MINERALOGIA Y GEOTERMOMETRIA DE LOS DIQUES ACIDOS CON GRAFITO ASOCIADOS A ROCAS ULTRAMAFICAS DE LA SERRANIA DE RONDA, MALAGA

F. J. Luque del Villar (*)(**), M. Rodas (*), F. Velasco (***) y E. Galán (**)

RESUMEN

Se ha realizado un estudio geológico, mineralógico y geotermométrico de un grupo de diques ácidos con grafito localizados en peridotitas serpentinizadas del macizo ultrabásico de Ronda (Málaga). Estos diques presentan distintos estados de alteración hidrotermal. En los diques inalterados, la paragénesis está compuesta por cordierita, granate, cuarzo, biotita, grafito, ilmenita, rutilo, sulfuros y pequeñas cantidades de plagioclasa, sillimanita, hercinita y circón, fundamentalmente. En los diques alterados hidrotermalmente, esta paragénesis original está en mayor o menor grado destruida, produciéndose la pinitización de la cordierita, la cloritización de biotita y granate y la transformación a "leucoxeno" de la ilmenita. El grafito es un constituyente principal tanto de los diques inalterados como de los alterados, oscilando su proporción en torno al 15%.

El estudio geotermométrico se ha realizado a partir del par biotita-granate y del valor del parámetro "c" del grafito. Las temperaturas obtenidas son de unos 800° C, estimación que concuerda con la propuesta por diversos autores para la temperatura de emplazamiento del macizo ultramáfico.

Considerando todos estos datos, se propone que la formación de estos diques es el resultado de la fusión anatéctica de los materiales sedimentarios encajantes (pertenecientes a la Unidad de Blanca), en presencia de un fluido rico en CO_2 y CH_4 , que migró desde los sedimentos metamorfizados hacia zonas fracturadas de menor presión en el interior del macizo peridotítico.

Palabras clave: Grafito, geotermometría, rocas ultrabásicas, Serranía de Ronda, Málaga.

ABSTRACT

A geological, mineralogical and geothermometrical study of a group of acidic graphitebearing dikes from the Ronda ultramafic massif (Málaga province) has been carried out. These dikes are hosted in serpentinized peridotites and they appear near the eastern and southern contacts of the massif.

On the basis of their mineralogical features, two rock types have been distinguished, since they show or not hydrothermal alteration processes. Unaltered dikes present a mineral association composed by cordierite, garnet, quartz, biotite, graphite, Fe-Ti oxides, sulfides and minor amounts of plagioclase, sillimanite, hercynite and zircon. In the hydrothermally transformed dikes, this original mineral assemblage has been more or less erased, occuring "pinitization" of cordierite, chloritization of garnet and biotite, and ilmenite is transformed to "leucoxene". Graphite is a main mineral in both the unaltered and transformed dikes, ranging their abundance about 15%.

The geothermometrical study has been done using the biotite-garnet pair and the value of graphite "c" parameter. The estimated temperatures are close to 800° C, that are in good agreement with the given temperature for the emplacement of the ultramafic body.

From all these data, formation of the dikes by anatectic partial melting of the sedimentary wall rocks (belonging to the Blanca Unit), in presence of a CO_2 - and CH_4 - rich fluid that migrated from the metamorphosed sediments towards low pressure fractures zones inside the peridotite massif, is proposed.

Key words: Graphite, geothermometry, ultrabasic rocks, Serranía de Ronda, Málaga.

^(*) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias Geológicas, Univ. Complutense. 28040 Madrid.

^(**) Dpto. Geología, Facultad de Química, Univ. Sevilla.

^(***) Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Univ. País Vasco.

Introducción

Los macizos ultrabásicos de la provincia de Málaga han sido ampliamente investigados desde mediados del siglo XIX. Sin embargo, los trabajos dedicados a geología económica son escasos, especialmente los referentes a minerales industriales. En este sentido pueden citarse las contribuciones recientes relativas a asbestos, talco y vermiculita (Crespo y Gálvez, 1977; Rodas et al., 1980 a, b, c; Justo Erbez, 1984; Luque et al., 1985, 1986; Luque y Rodas, 1987). Por el contrario, han merecido una mayor atención las mineralizaciones metálicas relacionadas con estas rocas (Ni, Cr, Fe), tanto a nivel nacional (I.G.M.E., 1978; Gervilla et al., 1987) como extranjero (Oen, 1973; Oen et al., 1973, 1979; Westerhof, 1975).

Este trabajo pretende contribuir al conocimiento de algunas mineralizaciones de grafito asociadas a rocas ultrabásicas de la Serranía de Ronda. Asimismo, se pretende comprobar la utilidad de la aplicación del grafito como geotermómetro, con objeto de permitir su aplicación futura en otras áreas de estos macizos en las que se presentan concentraciones de grafito masivo, y a las que no acompañan otros minerales que permitan la estimación geotermométrica de sus condiciones de formación.

Situación geológica

Los diques ácidos con grafito estudiados están localizados en el borde oriental del macizo ultramáfico de Ronda, cerca de la localidad de Istán, y en el borde sur de este mismo macizo, al norte de Estepona (Fig. 1).



