

COMPOSICION QUIMICA DE LAS BIOTITAS DE GRANITOS DE LA PROVINCIA DE SALAMANCA RELACIONADA CON LAS CONDICIONES DE FORMACION

J. SAAVEDRA*

A. GARCÍA SÁNCHEZ*

RESUMEN: -Se hace un estudio petrológico, geoquímico y mineralógico de 35 muestras de granito y sus biotitas correspondientes del Sur de Salamanca. Los resultados obtenidos por estas vías relacionan la distribución de elementos trazas en biotitas en función de las condiciones genéticas.

SUMMARY.—A petrological, geochemical and mineralogical study of 35 granite samples and their corresponding biotites from Southern Salamanca has been made. The results obtained show a relationship between trace elements distribution and genetic conditions.

INTRODUCCION

El estudio de biotitas procedentes de distintos granitos muestra siempre una marcada variación en propiedades físicas y químicas, por ser este mineral muy susceptible a los cambios de factores que rigen la génesis de la roca; por tal motivo ha sido usado frecuentemente como indicador petrogenético. Pero desde el punto de vista metalogenético su importancia es considerable. No hay más que pensar en el paso de granito biotítico ordinario a granito de dos micas o moscovita sola; admitiendo concentraciones normales de elementos en trazas en biotitas son muchas toneladas por kilómetro cúbico de éstos las que emigran por desestabilizaciones de dicho mineral.

La distribución de elementos en biotitas no es sólo una función de las características cristaloquímicas; esto puede ocurrir en circunstancias especiales, pero el fenómeno ha mostrado ser mucho más complicado en general. El caso de una cristalización lenta, con aparición sucesiva de productos cada vez más diferenciados y, paralelamente, con gran enriquecimiento o empobrecimiento de elementos metálicos, es bastante raro. Son frecuentes en la bibliografía datos de contenidos de elementos en diferentes fases de la cristalización que no difieren apenas entre sí.

* Centro de Edafología del C.S.I.C. de Salamanca y Departamento de Mineralogía, Universidad de Salamanca.

Por tales motivos, para este trabajo se han considerado no sólo las relaciones cristaloquímicas, sino también los factores geológicos que afectan de manera importante a la génesis y composición de las biotitas. Dado el carácter de investigación previa y el escaso número de datos que se tienen de los granitos implicados, se ha tenido en cuenta solamente un número reducido de elementos.

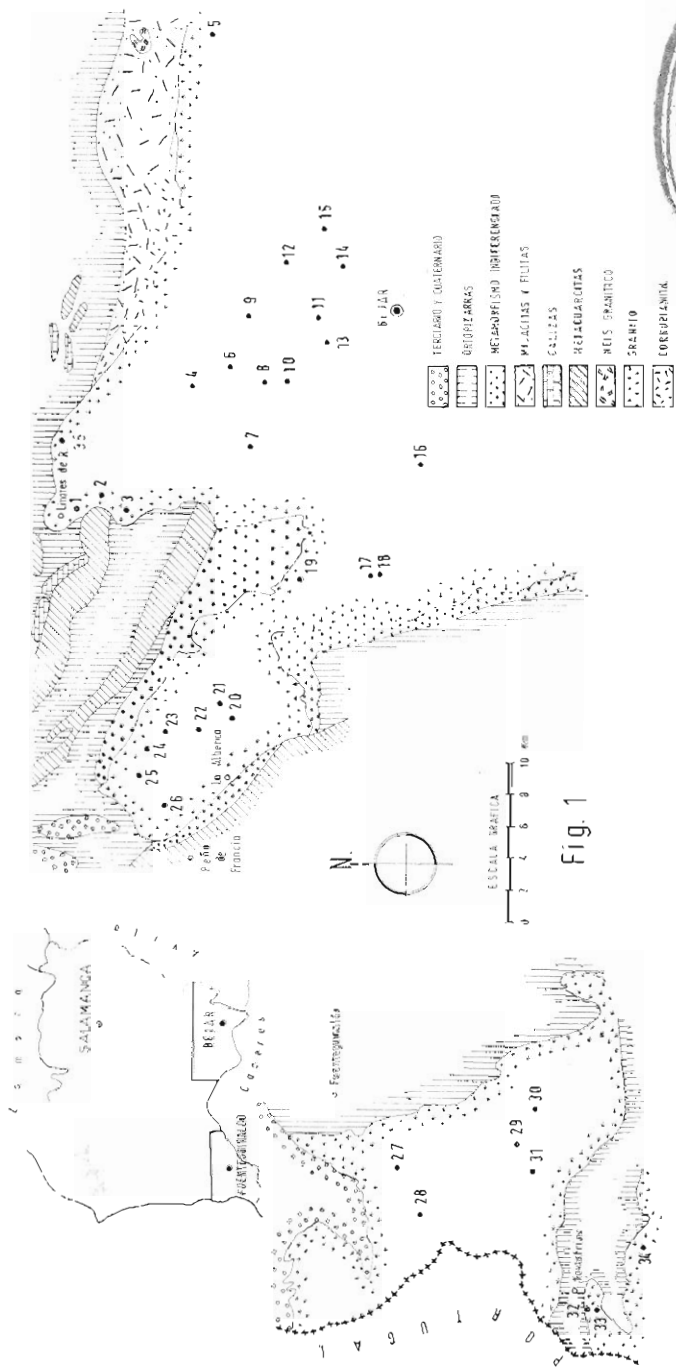
EL MEDIO GEOLOGICO

En la figura 1 quedan representadas la posición de las muestras empleadas y el esquema geológico de la zona correspondiente, según LÓPEZ DE AZCONA y cols. (1967). La situación precisa de éstas, así como su composición química, se da en las tablas 1 y 2.

El granito situado al E y S de Linares de Riofrío es notablemente más homogéneo que los restantes, en apariencia. Corta claramente a las estructuras hercinianas del sinclinal de Tamames. Más hacia el E, en Cespedosa, ya hay un acomodo de los contactos a las estructuras de las rocas encajantes, como señala SCHMIDT-THOMÉ (1950). La intrusión sinorogénica de dirección SE-NW del granito de La Alberca-Sequeros es muy clara, más aún que en el granito situado al S de Navasfrías.

Las edades exactas de las intrusiones se desconocen. Estos granitos cortan ciertas estructuras hercinianas o se acomodan a ellas; entre Linares de Riofrío y Los Santos se ponen en contacto con el granito, en diversas zonas, rocas carbonatadas (SAAVEDRA, 1971; SAAVEDRA y cols., 1971) de edad cámbrica (MARTÍNEZ y GARCÍA DE FIGUEROLA, 1972), al mismo tiempo que se evidencia una modificación estructural de este encajante (K. MARZ, comunicación verbal). La aureola al S de Linares contiene abundante quiastolita, mientras que al E del mismo lugar hay un desarrollo de cordierita y otros minerales inexistentes o poco abundantes en la primera.

