B. (1975) Chemical components and diffusion. *American Journal of Science*. 275, 1073-1088.
- Brady, J. B. y Stout, J. H. (1980) Normalization of thermodynamic properties and some complications for graphical and analytical problems in petrology. *American Journal of Science*. 280, 173-189.
- Bragg, W. L. (1937) *Atomic Structure of Minerals*. Cornell University Press, 1st Edition, Ithaca, New-York.
- Brearley, A. J. (1986) An electron optical study of muscovite breakdown in pelitic xenoliths during pyrometamorphism. *Mineralogical Magazine*. 50, 385-397.
- Brearley, A. J. y Rubie, D. C. (1990) Effects of H_2O on the disequilibrium breakdown of muscovite + quartz. *Journal of Petrology*. 31, 925-936.
- Brigatti, M.F., Galli, E., and Poppi, L. (1991) Effect of Ti substitutions in biotite-1M crystal chemistry. *American Mineralogist*, 76, 1174-1183.
- Brodie, K. y Rutter, E. H. (1985) On the relationship between deformation and metamorphism, with special reference to the behavior of basic rocks. In: A.B. Thompson, and D.C. Rubie (Eds) "Metamorphic Reactions. Kinetics, Textures and Deformation". *Advances in Physical Geochemistry*, 4, 80-97, Springer-Verlag, New York.
- Brower, H. A. (1926) Zur tektonik der betischen Kordilleren. *Geologische Rundschau*. 17, 331-336.
- Brown, E. H. (1968) The Si^{+4} content of natural phengites: A discussion. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 17, 78-81.
- Brown, E. H. (1969) Some zoned garnets from the greenschist facies. *American Mineralogist*. 54, 1662-1667.

- Brown, E. H. (1975) A petrogenetic grid for reactions producing biotite and other Al-Fe-Mg silicates in the greenschist facies. *Journal of Petrology*. 16, 258-271.
- Brown, G. y Norrish, K. (1952) Hydrous micas. *Mineralogical Magazine*, 29, 929-932.
- Brown, T. H., Berman, R. G. y Perkins, E. H. (1989) PTA-System: A GeO-Calc software package for the calculation and display of activity-temperature-pressure phase diagrams. *American Mineralogist*. 74, 485-487.
- Bucher-Nurminen, K. (1987) A recalibration of the chlorite-biotite-muscovite geobarometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 96, 519-522.
- Buntfuss, J. (1970) Die Geologie der küstketten zur dem Río Verde und dem Campo de Gibraltar. *Geol. Jb.* 88, 373-420.
- Burnham, C. W., Holloway, J. R. y Davis, N. F. (1969) Thermodynamic properties of water to 1,000 °C and 10,000 bars. *Geological Society of America, Special Paper*. 132, 96 pp.
- Burt, D. M. (1989) Vector representation of tourmaline compositions. *American Mineralogist*. 74, 826-839.
- Burton, K. W. (1986) Garnet-quartz intergrowths in graphitic pelites: the role of the fluid phase. *Mineralogical Magazine*. 50, 611-620.
- Buseck, P. R. y Cowley, J. M. (1983) Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study. *American Mineralogist*. 68, 18-40.
- Buseck, P. R., Nord, G. L. y Veblen, D. R. (1980) Subsolidus phenomena in pyroxenes. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 7, 117-204.
- Cahn, J. W. (1957) Nucleation on dislocations. *Acta Metallurgica*. 5, 169-172.
- Cahn, J. W. (1962) Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids. *Acta Metallurgica*. 10, 907-913.
- Cahn, J. W. (1968) Spinodal decomposition. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 242, 166-180.
- Carmichael, D. M. (1969) On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 20, 244-267.
- Carmichael, D. M. (1978) Metamorphic bathozones and bathograds: A measure of the depth of post-metamorphic uplift and erosion on the regional scale. *American Journal of Science*. 278, 769-797.
- Carpenter, M. A. y Ferry, J. M. (1984) Constraints on the thermodynamic mixing properties of plagioclase feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 87, 138-148.
- Chalouan, A. (1986) Les nappes ghomarides (Rif septentrional, Maroc). Un terrain varisque dans les chaîne alpine. Tesis Univ. Estrasburgo. 317 p.
- Chalouan, A. y Michard, A. (1990) The Ghomarides nappes, Rif coastal range, Morocco: a variscan chip in the alpine belt. *Tectonics*. 9, 1565-1583.
- Chadwick, G. A. (1972) *Metallography of phase transformations*. Butterwoth (Ed). London.
- Chatterjee, N. D. (1972) The upper stability limit of the assemblage paragonite + quartz and its natural occurrences. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 34, 288-303.
- Chatterjee, N. D. y Flux, S. (1986) Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications. *Journal of Petrology*. 27, 677-693.
- Chatterjee, N. D. y Froese, E. (1975) A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *American Mineralogist*. 60, 985-993.

- Chatterjee, N. D. y Johannes, W. (1974) Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M1-muscovite $KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 48, 89-114.
- Cheney, J. T. y Brady, J. B. (1992) Petrology of the high-alumina Hoosac schist from the chloritoid+garnet through the kyanite+biotite zones in western Massachusetts. In: P. Robinson y J. B. Brady (Eds) *Guidebook for field trips in the Connecticut Valley region of Massachusetts and adjacent states*. Vol n° 2, 332-357. New England Intercollegiate Geological Conference. 84th Annual Meeting. Contribution n° 66, Department of Geology and Geography, University of Massachusetts.
- Cheney, J. T. y Guidotti, C. V. (1979) Muscovite-plagioclase equilibria in sillimanite + quartz bearing metapelites, Puzzle Mountain area, Northwest Maine. *American Journal of Science*. 279, 411-434.
- Chinner, G. A. (1960) Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus, Scotland. *Journal of Petrology*. 1, 178-216.
- Chinner, G. A. (1961) The origin of sillimanite in Glen Clova, Angus. *Journal of Petrology*. 2, 312-323.
- Chinner, G. A. (1965) The kyanite isograd in Glen Clova, Angus, Scotland. *Mineralogical Magazine*, 34, 132-143.
- Circone, S. y Navrotsky, A. (1992) Substitution of $[^{6,4}Al]$ in phlogopite: High-temperature solution calorimetry, heat capacities, and thermodynamic properties of the phlogopite-eastonite join. *American Mineralogist*, 77, 1191-1205.
- Circone, S., Navrotsky, A., Kirkpartrick, R. J. y Graham, C., M. (1991) Substitution of $[^{6,4}Al]$ in phlogopite: Mica characterization, unit-cell variation, ^{27}Al and ^{29}Si mass-spectroscopy, and Al-Si distribution in the tetrahedral sheet. *American Mineralogist*, 76, 1485-1501.
- Chipera, S. J. y Perkins, D. (1988) Evaluation of biotite-garnet geothermometers: application to the English River subprovince, Ontario. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 98, 40-48.
- Cipriani, C., Sassi, F. P. y Scolari, A. (1971) Metamorphic white micas: definition of paragenetic fields. *Schweiz. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 51, 259-302.
- Clarke, D. B. (1981) The mineralogy of peraluminous granites: A review. *Canadian Mineralogist*. 19, 3-17.
- Clemens, J. D. (1984) Water contents of silicic to intermediate magmas. *Lithos*. 17, 273-287.
- Clemens, J. D. y McMillan, P. F. (1982) A discussion of: "Biotite melting in high-grade metamorphic gneisses from the Haut-Allier (French Massif Central)" by Nédélec and Paquet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 79, 436-438.
- Clemens, J. D. y Vielzeuf, D. (1987) Constraints on melting and magma production in the crust. *Earth and Planetary Science Letters*. 86, 287-306.
- Clemens, J. D. y Wall, V. J. (1981) Origin and crystallization of some peraluminous (S-type) granitic magmas. *Canadian Mineralogist*. 19, 111-131.
- Cliff, R. A. (1985) Isotopic dating in metamorphic belts. *Journal of the Geological Society of London*. 142, 97-110.
- Connolly, J. A. D. y Thompson, A. B. (1989) Fluid and enthalpy production during regional metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 102, 347-366.
- Copponex, J. P. (1958) Observations géologiques sur les Alpujarrides occidentales (Cordillères Bétiques, Espagne). *Boletín Geológico y Minero*. 70, 79-203.
- Couturié, J. P. y Kornprobst, J. (1977) Une interprétation géodynamique de l'évolution polyphasée des assemblages des granulites dans les chaînes bético-rifaines et le Massif central français. *Comptes Rendus Somm. de la Société Géologique de France*. 5, 289-291.

- Crowley, M. S. y Roy, R. (1964) Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. *American Mineralogist*, 49, 348-362.
- Cuevas, J. (1988) Microtectónica y metamorfismo de los Mantos Alpujárrides del Tercio Central de las Cordilleras Béticas (entre Motril y Adra). Tesis Univ. País Vasco, 283 p.
- Cuevas, J. y Tubía, J. M. (1990) Quartz fabric evolution within the Adra Nappe (Betic Cordilleras, Spain). *Journal of Structural Geology*, 12, 823-833.
- Cuevas, J., Navarro-Vilá, F. y Tubía, J.M. (1989) Interprétation des cisaillements ductiles vers le NE dans les gneiss de Torrox (Complexe Alpujarride, Cordillères Bétiques). *Geodinamica Acta*, 3, 107-116.
- Cuevas, J., Aldaya, F., Navarro-Vilá, F. y Tubía, J. M. (1986) Caractérisation de deux étapes de charriage principales dans les nappes Alpujárrides centrales (Cordillères Bétiques, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 302, 1177-1180.
- Cuevas, J., Aldaya, F., Navarro-Vilá, F. y Tubía, J. M. (1990) Structure of the Alpujarrides on the southern and eastern border of the Sierra de Lújar. *Estudios Geológicos*, 46, 209-216.
- Currie, K. L. y Pajari, G. E. Jr. (1981) Anatectic peraluminous granites from the Carmanville Area, Northeastern Newfoundland. *Canadian Mineralogist*, 19, 147-161.
- Cygan, R. T. y Lasaga, A. C. (1982) Crystal growth and the formation of chemical zoning in garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79, 187-200.
- Czamanske, G. K. y Wones, D. R. (1973) Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka Complex, Oslo Area, Norway: Part 2, The mafic silicates. *Journal of Petrology*, 14, 349-380.
- Dahl, P. S. (1969) Irregular distribution of iron and magnesium among coexisting biotite and garnet. *Lithos*, 2, 311-322.
- Dahl, P. S. (1970) Octahedral titanium and aluminium in biotite. *Lithos*, 3, 161-166.
- Dallmeyer, R. D. (1974a) Metamorphic history of the Northeastern Reading Prong, New York and Northern New Jersey. *Journal of Petrology*, 15, 325-359.
- Dallmeyer, R. D. (1974b) The role of crystal structure in controlling the partitioning of Mg and Fe²⁺ between coexisting garnet and biotite. *American Mineralogist*, 59, 201-203.
- Darot, M. (1974) Cinématique de l'extrusion, à partir du manteau, des péridotites de la Sierra Bermeja (Serranía de Ronda, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 272, 1673-1676.
- Davis, J.C. (1986) *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons. New York. 2nd. Edition. 646 p.
- Dawson, J. B. y Smith, J. V. (1977) The MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) suite of zenoliths in kimberlite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 309-323.
- De Jong, K. (1991) Tectono-metamorphic 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. 204 p.
- De Vries, W. C. P. y Zwaan, K. B. (1967) Alpujarride succession in the central Sierra de las Estancias, province of Almeria, SE Spain. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.* 70, 443-453.
- De Pieri, R. y Jobstraibizer, P. (1988) Tourmalines from acidic dykes of Adamello batholith (N. Italy). Chemical and crystallographic data. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 43, 1051-1057.
- Deer, W. A., Howie, R. A. y Zussman, J. (1962) *Rock Forming Minerals*. vol 3. Sheet Silicates. John Wiley, New York.

- Deer, W. A., Howie, R. A. y Zussman, J. (1966) An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longman, 528 p.
- Della Ventura, G., Robert, J. L. y Béni, J. M. (1991) Tetrahedrally coordinated Ti^{4+} in synthetic Ti-rich potassic richterite: Evidence from XRD, FTIR, and Raman studies. *American Mineralogist*, 76, 1134-1140.
- Delaney, J.S., Smith, J.V., Carswell, D.A., and Dawson, J.B. (1980) Chemistry of micas from kimberlites and zenoliths. II. Primary- and secondary-textured micas from peridotite zenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 857-872.
- Delgado, F., Estevez, A., Martín, J. M. y Martín-Algarra, A. (1981) Observaciones sobre la estratigrafía de la formación carbonatada de los mantos alpujárrides (Cordillera Bética). *Estudios Geológicos*. 37, 45-57.
- Delor, C. P., Burg, J. P. y Leyreloup, A. F. (1984) Staurolite producing reactions and geothermobarometry of a high pressure thermal aureole in the French Massif Central. *Journal of Metamorphic Geology*. 2, 55-72.
- Dempster, T. J. (1985) Uplift patterns and orogenic evolution in the Scottish Dalradian. *Journal of the Geological Society of London*. 142, 111-128.
- Díaz de Federico, A., Gomez-Pugnaire, M. T. , Puga, E. y Torres-Roldán, R. L. (1977) Igneous and metamorphic processes in the geotectonic evolution of the Betic cordilleras (southern Spain). *Cuadernos de Geología*. 8, 37-60.
- Díaz de Federico, A., Torres-Roldán, R. L. y Puga, E. (1990) The rock-series of the Betic substratum. *Doc. et Trav. IGAL*. 12-13, 19-29.
- Didon, J., Durand-Delga, M. y Kornprobst, J. (1973) Homologies géologiques entre deux rives du detroit de Gibraltar. *Bulléin de la Societé Géologique de France*, 15, 77-105.
- Doblas, M. y Oyarzun, R. (1989) "Mantle core complexes" and Neogene extensional detachment tectonics in the western Betic Cordilleras, Spain: And alternative model for the emplacement of the Ronda peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*. 93, 76-84.
- Dodge, F. C. W., Smith, V. C. y Mays, R. E. (1969) Biotites from granitic rocks of the Sierra Nevada batholith, California. *Journal of Petrology*, 10, 250-271.
- Dodson, H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 40, 259-274.
- Donnay, G., Donnay, J. D. H. y Takeda, H. (1964a) Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Crystallographica*, 17, 1374-1381.
- Donnay, G., Marimoto, N., Takeda, H. y Donnay, J. D. H. (1964b) Trioctahedral one-layer micas. I. Crystal structure of a synthetic iron mica. *Acta Crystallographica*, 17, 1369-1373.
- Dougan, T. W. (1979) Compositional and modal relationships and melting reactions in some migmatitic metapelites from New Hampshire and Maine. *American Journal of Science*. 279, 897-935.
- Dougan, T. W. (1981) Melting reactions and trace element relationships in selected specimens of migmatitic pelites from New Hampshire and Maine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 78, 337-344.
- Dowty, E. (1976) Crystal structure and crystal growth: II. Sector zoning in minerals. *American Mineralogist*. 61, 460-469.
- Dowty, E. (1980) Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *American Mineralogist*, 65, 174-182.
- Droop, G. T. R. (1987) A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*. 51, 431-435.