Fig. 1.—Esquema de distribución de facies petrológicas en el macizo ultramáfico de Ronda (según Lundeen y Obata, 1979) y localización de los diques estudiados. LG: Lerzolitas con granate; AR; Subfacies ariegita de lerzolitas con espinela; SE: Subfacies Seiland de lerzolitas con espinela; LP: Lerzolitas con plagioclasa. Círculos blancos: diques alterados; Círculos negros: diques inalterados.

El macizo ultramáfico de Ronda presenta un marcado carácter ultrabásico, representando las peridotitas un 90-95% del volumen total. Además, estas peridotitas incluyen segregaciones de capas máficas (cuya composición mineralógica varía desde piroxenitas granatíferas a gabros olivínicos). Asimismo, asociados espacialmente a estas rocas ultrabásicas aparece un grupo de diques ácidos de composición y origen variable, que intruyeron durante o tras el emplazamiento del macizo (Dickey et al., 1979). Por otra parte, en los bordes y zonas de fracturación del macizo se presenta una importante serpentinización, tanto de origen autometamórfico (producida durante el emplazamiento del macizo) como meteórico.

Datos sobre la geología y características de este macizo pueden encontrarse en los trabajos de Obata (1980), Zindler et al. (1983) y Frey et al. (1985) y en la bibliografía relacionada en los mismos. Las características petrológicas de los materiales encajantes han sido ampliamente descritas por Loomis (1972 a, b), Lundeen (1978) y Torres-Roldán (1981), entre otros.

Los diques ácidos con grafito presentan contactos netos y potencias variables, aunque, por lo general, no superan el metro. Se disponen cortando el "layering" del macizo y, en ocasiones, paralelos a zonas de cizalla. Predominan los diques de tendencia N-S y buzamiento subvertical, si bien estas orientaciones pueden variar localmente. Perpendicularmente a las paredes de los diques es frecuente observar pequeñas fisuras milimétricas rellenas por minerales blancos.

Mineralogía

Se pueden distinguir dos grupos de rocas o diques, según que éstos presenten la mineralogía original inalterada o que esta asociación mineral haya sido modificada por procesos hidrotermales posteriores. Entre ambos extremos es posible encontrar todo tipo de términos intermedio, en los que los minerales originales están en mayor o menor grado transformados. En todos los casos, estos diques se caracterizan por presentar importantes cantidades de grafito, cuya proporción en el total de la roca oscila entre el 10 y el 15%, aunque localmente se pueden alcanzar concentraciones mayores.

La mineralogía de los diques inalterados es similar a la citada por Dickey y Obata (1974). Se compone, fundamentalmente, de cordierita, cuarzo, granate, biotita, grafito e ilmenita. Otros minerales presentes son plagioclasas, sillimanita, circón, hercinita, rutilo, calcopirita, pentlandita y otros sulfuros y óxidos más escasos. Generalmente estos minerales no muestran una orientación preferente, si bien en ocasiones pueden estar orientados paralelos a las paredes de los diques.

En los diques total o parcialmente alterados, los minerales anteriores, susceptibles de transformación hidrotermal, están fuertemente degradados o llegan incluso a desaparecer (p. ej., los sulfuros). De esta forma se producen áreas diferentemente transformadas de gran complejidad mineralógica, en las que todavía se observan, en muchos casos, restos de los minerales originales.

Estudio microscópico de luz transmitida

Cordierita. Es el mineral mayoritario en los diques inalterados. Se presenta bien como cristales alotriomorfos o subidiomorfos aislados o bien formando agregados policristalinos. Son frecuentes las maclas polisintéticas según (110), las maclas en enrejado a aproximadamente 90º según (110) y (130), y las maclas cíclicas en "reloj de arena" constituidas por un número variable de individuos (3 o, más corrientemente, 6). Algunos grandes cristales pueden englobar pequeños granates, y son frecuentes las inclusiones de sillimanita (fibrolita) en pequeños cristales prismáticos dispuestos desorientadamente o bien paralelos a los bordes de los cristales de cordierita, representando probablemente, en este último caso, un crecimiento epitáxico de ambos minerales. Ocasionalmente, también incluyen algunos cristales de hercinita y de circón. Tanto los cristales aislados de cordierita como los agregados policristalinos presentan una incipiente transformación a "pinita", a favor de bordes, fracturas y planos de macla.

Cuarzo. Junto con el granate es el segundo mineral en abundancia en estos diques inalterados. Se presenta en cristales alotriomorfos, frecuentemente formando agregados policristalinos.

Granate. Aparece en cristales subredondeados o ameboides aislados o bien formando agregados. En ocasiones, estos agregados se disponen rodeando a cristales o agregados de cordierita. En algunas muestras parece existir un principio de alteración del granate a clorita en los bordes de los cristales. Esporádicamente, se encuentran agregados policristalinos formados por granate, cordierita, biotita y minerales opacos (ilmenita), los cuales están bordeados por cristales alotriomorfos de biotita.

Minerales accesorios. Son fundamentalmente plagioclasa, sillimanita, circón, hercinita y picotita. Todos estos minerales se presentan como pe-

queños cristales incluidos en cordierita o, más escasamente, diseminados en la matriz clorítica de estos diques inalterados.

Minerales de alteración. La proporción de estos minerales depende del grado de alteración sufrido por la roca. En los tipos menos alterados se produce la cloritización de la biotita y la pinitización de la cordierita a favor de los bordes de los cristales, fracturas y planos de macla. Asimismo, se comienzan a observar cristales de granate cuyos bordes están algo cloritizados.

