

Transformación andalucita → cianita asistida por la deformación y la presencia de filosilicatos

/ ANTONIO SÁNCHEZ NAVAS (1, *), ANTONIO GARCÍA CASCO (1), AGUSTÍN MARTÍN ALGARRA (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada UGR, España

(2) Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Universidad de Granada UGR, España

INTRODUCCIÓN

Las reacciones que involucran a los silicatos de aluminio se caracterizan por una cinética muy lenta debido al hecho de que el cambio en la energía libre es extremadamente pequeño (Fyfe, 1967). Cuando se calcula la afinidad de la reacción expresada como $-\Delta G = \Delta S (T - T_{eq})$ se deduce que sólo un fuerte incremento de la temperatura que lleve al sistema muy por encima de la temperatura de equilibrio va a permitir que se supere la barrera de energía necesaria para que tenga lugar la reacción sólido-sólido entre los polimorfos de Al_2SiO_5 . En el extremo opuesto estarían las reacciones de deshidratación caracterizadas por altos cambios de entropía y que acontecen con un pequeño sobrepaso de la curva de equilibrio en el espacio PT (Walther y Wood, 1984). Además de la temperatura, el efecto de la presión debe también contemplarse en las transformaciones polimórficas entre los silicatos de aluminio. En concreto, un incremento en la presión conlleva un incremento de energía que permite superar la barrera que supone la energía de activación de este tipo de reacciones. Para entender esto basta pensar que la presión es dimensionalmente equivalente a una densidad de energía. En este sentido, Kerrick (1990) ha mostrado para la transformación de andalucita a silimanita, de cuya posición en el espacio PT se deduce que vendría activada térmicamente, que la presión es un factor cinético más significativo que la temperatura. Por tanto, sólo aquellas transformaciones entre los polimorfos de Al_2SiO_5 que acontecen durante el metamorfismo progrado son consideradas como factibles en este trabajo.

Carmichael (1969) mostró que la energía de activación de la nucleación y crecimiento de silimanita directamente a partir de la cianita es claramente mayor que la de una reacción más compleja en donde además de los dos polimorfos de Al_2SiO_5 intervienen otros silicatos como la biotita y la moscovita. En este último caso el camino seguido por la reacción no es directo ya que los filosilicatos actúan como catalizadores

de la reacción. La biotita, además de participar en las reacciones iónicas que forman parte de complejos caminos de reacción, se ha considerado un catalizador de la formación metaestable de silimanita fibrosa (fibrolita) dentro del campo de estabilidad de la andalucita durante el metamorfismo de contacto (Kerrick 1990). Transformaciones polimórficas entre los silicatos de aluminio asistidas por la deformación bajo condiciones controladas en el laboratorio se han investigado con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) por Doukhan et al. (1985). Sin embargo los resultados obtenidos no pudieron ser extrapolados a los procesos deformacionales que afectan a las rocas metamórficas en la naturaleza; en donde hasta el momento no hay evidencia alguna de transformaciones polimórficas entre los silicatos de aluminio que estén claramente inducidas por la deformación. (Kerrick, 1990).

En este trabajo se analiza mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) cómo el efecto de la deformación afecta a la transformación de porfiroblastos de andalucita en agregados de pequeños cristalitas de cianita en gneises ultramiloníticos. De manera análoga se aplica una petrografía química realizada sobre mapas de rayos X de distribución de elementos químicos, usando además análisis químicos puntuales de tipo cuantitativo obtenidos mediante microsonda electrónica, para establecer los complejos caminos de reacción que explican la transformación de andalucita a cianita, catalizada básicamente por la biotita, en enclaves de gneises glandulares.

