

ASOCIACIONES CON CLORITOIDE EN ROCAS DE BAJO GRADO METAMÓRFICO DE LA UNIDAD DEL PISUERGA CARRIÓN (ZONA CANTÁBRICA, NO DE ESPAÑA)

C. BRIME Y M.L. VALÍN

Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, Oviedo

INTRODUCCIÓN

La presencia de cloritoide en la Unidad del Pisuerga Carrión ha sido citada por distintos autores (Lobato Astorga 1977, Rodríguez Fernández 1994; Weh *et al.* 2001) si bien su distribución y composición química no se han estudiado con detalle. En el curso de un estudio general sobre la evolución térmica de la Zona Cantábrica que se ha realizado en los últimos años (ver Aller *et al.* 2005 y referencias en ese trabajo), un muestreo en la Unidad del Pisuerga Carrión ha puesto de manifiesto la presencia de este mineral en una zona bastante amplia. En este trabajo se recoge su distribución y su composición química.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han tomado muestras en rocas pelíticas de la Unidad del Pisuerga Carrión (Fig. 1) de distintas edades. La mineralogía se ha estudiado mediante difracción de rayos X de la muestra total y la fracción menor de 2 µm. A partir de estos resultados se han seleccionado algunas muestras, en las que el cloritoide era especial-

mente abundante, para su estudio en la microsonda electrónica. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro PhilipsX’Pert, equipado con monocromador de grafito, utilizando radiación de CuKα. La composición química de los minerales se consiguió mediante una microsonda modelo CAMECA SX-100, dotada con cinco espectrómetros de dispersión de longitudes de onda (WDS) , un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y detectores de electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE) , y absorbidos (ABS) y catodoluminiscencia. La composición química de la muestra total se determinó mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Philips PW2404.

RESULTADOS

Las metapelitas estudiadas tienen una composición química que, en general, está caracterizada por contenidos elevados en Si, Al y Fe moderados en K y bajos en Mg, Ca y Na (Tabla 1). Las muestras con los contenidos más elevados en Al muestran también contenidos elevados en Nb y Ti lo que sugiere que la compo-

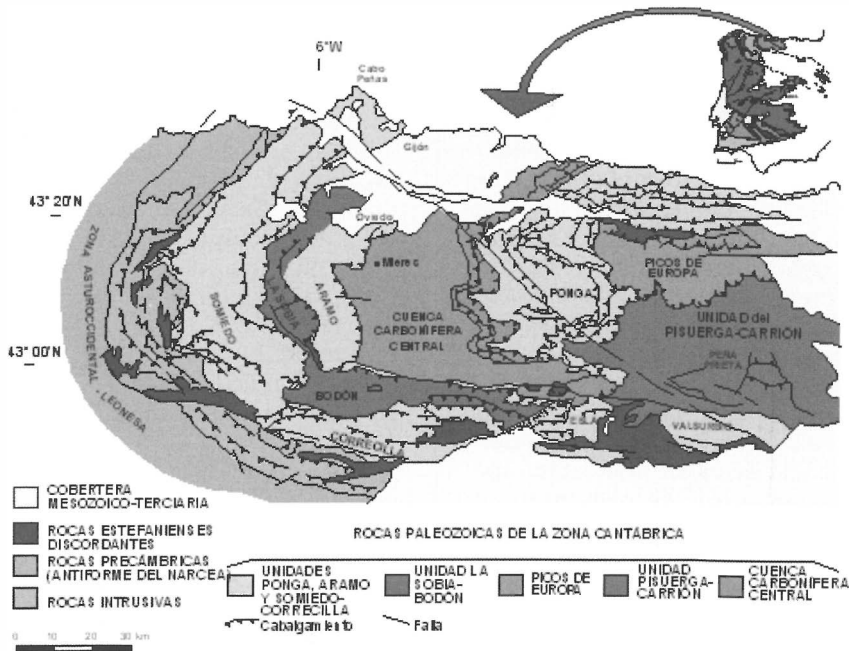


Figura 1: Esquema geológico de la Zona Cantábrica (según Julivert, 1971) con situación de la zona estudiada.