En las rocas más intensamente alteradas, estas transformaciones pueden llegar a obliterar la mineralogía y textura originales de la roca, que se convierte en una masa clorítica en la que sólo son distinguibles algunos cristales de cuarzo, minerales opacos y pequeñas venas y filoncillos que la atraviesan. Estos filoncillos están simétricamente rellenos, en la mayoría de las veces, por calcita, cuarzo microcristalino y un mineral incoloro de hábito fibroso-radiado y baja birrefringencia que por medio de la difracción de rayos-X (DRX), se ha identificado como una ceolita (analcima o wairakita) (Fig. 2).



Fig. 2.—Diagrama de difracción de rayos X de una de las venas perpendiculares a las paredes de los diques. An: Analcima-Wairakita; Q: Cuarzo; Cc: Calcita.

Estudio microscópico de luz reflejada

Atendiendo a los minerales opacos, se observa que en estos rocas la asociación predominante es grafito-ilmenita-rutilo; localmente se pueden encontrar escasas cantidades de sulfuros, entre los que predomina la pirrotina.

Grafito. Aparece como agregados de lamelas xenomorfas diseminados en la roca, rodeando los fenocristales de cordierita o bien distribuidos heterogéneamente, siguiendo direcciones de micro-

fisuración; por ello, puede interpretarse como un mineral de origen tardío. Por otra parte, cuando aparece asociado a los óxidos de Fe-Ti, suele encontrarse rodeando a estos cristales, disposición que insiste en su carácter tardío. Los agregados de grafito, a modo de "nidos" de 0.5-1 mm de anchura, se localizan preferentemente en los cruces entre varias microfisuras o en áreas más tectonizadas. Ocasionalmente, es posible observar texturas próximas a las esferulíticas.

El tamaño de las laminitas de grafito rara vez excede las 250 μ m, pudiendo estimarse su abundancia entre un 10% y un 15% del total de la roca.

Oxidos de Fe-Ti. La asociación ilmenita + rutilo es casi constante, disponiéndose los cristalitos prismáticos de rutilo orientados en el seno de la ilmenita quizás como resultado de una exolución a partir de un óxido de Fe-Ti de alta temperatura. Estos óxidos representan aproximadamente un 5% del peso total de la roca y aparecen bien como intercrecimientos de ilmenita-rutilo o bien, más raramente, como cristales de ilmenita aislados.

a) Ilmenita-rutilo. Es la asociación más frecuente. Los óxidos de titanio se alinean según dos o varias direcciones o pueden describir un intercrecimiento regido por la dirección de exfoliación (0001) de la ilmenita, acompañado de minerales transparentes. Estos intercrecimientos simplectíticos de ilmenita + rutilo + ganga han sido descritos en la literatura (Ramdohr, 1980), pero se mantienen como enigmas la aparición de cristales transformados junto a otros no alterados y su interpretación.

La ilmenita exhibe su típico color y reflectividad, dominando casi siempre sobre el rutilo. Este último se encuentra como cristales subiodiomorfos o alotriomorfos, o constituye agregados subredondeados, desorientados cristalográficamente entre sí, lo que ayuda a dejar más patente su fuerte anisotropía.

b) Ilmenita. En ocasiones la ilmenita aparece como cristales aislados, subidiomorfos, de tamaño próximo a las 100 μ m, con escasas, o ninguna, señales de transformación. Sin embargo, en las muestras correspondientes a los diques que han sufrido transformación hidrotermal, es frecuente encontrar estos cristales total o parcialmente transformados a un agregado microgranular orientado (según la dirección de exfoliación basal) de "leucoxeno". Bajo la denominación de "leucoxeno" se incluye aquí a todos los productos de grano muy fino y composición rica en titanio (anatasa, rutilo, esfena, brookita, etc.), indistinguibles al microscopio y caracterizados por su relativa alta reflectividad y por la presencia de numerosas reflexiones internas.

c) Sulfuros. Su porcentaje respecto al total de la roca es siempre muy escaso. No obstante, su abundancia es tanto menor cuanto mayor sea la intensidad de la alteración hidrotermal sufrida por la roca, llegando incluso a desaparecer por completo en aquellos tipos que han sufrido una mayor transformación.

La pirrotina es el sulfuro más abundante, presentandose como pequeños cristales que raramente superan las 30 μ m. En algunas muestras de diques alterados es posible observar intercrecimientos de ilmenita + rutilo + pirrotina, rodeando al rutilo y dejando texturalmente claro su carácter tardío.

Otros sulfuros que ocasionalmente pueden acompañar a la pirrotina son pentlandita y calcopirita, siempre en cristales aislados y de pequeño tamaño.

Estudio geotermométrico

La estimación de la temperatura de formación de estos diques con grafito se ha realizado, fundamentalmente, por dos métodos: distribución de Fe-Mg en el par biotita-granate y valor del parámetro "c" del grafito. Asimismo, se ha utilizado el contenido en MnO de la ilmenita para confirmar el rango de temperatura obtenido por estos dos métodos.

a) Asociación biotita-granate. La distribución de Fe y Mg en el par biotita-granate proporciona datos sobre la temperatura a la que se equilibraron estos dos minerales (Saxena, 1969; Thompson, 1976; Ferry y Spear, 1978; Indares y Martignole, 1985).