Los estudios de PELLITERO (1971), SAAVEDRA y cols. (1971) y MADRUGA (1972) han puesto de manifiesto la presencia de andalucita en granitos de La Alberca-Sequeros, cordierita en el de Linares y vesubiana y wollastonita en la aureola de contacto en Monleón, Casas de Monleón y Los Santos. Por otra parte, GARCÍA DE FIGUEROLA (1954, 1966 y 1973) ha señalado la existencia de diversas variedades de granitos, desde los de tendencia alcalina hasta granodioritas, en el área de Fuenteguinaldo-Navasfrías-El Payo, indicando asimismo la aparición de andalucita en el granito de contacto de las proximidades de Peñaparda y el débil carácter del metamorfismo regional, sobre el que se superpone un metamorfismo de contacto de grado medio o bajo que, sólo muy excepcionalmente, en un punto de la región, alcanza el grado de las corneanas piroxénicas.



Granito al E y S de Linares

Los contenidos en Na_2O , K_2O , CaO y ferromagnesianos (SAAVEDRA, 1971, y datos de este trabajo, tabla 3) corresponden en su mayor parte a adamellitas, con variaciones locales a términos más o menos alcalinos. La moscovita no existe o está muy subordinada, mientras que la cordierita es a veces abundante (cercañas de Los Santos, por ejemplo).

Al microscopio se observa, normalmente, un desarrollo de plagioclasas. La albita u oligoclasa ácida corroe a los feldespatos potásicos: se desarrolla a veces una corona a su alrededor. En otras ocasiones, aparecen manchas y, en general, hay un contenido notable de pertitas en casi todos los casos. La zonación de feldespatos es común, así como la presencia de microclina.

Químicamente, es muy claro este fenómeno: son estos granitos precisamente los más ricos en sodio y calcio, tabla 3, que traducen la abundancia de plagioclasas.

El batolito, en general, es relativamente uniforme. Da aureolas de contanto amplias y bien desarrolladas (la quiastolita, p. ej., se sigue en el terreno, al S de Linares, durante más de 1 Km. de distancia del contanto). No se han observado pequeños apuntamientos graníticos en ella. Fuera del batolito, a veces a notable distancia, aparecen rocas de su cortejo (pegmatitas, etc.).

Granito de La Alberca-Sequeros

El hecho más llamativo es la abundancia de facies en relación con sus reducidas dimensiones. El centro del batolito está constituido por un granito de grano fino, sacaroides, más o menos leucocrático, con biotita o de dos micas, frecuentemente andalucítico, y variado: tendencias alcalinas o dioríticas, sistemas de diaclasas ordenados de acuerdo con el encajante, etc. En los bordes existe un granito semejante en parte al de Linares: grano grueso, cordierítico, feldespatos zonados, con biotita sola o con moscovita muy subordinada. Finalmente, en el extremo S de este granito, el carácter porfírido se desarrolla de manera considerable.

En general, ya hay factores nuevos con respecto al anterior. Además, la clorita es mucho más abundante y, sobre todo, se hace evidente el fenómeno de microclinización de plagioclasas; éstas quedan corroídas y rodeadas de una capa de feldespato potásico. El aumento de K y disminución de Ca y Na con relación al granito de Linares traducen químicamente muy bien esta evolución mineralógica, tablas 2 y 3.

La aureola de contacto es aquí más reducida que en el caso anterior.

Granito al W y S de Fuenteguinaldo

La presencia de microclina, más o menos abundante, es permanente. El granito es de dos micas, con clorita y biotita en cantidades variables. La corrosión de plagioclasas es común (descenso en Na y Ca, con aumento de K, tablas 2 y 3). Además, la andalucita prismática hace su aparición en el centro del macizo, a lo largo de una banda de dirección NE (curso del río Agueda), sin asociación visible a enclaves. Hay, pues, varias facies. Pero se trata ya de verdaderos granitos, todo lo más calcoalcalinos.

Granito al S de Navasfrías

Las características cambian ya notablemente. Existen semejanzas con respecto al granito anterior: presencia de microclina, moscovita y biotita con predominio general de la segunda sobre la tercera, clorita más o menos abundante y clasificación adecuada como granitos. Pero la corrosión de plagioclasas por feldespato potásico está mucho más avanzada (descensos brutales de Na, Ca y aumento del K, tablas 2 y 3) y, sobre todo, ya hay intensas deformaciones: cristales de feldespatos o micas torcidos, alteración de biotita en feldespato potásico (reacción de Chayes, muy común en granitos con biotita que sufren deformaciones tectónicas). No existen minerales zonados.

Por tanto, la evolución granítica está controlada aquí por cierto número de factores que no se presentaban en los otros granitos.

El metamorfismo de contacto

La presencia de niveles carbonatados entre niveles silíceos, más o menos pelíticos, y su metamorfización por el granito (borde Linares-Los Santos) da una gama de minerales metamórficos extraordinariamente útil para definir el fenómeno.

Entre Monleón y Los Santos aparecen cornubianitas: los materiales silíceos afectados por un débil metamorfismo regional (facies esquistos verdes) han recrystalizado. Aparece sillimanita fibrosa en poca cantidad, incluida en otros minerales. La impresión es que se está muy próximo a las condiciones de estabilidad de ésta, justamente en el límite. Por tanto, es evidente que, en el diagrama P-T, la posición de los minerales presentes puede arrojar mucha luz sobre estas condiciones de presión y temperatura.

El problema radica en la falta de diagramas apropiados para dar una buena exactitud. En la tabla 4 se indica la posición del punto triple según diversos autores. Desde luego, son menos de fiar los datos obtenidos termodinámica-

mente. Los estudios experimentales se iniciaron con BELL (1963) y KHITAROV y cols. (1963). Pero los trabajos más recientes tienden a bajar la presión correspondiente al punto triple. Las observaciones de WINKLER (1965) a este respecto ya indican que hay que rechazar valores de P superiores a unos 7 kb. Las citas más modernas señalan, en efecto, presiones que nunca alcanzan los 8 kb. En el caso aquí considerado no interesa exactamente la posición del punto triple, sino el límite de estabilidad andalucita-sillimanita. Y, prácticamente, para presiones inferiores a 4 kb la línea límite aludida dada por Althaus (1967), PUGIN y KHITAROV (1968), etc., es muy semejante. Se adoptó, pues, una de ellas, la dada por WINKLER (1965). Los resultados obtenidos utilizando otras más recientes han sido los mismos.