	Ms Chl	Ms Chl	Ms (Chl) (Kln	Ms Chl	Ms Pa	Ms Chl	Ms (Chl)	Ms Pa (Chl)	Ms Prl
	PI11A	PI104	PI105*	PI122*	PI36	PI71*	PI64*	PI60*	PI240
SiO ₂	58,2	54,12	59,33	59,43	61,92	52,81	51,57	49,64	52,5
TiO ₂	0,97	0,9	1,02	1,06	1,13	1,12	1,14	1,15	1,04
Al ₂ O ₃	20,9	19,03	19,88	20,3	23,16	25,99	27,92	30,1	26,26
FeO	7,39	9,89	7,23	6,39	1,25	7,51	8,04	7,79	4,87
MnO	0,1	0,14	0,09	0,13	0,02	0,12	0,11	0,09	0,12
MgO	1,46	1,32	1,08	0,79	0,54	1,44	1,35	1,15	0,54
CaO	0,11	1,41	0,05	0,01	0,4	0,08	0,29	1,18	2,44
Na ₂ O	0,94	0,8	0,6	0,36	0,98	1,49	0,59	0,71	0,39
K ₂ O	3,56	3,36	3,77	3,34	5,06	3,55	3,6	2,83	3,06
P ₂ O ₅	0,18	0,28	0,16	0,14	0,23	0,17	0,17	0,21	0,11
LOI	5,54	7,92	6,5	7,17	4,94	4,84	4,48	4,41	8,2
Total	100,03	100,08	100,37	99,73	99,73	99,81	99,99	99,97	99,98
V	185,6	175,8	158,9	155	202,1	173,9	181,6	294,7	184,6
Cr	128,8	120,5	116,1	114,5	134,8	160,8	168,3	179,8	161,8
Co	20,2	17	24,6	57,8	110,5	0	3,3	1,5	25
Ni	52,8	46	47,1	45,3	277,5	18,3	16	16,8	71,3
Cu	52,1	30,9	39,3	34,2	17,1	12,4	18,6	8,7	62,1
Zn	101	12,5	125,2	96,6	11	63,7	91	103,2	49,6
Ba	566,6	489	576,8	549,1	601,4	646,2	455,7	369,4	437,2
Nb	18,9	17,7	20,2	20,3	23,2	27,6	29	23,2	22,4
Rb	157,1	149,3	165,3	148,2	175,2	145	141,8	131,5	148,2
Sr	132,3	131,9	124,7	123,6	255,2	192,4	250,3	189,9	166,5
Y	33,3	36	36,3	43	32,5	35,7	45,4	37,7	27,7
Zr	197,6	192,2	257,1	278	239,4	203,2	216,7	148,1	165,7
U	0,4	6,8	0,7	1,9	1	1,3	1,3	0,6	0
Th	27,8	14,9	26,3	29	14,2	29,4	31	27,5	21,8
Pb	22,8	33,6	25,7	44,7	8,7	29	17,4	22,6	9,3

Tabla 1: Composición química global de muestras representativas analizadas en la microsonda electrónica. Las muestras con * contienen cloritoide. En la fila superior se indican los filosilicatos presentes .Los símbolos utilizados son los de Bucher y Frey (1994).

sición de las muestras puede estar controlada por una alteración hidrotermal (Phillips, 1988). El cloritoide muestra una distribución bastante amplia en el área estudiada, y no está localizado solo en la zona de contacto del «stock» de Peña Prieta o en el Domo del Valsurvio, si bien en estas zonas es más abundante (Fig. 1). Su distribución tampoco está restringida a ninguna formación determinada y se encuentra en rocas de diferentes edades, desde el Devónico al Carbonífero, sin embargo su aparición parece estar limitada a rocas que presentan la composición química global más rica en Al y con unos contenidos en Fe relativamente altos. En lámina delgada se observa la presencia de cloritoide como cristales relativamente pequeños que se presentan en distintas orientaciones o en grupos con disposición aproximadamente radial y sin orientación preferente alguna. Se encuentra normalmente asociado a cuarzo, moscovita, clorita, paragonita, pirofilita, feldespatos, y pequeñas cantidades de carbonatos. También se han visto, en algunas muestras, pequeñas cantidades de caolinita. El cloritoide es rico en Fe y el

valor de X_{Mg} oscila entre 0,092 y 0,134 en la muestra PI64 (Tabla 2) y entre 0,149-0,189 en la muestra PI60. En las muestras ricas en cloritoide, las cloritas son escasas y de pequeño tamaño por lo que no han podido ser analizadas en la microsonda. En muestras, en las que la composición química global es más rica en Mg la clorita es más abundante y ha podido ser analizada por esta técnica. Son ricas en Fe (el valor de X_{Mg} oscila entre 0,26 y 0,43), si bien menos que el cloritoide. El contenido en Al tetraédrico oscila entre 2,5 y 2,9 p.f.u. (Tabla 3). Las micas de las muestras ricas en cloritoide muestran un elevado contenido en Na (Tabla 3). En la fracción menor de 2 μm el cloritoide se encuentra normalmente asociado a moscovita + clorita $\pm$ pirofilita $\pm$ paragonita $\pm$ caolinita. En esta fracción también se aprecian pequeñas cantidades de cuarzo y feldespatos. Aunque la cantidad de clorita sea pequeña, el diagrama de difracción indica que se trata de cloritas ricas en Fe, lo que coincide con lo observado en las cloritas de las muestras analizadas en la sonda (Tabla 2).