Los análisis de la composición química de estos minerales fueron realizados con una microsonda electrónica JEOL, modelo JXA 50A. Las condiciones de trabajo fueron 15 kV de voltaje y 2 × 10^{-8} A de intensidad. Se utilizaron como patrones compuestos de composición próxima a la de los minerales a analizar (patrones números 8 y 18 del Instituto de Geología Económica de Madrid, para la determinación de la composición de granates y biotitas, respectivamente). Estos análisis fueron posteriormente corregidos siguiendo el método propuesto por Bence y Albee (1968).

En la Tabla I se muestran las composiciones químicas obtenidas para estos minerales. Como puede observarse, los granates se caracterizan por un elevado contenido en Fe frente a Mg, Mn y Ca. Se trata, por tanto, de granates almandínicos. Por su parte, la biotita de estos diques pre-

		Diques inalterados	Diques inalterados		Diques alterados	
Oxido/Elemento	Granate	Biotita	Ilmenita (*)	Granate	Biotita	
SiO	37.3	33.5	1.5	36.9	34.5	
Al ₂ Õ ₃	22.6	17.5	0.3	24.4	15.9	
FeO (**)	34.2	22.9	44.6	33.3	21.8	
MgO	2.8	6.7	0.1	2.6	8.4	
MnO	1.3	0.0	1.3	1.5	0.0	
CaO	1.5	0.0	0.1	1.2	0.0	
Na ₂ O	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	
K,Ŏ	0.0	8.8	0.0	0.0	9.2	
TiO ₂		5.1	51.3			
	99.8	94.6	99.1	100.0	95.7	
Si	2.98	5.24	0.038	2.92	5.31	
Al	2.12	3.12	0.009	2.30	2.90	
Fe	2.30	3.02	0.938	2.21	2.77	
Mg	0.33	1.60	0.003	0.29	1.94	
Mn	0.10	0.00	0.027	0.10	0.00	
Ca	0.14	0.00	0.003	0.10	0.00	
Na	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	
К	0.00	1.70	0.000	0.00	1.85	
Ti	0.00	• 0.57	0.970	0.00	0.69	
	\mathbf{n}° anal. = 4	n_{\circ}° anal. = 4	$n.^{\circ}$ anal. = 15	n_{\circ}° anal. = 2	n_{i}^{o} anal. = 2	
	$n.^{\circ}$ oxig. = 12	$n.^{\circ}$ oxig. = 22	$n.^{\circ}$ oxig. = 3	$n.^{\circ}$ oxig. = 12	$n.^{\circ}$ oxig. = 22	
	$X_i^{gr} = \frac{i}{Fe + Mg + Mn + Ca}$	$\begin{vmatrix} j \\ X_j^{bi} = & \frac{j}{Fe + Mg + Mn + Ti + AI^{VI}} \end{vmatrix}$				
	$K_d = 0.28$			$K_{d} = 0.20$		

Tabla 1.-Composición química de minerales de interés geotermométrico.

(*) Datos de Dickey y Obata (1974).

(**) Fe total como FeO.

senta también un claro predominio del Fe sobre el Mg. Asimismo, los valores de Al y Ti son bastante altos. Sin embargo, hay que resaltar las notables diferencias en los porcentajes de los distintos elementos para los granates y biotitas correspondientes a las muestras de diques inalterados y los pertenecientes a los diques alterados hidrotermalmente. Este hecho está probablemente influenciado por una incorporación selectiva de estos elementos a los productos de alteración formados, si bien esta alteración no es apreciable a escala microscópica.

Entre todas las calibraciones del par biotitagranate propuestas más recientemente, se han elegido aquellas cuya estimación geotermométrica recoge dos factores que pueden ejercer una influencia importante en los valores de temperatura obtenidos. Estos dos factores considerados son: a) la presencia de cantidades significativas de elementos tales como el Ca y el Mn en el granate y Ti y Al en la biotita, y b) el efecto de la presión sobre el equilibrio entre ambos minerales.

Por todo ello, se ha elegido como calibración más adecuada para evaluar la temperatura de for-

mación de los diques grafíticos la propuesta por Indares y Martignole (1985), ya que es la única que expresamente considera la influencia de ambos factores en el equilibrio:

$Mg_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12} + KFe_{3}AlSi_{3}O_{10}(OH) + Fe_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12} + KMg_{3}AlSi_{3}O_{10}(OH)_{2}$

La correspondiente constante de equilibrio de esta reacción entre las soluciones sólidas del granate y la biotita puede expresarse mediante el coeficiente de distribución $K_D = (Fe/Mg)_{bi}/(Fe/Mg)_{er}$.

