

ZEOLITAS Y MINERALES CALCICOS DE BAJA TEMPERATURA EN LAS PEGMATITAS GRANITICAS DEL PLUTON DE LA CABRERA (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

J. González del Tánago * y A. La Iglesia **

RESUMEN

La actividad hidrotermal tardía que se produjo en el plutón granítico de La Cabrera desarrolló en algunas cavidades miarolíticas y pegmatitas una serie de asociaciones minerales de temperatura decreciente. Entre éstas, son de especial interés las cálcicas de media-baja temperatura, que resultan únicas en el Sistema Central Español. Los minerales más característicos que aparecen en ellas, además de calcita, son: prehnita, laumontita, estilbita-(Ca), heulandita-(Ca), chabasita-(Ca), datolita, fluorapofilita y bavenita. Todos ellos han sido caracterizados por difracción de rayos X y análisis térmico. Se contemplan también sus características químicas, incluyendo las de la babingtonita que aparece de manera accesoria.

Las condiciones de máxima actividad hidrotermal tuvieron lugar hacia $250 \pm 50^\circ \text{C}$, disminuyendo a partir de los 140°C . Paralelamente al enfriamiento, se produjo un aumento de la f_{CO_2} , que provocó la formación de calcita.

Palabras clave: pegmatitas graníticas, alteración hidrotermal granítica, zeolitas, babingtonita, bavenita, chabasita-(Ca), datolita, estilbita-(Ca), fluorapofilita, heulandita-(Ca), laumontita, prehnita, La Cabrera, Sistema Central Español.

ABSTRACT

A late hydrothermal activity in the La Cabrera granitic pluton developed in some miarolitic cavities and pegmatites several mineral associations according to the temperature decreasing. Among these associations, the calcic medium-low temperature have a special interest. They are unique in the Spanish Central System. The characteristic minerals, beside calcite, are prehnite, laumontite, heulandite-(Ca), stilbite-(Ca), chabazite-(Ca), fluorapophyllite, datolite and bavenite. All minerals are characterized by X-ray diffraction and thermal analysis. Their chemical compositions are studied, including babingtonite, an accessory mineral in these associations.

The maximum hydrothermal activity occurred at $250 \pm 50^\circ \text{C}$ decreasing towards 140°C . During the cooling an increase of f_{CO_2} produced calcite.

Key words: granitic pegmatites, hydrothermal granitic alteration, zeolites, babingtonite, bavenite, chabazite-(Ca), datolite, fluorapophyllite, heulandite-(Ca), laumontite, prehnite, stilbite-(Ca), La Cabrera, Spanish Central Massif.

Introducción

El plutón de La Cabrera está situado en la parte oriental del Sistema Central Español, al N de la provincia de Madrid. Forma parte de una serie de plutones graníticos tardíos (Bellido, 1979; Villaseca *et*

al., 1993) que durante la orogenia hercínica intruyeron en un conjunto de materiales metamórficos paleozoicos y precámbricos. Su edad es de $279 \pm 1 \text{ Ma}$ (Viallette *et al.*, 1981). Este plutón es rico en manifestaciones pegmatíticas que han sido objeto de varios estudios en los que se contemplan aspec-

* Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid. E-mail: tanago@eucmax.sim.ucm.es.

** Instituto de Geología Económica. CSIC. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid. E-mail: iglesia@eucmax.sim.ucm.es.

tos mineralógicos, texturales y genéticos: Bellido (1979); García Guinea *et al.* (1982); Bellido *et al.* (1983); González del Tánago *et al.* (1986); Lozano (1996); Lozano *et al.* (1997) y González del Tánago (1997).

Con posterioridad a su emplazamiento, el plutón de La Cabrera se vio afectado por una notable actividad hidrotermal que originó en sus pegmatitas y, en general, en las zonas del granito afectadas, una serie de asociaciones minerales que reemplazaron a las primitivas: González del Tánago *et al.* (1986), Lozano (1996) y González del Tánago (1997). Dentro de estas asociaciones son de particular interés, por su abundancia y especial mineralogía, las que contienen minerales cálcicos, esencialmente epidota-clinozoisita, prehnita, calcita y varios tipos de zeolitas.

Así como la formación de epidota y prehnita en alteraciones hidrotermales de granitos es un hecho relativamente frecuente, la formación de calcita y zeolitas en estas rocas es mucho más rara, debido a que el carácter ácido de los granitos conduce a la formación de micas, caolines o productos arcillosos y muy rara vez a zeolitas (Barrer, 1982; Liou *et al.*, 1987; Tschernich, 1992). No obstante ello, se han descrito algunas paragénesis cálcicas con zeolitas asociadas a granitos como en las cavidades miarolíticas del de Baveno (Pagliani, 1948; Passaglia *et al.*, 1978), con una mineralogía similar a La Cabrera. Tulloch (1979) señala la presencia de laumontita por alteraciones deutéricas de un granito y Wakisaka *et al.* (1994) describen la presencia mayoritaria de laumontita y minoritaria de estilbita y chabasita en rocas graníticas biotíticas reemplazando a plagioclasa, y en venas o cavidades pegmatíticas asociadas a cuarzo, calcita, epidota, apofilita, clorita, feldespatos y esmectita.