- du Bray, E. A. (1988) Garnet compositions and their use as indicators of peraluminous granitoid petrogenesis - southeastern Arabian Shield. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 100, 205-212.
- Durand-Delga, M. (1968) Coup d'oeil sur les unités malaguides des Cordillères Bétiques (Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série II*. 266, 190-193.
- Durand-Delga, M. y Foucault, A. (1967) La Dorsale Bétique, nouvel élément paleogeographique et structurale des Cordillères Bétiques, au bord Sud de la Sierra Arana (Prov. de Grenade, Espagne). *Bullétin de la Société Géologique de France*. 9, 723-728.
- Dürr, S. (1967) Geologie der Serranía de Ronda und ihrer sudwestlichen Ausläufer (Andalusien). *Geol. Romana*. 6, 1-73.
- Dutrow, B. L. y Holdaway, M. J. (1989) Experimental determination of the upper thermal stability of Fe-stauroilite + quartz at medium pressures. *Journal of Petrology*. 30, 229-248.
- Dyar, M. D. (1988) Direct evidence of hydronium substitution in biotite. *Annual Meeting of the Geological Society of America Abstract with Programs*, A102.
- Dyar, M. D. (1990) Mössbauer spectra of biotites from metapelites. *American Mineralogist*, 75, 656-666.
- Dyar, M. D. y Burns (1986) Mössbauer spectral study of ferruginous one-layer trioctahedral micas. *American Mineralogist*, 71, 955-965.
- Dyar, M. D., Colucci, M. T., and Guidotti, C. V. (1991) Forgotten major elements: Hydrogen and oxygen variation in biotite from metapelites. *Geology*. 19, 1029-1032.
- Dymek, R. F. (1983) Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. *American Mineralogist*. 68, 880-899.
- Egeler, C. G. , y Simon, O. J. (1969) Sur la tectonique de la Zone Bétique (Cordillères Bétiques, Espagne). Etude basée sur les recherches dans le secteur compris entre Almeria et Vélez-Rubio. *Verhandelingen der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, afd. Natuurkunde*. 25, 90 p.
- Eggleton, R.A. y Busseck, P.R. (1980) High resolution electron microscopy of feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, 28, 173-178.
- Elkins, L. T. y Grove, T. L. (1990) Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *American Mineralogist*. 75, 544-559.
- Ellis, D. J. (1986) Garnet-liquid Fe²⁺-Mg equilibria and implications for the beginning of melting in the crust and subduction zones. *American Journal of Science*. 286, 765-791.
- Elorza, J. J. (1979) Las unidades alpujarrides en la transversal de Sierra Tejada. Tesis Univ. País Vasco. 366 p.
- Elorza, J. J. (1982) Peculiaridades y disposición de la Unidad de Benamocarra en la transversal de Sierra Tejada (zona Bética). Su atribución al complejo alpujarride. *Boletín Geológico y Minero*. 5, 379-389.
- Elorza, J.J. y Garcia-Dueñas, V. (1981) Hoja y memoria explicativa de la Hoja nº 1054 (Vélez-Málaga) del Mapa Geológico de España, escala 1:50000 (serie Magna). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Elorza, J.J., Garcia-Dueñas, V., Martín, L. y Matos, J. (1979) Hoja y memoria explicativa de la Hoja nº 1040 (Zafarraya) del Mapa Geológico de España, escala 1:50000 (serie Magna). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Engel, A. E. J. y Engel, C. (1960) Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, north west Adirondack Mountains, New York, Pt 2, Mineralogy. *Geological Society of America Bulletin*, 71, 1-58.
- England, P. C. y Richardson, S. W. (1977) The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different tectonic environments. *Journal of the Geological Society of London*. 134, 201-213.

- England, P. C. y Thompson, A. B. (1984) Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism I. Heat transfer during the evolution of regions of thickened continental crust. *Journal of Petrology*, 25, 894-928.
- England, P. C. y Thompson, A. B. (1986) Some thermal and tectonic models for crustal melting in continental collision zones. In: M.P. Coward and A.C. Ries (Eds) "Collision Tectonics", Geological Society Special Publication. 19, 83-94.
- Ernst, W.G. (1963) Significance of phengitic micas from low grade schists. *American Mineralogist*, 48, 1357-1373.
- Eskola, P. (1939) Die metamorphen Gesteine. In: T. F. W. Barth, C. W. Correns, y P. Eskola (Eds) "Die Entstehung der Gesteine". Springer-Verlag, Berlin. 263-407.
- Essene, E. J. (1989) The current status of thermobarometry in metamorphic rocks. In J. S. Daly, R. A. Cliff, y B. W. D. Yardley (Eds) "Evolution of Metamorphic Belts". Geological Society Special Publication. 43, 1-44.
- Estevez, A., Delgado, F., Sanz de Galdeano, C. y Martín-Algarra, A. (1985) Los Alpujárrides al sur de Sierra Nevada. Una revisión de su estructura. *Mediterránea Ser. Geol.* 4, 5-32.
- Etheridge, M. A., Wall, V. J. y Cox, S. F. (1984) High fluid pressures during regional metamorphism and deformation: implications for mass transport and deformation mechanisms. *Journal of Geophysical Research*. 89 (B6), 4344-4358.
- Eugster, H. P. (1970) Thermal and ionic equilibria among muscovite, K-feldspar, and aluminosilicate assemblages. *Fortschritte der Mineralogie*, 47, 106-123.
- Eugster, H.P. y Yoder, H.S. (1955) Micas: The join muscovite-paragonite. *Carnegie Inst Washington Yearbook*, 54, 124-126.
- Eugster, H. P., Albee, A. L., Bence, A. E., Thompson, B. J., Jr. y Waldbaum, D. R. (1972) The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *Journal of Petrology*. 13, 147-179.
- Evans, B. W. y Guidotti, C. V. (1966) The sillimanite-potash feldspar isograd in Western Maine, U.S.A. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 12, 25-62.
- Evans, B. W. y Raftery, E. (1980) X-ray photoelectron studies of titanium in biotite and phlogopite. *Clay Minerals*, 15, 209-218.
- Evans, B. W. y Raftery, E. (1982) Determination of the oxidation state of manganese in lepidolite by X-ray photoelectron spectroscopy. *Clay Minerals*, 17, 477-481.
- Evans, S. y B. W. y Patrick, B. E. (1987) Phengite-3T in high-pressure metamorphosed granitic orthogneisses, Seward Peninsula, Alaska. *Canadian Mineralogist*, 25, 141-158.
- Fallot, P. (1948) Les Cordillères Bétiques. *Estudios Geológicos*. 8, 83-172.
- Fallot, P., Sole Sabarís, L. y Lemoine, M. (1954) Observations sur le Trias bétique et ses algues calcaires. *Memorias y Comunicaciones del Instituto Geológico de la Diputación Provincial de Barcelona*. 11, 23-62.
- Farmer, G.L., and Boettcher, A.L. (1981) Petrologic and crystal-chemical significance of some deep-seated phlogopites. *American Mineralogist*, 66, 1154-1163.
- Faye, G. H. (1968a) The optical absorption spectra of iron in six-coordinate sites in chlorite, biotite, phlogopite and vivianite. Some aspects of pleochroism in the sheet silicates. *Canadian Mineralogist*, 9, 403-425.
- Faye, G. H. (1968b) The optical absorption spectra of certain transition metal ions in muscovite, lepidolite and fuchite. *Canadian Journal of Earth Science*, 5, 31-38.
- Felder, T. (1978) Zur geologischen Entwicklung der Betischen Interzonen der Westlichen Serranía de Ronda. *Tesis Univ. Zurich*. 222 p.

- Ferguson, C. C. y Al-Ameen, S. I. (1986) Geochemistry of Dalradian pelites from Connemara, Ireland: new constraints on kyanite genesis and conditions of metamorphism. *Journal of the Geological Society of London*. 143, 237-252.
- Fernández-Fernández, E., Campos, J. y González-Lodeiro, F. (1992) Estructuras extensionales en los materiales Alpujárrides al E de Málaga (Sierra Tejeda, Cordilleras Béticas). *Geogaceta*. 12, 13-16.
- Ferrow, E. A., London, D., Goddman, K. S. y Veblen, D. R. (1990) Sheet silicates of the Lawler Peak granite, Arizona: chemistry, structural variations, and exsolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 105, 491-501.
- Ferry, J. M. (1980) A comparative study of geothermometers and geobarometers in pelitic schists from south-central Maine. *American Mineralogist*. 65, 720-732.
- Ferry, J. M. (1981) Petrology of graphitic sulfide-rich schists from south-central Maine: an example of desulfidation during prograde regional metamorphism. *American Mineralogist*. 66, 908-930.
- Ferry, J. M. y Spear, F. S. (1978) Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 66, 113-117.
- Finlay, C. A. y Kerr, A. (1987) Evidence for differences in growth rate among garnets in pelitic schists from northern Sutherland, Scotland. *Mineralogical Magazine*. 51, 569-576.
- Fisher, G. W. (1989) Matrix analysis of metamorphic mineral assemblages and reactions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 102, 69-77.
- Fletcher, C. J. N. y Greenwood, H. J. (1979) Metamorphism and structure of Penfold Creek Area, near Quesnel Lake, British Columbia. *Journal of Petrology*. 20, 743-794.
- Flux, S. y Chatterjee, N. D. (1986) Experimental reversal of the Na-K exchange reaction between muscovite-paragonite crystalline solutions and a 2 Molal aqueous (Na,K)Cl fluid. *Journal of Petrology*. 27, 675-676.
- Foley, S.F. (1990) Experimental constraints on phlogopite chemistry in lamproites: 2. The effect of pressure-temperature variations. *European Journal of Mineralogy*, 2, 327-341.
- Fontboté, J. M. y Estévez, A. (1980) Geología de la Cordillera Bética. *Boletín Geológico y Minero*. 91, 249-292.
- Fontboté, J. M. y Vera, J. A. (1983) La Cordillera Bética. In *Geología de España II, Libro Jubilar J. M. Ríos*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 205-218.
- Fontboté-Rubió, L. (1976) El metamorfismo alpino de las series Alpujárrides de Sierra Tejeda. Tesis Licenciatura Univ. Granada. 51 p.
- Foit, F. F. Jr. (1989) Crystal chemistry of alkali-deficient schorl and tourmaline structural relationships. *American Mineralogist*. 74, 422-431.
- Foit, F. F. Jr., Fuchs, Y. y Myres, P. E. (1989) Chemistry of alkali-deficient schorls from two tourmaline-dumortierite deposits. *American Mineralogist*. 74, 1317-1324.
- Forbes, W. C. (1972) An interpretation of the hydroxyl contents of biotites and muscovites. *Mineralogical Magazine*. 38, 712-720.
- Forbes, W.C. y Flower, M.F.J. (1974) Phase relations of titan-phlogopite, $K_2Mg_4TiAl_2Si_7O_{20}(OH)_4$: A refractory phase in the upper mantle? *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 60-66.
- Fortier, S.M. y Giletti, B.J. (1991) Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and phlogopite micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1319-1330.
- Foster, C. T. Jr. (1977) Mass transfer in sillimanite-bearing schists near Rangeley, Maine. *American Mineralogist*. 62, 727-746.