Las ecuaciones dadas por Indares y Martignole (1985) son, respectivamente:

1)
$$T(^{\circ} K) = \frac{12454 + 0.057P(bar) + 3(-454 X_{h}^{b}| - 6767 X_{H}^{b}) - 3(-(3300 - 1.5T)) X_{\ell_{a}}^{e_{a}}}{4.662 - 5.9616 \ln K_{D}}$$

2)
$$T(^{\circ} K) = \frac{12454 + 0.057P(bar) + 3(-1590 X_{h}^{b}| - 7451 X_{H}^{b}) - 3(-(3300(X_{e_{a}}^{e_{a}} + X_{M}^{e_{a}})))}{4.662 - 5.9616 \ln K_{D}}$$

Aplicando estas ecuaciones a los datos que se muestran en la Tabla 1, resultan unas temperaturas entre 765° C y 800° C (para P=0-5 Kbar) de acuerdo a la ecuación 1) y de 805-830° C si se considera la ecuación 2). En la Fig. 3 se representan gráficamente estos valores y se comparan con los que se obtendrían mediante las calibraciones propuestas por Thompson (1976) y Ferry y Spear (1978).

Las temperaturas obtenidas por este método para los diques inalterados, están de acuerdo con la hallada por Dickey y Obata (1974) mediante esta misma asociación y el par cordierita-granate en diques grafíticos semejantes a los aquí estudiados. Asimismo, concuerdan con las temperaturas estimadas por otros autores Loomis (1972 b; Torres-Roldán, 1981) para la aureola de contacto producida por el emplazamiento del macizo ultramáfico.

Por el contrario, las temperaturas que se obtienen para los diques alterados son notablemente inferiores (en torno a los 550° C). Este hecho puede estar causado, probablemente, por la desestabilización del par biotita-granate, debido a la alteración hidrotermal sufrida por estas rocas, como ya se ha discutido anteriormente.

b) *Grafito*. La posible utilización del grafito como geotermómetro ha sido puesta de manifiesto recientemente por Shengelia et al. (1979). Sin embargo, la relación entre el valor del espaciado de la reflexión (002) del grafito y el grado de metamorfismo fue reseñada con anterioridad por otros autores (Landis, 1971; Grew, 1974; Diesel y Offler, 1975).

La separación del grafito del resto de los minerales presentes en los diques se realizó por un método muy similar a los descritos en la bibliografía (Landis, 1971; Grew, 1974; Itaya, 1981;



Fig. 3.—Valores de temperatura estimados de acuerdo al geotermómetro biotita-granate en los diques inalterados, para P=0-1
Kbar, según las ecuaciones 1) (círculo negro) y 2) (círculo blanco) de Indares y Martignole (1985) (ver texto).

Tagiri, 1981; Wintsch et al., 1981). Las muestras fueron molidas y tamizadas hasta tamaño aproximadamente inferior a 75 μ m, tras lo cual se procedió a un ataque ácido con HF y HCl durante 24-48 horas y a una temperatura de 65 ± 5° C.

Diques inalte	rados	Diques alterados		
d ₍₀₀₂₎ (Å)	c (Å)	d ₍₀₀₂₎ (Å)	c (Å)	
3.3556	6.7112	3.3432	6.6864	
3.3482	6.6964	3.3457	6.6914	
3.3487	6.6974	3.3497	6.6994	
3.3507	6.7014	3.3450	6.6900	
3.3482	6.6964	$\bar{x} = 3.3459$	$\bar{x} = 6.6918$	
3.3507	6.7014			
3.3432	6.6864	3.3507	6.7014	
3.3432	6.6864	3.3457	6.6914	
$\bar{x} = 3.34856$	$\bar{x} = 6.6971$	$\bar{x} = 3.3482$	$\bar{x} = 6.6964$	
3,3490	6,6980	3.3484	6,6968	
3.3500	6.7000	3.3484	6.6968	
3.3482	6.6964	$\bar{\mathbf{x}} = 3.3484$	$\tilde{x} = 6.6968$	
$\bar{x} = 3.34906$	$\bar{x} = 6.6981$			
$n.^{\circ}$ muestras = 2		$n.^{\circ}$ muestras = 3		
$n.^{\circ}$ medidas = 11		$n.^{\circ}$ medidas = 8		

Tabla 2.-Valores del espaciado de la reflexión (002) y del parámetro "c" en el grafito de los diques estudiados.



Fig. 4.—Valores de temperatura estimados a partir del parámetro "c" del grafito. Círculos negros: diques inalterados; círculos blancos: diques alterados.

Este proceso se repitió al menos dos veces para cada muestra. Con el residuo insoluble así obtenido se prepararon suspensiones acuosas, que se depositaron sobre vidrios para su estudio por DRX en agregados orientados de polvo.

Otro método usado para la separación del grafito consistió en la flotación en agua de este mineral (Duke y Rumble, 1986), aprovechando su caracter hidrófobo, lo que proporciona concentrados casi puros de grafito.

En ambos casos, el estudio por DRX se realizó en un difractómetro automático Philips PW 1710, con radiación CuK α y filtro de níquel. Como standard se utilizó fluorita. La velocidad de exploración fue de 1º/min. y la velocidad de registro empleada fue de 20 mm/min.

La técnica utilizada fue la de agregado orientado, con el fin de reforzar la reflexión (002) del grafito, si bien no existen diferencias significativas (± 0.002 Å) con los valores obtenidos en polvo. En los agregados preparados según la primera técnica descrita (ataque ácido), se observa la aparición en los diagramas de picos de intensidad variable correspondientes a fluoruros sintéticos (ralstonita y otros no identificables), cuya formación se atribuye al HF empleado en el ataque (Landis, 1971; Grew, 1974; Diessel y Offler, 1975).