Las diferencias que puedan existir aquí quedan enmascaradas por otro factor importante, prácticamente no estudiado. Se trata de la materia carbonosa. En los esquistos aquí presentes es común la presencia de carbono, bien sea como grafito u otra forma química. Con Fe hay una reacción de equilibrio de oxidación-reducción con formación de cantidades variables, según la P y T de CO_2 (MIYASHIRO, 1964), siendo entonces $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{Total}}$ por ser $P_{\text{H}_2\text{O}} \downarrow \cdot P_{\text{CO}_2} = P_{\text{Total}}$. Los campos de estabilidad varían, como ha puesto de manifiesto KERRICK (1972) en su estudio sobre la génesis de andalucita a partir de moscovita.

Con estas reservas hay que considerar toda interpretación teórica. En la figura 2 se representan los campos de estabilidad de diversos minerales de acuerdo con los datos recogidos en WINKLER (1965), GREENWOOD (1962 y 1967), PIWINSKII (1968) y PIWINSKII y WILLIE (1968). No se han representado las líneas correspondientes a los límites de estabilidad de la idocrasa (ITO y AREM, 1970), mineral considerado del más alto grado del metamorfismo de contacto, por ser extraordinariamente amplios.

La presencia de sillimanita en el límite de estabilidad indica que se está en la línea andalucita-sillimanita, a una temperatura mayor de 600°C (WINKLER, 1965). Las consideraciones de JAEGER (1957) indican que, admitiendo las temperaturas del magma granítico del orden $700\text{-}800^\circ\text{C}$ (WINKLER, 1962), sería preciso una profundidad máxima del orden de 5-6 Km. (alrededor de 1,5 kb). Si se tiene en cuenta la presencia de microclina en granito (temperatura inferior a 650°C), puede precisarse más, pero este límite es suficiente. En estas condiciones la presencia de wollastonita no sería posible para una presión parcial de CO_2 inferior a 0,25 aproximadamente. Ello limita también superiormente la presión: los valores de ésta han de ser inferiores a algo más de 3 kb. De la misma manera, los valores de X_{CO_2} , superiores a 0,5 han de ser descartados. Así quedan establecidos los límites de P y T de formación del contacto inmediato como $630\text{-}670^\circ\text{C}$ ($\pm 20^\circ$) y 1,5-3,8 kb.

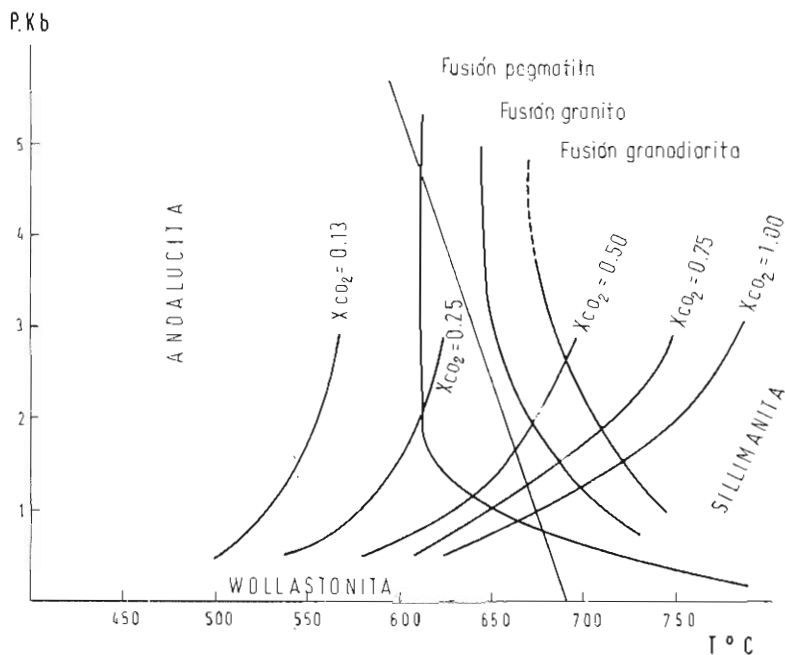


Fig. 2

Las consideraciones de REVERDATTO y cols. (1970), basadas en el estudio de más de 50 casos en todo el mundo, pueden precisar más. El criterio de Ingersoll (razón del espesor de la aureola al espesor del granito) es siempre inferior a 0,2-0,3, situándose en el dominio que llaman no abisal (3 ó menos kb y 400-800°C de temperatura), de metamorfismo de contacto puro. En estas condiciones estos autores ponen de manifiesto que la temperatura de sobrecalentamiento del magma tiene una importancia secundaria frente a la temperatura de cristalización del mismo; el principal factor, entonces, en el desarrollo del metamorfismo de contacto es la profundidad, es decir, la temperatura de la roca encajante. En el caso aquí considerado, con una aureola relativamente extensa, esta temperatura ha debido de ser alta y, por tanto, también la profundidad de emplazamiento. Por tanto, se está en la zona más superior de este tipo de metamorfismo, de 2 a 3 kb de presión, en completo acuerdo también con la profundidad aproximada que darían las consideraciones de JAEGER (1957), un mínimo de unos 8 Km. Para esto último puede objetarse que el grado geotérmico tal vez haya sido mucho mayor (lo que implicaría menor profundidad), pero se está precisamente en una zona de débil metamorfismo regional.

En la misma figura 2 se pone de manifiesto la imposibilidad de existencia de andalucita primaria en granodioritas. Pero al pasar a términos menos cálcicos hay una aproximación de la curva de fusión al campo de estabilidad de la andalucita. Es decir, que cabe la posibilidad de aparición de este mineral en granitos verdaderos (carácter alcalino) a bajas presiones, del orden de 2 kb. Las formas de presentación de este mineral en las muestras estudiadas son también compatibles con un origen primario, sin ser considerado forzosamente como un resto metamórfico. Por tanto, al menos parte de los granitos de La Alberca-Sequeros y proximidades de Fuenteguinaldo se han formado a profundidades inferiores al de Linares, de unos 6 Km. o menos. Otro tanto cabe decir del granito situado inmediatamente al S de Navasfrías, en función de su aureola metamórfica con minerales correspondientes de grado medio o bajo.

CONSIDERACIONES GEOQUIMICAS

Técnicas empleadas

La separación de las biotitas se ha llevado a cabo previa pulverización grosera de los granitos, hasta tamaño de grano inferior a 2 mm., y utilización de separadora magnética y líquidos densos (bromoforno).

Una última purificación se realizó a mano y con ayuda de una lupa binocular.

El análisis químico de los elementos mayores y trazas se hizo siguiendo el método de SAAVEDRA y GARCÍA SÁNCHEZ (1972). Los resultados se presentan en tabla 5. Para las rocas graníticas utilizadas se ha seguido el mismo método de análisis previa pulverización a tamaño de grano ≤ 74 micras (200 mallas). Los resultados se incluyen en tabla 2.