- Foster, C. T. Jr. (1981) A thermodynamic model of mineral segregations in the lower sillimanite zone near Rangeley, Maine. *American Mineralogist*. 66, 260-277.
- Foster, C. T. Jr. (1982) Textural variation of sillimanite segregations. *Canadian Mineralogist*. 20, 379-392.
- Foster, C. T. Jr. (1983) Thermodynamic models of biotite pseudomorphs after staurolite. *American Mineralogist*. 68, 389-397.
- Foster, C. T. Jr. (1986) Thermodynamic models of reactions involving garnet in a sillimanite/staurolite schist. *Mineralogical Magazine*. 50, 427-439.
- Foster, M. D. (1956) Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations. U.S. Geological Survey Bulletin. 1036-D, 57-67.
- Foster, M. D. (1960a) Layer charge relations in the dioctahedral and trioctahedral micas. *American Mineralogist*. 45, 383-398.
- Foster, M. D. (1960b) Interpretation of the composition of trioctahedral micas. U.S. Geological Survey Professional Paper, 354-B, 11-46.
- Foucault, A. y Paquet, J. (1971) Sur l'importance d'une tectogénèse hercynienne dans la région centrale des Cordillères Bétiques (Sud de la Sierra Arana, province de Granada, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 272, 2756-2758.
- Franz, G. y Althaus, E. (1976) Experimental investigation on the formation of solid solutions in sodium-aluminium-magnesium micas. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 126, 233-253.
- Franz, G., Thomas, S. y Smith, D. C. (1986) High-pressure phengite decomposition in the Weissenstein eclogite, Münchberger Gneiss Massif, Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 71-85.
- Frey, M., Hunziker, J. C., Jäger, E. y Stern, W. B. (1983) Regional distribution of white K-micas and their phengitic content in the central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 83, 185-197.
- Frizon de Lamote, D., Guézo, J. C. y Albertini, M. A. (1989) Deformation related to Miocene westward translation in the core of the Betic zone. Implications on the tectonic interpretation of the Betic orogen (Spain). *Geodinamica Acta*. 3, 267-281.
- Fuhrman, M. L. y Lindsley, D. H. (1988) Ternary-feldspar modeling and thermometry. *American Mineralogist*. 73, 201-215.
- Galindo-Zaldívar, J. (1985) Fallas compresivas y extensivas en la Depresión de Ugíjar. Su relación con la falla de Mecina. Tesis Licenciatura Univ. Granada. 86 p.
- Galindo-Zaldívar, J. (1986) Etapas de fallamiento neógenas en la mitad occidental de la Depresión de Ugíjar (Cordilleras Béticas). *Estudios Geológicos*. 42, 1-10.
- Galindo-Zaldívar, J. (1990) Geometría y cinemática de las deformaciones neógenas en Sierra Nevada (Cordilleras Béticas). Tesis Univ. Granada. 374 p.
- Galindo-Zaldívar, J., Gozález-Lodeiro, F. y Jabaloy, A. (1989) Progressive extensional shear structures in a detachment contact in the western Sierra Nevada (Betic Cordilleras, Spain). *Geodinamica Acta*. 3, 73-85.
- Ganguly, J. (1972) Staurolite stability and related parageneses: Theory, experiments and applications. *Journal of Petrology*. 13, 335-365.
- Ganguly, J. y Kennedy, G. C. (1974) The energetics of natural garnet solid solution. I. Mixing of the aluminosilicate end-members. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 48, 137-148.
- Ganguly, J. y Saxena, S. K. (1984) Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermo-barometry. *American Mineralogist*. 69, 88-97.

- García-Casco, A., Haissen, F. y Torres-Roldán, R. L. (1992) Termobarometría en metapelitas de grado medio de unidades alpujarrides de la Zona Bética occidental, España. III Congreso Geológico de España. Salamanca. 1, 338-342.
- García-Casco, A., Sánchez-Navas, A. y Torres-Roldán, R. L. (1993) Disequilibrium decomposition and breakdown of muscovite in high P-T gneisses, Betic alpine belt (souther Spain). *American Mineralogist*. 78, 158-177.
- García-Dueñas, V. y Balanyá, J. C. (1991) Fallas normales de bajo ángulo a gran escala en las Béticas occidentales. *Geogaceta*. 9, 33-37.
- García-Dueñas, V. y Martínez-Martínez, J. M. (1988) Sobre el adelgazamiento mioceno del Dominio Cortical de Alborán, el Despeque Extensional de Filabres (Béticas orientales). *Geogaceta*. 5, 53-55.
- García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J. M. y Navarro-Vila, F. (1986) La zona de fallas de Torres Cartas, conjunto de fallas normales de bajo ángulo entre Nevado-Filábrides y Alpujarrides (Sierra Alhamilla, Béticas Orientales). *Geogaceta*. 1, 17-19.
- García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J. M., Orozco, M. y Soto, J. I. (1988) Plis-nappes, cisaillements syn- à post-métamorphiques et cisaillements ductiles-fragiles en distension dans les Nevado-Filabrides (Cordillères bétiques, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 307, 1389-1395.
- Gaudemer, Y., Jaupart, C. y Tapponnier, P. (1988) Thermal control on post-orogenic extension in collision belts. *Earth and Planetary Science Letters*. 89, 48-62.
- Geel T. (1973) The geology of the Betic of Málaga, the Subbetic, and the zone between these two units in the Velez-Rubio area (southern Spain). *Teisis Univ. Amsterdam. GUA Papers of Geology*. 1, 197 p.
- Ghent, E.D. (1975) Temperature, pressure, and mixed-volatile equilibria attending metamorphism of staurolite-kyanite-bearing assemblages, Esplanade Range, British Columbia. *Geological Society of America Bulletin*, 86, 1654-1660.
- Ghent, E.D. y Stout, M.Z. (1981) Geobarometry and geothermometry of plagioclase-biotite-garnet-muscovite assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76, 92-97.
- Ghent, E. D. y Stout, M. Z. (1984) TiO_2 activity in metamorphosed pelitic and basic rocks: principles and applications to metamorphism in southeastern Canadian cordillera. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 86, 248-255.
- Ghent, E. D., Robbins, D. B. y Stout, M. Z. (1979) Geothermometry, geobarometry, and fluid compositions of metamorphosed calc-silicates and pelites, Mica Creek, British Columbia. *American Mineralogist*. 64, 874-885.
- Ghent, E. D., Knitter, C. C., Raeside, R. P. y Stout, M. Z. (1982) Geothermometry and geobarometry of pelitic rocks, upper kyanite and sillimanite zones, Mica Creek area, British Columbia. *Canadian Mineralogist*. 20, 295-305.
- Ghiorso, M. S. (1990) Thermodynamic properties of hematite-ilmenite-geikielite solid solutions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 104, 645-667.
- Ghose, S. (1981) Subsolidus reactions and microstructures in amphiboles. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 9A, 325-372.
- Giaranita, M. J. y Day, H. W. (1990) Error propoagation in calculations of structural formulas. *American Mineralogist*. 75, 170-182.
- Giaranita, M. J. y Day, H. W. (1991a) Buffering in the assemblage staurolite-aluminium silicate-biotite-garnet-chlorite. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 363-378.

- Giaramita, M. J. y Day, H. W. (1991b) The four-phase AFM assemblage staurolite-aluminium silicate-biotite-garnet: Extra components and implications for staurolite-out isograds. *Journal of Petrology*, 32, 1203-1229.
- Giletti, B.J. (1985) The nature of oxygen transport within minerals in the presence of hydrothermal water and the role of diffusion. *Chemical Geology*, 53, 197-206.
- Goel, O. P. y Chaudhari, M. W. (1979) Compositional restraints on the sillimanite paragenesis in metapelites from Kuanthal, district Udaipur, India. *Lithos*. 12, 153-158.
- Goffé, B., Michard, A., García-Dueñas, V., González-Lodeiro, P., Monié, P., Campos, J., Galindo-Zaldívar, J., Jabaloy, A., Martínez-Martínez, J. M. , y Simancas, F. J. (1989) First evidence of high pressure, low temperature metamorphism in the Alpujarride nappes, Betic Cordilleras (SE Spain). *European Journal of Mineralogy*. 1, 139-142.
- 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. y Fernández-Soler, J. M. (1987) High-pressure metamorphism in metabasites 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. y Frantz, 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. y Muñoz, M. (1991) Al-rich xenoliths 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). *Mem. Sci. Geol., Ist. Geol. Min. Univ. Padova*. 36, 49-72.
- 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 della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. 43, 671-685.
- González-Donoso, J. M., Linares, D., Molina, E., Serrano, F., and Vera, J. A. (1982) Sobre la edad de la Formación de la Viñuela (Cordilleras Béticas, Provincia de Málaga). *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, 80, 255-275.
- Gonzalo y Tarín, J. (1882) Edad geológica de las calizas metalíferas de la Sierra de Gádor en la provincia de Almería. *Boletín de la Comisión del Mapa Geológico del España*. 9, 97-111.
- Graham, C. M. y England, P. C. (1976) Thermal regimes and regional metamorphism in the vicinity of overthrust faults: an example of shear heating and inverted metamorphic zonation from southern California. *Earth and Planetary Science Letters*. 31, 142-152.
- Grambling, J. A. (1981) Kyanite, andalusite, sillimanite, and related mineral assemblages in the Truchas Peaks region, New Mexico. *American Mineralogist*. 66, 702-722.
- Grambling, J. A. (1983) Reversals in Fe-Mg partitioning between chloritoid and staurolite. *American Mineralogist*. 68, 373-388.

- Grambling, J. A. (1984) Coexisting paragonite and quartz in sillimanitic rocks from New Mexico. *American Mineralogist*. 69, 79-87.
- Grambling, J. A. y Williams, M. L. (1985) The effects of Fe³⁺ Mn³⁺ on aluminum silicate phase relations in North-Central New Mexico, U.S.A. *Journal of Petrology*. 26, 324-354.
- Green, T. H. (1976) Experimental generation of cordierite- or garnet-bearing granitic liquids from a pelitic composition. *Geology*. 4, 85-88.
- Green, T. H. (1977) Garnet in silicic liquids and its possible use as a P-T indicator. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 65, 59-67.
- Green, T. H. (1981) Synthetic high-pressure micas compositionally intermediate between the dioctahedral and trioctahedral mica series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 78, 452-458.
- Green, T. H. y Hellman, P. L. (1982) Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer. *Lithos*. 15, 253-266.
- Greenwood, H. J. (1967) The n-dimensional tie-line problem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 31, 465-490.
- Greenwood, H. J. (1968) Matrix methods and the phase rule in petrology. 22th International Geological Congress. 6, 267-279.
- Greenwood, H. J. (1975) Thermodynamically valid projections of extensive phase relationships. *American Mineralogist*. 60, 1-8.
- Griffen, D. T. (1981) Synthetic Fe/Zn staurolites and the ionic radius of ^{IV}Zn²⁺. *American Mineralogist*. 66, 932-937.
- Griffen, D. T. y Ribbe, P. H. (1973) The crystal chemistry of staurolite. *American Journal of Science*. 273-A, 479-495.
- Griffen, D. T., Gosney, T. C. y Phillips, W. R. (1982) The chemical formula of natural staurolite. *American Mineralogist*. 67, 292-297.
- Guidotti, C. V. (1963) Metamorphism of the pelitic schists in the Bryant Pond Quadrangle, Maine. *American Mineralogist*. 48, 772-791.
- Guidotti, C. V. (1968) Prograde muscovite pseudomorphs after staurolite in the Rangeley-Oquossoc areas, Maine. *American Mineralogist*. 53, 1368-1376.
- Guidotti, C. V. (1970) The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Oquossoc Area, Maine. *Journal of Petrology*. 11, 277-336.
- Guidotti, C. V. (1973) Compositional variation of muscovite as a function of metamorphic grade and assemblages in metapelites from N.W. Maine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 42, 33-42.
- Guidotti, C. V. (1974) Transition from staurolite to sillimanite zone, Rangeley Quadrangle, Maine. *Geological Society of America Bulletin*, 85, 475-490.
- Guidotti, C. V. (1978a) Muscovite and K-feldspar from two-mica adamellite in northwestern Maine: composition and petrogenetic implications. *American Mineralogist*. 63, 750-753.
- Guidotti, C. V. (1978b) Compositional variation of muscovite in medium- to high-grade metapelites of Northwestern Maine. *American Mineralogist*. 63, 878-884.
- Guidotti, C. V. (1983) A review of chemical and petrographic criteria for defining metamorphic grades and for recognition of discontinuous mineral reactions: examples from metapelites. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. 38, 533-542.

- Guidotti, C. V. (1984) Micas in metamorphic rocks. In Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*. 13, 357-468.
- Guidotti, C. V. y Dyar, M. D. (1991) Ferric iron in metamorphic biotite and its petrologic and crystallochemical implications. *American Mineralogist*, 76, 161-175.
- Guidotti, C. V. y Sassi, F. P. (1976) Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 127, 97-142.
- Guidotti, C. V., Sassi, F. P. (1986) Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite b_0 data from low grade metapelites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 153, 363-380.
- Guidotti, C. V., Cheney, J. T. y Conatore, P.D. (1975) Interrelationship between Mg/Fe ratio and octahedral Al content in biotite. *American Mineralogist*. 60, 849-853.
- Guidotti, C. V., Cheney, J. T. y Guggenheim, S. (1977) Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwestern Maine. *American Mineralogist*. 62, 438-448.
- Guidotti, C. V., Cheney, J. T. y Henry, D. J. (1988) Compositional variation of biotite as a function of metamorphic reactions and mineral assemblage in the pelitic schists of Western Maine. *American Journal of Science*. 288-A, 270-292.
- Guidotti, C. V., Sassi, F. P. y Blencoe, J. G. (1989) Compositional controls on the a and b cell dimensions of 2M1 muscovite. *European Journal of Mineralogy*. 1, 71-74.
- Guidotti, C. V., Mazzoli, C., Sassi, F. P. y Blencoe, J. G. (1992) Compositional controls on the cell dimensions of 2M1 muscovite and paragonite. *European Journal of Mineralogy*. 4, 283-297.
- Guidotti, C. V., Sassi, F. P., Blencoe, J. G. y Selverstone, J. (1993) P-T-X limits of the binary paragonite-muscovite solvus: Evidence from natural paragonite-muscovite pairs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57 (en prensa).
- Guidotti, C. V., Sassi, F. P., Sassi, R. y Blencoe, J. G. (manuscrito) The effects of ferromagnesian components on the paragonite-muscovite solvus: A semiquantitative analysis based on geochemical data for natural paragonite-muscovite pair.
- Guitard, G. (1965) Associations minerales, subfacies et types de metamorphisme dans le micaschistes et les gneiss pelitiques du Massif du Canigou (Pyrenees-Orientales). *Bullétin de la Société Géologique de France*. 7, 356-382.
- Gunter, W. D. y Eugster, H. P. (1980) Mica-feldspar equilibria in supercritical alkaly chloide solutions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 75, 235-250.
- Guthrie, G. D. Jr. y Veblen, D. R. (1989) High-resolution transmission electron microscopy of mixed-layer illite/smectite: computer simulations. *Clays and Clay Minerals*, 37, 1-11.
- Guthrie, G. D. Jr. y Veblen, D. R. (1990) Interpreting one-dimensional high-resolution transmission electron micrographs of sheet silicates by computer simulations. *American Mineralogist*, 75, 276-288.
- Güven, N. (1971) The crystal structure of 2M1 phengite and 2M1 muscovite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 134, 196-212.
- Harman, H.H. (1976) *Modern Factor Analysis*. University of Chigago Press. Chicago. 3rd Edition.
- Hartman, P. (1969) Can Ti^{4+} replace Si^{4+} in silicates? *Mineralogical Magazine*, 37, 366-369.
- Haselton, H. T. y Newton, R. C. (1980) Thermodynamics of pyrope-grossular garnets and their stabilities at high temperatures and high pressures. *Journal of Geophysical Research*. 85, 6973-6982.