Los valores del espaciado de la reflexión (002) y del parámetro "c" se dan en la Tabla 2. Como puede apreciarse, no se observan importantes diferencias entre los valores del parámetro "c" del grafito de los diques inalterados y el de los diques alterados. La representación de estos valores en la curva de variación del parámetro "c" con la temperatura propuesta por Shengelia et al. (1979), proporciona valores próximos a los 825° C $\pm 20^{\circ}$ C (Fig. 4). Esta temperatura está dentro del rango de variación observado a partir del par biotita-granate para los diques inalterados pero, a diferencia de lo que ocurría en ese caso, las estimaciones geotermométricas obtenidas mediante el grafito son independientes del grado de alteración de la roca.

c) *Ilmenita*. En las muestras estudiadas no se ha encontrado magnetita, por lo que no es posible aplicar el geotermómetro propuesto por Buddington y Lindsley (1964). Sin embargo, se puede utilizar el contenido en MnO de la ilmenita como un indicativo para conocer su temperatura de formación (Haggerty, 1976).

El contenido en MnO dado por Dickey y Obata (1974) para la ilmenita presente en estos diques insiste también en el carácter de alta temperatura de estas rocas (aproximadamente 850° C).

Discusión

A partir de los datos expuestos en los apartados anteriores resulta evidente que la formación de estos diques ácidos con grafito tuvo lugar a altas temperaturas, dentro del rango correspondiente a la facies de las granulitas.

En efecto, la paragénesis encontrada en los diques inalterados es análoga a la descrita por Loomis (1972 a) para la asociación de más alto grado de las corneanas en contacto con el macizo ultramáfico. Incluso algunos de los rasgos son idénticos en estos diques y en las corneanas (p. ej., presencia de sillimanita y hercinita en el interior de los cristales de cordierita). Asimismo, la temperatura estimada en el estudio geotermométrico realizado en estos diques es compatible con las temperaturas de comienzo de procesos de fusión y/o migmatización.

Por todo ello, se puede interpretar el origen de estos diques como debido a la fusión anatéctica de los materiales sedimentarios encajantes de la Unidad de Blanca que, en el momento del emplezamiento de las peridotitas, aparentemente no estaban todavía consolidados (Dickey et al., 1979). Las temperaturas estimadas para el macizo peridotítico durante su emplazamiento (Loomis, 1972 a, b; Torres-Roldán, 1981), estarían de acuerdo con esta interpretación. Durante el proceso anatéctico se produciría la liberación y migración de fluidos acuosos ricos en CO₂, CH₄ y SH_2 + metales, cuya alta presión favorecería la creación de fracturas hidráulicas en las peridotitas, en las que se produciría la cristalización de estos fundidos anatécticos.

A estas elevadas temperaturas se produciría la

pirólisis de los hidrocarburos, con la consecuente formación de grafito. Sin embargo, puede decirse que el enfriamiento fue rápido pero progresivo, como la demuestra el carácter tardío del grafito y los sulfuros.

El proceso genético propuesto sería similar al descrito por Katz (1987) para los depósitos de grafito de Sri Lanka (Ceylán), pero en este caso no estaría provocado por un metamorfismo regional sino por un metamorfismo de contacto de muy alta temperatura.

La presencia de grafito recubriendo los contactos de algunos de estos diques, podría explicarse dentro de este contexto como debida a la reapertura de aquellas fracturas previamente formadas por nuevos fluidos ricos en CO₂ y/o CH₄. A partir de estos fluidos con una adecuada relación CO₂/ CH₄ pudo producirse la precipitación de grafito (Rumble et al., 1986). Esta segunda generación de fluidos podría ser la causante de la alteración hidrotermal sufrida por la roca encajante y por algunos de los diques estudiados. Así, se produciría localmente la serpentinización de la roca de caja, la pinitización de la cordierita, la cloritización de la biotita y el granate, la transformación de la ilmenita a "leucoxeno" y el "lavado" de sulfuros. En relación con esta nueva generación de fluidos acuosos todavía ricos en CO₂ se encontrarían las fisuras rellenas por calcita y otros minerales hidrotermales que aparecen en los diques alterados.

En este sentido hay que mencionar la hipótesis genética propuesta por Tubía (1985) para estos diques, interpretados como restos de fundidos anatécticos producidos por el emplazamiento de las peridotitas sobre los materiales encajantes. Por el contrario, la hipótesis hasta aquí expuesta difiere de la dada por Dickey y Obata (1974) para estos mismos diques. Para dichos autores, los diques se formaron como intrusiones de sedimentos arcillosos sin consolidar, que fueron transformados a corneanas tras su inyección en las peridotitas. Entre las primeras reacciones que ocurrirían en el material arcilloso al penetrar en la peridotita, siguiendo la teoría de estos autores, estaría la pirólisis de los hidrocarburos para dar lugar a la formación de grafito. Esta interpretación no se ve apoyada por los hechos observados por nosotros en todos los diques estudiados, en los que el grafito siempre aparece como una fase tardía, rodeando a los demás minerales o en zonas de microfisuración.

Conclusiones

Sobre la base de los resultados obtenidos en este estudio ha sido posible confirmar la utilidad del grafito como geotermómetro, y desarrollar una interpretación sobre el modo de formación de uno de los grupos de diques ácidos asociados a las rocas ultrabásicas de la provincia de Málaga.