El tratamiento estadístico de los resultados analíticos obtenidos se ha realizado considerando separadamente grupos de datos correspondientes a muestras de tipos determinados de granitos. Las medias aritméticas, desviaciones típicas y varianzas figuran en tabla 3. Las correlaciones realizadas, representadas por los coeficientes de correlación se presentan en la tabla 6.

Estudio de la distribución de elementos

Cuando se aborda el problema de la distribución geoquímica de los elementos trazas dentro de una serie magmática, es necesario considerar en primer lugar el aspecto dinámico del isomorfismo, SHAW (1964), puesto que en cada etapa de la cristalización varían las composiciones de las fases implicadas en el equilibrio y también los coeficientes de partición $(\frac{Tr}{M})_s / (\frac{Tr}{M})_c$ = D siendo Tr la concentración de el elemento traza y M la del elemento

mayor al cual sustituye en la red, s indica la solución y c la fase cristalina, MCINTIRE (1963). El tiempo y la inmovilidad son bastante importantes para alcanzar el equilibrio. Por consiguiente la actividad tectónica reinante es un factor primordial en el problema, TAUSON (1967), así como también las condiciones de profundidad y tamaño de la intrusión magmática.

Por lo que cabe pensar que una distribución cristaloquímica se favorece cuando las condiciones de cristalización son propicias para conseguir un verdadero equilibrio, que siendo función de P y T, lo será por consiguiente de la profundidad. También lo es del tamaño, composición y actividad tectónica de la intrusión. Recíprocamente la dispersión o amplitud de variación en el contenido de un determinado elemento dentro de una fase mineral será índice de las condiciones de cristalización del magma.

TAUSON (1967) hace una clasificación de los elementos trazas en función de la genética de la intrusión en elementos de dispersión cristaloquímica y elementos de concentración residual.

Se ha estudiado la dispersión de Co, Ni, Cu, Zn y Mn, expresada por la desviación típica σ o varianza σ^2 , tabla 3, observando que la menor dispersión en biotitas, menor valor numérico de estos parámetros, se presenta para la intrusión al E y S de Linares, de lo que se deduce que sus características de formación indican unas condiciones de equilibrio más perfectas (granito abisal en el sentido de Tauson). Esto implica una mayor profundidad y una menor influencia de la actividad tectónica que en los otros granitos (La Alberca-Sequeros, granito al W y S de Fuenteguinaldo), mesoabisales según TAUSON. Hechos que corroboran lo deducido anteriormente bajo otros criterios muy diferentes. Así pues la distribución geoquímica de los elementos trazas está íntimamente relacionada a las condiciones genéticas de la intrusión.

Por otra parte los contenidos medios de Fe y Ti en biotitas, tabla 3, armonizan los resultados antes citados y las conclusiones de IVANOV (1970), BUSHLYAKOV (1969), etc.: ambos porcentajes son función de la temperatura, más altos en batolitos más profundos. De idéntica manera la menor proporción media de Al en biotitas en el granito de Linares es un índice de mayor alcalinidad, IVANOV (1970), esto es, la mayor actividad del K, que se traduce en un estadio inferior de evolución postmagmática de este granito con respecto a los restantes.

Características cristaloquímicas

En cuanto se refiere a la distribución cristaloquímica, no se pretende establecer unas reglas o decidirse por alguna de las ya establecidas. La confusión al respecto es muy grande, ninguna de las reglas tiene aplicación universal pues sobre los parámetros cristaloquímicos en que se basan no son

constantes para un elemento dado, y únicamente se puede hablar de tendencias más o menos claras. Las reglas establecidas por GOLDSCHMIDT (1937) basadas únicamente en la carga y el radio del catión, no son aplicables en numerosos casos. Bien es verdad que este mismo parámetro, el radio, ha sido determinado (GOLDSCHMIDT (1937), PAULING (1949), WICKOFF (1963) etc.), utilizando distintos criterios teóricos y distintas experiencias, para distintas coordinaciones y aniones. Así, es normal encontrar tablas de radios iónicos cuyos valores oscilan ostensiblemente. Además tengamos en cuenta que los radios efectivos, MATSUI y SMOEJI (1969), vienen condicionados por la polarizabilidad de los aniones integrantes de la estructura cristalina, en este caso de las biotitas, que de por sí ya varían considerablemente, y por el poder polarizante del catión, DE VORE (1957). Por consiguiente, utilizando solamente este parámetro, es muy difícil encontrar algo coherente.

Las correlaciones más significativas que hemos encontrado, tabla 6, indican una clara tendencia para $Fe^{2+} - Ni^{2+}$ y para $Mg^{2+} - Co^{2+}$. Observando los radios iónicos de estos elementos, tabla 7, debería pensarse en un comportamiento geoquímico más estrecho entre $Fe^{2+} - Co^{2+}$ y $Mg^{2+} - Ni^{2+}$, al contrario de lo encontrado experimentalmente.

Al margen de este caso particular, hay un gran volumen bibliográfico, WAGER y MITCHELL (1951), RINGWOOD (1956), SMIRNOVA y cols. (1968), FLEISHER (1968), JAMBOR (1971 etc., que habla de la misma contradicción para estos pares de elementos y para otros muchos de supuesta afinidad geoquímica. RINGWOOD (1955) trató de aclarar el problema indicando que no se puede hablar de compuestos iónicos puros, sino que debido al poder de polarización del catión y polarizabilidad del anión se crea una distorsión de la densidad de carga electrónica alrededor de un ión, traducándose esto en la aparición de un carácter covalente más o menos acusado, en el enlace. RAMBERG (1952) ha demostrado que la polarización aumenta desde los ortosilicatos hacia los tectosilicatos. Ella disminuye por el contrario con el reemplazamiento de Si por Al.

Por todo ello, RINGWOOD, propuso la electronegatividad como parámetro ideal para explicar el isomorfismo. Por las mismas causas que RINGWOOD, AHRENS (1952), JEDWAD (1951) y NOCKOLD y MITCHELL (1948) buscaron sus reglas particulares. AHRENS utiliza el potencial de ionización y define una función $\Phi = \frac{I_A}{I_B}$, afinidad aniónica y demuestra una coherencia estrecha entre dos cationes A y B cuando sus potenciales de ionización son muy semejantes y la afinidad aniónica, por consiguiente, muy cercana a la unidad.

JEDWAD (1951) utiliza los coeficientes de energía reticular, concebidos como la contribución de un ión a la energía reticular del compuesto.