- Haselton, H. T., Cygan, G. L. y d'Angelo, W. M. (1988) Chemistry of aqueous solutions coexisting with fluoride buffers in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O_{.1}$ (1 kbar, 400-700 °C). *Economic Geology*, 83, 163-173.
- Hazen, R. M. (1977) Temperature, pressure and composition: structurally analogous variables. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1, 83-94.
- Hazen, R. M. y Burham, C. W. (1973) The crystal structures of one-layer phlogopite and annite. *American Mineralogist*, 58, 889-900.
- Hazen, R. M. y Wones, D. R. (1972) The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *American Mineralogist*. 57, 103-129.
- Hazen, R. M. y Wones, D. R. (1978) Predicted and observed compositional limits of trioctahedral micas. *American Mineralogist*. 63, 885-892.
- Heinrich, C. A. (1982) Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hydrous mafic and pelitic rocks, Adula Nappe, Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 81, 30-38.
- Helmers, H. y Voet, H. W. (1967) Regional extension of the Nevado-Filabride nappes in the eastern and central Sierra de los Filabres (Betic Cordilleras, SE Spain). *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Ser. B*. 70, 239-253.
- Henderson, P. (1986) *Inorganic Geochemistry*. 1st Edition, Pergamon Press, Oxford. 353 p.
- Henry, D. J. y Guidotti, C. V. (1985) Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of N.W. Maine. *American Mineralogist*. 70, 1-15.
- Herbig, H. G. y Mamet, B. (1983) Fossils and age of the limestone boulders in the Marbella Formation (Betic Cordillera, Southern Spain). *X Congreso de Estratigrafía y Geología del Carbonífero*. Abstract nº 40, 46.
- Herbig, R. L. y Peacock, S. M. (1989) Water and trace elements in coexisting muscovite and biotite from metamorphic rocks. *Eos*, 70, 490.
- Hewitt, D. A. y Abrecht, J. (1986) Limitations on the interpretation of biotite substitutions from chemical analyses of natural samples. *American Mineralogist*. 71, 1126-1128.
- Hewitt, D. A. y Wones, D. R. (1975) Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral biotites. *American Mineralogist*. 60, 854-862.
- Hodges, K. V. y Crowley, P. D. (1985) Error estimation and empirical geothermobarometry for pelitic systems. *American Mineralogist*. 70, 702-709.
- Hodges, K. V. y McKenna, L. W. (1987) Realistic propagation of uncertainties in geologic thermobarometry. *American Mineralogist*. 72, 671-680.
- Hodges, K. V. y Royden, L. (1984) Geological thermobarometry of retrograded metamorphic rocks: An indication of the uplift trajectory of a portion of the Northern Scandinavian Caledonides. *Journal of Geophysical Research*. 89, 7077-7090.
- Hodges, K. V. y Spear, F. S. (1982) Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *American Mineralogist*. 67, 1118-1134.
- Hoffer, E. (1976) The reaction sillimanite + biotite + quartz = cordierite + K-feldspar + H_2O and partial melting in the system $K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 55, 127-130.
- Hoffer, E. (1978) Melting reactions in aluminous metapelites: Stability limits of biotite + sillimanite + quartz in the presence of albite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 9, 396-407.
- Hoinkes, G. (1986) Effect of grossular-content in garnet on the partitioning of Fe and Mg between garnet and biotite. An empirical investigation on staurolite-zones samples from the Austroalpine Schneeberg complex. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 92, 393-399.

- Hoisch, T. D. (1990) Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + plagioclase + garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 104, 225-234.
- Holdaway, M.J. (1971) Stability of andalusite and the aluminum-silicate phase diagram. *American Journal of Science*, 271, 97-131.
- Holdaway, M. J. (1980) Chemical formulae and activity models for biotite, muscovite, and chlorite applicable to pelitic metamorphic rocks. *American Mineralogist*. 65, 711-719.
- Holdaway, M. J. y Lee, S. M. (1977) Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical, and natural observations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 63, 175-198.
- Holdaway, M. J., Dutrow, B. L., Hinton, R. W. (1988) Devonian and carboniferous metamorphism in west-central Maine: The muscovite-almandine geobarometer and the staurolite problem revisited. *American Mineralogist*. 73, 20-47.
- Holdaway, M. J., Dutrow, B. L., Shore, P. (1986a) A model for the crystal chemistry of staurolite. *American Mineralogist*. 71, 1142-1159.
- Holdaway, M. J., Dutrow, B. L., Borthwick, J., Shore, P., Harmon, R. S. y Hinton, R. W. (1986b) H content of staurolite as determined by H extraction line and ion microprobe. *American Mineralogist*. 71, 1135-1141.
- Holland, T. J. B. (1989) Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *American Mineralogist*. 74, 5-13.
- Hollister, L. S. (1969) Contact metamorphism in the Kwoiek area of British Columbia: an end member of the metamorphic process. *Geological Society of America Bulletin*. 80, 2465-2494.
- Hollister, L. S. (1982) Metamorphic evidence for rapid (2mm/yr) uplift of a portion of the central gneiss complex, Coast Mountains, B.C. *Canadian Mineralogist*. 20, 319-332.
- Hoschek, G. (1969) The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 22, 208-232.
- Huang, W. L. y Wyllie, P. J. (1981) Phase relationships of S-type granite with H₂O to 35 kbar: Muscovite granite from Harney Peak, South Dakota. *Journal of Geophysical Research*. 86, 10515-10529.
- Huang, W. L. y Wyllie, P. J. (1986) Phase relationships of gabbro-tonalite-granite-water at 15 kbar with applications to differentiation and anatexis. *American Mineralogist*. 71, 301-316.
- Iijima, S. y Zhu, J. (1982) Electron microscopy of a muscovite-biotite interface. *American Mineralogist*. 67, 1195-1205.
- Indares, A. y Martignole, J. (1985) Biotite-garnet geothermometry in granulite facies: the influence of Ti and Al in biotite. *American Mineralogist*, 70, 272-278.
- Indares, A. y Martignole, J. (1985) Biotite-garnet geothermometry in granulite-facies rocks: Evaluation of equilibrium criteria. *Canadian Mineralogist*. 23, 187-193.
- Jabaloy, A. (1991) La estructura de la región occidental de la Sierra de los Filabres. Tesis Univ. Granada. 296 p.
- Jackson, S. L. (1989) Extension of Wohl's ternary asymmetric solution model to four and n components. *American Mineralogist*. 74, 14-17.
- Jamieson, R. A. (1988) Textures, sequence of events, and assemblages in metamorphic rocks. In E. G. Nisbet y C. M. R. Fowler (Eds) *Short Course on Heat, Metamorphism and Tectonics*. Mineralogical Association of Canada. 14, 189-212.

- Jiang, W. T., Essene, E. J. y Peacor, D. R. (1990) Transmission electron microscopic study of coexisting pyrophyllite and muscovite: Direct evidence for the metastability of illite. *Clays and Clay Minerals*, 38, 225-240.
- Johannes, W. (1980) Metastable melting in the granite system $Qz-Or-Ab-An-H_2O$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 72, 73-80.
- Johannes, W. (1984) Beginning of melting in the granite system $Qz-Or-Ab-An-H_2O$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 86, 246-273.
- Johannes, W. (1989) Melting of plagioclase-quartz assemblages at 2 kbar water pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 103, 270-276.
- Jurewicz, S. R. y Watson, E. B. (1985) The distribution of partial melt in a granitic system: The application of liquid phase sintering theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49, 1109-1121.
- Kampschuur, W. (1975) Data on thrusting and metamorphism in the eastern Sierra de los Filabres: Higher Nevado-Filabre Units and the glaucophanitic greenschists facies. *Tectonophysics*. 27, 57-81.
- Karabinos, P. (1985) Garnet and staurolite producing reactions in a chlorite-chloritoid schist. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 90, 262-275.
- Katagas, C. y Baltatzis, E. (1980) Coexisting celadonitic muscovite and paragonite in chlorite-zone metapelites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 5, 206-214.
- Keppler, H. (1989) The influence of the fluid phase composition on the solidus temperatures in the haplogranite system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O-CO_2$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 102, 321-327.
- Kerrick, D. M. (1972) Experimental determination of muscovite+quartz stability with $PH_2O < P_{total}$. *American Journal of Science*. 272, 946-958.
- Kerrick, D. M. (1987) Fibrolite in contact aureoles of Donegal, Ireland. *American Mineralogist*. 72, 240-254.
- Kerrick, D. M. (1988) Al_2SiO_5 -bearing segregations in the Lepontine Alps, Switzerland: Aluminum mobility in metapelites. *Geology*. 16, 636-640.
- Kerrick, D. M. (1990) The Al_2SiO_5 polymorphs. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 22, 406 p.
- Kerrick, D. M. y Darken, L. S. (1975) Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 39, 1431-1442.
- Kerrick, D. M. y Jacobs, G. K. (1981) A modified Redlich-Kwong equation for H_2O , CO_2 , and H_2O-CO_2 mixtures at elevated pressures and temperatures. *American Journal of Science*. 281, 735-767.
- Kerrick, D. M. y Woodsworth, G. J. (1989) Aluminum silicates in the Mount Raleigh pendant, British Columbia. *Journal of Metamorphic Geology*. 7, 547-563.
- Kerrick, D. M., Lasaga, A. C. y Raeburn, S. P. (1991) Kinetics of heterogeneous reactions. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 26, 583-671.
- Kilinc, I. A. (1972) Experimental study of partial melting of crustal rocks and formation of migmatites. 24th International Geological Congress, Section 2. Montreal. 109-113.
- Kistler, R. W., Ghent, E. D. y O'Neil, J. R. (1981) Petrogenesis of garnet two-mica granites in the Ruby Mountains, Nevada. *Journal of Geophysical Research*. 86, 10591-10606.
- Klaper, E. M. y Bucher-Nurminen, K. (1987) Alpine metamorphism of pelitic schists in the Nufenen Pass area, Lepontine Alps. *Journal of Metamorphic Geology*. 5, 175-194.

- Kockel, F. (1959) Conodontos del Paleozoico de Málaga. *Notas y Comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España.*, 53, 149-164.
- Konings, R. J. M., Boland, J. N., Vriend, S. P. y Jansen, J. B. H. (1988) Chemistry of biotites and muscovites in the Abas granite, northern Portugal. *American Mineralogist.* 73, 754-765.
- Kornprobst, J. (1974) Contribution à l'étude pétrographique et structurale de la zone interne du Rif (Maroc septentrional). *Not. Mèm. Serv. Géol. Maroc.* 251, 226 p.
- Kornprobst, J. (1976) Signification structurale des peridotites dans l'orogène Bético-Rifain: arguments tirés de l'étude dans detritus observés dans les sédiments paléozoïques. *Bulléin de la Société Géologique de France.* 18, 607-618.
- Kornprobst, J. y Vielzeuf, D. (1984) Transcurrent crustal thinning: a mechanism for the uplift of deep continental crust/upper mantle associations. In J. Kornprobst (Ed.) "Kimberlites II. The mantle and crust-mantle relationships". 347-359. Elsevier. Amsterdam.
- Korzhinskii, D. S. (1959) *Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals.* Consultants Bureau, Inc., New-York. 142 p.
- Koziol, A. M. (1990) Activity-composition relationships of binary Ca-Fe and Ca-Mn garnets determined by reserved, displaced equilibrium experiments. *American Mineralogist.* 75, 319-327.
- Koziol, A. M. y Newton, R. C. (1988) Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet-Al₂SiO₅-quartz geobarometer. *American Mineralogist.* 73, 216-223.
- Koziol, A. M., Newton, R. C. (1989) Grossular activity-composition relationships in ternary garnets determined by reserved displaced-equilibrium experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 103, 423-433.
- Kozur, H., Mulder Blanken, C. W. H. , y Simon, O. J. (1985) On the Triassic of the Betic Cordilleras (Southern Spain) with special emphasis on holoturian scherites. *Proceedings der Kononklijke Nedrlandse Akademie van Wetenschappe.* 888, 83-110.
- Kretz, R. (1983) Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist,* 68, 277-279.
- Kretz, R. (1990) Biotite and garnet compositional variation and mineral equilibria in Grenville gneisses of the Otter Lake area, Quebec. *Journal of Metamorphic Geology.* 8, 493-506.
- Kunitz, W. (1936) Beitrage zur Kennnits der magmastischen Assoziation. III. Die rolle des Titans and Zirkoniums in den gesteinbildenden Silikaten. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Paläont.* 70, 385-416.
- Kwak, T. A. P. (1974) Natural staurolite breakdown reactions at moderate to high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 44, 57-80.
- Labotka, T. C. (1980) Petrology of a medium-pressure regional metamorphic terrane, Funeral Mountains, California. *American Mineralogist.* 65, 670-689.
- Labotka, T. C. (1983) Analysis of the compositional variations of biotite in pelitic hornfelses from northeastern Minnesota. *American Mineralogist.* 68, 900-914.
- Labotka, T. C., Papike, J. J., Vaniman, D. T. y Morey, G. B. (1981) Petrology of contact metamorphosed argillite from the Rove Formation, Gunflint Trail, Minnesota. *American Mineralogist.* 66, 70-86.
- Lang, H. M. y Dunn, G. R. (1990) Sequential porphyroblast growth during deformation in a low-pressure metamorphic terrain, Orrs Island-Harpswell Neck, Maine. *Journal of Metamorphic Geology.* 8, 199-216.
- Lang, H. M. y Rice, J. M. (1985a) Regression modelling of metamorphic reactions in metapelites, Snow Peak, Northern Idaho. *Journal of Petrology.* 26, 857-887.