Hay que resaltar, en el primer caso, que la utilización del grafito como geotermómetro puede ser particularmente útil en aquellas rocas en las que ha podido haber fenómenos retrometamórficos posteriores o en las que el equilibrio entre el par geotermométrico de minerales considerados haya podido tener lugar en un amplio intervalo de temperatura. En estos casos, estos pares minerales pueden proporcionar temperaturas que no son las máximas alcanzadas durante el proceso metamórfico y llevar así a interpretaciones genéticas equivocadas. Por el contrario, el grafito, mineral ampliamente distribuido en series sedimentarias metamorfizadas, es un marcador idóneo de las temperaturas máximas alcanzadas por la roca que lo contiene, como se ha puesto de manifiesto en el caso de los diques alterados. Asimismo, puede ser usado con ventaja a otras estimaciones geotermométricas en las que influye el efecto de la presión sobre las mismas, tanto en aquellos casos en que este efecto no sea bien conocido como en aquellos otros en que no existan marcadores geobarométricos que permitan conocer las condiciones báricas que han actuado.

En cuanto a la génesis de los diques grafíticos estudiados, se pueden interpretar como resultado de un metamorfismo de alto grado a temperaturas próximas a los 800-825° C, producido por el emplazamiento de las peridoritas en las rocas sedimentarias encajantes. Una fase fluida rica en CO_2 y CH_4 migró desde los sedimentos metamorfizados hacia zonas de menor presión, produciendo fracturas hidraúlicas en las peridotitas, en las que cristalizaron dichos fundidos anatécticos.

La estrecha relación espacial entre diques inalterados y otros transformados por procesos hidrotermales, sugiere que, en aquellos diques con una orientación adecuada pudo producirse la penetración de fluidos hidrotermales (probablemente relacionados con el proceso anatéctico). Se produciría así la alteración de la mineralogía original y el depósito de nuevas cantidades de grafito o de minerales hidrotermales (calcita, ceolitas y cuarzo), explicándose de este modo el carácter local de estas transformaciones.

Referencias

- Bence, A.E.; Albee, A.L. (1968). Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. J. Geol., 76, 382-407.
- Buddington, A.F.; Lindsley, D.H. (1964). Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. J. Petrol., 5, 310-357.

- Crespo, A.V.; Gálvez, J.A. (1977). Las manifestaciones asbestíferas de los macizos ultrabásicos de Málaga. Bol. Geol. Min., 88, 220-224.
- Dickey, J.S.; Obata, M. (1974). Graphite hornfels dikes in the Ronda high-temperature peridotite massif. Amer. Mineral., 59, 1,183-1.189.
- Dickey, J.S.; Lundeen, M.T.; Obata, M. (1979). Explanatory text to accompany geologic map of the Ronda ultramafic complex, Southern Spain. Geol. Soc. America, Map & Chart Series, MC-29. 4 pp.
- Diessel, C.F.K.; Offler, R. (1975). Change in physical properties of coalified and graphitised phytoclasts with grade of metamorphism. *Neues Jahr. fur Mineral. Monatsh.*, 1, 11-27.
- Duke, E.F.; Rumble III, D. (1986). Textural and isotopic variations in graphite from plutonic rocks, South Central New Hampshire. Contrib. Mineral. Petrol., 93, 409-419.
- Ferry, J.M.; Spear, F.S. (1978). Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66, 113-117.
- Frey, F.A.; Suen, C.J.; Stockman, H.W. (1985). The Ronda high temperature peridotite: Geochemistry and petrogenesis. *Geochim. Cosmochin. Acta.*, 49, 2.469-2.491.
- Gervilla, F.; Torres-Ruiz, J.; Fenoll, P. (1987). Variaciones composicionales de las mineralizaciones de Cr-Ni de los macizos ultrabásicos de la provincia de Málaga. Correlación con las facies petrológicas de las rocas encajantes. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 10, 19-20.
- Grew, E.S. (1974). Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. J. Geol., 82, 50-73.
- Haggerty, S.E. (1976). Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In: "Oxide minerals" (D. Rumble III, edit.), Miner. Soc. America, Short Course Notes, vol. 3, Hg101-Hg300.
- I.G.M.E. (1978). Estudio de las posibilidades mineras de los macizos ultrabásicos de Málaga. I: Fase previa para la investigación de níquel, Serranía de Ronda-Carratraca (Málaga). Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía, Madrid. 69 pp.
- Indares, A.; Martignole, J. (1985). Biotite-garnet geothermometry in the granulite facies: the influence of Ti and Al in biotite. *Amer. Mineral.*, 70, 272-278.
- Itaya, T. (1981). Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Lithos*, 14, 215-224.
- Justo Erbez, A. (1984). Estudio físico-químico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz. *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 408 pp.
- Katz, M. B. (1987). Graphite deposits of Sri Lanka: a consequence of granulite facies metamorphism. *Mineral. Deposita*, 22, 18-25.
- Landis, C.A. (1971). Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 30, 34-45.
- Loomis, T.P. (1972 a). Contact metamorphism of pelitic rock by the Ronda ultramafic intrusion. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 83, 2449-2474.
- Loomis, T.P. (1972 b). Diapiric emplacement of the Ronda high-temperature ultramafic intrusion, Southern Spain. Geol. Soc. Amer. Bull., 83, 2475-2496.
- Lundeen, M.T. (1978). Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain. Geol. Soc. Amer. Bull., 89, 172-180.
- Luque del Villar, F.J.; Rodas, M. (1987). Vermiculite occurrences in the ultrabasic rocks of Southern Spain: Influence of weathering on their genesis and properties. In: "Weathering; Its products and deposits" (A.A. Augusthistis, edit.). *Teophrastus Publications, S.A.*, Athens.
- Luque del Villar, F.J.; Rodas, M.; Doval, M. (1985). Mineralogía y génesis de los yacimientos de vermiculita del macizo de Ojén (Serranía de Ronda, Málaga). Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 8, 229-238.