NOCKOLD y MITCHELL, se basan en los calores de fusión de los óxidos. Pero todas ellas tienen numerosos inconvenientes para su aplicación. Más recientemente, BURNS y FYFE (1966) (1967), concluyen que ninguna de ellas son leyes generales puesto que todos los parámetros utilizados son calculados en condiciones especiales y naturalmente varían dependiendo de numerosos factores, como la polarización y polarizabilidad ya apuntada, estructura cristalina, variaciones en la composición química del sistema y las funciones termodinámicas.

También hay que señalar la aplicación de las reglas de isomorfismo para estructuras cristalinas perfectas. Aparte de los trabajos de DE VORE (1955, 1963) es muy raro encontrar publicaciones que consideren estructuras cristalinas reales. En este mismo punto insiste GOÑI (1966), quien además de no ignorar la existencia del isomorfismo como tal, indica la enorme importancia de los fenómenos de absorción y adsorción, en la localización de los elementos trazas dentro de las imperfecciones estructurales de la red, en las microfisuras o en las superficies de separación de los cristales. Hechos demostrados experimentalmente con el estudio mediante microsonda electrónica. Igualmente parece ser que la tectónica está íntimamente relacionada con este último modo de localización de los elementos trazas.

Se vio anteriormente una tendencia clara entre $Fe^{3+} - Ni^{2+}$ y $Mg^{2+} - Co^{2+}$, y también, pero no tanto, entre $Mg^{2+} - Mn^{2+}$, inexplicables desde el punto de vista de sus radios iónicos respectivos. Siguiendo los criterios expuestos anteriormente y utilizando las electronegatividades, tabla 7, ahora sí observamos la similitud de estos parámetros entre $Ni^{2+} - Fe^{2+}$, $Co^{2+} - Mg^{2+}$ y $Mn^{2+} - Mg^{2+}$. En este caso sí parece evidente el criterio de RINGWOOD. Si atendemos a la afinidad aniónica de AHRENS, tenemos para $Ni^{2+} - Mg^{2+}$ $\Phi = 1,20$, y para $Ni^{3+} - Fe^{2+}$ $\Phi = 1,11$ completamente de acuerdo con lo observado, pues las diferencias de ambas Φ son considerables. Sin embargo, para $Co^{2+} - Mg^{2+}$, $Co^{2+} - Fe^{2+}$ y $Mn^{2+} - Mg^{2+}$, $Mn^{3+} - Fe^{2+}$, no hay nada claro pero hay que considerar que todos estos valores de Φ difieren muy poco de la unidad, son todos inferiores a 1,15, valor que parece limitar la afinidad geoquímica entre dos elementos.

Los coeficientes energéticos EK, tabla 7, no parecen dar ninguna luz sobre el comportamiento de estos elementos en el caso que nos ocupa.

Los puntos de fusión para los óxidos MgO, CoO, FeO, NiO, con coordinación octaédrica y los calores de fusión, indican una similitud para la pareja $Fe^{2+} - Ni^{2+}$ pero no así para $Co^{2+} - Mg^{2+}$.

En lo que se refiere al Cu y Zn no hemos encontrado ninguna correlación significativa que se traduzca en alguna tendencia semejante con algún elemento mayor de los considerados. Lo mismo puede decirse para las correla-

ciones hechas con el Ti y el Al, aunque haya algunas significativas, pero de carácter particular para alguno de los grupos de datos considerados y que no parecen indicar ninguna tendencia general. Es, pues, muy claro que en las condiciones de presión y temperatura en que cristalizaron los granitos estudiados el Ni, Co y Mn se distribuyen más o menos de acuerdo con los contenidos en elementos mayores, mientras que para los restantes elementos en trazas hay que buscar un modelo distinto. Pueden estar como compuestos independientes englobados en otros minerales, como inclusiones fisurales, etc.

CONCLUSIONES

La aplicación conjunta de los datos experimentales de la Petrología experimental, las observaciones en el campo, los estudios mineralógicos y las consideraciones geoquímicas conducen a un resultado coherente. El granito de Linares se ha emplazado a una profundidad no inferior a 8 Km., viéndose relativamente libre de la influencia tectónica. Por tanto, sus productos de diferenciación han podido alejarse del batolito, la cristalización es más próxima a las condiciones ideales que en los otros granitos y la evolución post-magmática es menor, no apareciendo asociadas las mineralizaciones de Sn, W, etc. (VARLAMOFF, 1968). La dispersión de elementos trazas queda regulada por las leyes cristalóquímicas y, en general, es pequeña. La varianza correspondiente a los diversos elementos en biotitas es la tercera o cuarta parte de la que aparece en los restantes batolitos.

En los granitos de La Alberca-Sequeros, Fuenteguinaldo y Navasfrías (este último constituyendo la parte más septentrional del batolito del Jálama) la profundidad de emplazamiento es menor, afectándose ya notablemente por la tectónica: la disposición NW-SE, herciniana, es a veces muy evidente; la dispersión de los elementos traza en biotitas es notable, comienza una desestabilización de biotitas y plagioclasas con liberación de elementos traza incluidos en estos minerales que constituyen yacimientos importantes.

Los contenidos medios en Fe_2O_3 , TiO_2 y Al_2O_3 en biotitas corroboran las condiciones genéticas ya deducidas.

Con respecto a la distribución cristalóquímica en biotitas la coherencia geoquímica más clara se presenta para los pares $\text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+} - \text{Co}^{2+}$, explicables perfectamente desde el punto de vista de Ringwood, es decir, considerando las electronegatividades de estos iones como el factor determinante en el isomorfismo, independientemente de la carga y el radio.

Muestra	Latitud N	Longitud W	Hoja topográfica
1	40°35'25"	2°13'50"	527
2	40°31'40"	2°13'35"	527
3	40°32'35"	2°13'50"	527
4	40°30'0"	2°7'0"	553
5	40°28'55"	1°52'10"	553
6	40°29'40"	2°9'10"	553
7	40°29'10"	2°11'5"	552
8	40°27'10"	2°8'25"	553
9	40°29'30"	2°5'25"	553
10	40°29'30"	2°8'35"	553
11	40°25'20"	2°5'35"	553
12	40°26'35"	2°3'0"	553
13	40°25'10"	2°5'55"	553
14	40°24'45"	2°2'50"	553
15	40°26'15"	2°0'48"	553
16	40°22'40"	2°10'0"	552
17	40°24'20"	2°15'10"	552
18	40°24'25"	2°15'15"	552
19	40°26'45"	2°16'15"	552
20	40°28'50"	2°22'50"	527
21	40°29'20"	2°22'30"	527
22	40°29'30"	2°23'10"	552
23	40°31'50"	2°23'45"	527
24	40°31'30"	2°24'5"	527
25	40°32'10"	2°25'35"	527
26	40°31'20"	2°27'10"	527
27	40°23'32"	3°1'45"	550
28	40°22'50"	3°3'50"	550
29	40°18'20"	3°0'20"	573
30	40°18'55"	2°59'35"	573
31	40°17'30"	3°1'40"	573
32	40°16'30"	3°8'50"	573
33	40°16'40"	3°8'40"	573
34	40°13'40"	3°5'50"	573
35	40°35'0"	2°9'35"	528