- Lang, H. M. y Rice, J. M. (1985b) Geothermometry, geobarometry and T-X(Fe-Mg) relations in metapelites, Snow Peak, Northern Idaho. *Journal of Petrology*. 26, 889-924.
- Lardeaux, J. M., Gosso, G., Kienast, J. R. y Lombardo, B. (1983) Chemical variations in phengitic micas of successive foliations within the eclogitic micaschists complex, Sesia-Lanzo Zone (Italy, Western Alps). *Bulléin de Minéralogie*. 106, 673-689.
- Lasaga, A. (1979) Multicomponent exchange and diffusion in silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 455-469.
- Lasaga, A. C. (1981) The atomistic basis of kinetics: defects in minerals. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 8, 261-319.
- Lasaga, A. C. (1986) Metamorphic reaction rate laws and development of isograds. *Mineralogical Magazine*. 50, 359-373.
- Le Breton, N. y Thompson, A. B. (1988) Fluid-absent (dehydration) melting of biotite in metapelites in the early stages of crustal anatexis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 99, 226-237.
- Lee, D. E., Kistler, R. W., Friedman, I. y van Loenen, R. E. (1981) Two-mica granites of Northeastern Nevada. *Journal of Geophysical Research*. 86, 10607-10616.
- Lister, G. S. y Snoke, A. W. (1984) S-C Mylonites. *Journal of Structural Geology*. 6, 617-638.
- Long, P. E. y Luth, W. C. (1986) Origin of K-feldspar megacrysts in granitic rocks: Implications of a partitioning model for barium. *American Mineralogist*. 71, 367-375.
- Loomis, T. P. (1972a) Contact metamorphism of Pelitic Rock by the Ronda Ultramafic Intrusion, Southern Spain. *Geological Society of America Bulletin*. 83, 2449-2474.
- Loomis, T. P. (1972b) Diapiric emplacement of the Ronda High-Temperature ultramafic intrusion, Southern Spain. *Geological Society of America Bulletin*. 83, 2475-2496.
- Loomis, T. P. (1972c) Coexisting aluminum silicate phases in contact metamorphic aureoles. *American Journal of Science*. 272, 933-945.
- Loomis, T. P. (1975a) Tertiary mantle diapirism, orogeny and plate tectonics east of the Strait of Gibraltar. *American Journal of Science*. 275, 1-30.
- Loomis, T. P. (1975b) Reaction of zoning of garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 52, 285-305.
- Loomis, T. P. (1976) Irreversible reactions in high-grade metapelitic rocks. *Journal of Petrology*. 17, 559-588.
- Loomis, T. P. (1977) Kinetics of a garnet granulite reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 62, 1-22.
- Loomis, T. P. (1979) A natural example of metastable reactions involving garnet and sillimanite. *Journal of Petrology*. 20, 271-292.
- Loomis, T. P. y Nimick, F. B. (1982) Equilibrium in Mn-Fe-Mg aluminous pelitic compositions and the equilibrium growth of garnet. *Canadian Mineralogist*. 20,
- Loomis, T. P., Ganguly, J. y Elphick, S. C. (1985) Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 90, 45-51.
- López Ruiz, A., Aparicio, A. y García Cacho, L. (1978) Chemical variations in biotites during prograde metamorphism, Sierra de Guadarrama, Sistema Central, Spain. *Chemical Geology*. 21, 113-129.
- López Ruíz, J., Aparicio, A. y García Cacho, L. (1980) Chemical variations of muscovites from the Sierra de Guadarrama metamorphic area, Sistema Central, Spain. *Geologische Rundschau*. 69, 94-106.

- Louks, R. R. (1991) The bound interlayer H₂O content of potassic white micas: Muscovite-hydromuscovite-hydropyrophyllite solutions. *American Mineralogist*. 76, 1563-1579.
- Lundeen, M. T. (1978) Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain. *Geological Society of America Bulletin*. 89, 172-180.
- Luth, R. W. (1976) Granitic rocks. In D. K. Bailey y R. MacDonald (Eds) *The Evolution of the Crystalline Rocks*. Academic Press, London. 335-417.
- Luth, R. W. y Boettcher, A. L. (1986) Hydrogen and the melting of silicates. *American Mineralogist*. 71, 264-276.
- Mäkel, G. H. (1985) The geology of the Malaguide Complex and its bearing on the geodynamic evolution of the Betic-Rif Orogen (Southern Spain and Northern Morocco). *GUA Papers of Geology*. 22, 263 p.
- Mäkel, G. H. (1988) The geology of the Late Paleozoic sequences of the Betic-Rif and Tell orogens; implications for the paleogeography of the Western Mediterranean. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.* 91, 251-276.
- Mäkel, G. H., Rondeel, H. E. y Vanderberg, J. (1984) Triassic paleomagnetic data from the Subbetic and the Malaguide Complex of the Betic Cordilleras (Southeast Spain). *Tectonophysics*. 101, 121-141.
- Manning, D. A. C. y Pichavant, M. (1983) The role of fluorine and boron in the generation of granitic melts. In: M.P. Atherton, and C.D. Gribble (Eds) "Migmatites, Melting and Metamorphism", 94-109. Shiva Publishing Ltd., Nantwich, England.
- Marchand, J., Bossière, G. y Leyreloup, A. (1982) Pinite and pseudo-"glass" in high-grade metamorphic gneisses. A discussion of: "Biotite melting in high-grade metamorphic gneisses from the Haut-Allier (French Massif Central)". *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 79, 439-442.
- Martín-Algarra, A. (1987) Evolución geológica alpina del contacto entre las zonas internas y externas de la Cordillera Bética (sector central y occidental). Tesis Univ. Granada. 1271 p.
- Martín-Algarra, A. y Estévez, A. (1984) La Brèche de la Nava: dépôt continental synchrone de la structuration pendant le Miocène inférieur des zones internes de l'Ouest des Cordillères bétiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 299, 463-466.
- Martín-Algarra, A., Sanz de Galdeano, C. y Estévez, A. (1988) L'évolution sédimentaire miocène de la région au nord de la Sierra Arana (Cordillères bétiques) et sa relation avec la mise en place du bloc d'Alboran. *Bulletin de la Société Géologique de France*. 8, 119-127.
- Martín-Ramos, D. y Rodríguez-Gallego, M. (1980) Medidas del grado de solución sólida moscovita-paragonita. *Cuadernos de Geología*. 11, 41-47.
- Martín-Ramos, D., Hidalgo, M. A., Rodríguez-Gallego, M. y Ojalora, F. (1989) Estudio cristalográfico de micas de Sierra Nevada, Cordillera Bética. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*. 12, 101-111.
- Massone, H. J. y Schreyer, W. (1986) High-pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 153, 177-215.
- Massonne, H. J. y Schreyer, W. (1987) Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 96, 212-224.
- Mauthe, F. (1971) La geología de la serranía de Ronda (Cordillera Bética Occidental). *Boletín Geológico y Minero*. 82, 1-36.
- Mehnert, K. R. (1968) *Migmatites and the Origin of Granitic Rocks*. Elsevier. Amsterdam. 405 p.
- McBirney, A. R. y Murase, T. (1984) Rheological properties of magmas. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*. 12, 337-357.

- McKenna, L. W. y Hodges, K. V. (1988) Accuracy versus precision in locating reaction boundaries: Implications for the garnet-plagioclase-aluminum silicate-quartz geobarometer. *American Mineralogist*. 73, 1205-1208.
- McLellan, E. L. (1983) Contrasting textures in metamorphic and anatectic migmatites: an example from the Scottish Caledonides. *Journal of Metamorphic Geology*. 1, 241-262.
- McLellan, E. L. (1984) Deformational behaviour of migmatites and problems of structural analysis in migmatite terrains. *Geological Magazine*. 121, 339-345.
- McLellan, E. L. (1985) Metamorphic relations in the kyanite and sillimanite zones of the barrovian type area. *Journal of Petrology*. 26, 789-818.
- McLellan, E. L. (1989) Sequential formation of subsolidus and anatectic migmatites in response to thermal evolution, eastern Scotland. *Journal of Geology*. 97, 165-182.
- Mehnert, K. R. y Büsch, W. (1985) The formation of K-feldspar megacrysts in granites, migmatites and augengneisses. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 151, 229-259.
- Mehta, P. K. (1980) Tectonic significance of the young mineral dates and the rates of cooling and uplift in the Himalaya. *Tectonophysics*. 62, 205-217.
- Michard, A., Chalouan, A., Montigny, R. y Ouazzani-Touhami, M. (1983) Les nappes cristallophyliennes du Rif (Sebtides, Maroc), témoins d'un édifice alpin de type pennique incluant le manteau supérieur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 296, 1337-1340.
- Miller, C. F., Stoddard, E. F., Bradfish, L. J. y Dollase, W. A. (1981) Composition of plutonic muscovite: genetic implications. *Canadian Mineralogist*. 19, 25-34.
- Misch, P. (1968) Plagioclase compositions and non-anatectic origin of migmatitic gneisses in Northern Cascades mountains of Washington State. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 17, 1-70.
- Miyashiro, A. y Shido, F. (1985) Tschermak substitution in low- and middle-grade pelitic schists. *Journal of Petrology*, 26, 449-487.
- Mohr, D. W. y Newton, R. C. (1983) Kyanite-staurolite metamorphism in sulfidic schists of the Anakeesta formation, Great Smoky Mountains, North Carolina. *American Journal of Science*. 283, 97-134.
- Mollat H. (1968) Schichtenfolge und tektonischer Bau der Sierra Blanca und ihrer Umgebung. *Geol. Jb.* 86, 471-532.
- Monié, P., Galindo-Zaldívar, J., González-Lodeiro, F., Goffé, B. y Javaloy, A. (1991a) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Alpine tectonism in the Betic Cordilleras (southern Spain). *Journal of the Geological Society of London*, 148, 288-297.
- Monié, P., Torres-Roldán, R.L., García-Casco, A. y Goffé, B. (1991b) High rates of cooling in the Western Alpujarrides, Betic Cordilleras, Southern Spain: A $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ study. *Terra Nova*, Supplement 6, Abstract 17.
- Monié, P., Torres-Roldán, R.L. y García-Casco, A. (1993) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronological constraints on cooling and exhumation of the Western Betic Cordilleras. In "Late Orogenic Extension in Mountain Belts". International Meeting, Montpellier, Abstract Volume. Document du BRGM 219, 146.
- Monier, G., and Robert, J.L. (1986a) Muscovite solid solutions in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: an experimental study at 2 kbar PH_2O and comparison with natural Li-free white micas. *Mineralogical Magazine*, 50, 257-266.
- Monier, G., and Robert, J.L. (1986b) Titanium in muscovites from two mica granites: Substitutional mechanisms and partition with coexisting biotites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 153, 147-161.

- Monier, G., Mergoïl-Daniel, J. y Labernardière, H. (1984) Générations sucesives de muscovites et feldspaths potassiques dans les leucogranites du massif de Millevaches (Massif Central français). *Bulletin de Minéralogie*, 107, 55-68.
- Montoya, J. W. y Hemley, J. J. (1975) Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. *Economic Geology*, 70, 577-594.
- Morten, L., Bargossi, G. M., Martínez-Martínez, J. M., Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1987) Metagabbro and associated eclogites in the Lubrín area, Nevado-Filábride Complex, Spain. *Journal of Metamorphic Geology*, 5, 155-174.
- Muñoz, M. (1986) 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., 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 Español de Geología. Granada 1988. 425-433.
- Muñoz, M. (1991) Significados de los cuerpos de leucogranitos y de los "gneises cordieríticos con litoclastos" asociados en la Unidad de Guadiza (Alpujárrides occidentales, Béticas). *Geogaceta*, 9, 10-13.
- Naggar, M. H. y Atherton, M. P. (1970) The composition and metamorphic history of some aluminium silicate-bearing rocks from the aureoles of the donegal granites. *Journal of Petrology*, 11, 549-589.
- Naney, M. T. y Swanson, S. E. (1980) The effect of Fe and Mg on crystallization in granitic systems. *American Mineralogist*, 65, 639-653.
- Navarro-Vilá, F. (1976) Los mantos Alpujárrides y Maláguides al N de Sierra Nevada. Tesis Univ. País Vasco. 288 p.
- Nédélec, A. y Paquet, J. (1981) Biotite melting in high-grade metamorphic gneisses from the Haut Allier (French Massif Central). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 77, 1-10.
- Nédélec, A. y Paquet, J. (1982) A reply to Clemens and McMillan's and Marchand, Bossière and Leyreloup's Discussions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79, 443-445
- Neiva, A. M. R. (1975) Geochemistry of coexisting aplites and pegmatites and of their minerals from Central Northern Portugal. *Chemical Geology*, 16, 153-177.
- Neiva, A. M. R., Neiva, J. M. C. y Parry, S. J. (1987) Geochemistry of the granitic rocks and their minerals from Serra da Estrela, Central Portugal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 439-454.
- Nekvasil, H. (1988) Calculated effect of anorthite component on the crystallization paths of H₂O-undersaturated haplogranitic melts. *American Mineralogist*, 73, 966-981.
- Newton, R.C. y Haselton, H.T. (1981) Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al₂SiO₅-quartz geobarometer. In: R.C. Newton, A. Navrotsky, and B.J. Wood (Eds) "Thermodynamics of Minerals and Melts". *Advances in Physical Geochemistry*, 1, 129-145. Springer-Verlag, New-York.
- Newton, R. C. y Wood, B. J. (1980) Volume behavior of silicate solid solutions. *American Mineralogist*, 65, 733-745.
- Nijhuis, H. J. (1964) Plurifacial alpine metamorphism in the south-eastern Sierra de los Filabres, south of Lubrín. Tesis Univ. Amsterdam. 151 p.
- Ohmoto, H. y Kerrick, D. (1977) Devolatilization equilibria in graphitic systems. *American Journal of Science*, 277, 1013-1044.