METODOLOGÍA

La técnica EBSD (Difracción de electrones retrodispersados - *Electron backscattered diffraction*) es utilizada para observar la orientación cristalográfica en las texturas de cualquier material cristalino o policristalino. Para la obtención de los datos de EBSD se utilizó el equipo LEO, modelo GEMINI-1530 con un detector

Inca Crystal (Oxford Instruments) del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (CIC). Se empleó el software MATTER con las siguientes condiciones experimentales: 15-20 planos de reflexión, 6 bandas detectadas y 4 bandas indexadas. La mayor parte de los ficheros cristalográficos CIF (*Crystallographic International Files*) utilizados para la indexación de las reflexiones generadas por los planos cristalográficos de las estructuras de los minerales, objeto del estudio por EBSD, se descargaron a través de la red de la base de datos AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*) que incluye las estructuras publicadas en: *The American Mineralogist*, *The Canadian Mineralogist*, *European Journal of Mineralogy* y *Physics and Chemistry of Minerals*. Los patrones de difracción de los diferentes puntos de la muestra, una vez indexados, pueden ser integrados para generar mapas de orientación, o bien procesados y ser representados en forma de figuras de polos en proyección estereográfica. Otros datos adicionales, además de las imágenes de electrones secundarios obtenidas a 70° de inclinación de la muestra, son las imágenes electrónicas de contraste de orientación y los mapas de calidad en donde el contraste tiene igualmente un origen cristalográfico.

La microsonda electrónica automática CAMEBAX SX-100 se ha usado con un voltaje de aceleración de 20kV, la corriente de sonda 5nA y el diámetro del haz 10-15 µm para la obtención de microanálisis puntuales (EPMA, *electron probe microanalysis*). Las imágenes de rayos X se obtuvieron moviendo la muestra a lo largo de un área de forma rectangular con el haz de electrones en una posición fija. El tamaño del punto irradiado, el paso de desplazamiento durante el barrido y el tiempo de adquisición se optimizaron para poder obtener una buena resolución tanto espacial como analítica. En algunos casos se realizaron dos pasadas sobre la zona de interés para adquirir todos los elementos de interés con los detectores de dispersión de longitud de onda (WDS) siendo las condiciones instrumentales de 200nA, 15 kV, 45 msec por punto, un

palabras clave: Al_2SiO_5 , cianita, andalucita, EBSD, petrografía química

key words: Al_2SiO_5 , kyanite, andalusite, EBSD, chemical petrography

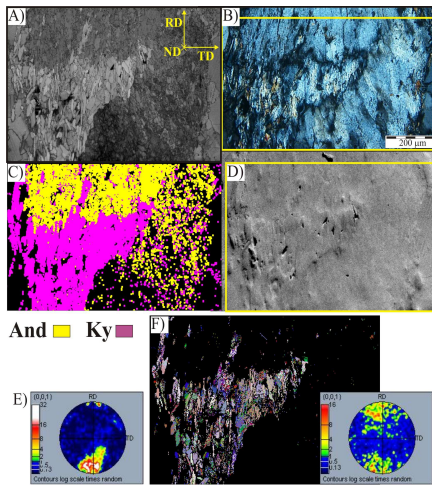


Figura polos [001] Andalusita
Fig 1. Resultados de EBSD para un porfiroblasto de andalusita (And) transformado a cianita (Ky) A) Mapa de calidad en donde se marcan las direcciones normal (ND), transversal (TD) y de buzamiento o rodamiento (RD) respecto al plano de la muestra. B) Imagen óptica de luz transmitida con analizador en donde se aprecia una fuerte extinción ondulante para el cristal de andalusita. C) Mapa de fases con la andalusita en amarillo y la distena en color morado. D) Imagen electrónica. E) Figura de polo [001] para la andalusita. F) Mapa de orientación de la cianita según la dirección RD y su figura de polo

5 μm . Tras esta primera fase experimental, el estudio de petrografía química consistió en el procesado de las imágenes de rayos X y posterior cuantificación de los mapas elementales a partir de los análisis elementales de EPMA se realizó con el software DWImager de Torres-Roldán y García-Casco (no publicado).

RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los resultados de EBSD para un porfiroblasto de andalusita fuertemente alargado según la lineación asociada a la foliación principal del gneis ultramilonítico que se ha hecho coincidir con la dirección RD del plano de la muestra. El área estudiada por EBSD se puede observar cómo en la parte inferior izquierda del porfiroblasto aparece una especie de entrante en el cristal de andalusita, que como veremos a continuación se trata de un reemplazamiento de andalusita por cianita. Se aprecia cómo lo que fue un monocristal de andalusita aparece tras la deformación formado por numerosos subgranos limitados por bordes de bajo ángulo y fracturas subparalelas al eje cristalográfico *c* de la andalusita. De los diversos mapas de orientación de EBSD de la figura 1 y de las imágenes ópticas se deduce que el cristal de andalusita está fuertemente poligonizado como