TABLA 1

Coordenadas de situación de las muestras. Longitud con respecto al meridiano de Madrid

Muestra	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ Total	TiO ₂
1	2,98	5,28	2,10	0,99	3,30	0,25
2	3,10	5,28	1,75	1,01	3,25	0,24
3	3,13	5,04	1,95	1,14	3,70	0,30
4	3,20	5,52	2,25	1,28	4,25	0,30
5	2,90	4,92	2,28	1,30	4,70	0,35
6	2,95	4,80	2,02	1,22	4,15	0,37
7	2,65	3,78	1,60	1,00	3,38	0,25
8	2,95	4,56	2,35	1,25	3,50	0,30
9	3,20	4,44	2,34	1,78	5,00	0,35
10	2,90	5,28	2,42	1,30	3,87	0,30
11	3,15	5,16	2,35	1,40	3,69	0,25
12	3,00	4,80	2,45	1,70	4,81	0,40
13	2,94	4,56	2,05	1,12	3,70	0,30
14	3,04	5,04	2,95	1,95	5,94	0,35
15	3,05	5,05	2,45	1,45	4,06	0,25
16	2,94	4,92	2,15	1,30	3,87	0,25
17	3,01	4,56	1,81	1,12	3,38	0,30
18	2,85	5,28	1,55	1,00	3,25	0,31
19	3,10	6,00	1,51	0,95	3,08	0,30
20	2,75	5,64	0,61	0,42	1,75	0,20
21	3,02	5,64	1,20	0,50	2,13	0,15
22	2,31	6,94	0,44	0,39	1,75	0,10
23	2,90	6,00	1,18	0,83	2,51	0,22
24	3,03	5,64	1,36	0,76	2,97	0,28
25	3,13	6,12	1,39	1,22	4,00	0,30
26	2,95	3,00	2,30	1,09	4,25	0,25
27	2,93	5,76	1,20	0,60	2,25	0,21
28	3,25	6,36	1,02	0,55	1,75	0,15
29	2,90	5,52	1,42	0,88	2,80	0,25
30	2,55	6,48	1,40	0,85	1,88	0,20
31	2,50	5,40	1,41	1,03	2,80	0,25
32	2,00	6,72	0,45	0,69	2,80	0,20
33	2,40	6,84	0,48	0,55	2,90	0,35
34	2,98	6,00	0,88	0,35	1,50	0,09
35	3,02	5,52	1,98	1,04	3,19	0,30

TABLA 2

Datos analíticos de los granitos utilizados. Resultados expresados en % en peso

	Ni	Co	Zn	Cu	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	TiO ₂ Al ₂ O ₃	
Biotitas del granito de Linares	\bar{X}	68	43	420	30	0,420	25,02	2,89	18,20
	σ	13	9	48	17	0,084			
	σ^2	169	81	2.323	285	0,010			
Biotitas del granito de La Alberca- Sequeros	\bar{X}	58	42	516	32	0,500	19,21	2,10	19,93
	σ	28	15	103	20	0,180			
	σ^2	799	226	10.692	400	0,030			
Biotitas de los granitos de Fuente- guinaldo y Navasfrías	\bar{X}	75	27	693	32	0,364	20,52	2,43	20,61
	σ	25	9	239	23	0,085			
	σ^2	625	81	57.000	507	0,010			

		Na ₂ O	K ₂ O	CaO
Granito de Linares	\bar{X}	3,00	4,99	2,12
Granito de La Alberca-Sequeros	\bar{X}	2,87	5,56	1,21
Granito al S y W de Fuenteguinaldo	\bar{X}	2,69	6,14	1,03

TABLA 3

Medias aritméticas, \bar{X} , desviaciones típicas, σ , y varianzas, σ^2 , de los valores de contenidos en elementos en granitos y biotitas correspondientes. Óxidos expresados en % en peso. Elementos en partes por millón. Obsérvese la menor dispersión en las muestras del granito de Linares

Temperatura °C	Presión Kb	Referencia
320	8	Miyashiro (1961)
580	12,5	Buerger (1961)
570	7,5	Schiling (1962)
300	8	Bell (1963)
390	9	Khitarov y col. (1963)
570	7,5	Winkler (1965)
410	2,4	Weill (1966)
430-480	2,1-2,8	Fyfe y Turner (1966)
510	4	Newton (1966)
430	5,9	Holm y Kleppa (1966)
595	6,5	Althaus (1967)
520	7,5	Pugin y Khitarov (1968)
622	5,5	Richardson y col. (1969)
501	3,76	Holdaway (1971)

TABLA 4

Coordenadas del punto triple del sistema andalucita-sillimnita-distena en el diagrama P-T

Mues- tra	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃ Total	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Ni	Co	Cu	Zn
1	16,00	6,65	21,25	19,50	2,37	0,470	68	35	52	440
2	14,05	8,12	26,60	22,50	3,00	0,630	35	35	17	450
3	16,77	6,88	22,75	20,25	3,00	0,430	65	35	13	390
4	16,30	8,50	22,50	15,25	3,50	0,405	68	35	60	400
5	—	7,50	28,75	16,75	4,00	0,390	68	45	50	350
6	13,85	8,00	26,00	17,75	3,12	0,395	63	45	25	390
7	18,74	7,77	23,75	20,00	3,12	0,430	70	35	10	430
8	15,20	7,75	26,50	17,50	1,70	0,500	70	45	12	400
9	18,00	8,20	38,75	15,50	3,00	0,350	68	33	32	370
10	14,52	8,75	25,00	17,50	4,00	0,495	70	50	37	440
11	15,50	10,37	32,50	21,75	3,12	0,495	65	58	50	520
12	16,35	8,50	21,87	14,75	3,35	0,350	67	48	21	370
13	12,20	7,50	25,80	17,50	2,05	0,425	30	55	17	400
14	16,46	9,38	23,75	14,50	3,50	0,295	85	40	29	390
15	12,56	8,50	22,00	17,00	2,25	0,455	45	45	28	380
16	18,90	7,20	26,50	—	—	—	72	35	—	—
17	16,20	7,75	25,80	16,75	3,12	0,430	68	50	28	410
18	—	6,50	12,50	17,75	3,00	0,250	150	60	61	500
19	13,50	7,62	24,50	21,50	1,87	0,330	70	45	18	510
20	13,60	5,25	23,75	22,50	1,55	0,820	35	40	10	590
21	11,80	6,20	15,50	19,25	1,30	0,600	60	60	20	480
22	16,50	5,00	18,25	23,50	1,50	0,320	110	35	30	700
23	16,07	6,25	21,87	15,75	2,75	0,500	35	40	26	480
24	17,60	7,25	21,87	19,25	2,87	0,475	70	35	60	490
25	16,17	4,37	18,70	21,25	1,87	0,290	68	20	60	370
26	12,20	8,85	14,50	17,50	2,87	0,500	30	63	20	500
27	18,90	5,75	25,00	20,75	3,25	0,480	50	34	28	650
28	12,80	7,80	15,25	27,25	1,70	0,350	120	35	80	880
29	16,80	6,25	20,50	15,75	2,20	0,335	75	20	17	580
30	—	6,20	16,25	17,25	2,50	0,280	85	20	16	580
31	18,50	6,70	21,50	18,50	2,50	0,395	80	30	18	560
32	—	6,63	26,25	—	2,87	0,320	85	30	48	640
33	15,60	4,63	17,50	22,75	2,25	0,275	45	30	37	450
34	18,50	4,75	21,87	20,75	2,25	0,475	70	18	15	1.200
35	18,80	6,20	22,30	21,75	1,75	0,435	70	28	12	420