DISCUSIÓN

Son varias las reacciones que se han propuesto para la formación de cloritoide en rocas de bajo grado metamórfico. Una de ellas implica su formación a partir de la carfolita (Theye *et al.* 1992; Spear, 1995).

Esta reacción puede rechazarse dado que no se ha encontrado dicho mineral en ninguna de las muestras estudiadas. Por otra parte la composición del cloritoide (X_{Mg} d» 0,15) es típica de rocas de presión baja a intermedia (Spear 1995). En el resto de las reacciones propuestas para la formación de cloritoide

	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64
	1	5	6	7	21	22	24	30	32	33	35	60	62
SiO ₂	25.011	24.770	24.764	24.341	24.391	23.867	23.988	24.739	24.336	23.888	23.738	25.018	24.488
TiO ₂	0.021	0.040	0.138	0.797	0.250	0.028	0.006	1.089	0.129	0.083	0.000	0.010	0.000
Al ₂ O ₃	40.090	40.307	39.816	39.775	38.956	39.457	39.323	39.675	40.056	38.756	39.812	39.475	39.354
FeO	24.481	25.178	25.112	25.189	25.265	25.025	25.220	24.593	25.463	25.848	26.022	25.163	25.487
MnO	0.370	0.345	0.379	0.383	0.342	0.379	0.329	0.358	0.400	0.441	0.280	0.311	0.260
MgO	1.860	1.676	1.810	1.520	1.380	1.681	1.669	1.961	1.729	1.610	1.455	1.485	1.628
CaO	0.004	0.022	0.145	0.028	0.013	0.003	0.003	0.024	0.044	0.030	0.002	0.000	0.401
Na ₂ O	0.000	0.013	0.018	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.026	0.003	0.007	0.011
K ₂ O	0.018	0.004	0.028	0.000	0.009	0.024	0.023	0.023	0.016	0.062	0.025	0.004	0.023
Total	91.853	92.356	92.210	92.033	90.606	90.464	90.588	92.461	92.173	90.744	91.337	91.472	91.653
Si	2.077	2.053	2.059	2.030	2.068	2.027	2.035	2.046	2.028	2.034	2.005	2.094	2.055
Ti	0.001	0.002	0.009	0.050	0.016	0.002	0.000	0.068	0.008	0.005	0.000	0.001	0.000
Al	3.924	3.939	3.902	3.910	3.894	3.950	3.934	3.868	3.936	3.891	3.964	3.895	3.894
Fe ³⁺	0.076	0.061	0.098	0.090	0.106	0.050	0.066	0.132	0.064	0.109	0.036	0.105	0.106
Fe ²⁺	1.624	1.684	1.648	1.667	1.685	1.727	1.723	1.569	1.711	1.731	1.803	1.656	1.683
Mn	0.026	0.024	0.027	0.027	0.025	0.027	0.024	0.025	0.028	0.032	0.020	0.022	0.018
Mg	0.230	0.207	0.224	0.189	0.174	0.213	0.211	0.242	0.215	0.204	0.183	0.185	0.204
Ca	0.000	0.002	0.013	0.003	0.001	0.000	0.000	0.002	0.004	0.003	0.000	0.000	0.036
Na	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.004	0.001	0.001	0.002
K	0.002	0.000	0.003	0.000	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.007	0.003	0.000	0.003
X _{Mg}	0.124	0.109	0.120	0.102	0.094	0.110	0.109	0.134	0.112	0.106	0.092	0.101	0.108

Tabla 2: Análisis del cloritoide de la muestra PI64. El Fe³⁺ se ha calculado según Vidal et al. 1999