- Olimpio, J. C. y Anderson, D. E. (1978) The relationship between chemical and textural (optical) zoning in metamorphic garnets, South Morar, Scotland. *American Mineralogist*. 63, 677-689.
- Orozco, M. (1972) Los Alpujarrides en Sierra de Gádor Occidental. Tesis Univ. Granada. 399 p.
- Osberg, P. H. (1968) Stratigraphy, structural geology, and metamorphism of the Waterville-Vassalbor area, Maine. *Maine Geological Survey Bulletin*. 20, 64 p.
- Osberg, P. H. (1971) An equilibrium model for Buchan-type metamorphic rocks, South-Central Maine. *American Mineralogist*. 56, 570-586.
- Ouazzani-Touhami, M. (1986) Structures et recristallisations associées dans les zones de cisaillement: Nappes de Mascate (Omán) et nappes de Federico s.l. (Rif Interne, Maroc). Tesis 3^{ème} Cicle Univ. Estrasburgo. 170 p.
- Oxburg, E. R. y Turcotte, D. L. (1974) Thermal gradients and regional metamorphism in overthrust terrains with special reference to the Eastern Alps. *Schweiz. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 54, 641-662.
- Paglione, A. y Piccarreta, G. (1978) History and petrology of a fragment of the deep crust in the Serre (Calabria, southern Italy). *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 9, 385-396.
- Pascal, M. L. y Roux, J. (1985) K-Na exchange equilibria between muscovite-paragonite solid solution and hydrothermal chloride solutions. *Mineralogical Magazine*. 49, 515-521.
- Pattison, D. R. M. (1987) Variations in Mg/(Mg + Fe), F, and (Fe,Mg)Si = 2Al in pelitic minerals in the Ballachulish thermal aureole, Scotland. *American Mineralogist*. 72, 255-272.
- Pattison, D. R. M. y Harte, B. (1985) A petrogenetic grid for pelites in the Ballachulish and other Scottish thermal aureoles. *Journal of the Geology Society of London*. 142, 7-28.
- Pattison, D. R. M. y Tracy, R. J. (1991) Phase equilibria and thermobarometry of metapelites. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*. 26, 105-206.
- Pattison, D. R. M., Carmichael, D. M. y St-Onge, M. R. (1982) Geothermometry and geobarometry applied to Early Proterozoic "S-Type" granitoid plutons, Wopmay Orogen, Northwest Territories, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 79, 394-404.
- Perchuk, L. L. y Larent'eva, I. V. (1983) Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In: S.K. Saxena (Ed) "Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions". *Advances in Physical Geochemistry*, 3, 199-239. Springer-Verlag, New-York.
- Perry, K. L. Jr. (1968) Representation of mineral chemical analyses in 11-dimensional space. Part 2, Amphiboles. *Lithos*. 307-321.
- Pichavant, M. (1987) Effects of B and H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1 kbar. *American Mineralogist*. 72, 1056-1070.
- Pigage, L. C. (1976) Metamorphism of the Settler Schist, southwest of Yale, British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 13, 405-421.
- Pigage, L. C. (1982) Linear regression analysis of sillimanite-forming reactions at Azure Lake, British Columbia. *Canadian Mineralogist*. 20, 349-378.
- Pigage, L. C. y Greenwood, H. J. (1982) Internally consistent estimates of pressure and temperature: the staurolite problem. *American Journal of Science*. 282, 943-969.
- Pinto, F. (1986) El macizo gneísico de Torrox. Reconocimiento petrográfico y geoquímico. Tesis Licenciatura Univ. Granada. 81 p.

- Platt, J. P. (1986) Dynamics of orogenic wedges and the uplift of high-pressure metamorphic rocks. *Geological Society of America Bulletin*. 97, 1037-1053.
- Platt, J. P. y Behrmann, J. H. (1986) Structures and fabrics in a crustal-scale shear zone, Betic Cordillera, SE Spain. *Journal of Structural Geology*. 8, 15-33.
- Platt, J. P. , y Vissers, R. L. M. (1989) Extensional collapse of thickened continental lithosphere: a working hypothesis for the Alboran Sea and Gibraltar Arc. *Geology*. 17, 540-543.
- Platt, J. P., Van den Eeckhout, B., Janzen, E., Konert, G., Simon, O. J., and Weijermars, R. (1983) The structure and tectonic evolution of the Aguilón fold-nappe, Sierra Alhamilla, Betic Cordilleras, SE Spain. *Journal of Structural Geology*. 5, 519-538.
- Polvé, M. (1983) Les isotopes de Nd et du Sr dans les lherzolites orogeniques: contribution á la detetermination de la structure e de la dynamique du manteau supérieur. Tesis Univ. Paris VII.
- Polvé, M. y Allègre, C. J. (1983) Geochronological evolution of the lower crust-mantle association found in Beni-Boussera (Rif, Morocco). In M. Polvé (ms) Les isotopes de Nd et du Sr dans les lherzolites orogeniques: contribution á la detetermination de la structure e de la dynamique du manteau supérieur. Tesis Univ. Paris VII. 337-361 (Annexe 5).
- Pouchou, J.L. y Pichoir, F. (1985) "PAP" $\phi(\rho z)$ procedure for improved quantitative microanalysis. In: J.T. Armstrong (Ed), "Microbeam Analysis". San Francisco Press Inc., San Francisco, 104.
- Powell, R. (1985) Geothermometry and geobarometry: a discussion. *Journal of the Geological Society of London*. 142, 29-38.
- Powell, R. y Evans, J. A. (1983) A new geobarometer for the assemblage biotite-muscovite-chlorite-quartz. *Journal of Metamorphic Geology*. 1, 331-336.
- Powell, R. y Holland, T. J. B. (1988) An internally consistent data set with uncertainties and correlations. 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program. *Journal of Metamorphic Geology*. 6, 173-204.
- Powell, R. y Holland, T. (1990) Calculated mineral equilibria in the pelite system, KFMASH (K_2O -FeO-MgO- Al_2O_3 -SiO₂-H₂O). *American Mineralogist*. 75, 367-380.
- Pownceby, M. I., Wall, V. J. y O'Neil, H. St C. (1987) Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: experimental calibration and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 97, 116-126.
- Price, R. C. (1983) Geochemistry of a peraluminous granitoid suite from North-eastern Victoria, South-eastern Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 47, 31-42.
- Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H. y Verschure, R. H. (1966) Isotopic age determinations on tourmaline granite-gneisses and a metagranite in the eastern Betic Cordilleras (southeastern Sierra de los Filabres), SE Spain. *Geologie en Mijnbouw*. 45, 184-187.
- Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H., Oen, I. S., Verdurmen, E. A. Th., Verschure, R. H. (1979) Isotopic dating of the emplacement of the Ultramafic Masses in the Serrania de Ronda, Southern Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 70, 103-109.
- Puga, E. (1971) Investigaciones petrológicas en Sierra Nevada Occidental. Tesis Univ. Granada. 269 p.
- Puga, E. (1990) The betic ophiolitic association (southern Spain). *Ofioliti*. 15, 97-117.
- Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1978) Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética). Implicaciones geodinámicas. *Proceedings de la Reunión sobre la Geodinámica de Cordillera Bética y Mar de Alborán*. Granada 1976. Publicaciones de la Univ. de Granada. 79-114.

- Puga, E. y Torres-Roldán, R. L. (1989) Geochemistry 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.
- Puga, E., Díaz de Federico, A., Bargossi, G. M. y Morten, L. (1989a) The Nevado-Filábride metamorphic 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., Fediuková, E., Bondi, M. y Morten, L. (1989b) Petrology, geochemistry and metamorphic evolution of the ophiolitic eclogites and related rocks from the Sierra Nevada (Betic Cordilleras, Southeastern Spain). *Schweiz. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 69, 435-455.
- Putnis, A. y McConnell, J.D.C. (1980) *Principles of Mineral Behavior*. Blackwell, Oxford. 257 p.
- Puziewicz, J. y Koepke, J. (1991) Controls on TiO₂ content in muscovite and biotite from a two-mica granite, the Strzegom-Sobotka Massif, Sudetes, SW Poland. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 6, 253-256.
- Radoslovich, E. W. (1960) The structure of muscovite $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. *Acta Crystallografica*. 13, 919-932.
- Radoslovich, E. W. (1963) The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. V. Compositional limits. *American Mineralogist*. 48, 348-367.
- Radoslovich, E. W. y Norrish, K. (1962) The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I: Some structural considerations. *American Mineralogist* o *am. journal/buscar*. 47, 599-616.
- Rao, B. B. y Johannes, W. (1979) Further data on the stability of staurolite + quartz and related assemblages. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 10, 437-447.
- Reid, M. J., Gancarz, A. J. y Albee, A. L. (1973) Constrained least-squares analysis of petrologic problems with an application to lunar sample 12040. *Earth and Planetary Science Letters*. 17, 433-445.
- Reisberg, L., Zindler, A. y Jagoutz, E. (1989) Further Sr and Nd isotopic results from peridotites of the Ronda Ultramafic Complex. *Earth and Planetary Science Letters*. 96, 161-180.
- Reitan, P. H. (1977) Energetics of metamorphic crystallization. *Lithos*. 10, 121-128.
- Reuber, I., Michard, A., Chalouan, A., Juteau, T. y Jermoumi, B. (1982) Structure and emplacement of the Alpine-Type peridotites from Beni Bousera, Rif, Morocco: A poliphase tectonic interpretation. *Tectonophysics*. 82, 231-251.
- Ribbe, P. H. (1982) Staurolite. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*. 5, 171-188 (2nd Edition).
- Rice, A. H. N. y Roberts, D. (1988) Multi-textured garnets from a single growth event: an example from northern Norway. *Journal of Metamorphic Geology*. 6, 159-172.
- Richardson, S. W. (1968) Staurolite stability in a part of the system: Fe-Al-Si-O-H. *Journal of Petrology*. 9, 467-488.
- Richardson, S. W., Gilbert, M. C. y Bell, P. M. (1969) Experimental determinations of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria: the aluminum silicate triple point. *American Journal of Science*. 267, 259-272.
- Ridley, J. (1985) The effect of reaction enthalpy on the progress of a metamorphic reaction. In: A.B. Thompson, and D.C. Rubie (Eds) "Metamorphic Reactions. Kinetics, Textures and Deformation". *Advances in Physical Geochemistry*, 4, 80-97, Springer-Verlag, New York.
- Ridley, J. (1986) Modelling of the relations between reaction enthalpy and the buffering of reaction progress in metamorphism. *Mineralogical Magazine*. 50, 375-384.

- Ridley, J. y Thompson, A. B. (1986) The role of mineral kinetics in the development of metamorphic microtextures. In: J. V. Walther, and B. J. Wood (Eds) "Fluid-Rock Interactions During Metamorphism". *Advances in Physical Geochemistry*, 5, 154-193. Springer-Verlag, New York.
- Robbins, D. W. y Strens, R. G. J. (1972) Charge-transfer in ferromagnesian silicates: The polarized electronic spectra of trioctahedral micas. *Mineralogical Magazine*, 38, 551-563.
- Robert, J. L. (1976a) Phlogopite solid solutions in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Chemical Geology*, 17, 195-212.
- Robert, J. L. (1976b) Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. *Chemical Geology*, 17, 213-227.
- Robin, P. Y. F. (1979) Theory of metamorphic segregation and related processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1587-1600.
- Robinson, P., Jaffe, H.W., Ross, M. y Klein, C., Jr. (1971) Orientation of exsolution lamellae in clinopyroxenes and clin amphiboles: consideration of optimal phase boundaries. *American Mineralogist*, 56, 909-939.
- Robinson, P., Ross, M., Nord, G. L., Jr., Smyth, J. R. y Jaffe, H. W. (1977) Exsolution lamellae in augite and pigeonite: fossil indicators of lattice parameters at high temperature and pressure. *American Mineralogist*, 62, 857-873.
- Roddick, J. C. y Compston, W. (1977) Strontium isotopic equilibration: A solution to a paradox. *Earth and Planetary Science Letters*, 34, 238-246.
- Roep, T. B. (1974) The Hercynian diastrophism in the Betic of Málaga, SE Spain: a discussion. *Geologie en Mijnbouw*, 53, 245-247.
- Rosenberg, P. H. (1987) Synthetic muscovite solid solutions in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *American Mineralogist*, 72, 716-723.
- Rossmann, G.R. (1984) Spectroscopy of micas. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 13, 145-181.
- Royden, L. y Hodges, K. V. (1984) A technique for analyzing the thermal and uplift histories of eroding orogenic belts: a scandinavian example. *Journal of Geophysical Research*, 89, 7091-7106.
- Rubenach, M. J. y Bell, T. H. (1988) Microstructural controls and the role of graphite in matrix/porphyroblast exchange during synkinematic andalusite growth in a granitoid aureole. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 651-666.
- Rubie, D. C. (1983) Reaction-enhanced ductility: The role of solid-solid univariant reactions in deformation of the crust and mantle. *Tectonophysics*, 96, 331-352.
- Rubie, D. C. (1986) The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism. *Mineralogical Magazine*, 50, 399-415.
- Rubie, D.C. y Brearley, A.J. (1987) Metastable melting during the breakdown of muscovite + quartz at 1 kbar. *Bulletin de Minéralogie*, 110, 533-549.
- Rutherford, M. J. (1973) The phase relations of aluminous iron biotites in the system $KAlSi_3O_8-KAlSiO_4-Al_2O_3-FeO-H$. *Journal of Petrology*, 14, 159-180.
- Saddiqi, O., Reuber, I. y Michard, A. (1988) Sur la tectonique de dénudation du manteau infracontinental dans les Beni Bousera, Rif septentrional, Maroc. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 307, 657-662.
- Saliot, P. y Velde, B. (1982) Phengite compositions and post-nappe high-pressure metamorphism in the Pennine zone of the French Alps. *Earth and Planetary Science Letters*, 57, 133-138.