- Luque del Villar, F.J.; Rodas, M.; Justo Pérez, A. (1986). Nuevos datos sobre las mineralizaciones de vermiculita asociadas a rocas ultrabásicas de la provincia de Málaga: Carratraca. *Estudios Geol.*, 42, 369-375.
- Obata, M. (1980). The Ronda peridotite: Garnet, Spinel, and Plagioclase-lherzolite facies and P-T trajectories of a hightemperature mantle intrusion. J. Petrol., 21, 533-572.Oen, I.S. (1973). A peculiar type of Cr-Ni mineralization: cor-
- Oen, I.S. (1973). A peculiar type of Cr-Ni mineralization: cordierite-chromite-niccolite ores of Málaga, Spain, and their possible origin by liquid unmixing. *Econ. Geol.*, 68, 831-842.
 Oen, I.S.; Kieft, C.; Westerhof, A.B. (1973). Composition of
- Oen, I.S.; Kieft, C.; Westerhof, A.B. (1973). Composition of chromites in cordierite and mica bearing Cr-Ni ores from Málaga province, Spain. *Miner. Mag.*, 39, 193-203.
- Oen, I.S.; Kieft, C.; Westerhof, A.B. (1979). Variations in composition of chromites from chromite-arsenide deposits in the peridotites of Málaga, Spain. *Econ. Geol.*, 74, 1630-1636.
- Ramdohr, P. (1980). The ore minerals and their intergrowths. Vols. 1 y 2. Pergamon Press, Berlin. 1205 pp.
- Rodas, M.; Galán, E.; La Iglesia, A. (1980 a). Mineralogía y mineralogénesis de los depósitos de talco de la Serranía de Ronda (Málaga). Parte I: Geología. Bol. Geol. Min., 91, 458-471.
- Rodas, M.; Galán, E.; La Iglesia, A. (1980 b). Mineralogía y mineralogénesis de los depósitos de talco de la Serranía de Ronda (Málaga). Parte II: Mineralogía. *Bol. Geol. Min.*, 91, 568-585.
- Rodas, M.; Galán, E.; La Iglesia, A. (1980 c). Mineralogía y mineralogénesis de los depósitos de talco de la Serranía de Ronda (Málaga). Parte III: Mineralogénesis. *Bol. Geol. Min.*, 91, 639-644.
- Rumble III, D.; Duke, E.F.; Hoering, T.C. (1986). Hydrothermal graphite in New Hampshire: Evidence of carbon mobility during regional metamorphism. *Geology*, 14, 452-455.
- Saxena, S.K. (1969). Silicate solid solution and geothermometry. 3: Distribution of Fe and Mg between coexisting garnet and biotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 22, 259-267.
- Shengelia, D.M.; Akhvlediani, R.A.; Ketskhoveli, D.N. (1979). The graphite geothermometer. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 235, 132-134.
- Tagiri, M. (1981). A measurement of the graphitizing-degree by the X-ray powder diffractometer. J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 76, 346-352.
- Thompson, A.B. (1976). Mineral reactions in pelitic rocks. II: Calculation of some P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Amer. J. Sci.*, 276, 425-454.
- Torres-Roldán, R. (1981). Aplicación de los geotermómetros y geobarómetros de cordierita-granate y cordierita-biotita al discernimiento de la evolución del proceso anatéctico en el complejo migmatítico de la Unidad de (tipo) Blanca (Zona Bética, N de Estepona, Andalucía). Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 2, 99-118.
- Tubía, J.M. (1985). Sucesiones metamórficas asociadas a rocas ultramáficas en los Alpujárrides Occidentales (Cordilleras Béticas, Málaga). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco. 308 pp.
- Westerhof, A.B. (1975). Genesis of magnetite ore near Marbella, southern Spain: Formation by oxidation of silicates in polimetamorphic gedrite-bearing and other rocks. *GUA Pap. Geol. Ser. I* (6), 216 pp.
- Wintsch, R.P.; O'Connell, A.F.; Ransom, B.L.; Wiechmann, M.J. (1981). Evidence for the influence of fCH₄ on the crystallinity of disseminated carbon in greenschist facies rocks, Rhode Island, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 77, 207-213.
- Zindler, A.; Staudigel, H.; Hart, S.R.; Endres, R.; Goldstein, S. (1983). Nd and Sr isotopic study of a mafic layer from Ronda ultramafic complex. *Nature*, 304, 226-230.

Recibido el 23 de septiembre de 1987 Aceptado el 19 de noviembre de 1987