	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64	PI64
	1	5	6	7	21	22	24	30	32	33	35	60	62
SiO ₂	25.011	24.770	24.764	24.341	24.391	23.867	23.988	24.739	24.336	23.888	23.738	25.018	24.488
TiO ₂	0.021	0.040	0.138	0.797	0.250	0.028	0.006	1.089	0.129	0.083	0.000	0.010	0.000
Al ₂ O ₃	40.090	40.307	39.816	39.775	38.956	39.457	39.323	39.675	40.056	38.756	39.812	39.475	39.354
FeO	24.481	25.178	25.112	25.189	25.265	25.025	25.220	24.593	25.463	25.848	26.022	25.163	25.487
MnO	0.370	0.345	0.379	0.383	0.342	0.379	0.329	0.358	0.400	0.441	0.280	0.311	0.260
MgO	1.860	1.676	1.810	1.520	1.380	1.681	1.669	1.961	1.729	1.610	1.455	1.485	1.628
CaO	0.004	0.022	0.145	0.028	0.013	0.003	0.003	0.024	0.044	0.030	0.002	0.000	0.401
Na ₂ O	0.000	0.013	0.018	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.026	0.003	0.007	0.011
K ₂ O	0.018	0.004	0.028	0.000	0.009	0.024	0.023	0.023	0.016	0.062	0.025	0.004	0.023
Total	91.853	92.356	92.210	92.033	90.606	90.464	90.588	92.461	92.173	90.744	91.337	91.472	91.653
Si	2.077	2.053	2.059	2.030	2.068	2.027	2.035	2.046	2.028	2.034	2.005	2.094	2.055
Ti	0.001	0.002	0.009	0.050	0.016	0.002	0.000	0.068	0.008	0.005	0.000	0.001	0.000
Al	3.924	3.939	3.902	3.910	3.894	3.950	3.934	3.868	3.936	3.891	3.964	3.895	3.894
Fe ³⁺	0.076	0.061	0.098	0.090	0.106	0.050	0.066	0.132	0.064	0.109	0.036	0.105	0.106
Fe ²⁺	1.624	1.684	1.648	1.667	1.685	1.727	1.723	1.569	1.711	1.731	1.803	1.656	1.683
Mn	0.026	0.024	0.027	0.027	0.025	0.027	0.024	0.025	0.028	0.032	0.020	0.022	0.018
Mg	0.230	0.207	0.224	0.189	0.174	0.213	0.211	0.242	0.215	0.204	0.183	0.185	0.204
Ca	0.000	0.002	0.013	0.003	0.001	0.000	0.000	0.002	0.004	0.003	0.000	0.000	0.036
Na	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.004	0.001	0.001	0.002
K	0.002	0.000	0.003	0.000	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.007	0.003	0.000	0.003
X _{Mg}	0.124	0.109	0.120	0.102	0.094	0.110	0.109	0.134	0.112	0.106	0.092	0.101	0.108

Tabla 3: Composiciones medias de la clorita y mica. Las muestras con * contienen cloritoide

(Phillips, 1988; Bucher & Frey 1994; Rhan *et al.* 2002) hay filosilicatos implicados (clorita, moscovita, paragonita, pirofilita) que sí están presentes en las muestras estudiadas en el presente trabajo, por lo que cualquiera de ellas podría haber dado origen a su formación.

A partir de la composición global de las rocas, su mineralogía y la distribución de cloritoide en rocas de todas las edades y el hecho que la pirofilita se sitúe principalmente en venas y zonas de fractura, parece indicar que estos minerales se han formado durante la alteración hidrotermal de las pelitas según la reacción propuesta por Phillips (1988):

Clorita = cloritoide + fase rica en Fe + cuarzo + agua

Esta alteración hidrotermal podría haberse producido durante el proceso que tuvo lugar en el Pérmico en la unidad del Pisuega Carrión, de acuerdo con las edades obtenidas por Weh et al (2001) en illitas hidrotermales y que podría coincidir con el acontecimiento hidrotermal de edad similar que afectó a una gran parte del SO de Europa (Boni *et al.* 2001).

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de campo ha sido realizado con la ayuda de Susana García López, Fernando Bastida, Jesús Aller. Este trabajo ha contado con el soporte económico del Proyecto MTC-03-BTE-01609.

REFERENCIAS

Aller, J., Valín, M.L., García-López, S., Brime, C. y Bastida, F. (2005). Bull. Soc. Géol. Fr., 176, 503-514.

Boni, M., Iannace, A. and Villa, I.M. (2001). Multiple fluid-flow events and mineralization in SW Sardinia : From Variscan Onwards. EUG XI Strasbourg p. 272.

Bucher, K. y Frey, M.(1994). Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Springer, Berlín, 318 pp.

Julivert, M. (1971). American Journal of Sciences 270, 1-29.

Lobato Astorga, L. (1977). Geología de los vales altos de los ríos Esla, Yuso, Carrión y Deva. Institución Fray Bernardino de León (C.S.I.C.). 192 pp.

Phillips. G.N. (1988). J. Metamorphic Geol., 6, 311-332.

Rhan, M., Steinmann, M. and Frey, M. (2002). Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 82, 409-426

Rodríguez-Fernández, L.R. (1994). Lab. Xeol. Laxe. Serie Nova Terra, 9, 240 pp.

Spear, F. S. (1995). Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Mineralogical Society of America. 799 pp.

Theye, T., Seidel, E., Vidal, O. (1992). Eur. J. Mineral, 4, 487-507.

Vidal et al 1999. Vidal, O., Goffé, B., Bousquet, R. y Parra, T. (1999). J. Metamorphic Geol., 17, 25-39.

Weh, A., Krumm, S., Clauer, N. y Keller, M. (2001). The late orogenic history of the southeastern Cantabrian Mountains: illite-crystallinity and K-Ar data. EUGXI abstract.