- Sandiford, M. y Powell, R. (1990) Some isostatic and thermal consequences of the vertical strain geometry in convergent orogens. *Earth and Planetary Science Letters*. 98, 154-165.
- Sanz de Galdeano, C. (1986) Structure et stratigraphie du secteur oriental de la Sierra Almirante (zone Alpujarride, Cordilleras Béticas). *Estudios Geológicos*. 42, 281-289.
- Sanz de Galdeano, C. (1989) Estructura de las Sierras de Tejada y de Cómputa (Conjunto Alpujarride, Cordilleras Béticas). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 2, 77-84.
- Saxena, S. K. (1966) Distribution of elements between coexisting muscovite and biotite and crystal-chemical role of titanium in the micas. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 105, 1-17.
- Saxena, S. K. (1969a) Silicate solid solution and geothermometry 3. Distribution of Fe and Mg between coexisting garnet and biotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 22, 259-267.
- Saxena, S. K. (1969b) A statistical approach to the study of phase equilibria in multicomponent systems. *Lithos*. 3, 25-36.
- Saxena, S. K. (1973) *Thermodynamics of Rock-Forming Crystalline Solutions*. Springer-Verlag, New-York. 188 p.
- Saxena, S. K. (1983) Exsolution and Fe²⁺-Mg order-disorder in pyroxenes. In: S.K. Saxena (Ed) "Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions". *Advances in Physical Geochemistry*, 3, 61-80. Springer-Verlag, New-York.
- Saxena, S. K. y Ekström, T. K. (1970) Statistical chemistry of calcic amphiboles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 26, 276-284.
- Saxena, S. K. y Ribbe, P. H. (1972) Activity-composition relations in feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 37, 131-138.
- Schramke, J. A., Kerrick, D. M. y Lasaga, A. C. (1987) The reaction muscovite + quartz = andalusite + K-feldspar + water. Part I. Growth kinetics and mechanism. *American Journal of Science*. 287, 517-559.
- Searle, M. P. y Fryer, B.J. (1986) Garnet, tourmaline and muscovite-bearing leucogranites, gneisses and migmatites of the Higher Himalayas from Zaskar, Kulu, Lahoul and Kashmir. In: M.P. Coward y A.C. Ries (Eds) "Collision Tectonics". *Geological Society Special Publication*, 19, 185-201. Blackwell, Oxford.
- Seideman, D. E. (1976) An ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectrum for a cordierite-bearing rock: Isolating the effect of excess radiogenic ⁴⁰Ar. *Earth and Planetary Science Letters*. 33, 268-272.
- Seifert, F. (1970) Low-temperature compatibility relations of cordierite in haplopetites of the system K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Journal of Petrology*. 11, 73-99.
- Seifert, F., Schreyer, W. (1971) Synthesis and stability of micas in the system K₂O-MgO-SiO₂-H₂O and their relations to phlogopite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 30, 196-215.
- Selvestone, J. y Spear, F. S. (1985) Metamorphic P-T Paths from pelitic schists and greenstones from the southwest Tauern Window, Eastern Alps. *Journal of Metamorphic Geology*. 3, 439-465.
- Sengupta, P., Dasgupta, S., Bhattacharya, P. K. y Mukherjee, M. (1990) An orthopyroxene-biotite geothermometer and its application in crustal granulites and mantle-derived rocks. *Journal of Metamorphic Geology*. 8, 191-197.
- Sevigny, J. H., Parrish, R. R. y Ghent, E. D. (1989) Petrogenesis of peraluminous granites, Monashee Mountains, Southeastern Canadian Cordillera. *Journal of Petrology*. 30, 557-581.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A, 32, 751-767.

- Shannon, R. D. y Prewitt, C. T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica*, B, 25, 925-946.
- Shannon, R. D. y Prewitt, C. T. (1970) Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica*, B, 26, 1046-1048.
- Sharma, K. K., Bal, K. D., Parshad, R., Nand Lal, y Nagpaul, K. K. (1980) Paleo-uplift and cooling rates from various orogenic belts of India, as revealed by radiometric ages. *Tectonophysics*. 70, 135-158.
- Simancas, F. y Campos, J. (1988) La estructuración de componente Norte en los Mantos Alpujarrides en el sector central de la Cordillera Bética. II Congreso Español de Geología. Simposium Cinturones Orogénicos, Granada. 27-33.
- Simon, O. J. (1987) On the Triassic of the Betic Cordilleras (Southern Spain). *Cuadernos de Geología*. 11, 385-402.
- Simon, O. J. y Vischer, H (1983) El Pérmico de las Cordilleras Béticas. In *Carbonífero y Pérmico de España*, C. Martínez-Díaz (coord.). *Actas X Congreso Internacional de Estratigrafía y Geología del Carbonífero*. Instituto Geológico y Minero de España. 453-499.
- Schmid, R. y Wood, B. J. (1976) Phase relationships in granulitic metapelites from the Ivrea-Verbano zone, Northern Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54, 255-279.
- Smith, J. V. (1968) The crystal structure of staurolite. *American Mineralogist*. 53, 1139-1155.
- Smith, R. K., Lofgren, G. E. (1982) An analytical and experimental study of zoning in plagioclase. *Lithos*. 16, 153-168.
- Smyth and Bish (1988) *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*. Allen and Unwin, Inc. Boston. 332 p.
- Soto, J. I. y Gervilla, F. (1991) Los macizos ultramáficos de Sierra de las Aguas y Sierra de la Robla como una ventana extensional (Béticas occidentales). *Geogaceta*. 9, 21-23.
- Spear, F. S. (1986) PTPATH: A FORTRAN program to calculate pressure-temperature paths from zoned metamorphic garnets. *Computers and Geosciences*. 12, 247-266.
- Spear, F. S. (1988a) Thermodynamic projection and extrapolation of high-variance mineral assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 98, 346-351.
- Spear, F. S. (1988b) The Gibbs method and Duhem's theorem: The quantitative relationships among P, T, chemical potential, phase composition and reaction progress in igneous and metamorphic systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 99, 249-256.
- Spear, F. S. (1988c) Metamorphic fractional crystallization and internal metasomatism by diffusional homogenization of zoned garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 99, 507-517.
- Spear, F.S. (1991) On the interpretation of peak metamorphic temperatures in light of garnet diffusion during cooling. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 379-388.
- Spear, F. S. y Cheney, J. T. (1989) A petrogenetic grid for pelitic schists in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 101, 149-164.
- Spear, F. S. y Menard, T. (1989) Program GIBBS: A generalized Gibbs method algorithm. *American Mineralogist*. 74, 942-943.
- Spear, F. S. y Rumble, D. (1986) Pressure, temperature, and structural evolution of the Orfordville Belt, West-Central New Hampshire. *Journal of Petrology*. 27, 1071-1093.

- Spear, F. S. y Selverstone, J. (1983) Quantitative P-T paths from zoned minerals: Theory and tectonic applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, 348-357.
- Spear, F. S., Rumble, D. III, y Ferry, J. M. (1982a) Linear algebraic manipulation of n-dimensional composition space. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 10, 53-104.
- Spear, F. S., Ferry, J. M. y Rumble, D. III (1982b) Analytical formulation of phase equilibria: The Gibbs' method. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 10, 105-152.
- Spear, F. S., Kohn, M. J., Florence, F. P. y Menard, T. (1991) A model for garnet and plagioclase growth in pelitic schists: implications for thermobarometry and P-T path determinations. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 683-696.
- Spear, F. S., Selverstone, J., Hickmott, D., Crowley, P. y Hodges, K. V. (1984) P-T paths from garnet zoning: A new technique for deciphering tectonic processes in crystalline terranes. *Geology*, 12, 87-90.
- Speer, J. A. (1982) Metamorphism of the pelitic rocks of the Snyder group in the contact aureole of the Kiglapait layered intrusion, Labrador: effects of buffering partial pressures of water. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 19, 1888-1909.
- Speer, J.A. (1984) Micas in igneous rocks. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 13, 229-356.
- Spry, A. (1969) *Metamorphic Textures*. Pergamon Press. Oxford. 336 p.
- St-Onge, M. R. (1987) Zoned poikiloblastic garnets: P-T Paths and syn-metamorphic uplift through 30 km of structural depth, Wopmay Orogen, Canada. *Journal of Petrology*, 28, 1-21.
- Stäubi, A. (1989) Polyphase metamorphism and the development of the Main Central Thrust. *Journal of Metamorphic Geology*, 7, 73-93.
- Storre, B. (1972) Dry melting of muscovite + quartz in the range $P_s = 7\text{kb}$ to $P_s = 20\text{kb}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 37, 87-89.
- Strunz, H. (1970) *Mineralogische Tabellen*. Geest und Portig, Leipzig.
- Symmes, G. H. y Ferry, J. M. (1992) The effect of whole-rock MnO content on the stability of garnet in pelitic schists during metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology*, 10, 221-237.
- Takeda, H. y Ross, M. (1975) Mica polytypism: Dissimilarities in the crystal structures of coexisting $1M$ and $2M_1$ biotite. *American Mineralogist*, 60, 1030-1040.
- Thompson, A. B. (1974) Calculation of muscovite-paragonite-alkali feldspar phase relations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 44, 173-194.
- Thompson, A. B. (1976a) Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X(Fe-Mg) phase relations. *American Journal of Science*, 276, 401-424.
- Thompson, A. B. (1976b) Mineral reactions in pelitic rocks: II. Calculation of some P-T-X(Fe-Mg) phase relations. *American Journal of Science*, 276, 425-454.
- Thompson, A. B. (1982) Dehydration melting of pelitic rocks and the generation of H_2O -undersaturated granitic liquids. *American Journal of Science*, 282, 1567-1595.
- Thompson, A. B. (1983) Fluid-absent metamorphism. *Journal of the Geological Society of London*, 140, 533-547.
- Thompson, A. B. (1988a) Dehydration melting of crustal rocks. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 43, 41-60.

- Thompson, A. B. (1988b) Fluids and rock deformation. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogía e Petrología*. 43, 61-64.
- Thompson, A. B. y Algor, J. R. (1977) Model systems for anatexis of pelitic rocks: I. Theory of melting reactions in the system $KAlO_2-NaAlO_2-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 63, 247-269.
- Thompson, A. B. y Tracy, R. J. (1979) Model systems for anatexis of pelitic rocks: II. Facies series melting and reactions in the system $CaO-KAlO_2-NaAlO_2-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 70, 429-438.
- Thompson, A. B. y England, P. C. (1984) Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism II. Their inference and interpretation using mineral assemblages in metamorphic rocks. *Journal of Petrology*. 25, 929-955.
- Thompson, A.B., and Ridley, J.R. (1987) Pressure-temperature-time (P-T-t) histories of orogenic belts. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A 321, 27-45.
- Thompson, A. B., Lyttle, P. T. y Thompson, J. B. Jr. (1977a) Mineral reactions and A-Na-K and AFM facies types in the Gassetts schist, Vermont, USA. *American Journal of Science*. 277, 1124-1151.
- Thompson, A. B., Tracy, R. J., Lyttle, P. T. y Thompson, J. B., Jr. (1977b) Prograde reaction histories deduced from compositional zonation and mineral inclusions in garnet from the Gassetts schist, Vermont. *American Journal of Science*. 277, 1152-1167.
- Thompson, J. B., Jr. (1957) The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. *American Mineralogist*. 42, 842-858.
- Thompson, J. B., Jr. (1979) The tschermak substitution and reaction in pelitic schists. In: V.A. Zharikov, V.I. Fonorev, and J.P. Korikovskii (Eds) "Problems in Physicochemical Petrology", 146-159, Academy of Sciences, Moscow. (En ruso).
- Thompson, J. B., Jr. (1981) An introduction to the mineralogy and petrology of the biopyriboles. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 9A, 141-188.
- Thompson, J. B., Jr (1982a) Compositional space: An algebraic and geometric approach. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 10, 1-31.
- Thompson, J. B., Jr (1982b) Reaction space: An algebraic and geometric approach. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 10, 33-52.
- Thompson, J. B., Jr. y Thompson, A. B. (1976) A model system for mineral facies in pelitic schists. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 58, 243-277.
- Torres-Roldán, R. L. (1974) El metamorfismo progresivo y la evolución de la serie de facies en las metapelitas alpujarrides al S.E. de Sierra Almiñana (Sector central de las cordilleras Béticas, S. de España). *Cuadernos de Geología*. 5, 21-77.
- Torres-Roldán, R. L. (1979a) La evolución tectonometamórfica del Macizo de Los Reales (Extremo Occidental de la Zona Bética). Un ensayo sobre el origen de gradientes anómalos de alta temperatura en el dominio cortical Alpujarride-Maláguide de la Zona Bética (Cordilleras Béticas, Andalucía). Tesis Univ. Granada. 230 p.
- Torres-Roldán, R. L. (1979b) The tectonic subdivision of the Betic zone (Betic Cordilleras, 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. (1980) Lanjarón-Antequera. In J. M. Fontboté y A. Estévez (Eds) *Geología de la Cordillera Bética*. *Boletín Geológico y Minero de España*, 91, 21-25.