TABLA 5

Datos analíticos de las biotitas. Óxidos en % en peso. Elementos en p.p.m.

	TiO ₂	MnO	Ni	Cu	Zn	Co	
FeO	0,19	-0,25	0,63	- 0,63	-0,23	-0,23	Biotitas del granito de Linares. N = 20.
MgO	0,42	0,16	0,05	0,31	0,15	0,06	
TiO ₂	-	-0,10	0,19	0,12	0,46	-0,20	
FeO	0,45	-0,39	0,51	-0,78	-0,01	0,15	Biotitas de los gra- nitos de La Alber- ca-Sequeros, Fuen- teguinaldo y Na- vasfrías. N = 15.
MgO	0,36	0,22	0,04	0,53	0,18	-0,07	
TiO ₂	—	-0,17	-0,35	-0,08	-0,01	-0,09	

TABLA 6

Coefficientes de correlación entre pares de elementos de biotitas

N = número de muestras.

	c	r	e	I	EK
Fe ²⁺	6	0,74	185	16,2	580
Mg ²⁺	6	0,66	174	15	590
Ti ⁴⁺	6	0,68	260	44,7	2.150
Al ³⁺	6	0,51	—	28,3	1.280
Mn ²⁺	6	0,80	170	15,7	560
Ni ²⁺	6	0,69	220	18,1	620
Co ²⁺	6	0,72	200	17,3	620
Zn ²⁺	6	0,74	208	17,9	610
Cu ²⁺	6	0,72	235	20,3	630

TABLA 7

Parámetros cristaloquímicos de los elementos estudiados

c = coordinación
 r = radio iónico en Å
 e = electronegatividad Kcal/atom.g
 I = potencial de ionización eV
 EK = coeficiente de energía reticular
 Según GREEN (1959)

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L. H. (1952): *The use of ionisation potentials*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155-169.
- ALTHAUS, E. (1967): *The triple point andalusite-sillimanite-kyanite*. Contr. Mineral and Petrol., 16, 29-44.
- BELL, P. (1963): *Aluminium silicate system: Experimental of the triple point*. Science, 139, 1055-1056.
- BUERGER, M. J. (1961): *Polymorphism and phase transformation*. Fortschr. Mineral, 39, 9-24.
- BURNS, R. G. and FYFE, W. S. (1966): *Distribution of elements in geological processes*. Chem. Geol., 1, 49-56.
- (1967): *Trace element distribution rules and their significance*. Chem. Geol., 2, 89-104.
- BUSHLYAKOV, I. N. (1969): *Titanium content of amphibole and biotite from granitoids as an indicator of the conditions under which they formed*. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 186, 924-927.
- DE VORE, G. W. (1955a): *The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements*. Journal of Geol., 63, 159-190.
- (1955b): *Crystal growth and the distribution of elements*. Journal of Geol., 63, 471-495.
- (1957): *The association of strongly polarizing anions with weakly polarizing cations as a major influence in element distribution, mineral composition and crystal growth*. Journal of Geol., 65, 178-195.
- (1963): *Composition of silicate surface and surface phenomena*. Univ. Wyoming Contrib. Geol., 2, 21-38.
- FLEICHER, M. (1968): *Variation of the ratio Ni/Co in igneous rocks series*. Journ. of the Washington Acad. Sci., 108-117.
- FYFE, W. S. and TURNER, F. J. (1966): *Reappraisal of the metamorphic facies concept*. Contrib. Mineral and Petrol., 12, 354-364.
- GARCÍA DE FIGUEROLA, L. C. (1954): *Contacto entre el granito y facies de los esquistos verdes en Perosín (Peñaparda, Salamanca)*. Extracto de Notas y Comun. del Inst. Geol. y Min. de España, n.º 33, 2-31.
- (1966): *Datos petrológicos de la Sierra de Gata (Cáceres)*. Rev. Fac. Cienc. de Oviedo, VII, 53-79.
- (1973): *Memoria explicativa de la Hoja Geológica, escala 1:50.000, n.º 573 (Gata, Cáceres)*. Inst. Geol. y Min. de España.
- GARCÍA DE FIGUEROLA, L. C. y MARTÍNEZ GARCÍA, E. (1972): *El Cámbrico Inferior de La Rinconada (Salamanca, España Central)*. Studia Geológica, 3, 33-41.
- GOLDSCHMIDT, J. R. (1937): *The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks*. Journ. Chem. Soc., 655.
- GOÑI, J. (1966): *Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques*. Mémoires du B.R.G.M., 45, 1-70.
- GREEN, J. (1959): *Geochemical table of the elements for 1959*. Geol. Soc. Amer. Bull., 70, 1127-1184.