resultado de la importante deformación sufrida por el mismo. Como consecuencia de ella, el eje cristalográfico *c*, que se orienta subparalelo a la dirección RD del plano de la muestra, presenta una importante dispersión angular respecto a la dirección N-S como se ve en la figura de polos (Fig. 1E). Por su parte los pequeños cristalitas de distena que reemplazan a la andalusita a lo largo de la zona mostrada en las imágenes de las figuras 1A-D y 1F, se orientan con sus ejes cristalográficos *c*, al igual que el porfiroblasto de andalusita, subparalelos a la dirección RD del plano de la muestra, aunque en su caso el grado de desorientación es bastante mayor (Fig. 1F).

En el caso de los enclaves de los gneises glandulares hemos estudiado las relaciones texturales entre las fases minerales granate, moscovita, biotita, ilmenita, rutilo, cuarzo y cianita que aparecen en relación con un gran porfiroblasto de andalusita que ocupa gran parte del enclave pelítico. Para ello se han realizado una serie de mapas composicionales, a partir de los cuales, mediante un análisis algebraico realizado sobre diagramas composicionales, se han obtenidos mapas de las fases de interés. En el caso estudiado los mapas muestran la distribución de fases minerales como moscovita, cuarzo, biotita, granate, la ilmenita, el rutilo y el silicato de aluminio.

DISCUSIÓN

Efecto de la deformación sobre la transformación polimórfica

La relación blastesis-deformación en las texturas estudiadas en los gneises ultramiloníticos es particularmente importante, ya que la deformación conlleva la disolución de la andalusita que persistió de manera metaestable en esta rocas y la formación de la fase estable, la cianita, en condiciones cercanas al pico metamórfico. Con ello queremos decir que sin el concurso de la fuerte deformación que afectó a los gneises ultramiloníticos la transformación de andalusita a cianita que aquí describimos no habría tenido lugar.

Catalización de la transformación polimórfica en los enclaves

Las texturas reaccionales encontradas en el interior de los enclaves implican

transformaciones locales aparentemente desconectadas entre sí. Así en los contactos exteriores del enclave se encuentran granates a modo de corona que implican relaciones de reacción entre la biotita del enclave y el gneis glandular encajante. Individualmente, las reacciones no pueden ajustarse mediante balances de masa entre las especies moleculares (exceptuando la transformación andalusita \rightarrow cianita), aunque sí es posible modelizarlas individualmente y en conjunto mediante reacciones iónicas, de donde se deriva que tanto la biotita como la moscovita actuaron como catalizadores de la transformación polimórfica, de la formación de ilmenita a partir de rutilo y del crecimiento de granate en el borde del enclave.

CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos indican que la deformación permite superar la energía de activación de las transformaciones entre los silicatos de aluminio. La operatividad de reacciones que implican la interacción de los sólidos con especies iónicas en disolución acuosa y el hecho de que minerales hidratados como la moscovita o la biotita se consuman en uno de los pasos y se regeneren en el siguiente paso hace que estos minerales se interpreten como catalizadores que favorecen las reacciones pero que sin embargo no cambian sus condiciones de equilibrio.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto CGL2012-32169 ((DGICYT).

REFERENCIAS

- Carmichael, D.M. (1969): *On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks.* *Contrib. Mineral. Petrol.* **20**. 244-267.
- Doukhan, J.C., Koch, P.S., Christi, J.M. (1985): *Transmission electron microscopy investigation of lattice defects in Al_2SiO_5 polymorphs and plasticity induced polymorphic transformations.* *Bull. Mineral.* **108**. 81-96.
- Fyfe, W.S. (1967): *Stability of Al_2SiO_5 polymorphs.* *Chem. Geology.* **2**. 67-76.
- Kerrick, D.M. (1990): *The Al_2SiO_5 polymorphs.* *Reviews in Mineralogy* **22**. Chantilly, VA, Mineralogical Society of America.
- Walther, J.V. & Wood, B.J. (1984): *Rate and mechanism in prograde metamorphism.* *Contrib. Mineral. Petrol.* **88**. 246-259.