- Torres-Roldán, R. L. (1981) Plurifacial metamorphic evolution of the Sierra Bermeja peridotite aureole (Southern Spain). *Estudios Geológicos*. 37, 115-133.
- Torres-Roldán, R. L. (1983) Fractionated melting of metapelite and further crystal melt equilibria. The example of the Blanca unit migmatite complex, north of Estepona (Southern Spain). *Tectonophysics*. 96, 95-123.
- Torres-Roldán, R. L., Poli, G. y Peccerillo, A. (1986) An early Miocene arc-tholeiitic magmatic dike event from the Alborean-Sea - Evidence for precollisional subduction and back-arc crustal extension in the westernmost Mediterranean. *Geologische Rundschau*. 75, 219-234.
- Tracy, R. (1978) High grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schists, West-Central Massachusetts. *American Journal of Science*. 278, 150-178.
- 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. y Audren, C. (1985) Continuous reactions between biotite, garnet, staurolite, kyanite-sillimanite-andalusite and P-T-time-deformation path in micaschists from the estuary of the river Vilaine, South Brittany, France. *Journal of Metamorphic Geology*. 3, 91-105.
- Tronnes, R. G., Edgar, A. D. y Arima, M. (1985) A high pressure-high temperature study of TiO_2 solubility in Mg-rich phlogopite: Implications to phlogopite chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2323-2329.
- Tubía, J. M. (1984) Emplazamiento hacia el ENE del Manto de los Reales (Alpujarrides occidentales): Criterios estructurales y de petrofábrica. *Estudios Geológicos*. 40, 177-182.
- Tubía, J. M. (1985a) Sucesiones metamórficas asociadas a las rocas ultramáficas de los Alpujarrides occidentales. Tesis Univ. País Vasco. 263 p.
- Tubía, J. M. (1985b) Significado de las deformaciones internas en las peridotitas de Sierra Alpujata (Málaga). *Estudios Geológicos*. 41, 369-380.
- Tubía, J. M. y Cuevas, J. (1986) High temperature emplacement of the Los Reales peridotite nappe (Betic Cordillera, Spain). *Journal of Structural Geology*. 8, 473-482.
- Tubía, J. M., y Cuevas, J. (1987) Structures et cinématique liées à la mise en place des péridotites de Ronda (Cordillères Bétiques, Espagne). *Geodinamica Acta*. 1, 59-69.
- Tubía, J. M. y Gil-Ibarguchi, I. (1991) Eclogites of the Ojén nappe: a record of subduction in the Alpujarride complex (Betic Cordilleras, southern Spain). *Journal of the Geological Society of London*, 148, 801-804.
- Tubía, J. M., Navarro-Vilá, F. y Cuevas, J. (1991) La evolución tectonometamórfica del Manto de Los Reales y el Maláguide, al oeste de Málaga. *Geogaceta*. 10, 141-143.
- Turner, F. J. (1981) *Metamorphic Petrology. Mineralogical, Field, and Tectonic Aspects*. 2nd Edition. McGraw-Hill. New-York. 524 p.
- Tuttle, O. F. y Bowen, N. L. (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 - H_2O . *Geological Society of America Memoir* 74. 153 p.
- Tyler, I.M., and Ashworth, J.R. (1982) Sillimanite-potash feldspar assemblage in graphitic pelites, Strontian Area. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81, 18-29.
- van Bemmelen, R. W. (1927) *Bijdrage tot de geologie Betische Ketens in de province Granada*. Tesis Univ. Delft. 176 p.
- van der Molen, I. y Paterson, M. S. (1979) Experimental deformation of partially-melted granite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 70, 299-318.

- van der Wal, D. y Vissers, R. L. M. (manuscrito) A geodynamic model for the emplacement of the Ronda peridotite.
- Veblen, D. R. (1983) Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite, and kaolinite. *American Mineralogist*. 68, 566-580.
- Velde, B. (1965) Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence. *American Journal of Science*. 263, 886-913.
- Velde, B. (1967) Si⁺⁴ content of natural phengites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 14, 250-258.
- Velde, B. (1969) The compositional join muscovite-pyrophyllite at moderate pressures and temperatures. *Bullétin de la Societé Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 92, 360-368.
- Velde, B. (1977) Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Systems. *Developments in Sedimentology*. vol. 21. Elsevier. Amsterdam. 218 p.
- Velde, B. (1985) Clay Minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*. vol. 40. Elsevier. Amsterdam. 427 p.
- Velde, B y Weir, A. H. (1979) Synthetic illite in the chemical system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at 300 °C and 2 kbar. In M. M. Mortlund y V. C. Farmer (Eds) *Developments in Sedimentology*, 27. *Proceedings, International Clay Conference, 1978*, Elsevier, Amsterdam.
- Vernon, R. H. (1975) Microstructural interpretation of some fibrolitic sillimanite aggregates. *Mineralogical Magazine*. 40, 303-306.
- Vernon, R. H. (1976) *Metamorphic Processes*. John Wiley and Sons, New-York. 247 p.
- Vernon, R. H. (1978) Porphyroblast-matrix microstructural relationships in deformed metamorphic rocks. *Geologische Rundschau*. 67, 288-305.
- Vernon, R. H. (1979) Formation of late sillimanite by hydrogen metasomatism (base-leaching) in some high-grade gneisses. *Lithos*. 12, 143-152.
- Vernon, R. H. (1986) K-feldspar megacrysts in granites - phenocrysts, not porphyroblasts. *Earth-Science Reviews*. 23, 1-63.
- Vernon, R. H. (1987) Growth and concentration of fibrous sillimanite related to heterogeneous deformation in K-feldspar-sillimanite metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*. 5, 51-68.
- Vernon, R. H. (1989) Porphyroblast-matrix microstructural relationships: recent approaches and problems. In J. S. Daly, R. A. Cliff, y B. W. D. Yardley (Eds) "Evolution of Metamorphic Belts". *Geological Society Special Publication*. 43, 83-102.
- Vernon, R. H. y Flood, R. H. (1977) Interpretation of metamorphic assemblages containing fibrolitic sillimanite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 59, 227-235.
- Vernon, R. H., Flood, R. H. y D'arcy, W. F. (1987) Sillimanite and andalusite produced by base-cation leaching and contact metamorphism of felsic igneous rocks. *Journal of Metamorphic Geology*. 5, 439-450.
- Vielzeuf, D. y Holloway, J. R. (1988) Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the pelitic system. Consequences for crustal differentiation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 98, 257-276.
- Vorbach, A. (1989) Experimental examinations on the stability of synthetic tourmalines in temperatures from 250°C to 750°C and pressures up to 4 kb. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 161, 69-83.
- Walther, J. V. y Wood, B. J. (1984) Rate and mechanism in prograde metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 88, 246-259.

- Wang, G. F. y Banno, S. (1987) Non-stoichiometry of interlayer cations in micas from low- to middle-grade metamorphic rocks in the Ryoke and the Sanbagawa belts, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 97, 313-319.
- Waychunas, G.A. (1987) Synchrotron radiation XANES spectroscopy of Ti in minerals: Effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption edge structure. *American Mineralogist*, 72, 89-101.
- Webb, W. M. y Briggs, L. I. (1967) The use of principal component analyses to screen mineralogical data. *Journal of Geology*. 77, 716-720.
- Weiss, Z., Rieder, M., Chmielová, M. y Krájček, J. (1985) Geometry of the octahedral coordination in micas: a review of refined structures. *American Mineralogist*. 70, 747-757.
- Weiss, C.A., Altaner, S. P. y Kirkpatrick, R. J. (1987) High-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates: Correlations among chemical shift, structural distortions, chemical variations. *American Mineralogist*, 72, 935-942.
- Wenk, H. R., (1980) Defects along kyanite-staurolite interfaces. *American Mineralogist*. 65, 766-769.
- Westerhof, A. B. (1975) 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 of Geology*. 6, 216 p.
- Westerhof, A. B. (1977) On the contact relations of high-temperature peridotites in the Serranía de Ronda, southern Spain. *Tectonophysics*. 39, 579-591.
- Westerveld, J. (1929) De bouw der Alpujarras en het tektonisch verband der oostelijke betische ketens. Tesis Univ. Delft. 120 p.
- Westra, G. (1969) Petrogenesis of a composite metamorphic facies series in an intricate fault zone in the SE Sierra Cabrera (S Spain). Tesis Univ. Amsterdam. 166 p.
- White, J. L. y Burns, A. F. (1963) Infra-red spectra of hydronium ion in micaceous minerals. *Science*, 141, 800-801.
- Wickham, S. M. (1987) The segregation and emplacement of granitic magmas. *Journal of the Geological Society of London*. 144, 281-297.
- Wickham, S. M. y Oxburgh, E. R. (1985) Continental rifts as a setting for regional metamorphism. *Nature*. 318, 330-333.
- Wilkinson, L. (1990) SYSTAT: The System for Statistics. Evanston, IL. SYSTAT Inc.
- Williams, M. L. y Grambling, J. A. (1990) Manganese, ferric iron, and the equilibrium between garnet and biotite. *American Mineralogist*. 75, 886-908.
- Winkler, H. G. F. (1979) *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. 5th Edition. Springer-Verlag. New-York. 348 p.
- Wintsch, R. P. (1975) Solid-fluid equilibria in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Al}_2\text{SiO}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$. *Journal of Petrology*, 16, 57-79.
- Wintsch, R. P. y Andrews, M. S. (1988) Deformation induced growth of sillimanite: "stress" minerals revisited. *Journal of Geology*. 96, 143-161.
- Wintsch, R. P., Merino, E. y Blakely, R. F. (1980) Rapid-quench hydrothermal experiments in dilute chloride solutions applied to the muscovite-quartz-sanidine equilibrium. *American Mineralogist*. 56, 1002-1011.
- Wise, W. S. y Eugster, H. P. (1964) Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence. *American Mineralogist*. 49, 1031-1083.

- Wones, D. R. (1963) Phase formation of "ferriannite", $KFe_3^{2+}Fe^{3+}Si_3O_{10}(OH)_2$. *American Journal of Science*. 261, 581-596.
- Wones, D. R. y Eugster, H. P. (1965) Stability of biotite: Experiment, theory, and application. *American Mineralogist*. 50, 1228-1272.
- Wyllie, P. J. (1977) Crustal anatexis: An experimental review. *Tectonophysics*. 43, 41-71.
- Yardley, B. W. D. (1976) Deformation and metamorphism of dalradian rocks and the evolution of the Connemara cordillera. *Journal of the Geological Society of London*. 132, 521-542.
- Yardley, B. W. D. (1977a) Petrogenesis of migmatites in the Huntly-Portsoy area, north-east Scotland. A discussion. *Mineralogical Magazine*. 41, 292-294.
- Yardley, B. W. D. (1977b) The nature and significance of the mechanism of sillimanite growth in the Connemara Schists, Ireland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 63, 53-58.
- Yardley, B. W. D. (1978) Genesis of the Skagit Gneiss migmatites, Washington, and the distinction between possible mechanisms of migmatization. *Geological Society of America Bulletin*. 89, 941-951.
- Yardley, B. W. D. (1979) Genesis of the Skagit Gneiss migmatites, Washington, and the distinction between possible mechanisms of migmatization: Reply. *Geological Society of America Bulletin*. 90, 888.
- Yardley, B. W. D. (1981) A note on the composition and stability of Fe-staurolite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 3, 127-132.
- Yardley, B. W. D. (1987) Discussion on geochemistry of Dalradian pelites from Connemara, Ireland: new constraints on kyanite genesis and conditions of metamorphism. *Journal of the Geological Society of London*. 144, 679-680.
- Yardley, B. W. D. (1989) *An Introduction to Metamorphic Petrology*. Longman Scientific & Technical. Harlow, England. 248 p.
- Yardley, B. W. D., Leake, B. E. y Farrow, C. M. (1980) The metamorphism of Fe-rich pelites from Connemara, Ireland. *Journal of Petrology*. 21, 365-399.
- Yoder, H. S. y Eugster, H. P. (1955) Synthetic and natural muscovites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 8, 225-280.
- Young, E. D. (1989) Petrology of biotite-cordierite-garnet gneiss of the McCullough Range, Nevada II. P-T-aH₂O path and growth of cordierite during late stages of low-P granulite-grade metamorphism. *Journal of Petrology*. 30, 61-78.
- Young, E. D., Anderson, J. L., Clarke, H. S. y Thomas, W. M. (1989) Petrology of biotite-cordierite-garnet gneiss of the McCullough Range, Nevada I. Evidence for Proterozoic low-pressure fluid-absent granulite-grade metamorphism in the Southern Cordillera. *Journal of Petrology*. 30, 39-60.
- Yund, R. A. (1983) Microstructure, kinetics and mechanism of alkali feldspar exsolution, In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 2 (2nd Edition), 177-202.
- Yund, R. A. y McCallister, R. H. (1970) Kinetics and mechanisms of exsolution. *Chemical Geology*. 6, 5-30.
- Zeck, H. P. (1970) An erupted migmatite from Cerro del Hoyazo, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 26, 225-246.
- Zeck, H. P. (1972) A migmatitic lava from SE Spain. *Bulletin Volcanologique*. 36, 301-302.
- Zeck, H. P., Hansen, B. T., Torres-Roldán, R. L., García-Casco, A. y Martín-Algarra, A. (1989a) A 21 ± 2 Ma age for the termination of the ductile alpine deformation in the interna zone of the Betic Cordilleras, South Spain. *Tectonophysics*. 169, 215-220.

- Zeck, H. P., Albat, F., Hansen, B. T., Torres-Roldán, R. L. y García-Casco, A. (1989b) Alpine tourmaline-bearing muscovite leucogranites, intrusion age and petrogenesis, Betic Cordilleras, SE Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 11, 513-520.
- Zeck, H.P., Monié, P., Villa, I. y Hansen, B.T (1992) Very high rates of cooling and uplift in the Alpine belt of the Betic Cordilleras, souther Spain. *Geology*, 20, 79-82.
- Zen, E-an (1988) Phase relations of peraluminous granitic rocks and their petrogenetic implications. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*. 16, 21-51.
- Zen, E-An, y Albee, A. L. (1964) Coexisting muscovite and paragonite in pelitic schists. *American Mineralogist*. 49, 904-925.
- Zindler, A., Staudigel, H., Hart, S. R. , Endres, R. y Goldstein, S. (1983) Nd and Sr isotopic study of a mafic layer from Ronda ultramafic complex. *Nature*. 304, 226-230.
- Zussman, J. (1979) The crystal chemistry of the micas. *Bullétin de Minéralogie*. 102, 5-13.
- Zwart, H. J. (1958) Regional metamorphism and related granitization in the Valle de Arán (Central Pyrenees). *Geologie en Mijnbouw*. 20, 18-30.
- Zwart, H. J. (1962) On the determination of polymetamorphic mineral associations, and its implication to the Bosost area (Central Pyrenees). *Geologische Rundschau*. 52, 38-65.