- GREENWOOD, H. J. (1962): *Metamorphic reactions involving two volatile components*. Carnegie Inst. Wash. Year Book, 61, 82-85.
- (1967): *Wollastonite: stability in H₂O - CO₂ mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada*. The Amer. Mineral., 52, 1669-1680.
- HOLDAWAY, M. J. (1971): *Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram*. Amer. Journ. of Science, 271, 97-131.
- HOLM, J. L. and KLEPPA, O. J. (1966): *The thermodynamic properties of the aluminium silicates*. Amer. Mineralogist, 51, 1608-1622.
- ITO, J. and AREM, J. E. (1970): *Idocrase: Synthesis, phase relations and crystal chemistry*. The Amer. Mineral., 55, 880-912.
- IVANOV, V. S. (1970): *Composition of biotite in granitoids, as influenced by temperature and chemical activity of potassium*. Internat. Geol. Rev., 13, n.º 5, 649-657.
- JAEGER, J. C. (1957): *The temperature in the neighborhood of a cooling intrusive sheet*. Amer. Journ. of Sci., 255, 306-318.
- JAMBOR, J. L. (1971): *Some minor elements in the Nipissing Diabase*. Geol. Surv. of Canada, 320-353.
- JEDWAB, J. (1951): *La théorie des coefficients énergétiques*. Soc. Geol. Belg., 74, 7, 10, 237-243.
- KERRICK, D. M. (1972): *Experimental determination of muscovite + quartz stability with $P_{H_2O} < P_{total}$* . Amer. Journ. of Sci., 272, 946-958.
- KHITAROV, N. I.; PUGIN, V. A.; BIN, C. and SLUTSKII, A. B. (1963): *Relation between andalusite, kyanite and sillimanite in the field of moderate temperatures and pressures*. Geochemistry, 3, 235-244.
- LÓPEZ DE AZCONA, J. M.; MINGARRO MARTÍN, F. y LÓPEZ DE AZCONA Y FRAYLE, M. C. (1967): *Mapa Geológico 1:200.000 de la provincia de Salamanca*. Inst. Geol. y Min. de España.
- MCINTIRE, W. L. (1963): *Trace element partition coefficients, a review of theory and applications to geology*. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1209-1264.
- MADRUGA, F. (1972): Trabajo de licenciatura. Salamanca.
- MATSUI, Y. and BANNO, S. (1970): *Partition of divalent transition metals between coexisting ferromagnesian minerals*. Chem. Geol., 5, 259-265.
- MIYASHIRO, A. (1961): *Evolution of metamorphic belts*. Journ. Petrol., 2, 277-311.
- (1964): *Oxidation and reduction in the Earth's crust with special reference to the role of graphite*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 717-729.
- NEWTON, R. C. (1966): *Kyanite-andalusite equilibrium from 700° to 800°C*. Science, 153, 170-172.
- NOCKOLS, S. R. and MITCHELL, R. L. (1948): *The geochemistry of some caledonian plutonic rocks: a study in the relationship between the major and trace elements of igneous rocks and their minerals*. Roy. Soc. Edinburgh Trans., 61, II, n.º 20, 533-575.
- PAULING, L. (1949): *La nature de la liaison chimique*. Presses Univ. de France. Paris.
- PELLITERO, E. (1971): Trabajo de licenciatura. Salamanca.
- PIWINSKII, A. J. and WYLLIE, P. J. (1968): *Experimental studies of igneous rock series: a zoned pluton in the Wallowa batholith, Oregon*. Journ. of Geol., 76, 205-234.
- PIWINSKII, A. J. (1968): *Experimental studies of igneous rock series. Central Sierra Nevada Batholith, California*. Journ. of Geol., 76, 548-570.

- PUGIN, V. A. and KHITARON, N. I. (1968): *The system $Al_2O_3-SiO_2$ at high temperatures and pressures*. Geokhimiya, 2, 157-165.
- RAMBERG, H. (1952): *Chemical bond and distribution of cations in silicates*. Journ. of Geol., 60, 331-355.
- REVERDATTO, V. V.; SHARAPOV, V. N. and MELAMED, V. G. (1970): *The controls and selected peculiarities of the origin of contact metamorphic zonation*. Contr. Mineral. and Petrol., 29, 310-337.
- RICHARDSON, S. W.; GILBERT, M. C. and BELL, P. M. (1969): *Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point*. Amer. Journ. of Sciences, 267, 259-272.
- RINGWOOD, A. E. (1956): *The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization*. Part. I: *The influence of electronegativity*. Geochim. Cosmochim. Acta, 7, 189-202.
- SAAVEDRA ALONSO, J. (1971): *Las formaciones paleozoicas de la comarca salmantina, Sierra de Francia y sus procesos de alteración*. Tesis de Ciencias 1969-70 (Acta Salmanticensia, Ciencias 37).
- SAAVEDRA ALONSO, J.; PELLITERO PASCUAL, E.; EGIDO MANZANO, M. y SÁNCHEZ HERNÁNDEZ, M. C.: *Estudios mineralogénicos en el borde granítico de Linares de Riofrío-Fuentes de Béjar (Salamanca)*. Reunión conmemorativa del I Centenario de la fundación de la R. Soc. Esp. de Hist. Nat. Madrid 1971 (en prensa).
- SAAVEDRA ALONSO, J. y GARCÍA SÁNCHEZ, A. (1972): *Método rápido de determinación de elementos mayores, menores y trazas en rocas y suelos*. Anales de Edaf. y Agrobiol., XXXI, 7-8, 649-672.
- SHAW, D. M. (1964): *Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines*. Masson & Cie. Paris.
- SMIRNOVA, V. P.; NESTERINKO, G. V. and AL'MUKHAMEDOV, A. I. (1968): *The mode of occurrence of nickel and cobalt in mafic rocks*. Geokhimiya, 4, 411-423.
- SCHMIDT-THOME, P. (1950): *Basamento paleozoico y cobertura moderna en la parte occidental de España Central (Provincias de Salamanca y Cáceres)*. Public. extr. s. geol. de España. C.S.I.C., V, 93-146.
- SCHUILING, R. D. (1962): *Die petrogenetische Bedeutung der drei Modifikationen von Al_2SiO_5* . Neues Jahrb. Mineral, Monatsch., 200-214.
- TAUSON, L. V. (1967): *Geochemical behavior of rare elements during crystallization and differentiation of granitic magmas*. Geochem. Internat., 4, 1067-1075.
- VARLAMOFF, N. (1968): *Importance des phénomènes pulsatoires dans les processus postmagmatiques des granitoïdes*. XXIII Intern. Geol. Congress, 7, 233-239. Czechoslovakia.
- WAGER, L. R. and MITCHELL, R. L. (1951): *The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1, 129-208.
- WEILL, D. F. (1966): *Stability relations in the $Al_2O_3-SiO_2$ system calculated from solubilities in the $Al_2O_3-SiO_2-Na_3AlF_6$ system*. Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 223-238.
- WICKOFF, R. W. G. (1963): *Crystal structures*. Interscience. New York.
- WINKLER, H. G. (1962): *Viel Basalt und wenig Gabbrovening Rhyolith und viel Granit*. Beitr. Miner. und Petr., 8, 22-231.
- (1965): *Die Genese der metamorphen Gesteine*. Springer-Verlag. Berlin 1965.

(Recibido el 15 - Abril - 1973)