El plutón de La Cabrera constituye el mejor ejemplo de actividad hidrotermal tardía, que produce asociaciones cálcicas de baja temperatura, de todo el Sistema Central, y el único donde han sido descritas zeolitas (González del Tánago *et al.*, 1986), si exceptuamos el de La Pedriza de Manzanares en donde de manera esporádica hemos encontrado estilbita.

El objetivo de este trabajo se centra en el estudio de estas asociaciones cálcicas de baja temperatura (a partir de la formación de prehnita), discutiéndose las condiciones fisicoquímicas más probables para su génesis.

Las pegmatitas del plutón de La Cabrera

La escasa profundidad de emplazamiento del plutón de La Cabrera, en torno al equivalente a 1,7

Kbar (Bellido, 1979), y su contenido en agua y volátiles, favorecieron la formación de numerosas cavidades miarolíticas y cuerpos pegmatíticos. Ello diferencia al plutón de La Cabrera de los restantes del Sistema Central, en los que, por lo general, los episodios pegmatíticos son escasos y sin demasiada relevancia (González del Tánago, 1997) por tratarse normalmente de granitos biotíticos más pobres en agua y volátiles (Bellido, 1979; Villaseca *et al.*, 1993).

Estas manifestaciones pegmatíticas se distribuyen de manera irregular por todo el plutón, aunque con mayor profusión en las facies más leucocráticas. Sus tamaños y morfologías son muy variadas, comprendiendo desde microcavidades submilimétricas hasta cuerpos lenticulares y venulares de dimensiones métricas. En las pegmatitas de mayor tamaño se pueden distinguir, a veces, zonados texturales y mineralógicos (González del Tánago *et al.*, 1986). La seriación sin solución de continuidad respecto al tamaño y mineralogía, entre las cavidades miarolíticas (pequeñas pegmatitas no zonadas) y los mayores cuerpos pegmatíticos más o menos zonados, parece sugerir para todas ellas un único evento pegmatítico general.

La mineralogía fundamental de estas pegmatitas incluye cuarzo, feldespatos potásico, plagioclasa y biotita y, de manera más restringida, granate, cordierita, turmalina y moscovita. En algunos casos contienen mineralizaciones accesorias de Li, Be, Ti, Zr, Nb, Sn, Tierras raras (TR), Ta, W, Th y U. Puede aparecer también dentro de estos cuerpos algunos sulfuros de Fe, Cu, Zn, As, Mo, Pb y Bi, junto con otros minerales señalados en la tabla 1. El quimismo y proporción relativa de todos estos minerales indica que las pegmatitas se formaron con bajos contenidos iniciales de P, B y F (González del Tánago, 1997). Estas pegmatitas se pueden clasificar como intermedias entre los tipos I y II definidos por Ginzburg *et al.* (1979) o como «Pegmatitas de elementos raros» con afinidades hacia las de los tipos «Pegmatitas complejas con lepidolita» y «Pegmatitas con gadolinita y elementos raros» según la clasificación de Černý (1991).

Técnicas y métodos de trabajo

Los estudios de difracción de rayos X se han realizado en un difractómetro Phillips modelo PW 1840, usando radiación $\text{CuK}\alpha$, contador de estado sólido, velocidad de exploración $0,005^\circ$ $2\theta/\text{s}$ y Si como estándar.

El estudio térmico se ha realizado en un equipo Stanton 780 usando las siguientes condiciones: 10 mg de muestra, atmósfera dinámica de aire, velocidad de calentamiento $10^\circ \text{C}/\text{minuto}$ y alúmina como material de referencia. Los diagramas TG han servido para determinar el contenido de agua y OH de las muestras.

Tabla 1.—Mineralogía de las pegmatitas de La Cabrera y de sus alteraciones hidrotermales. Cada mineral se encuentra situado en la etapa donde comienza a formarse; -HA y -HB indican la continuidad de formación en las etapas de alta y baja temperatura. -S, indica formación mayoritariamente supergénica. * fases netamente cálcicas contempladas en este estudio

Etapa Pegmatítica		Hidrotermal alta T		Hidrotermal baja T	
Cuarzo	-HA -HB	Albita An < 2	-HB	* Prehnita	
Plagioclasa An > 10		Helvina		Clorita s.l.	
Feldespato K	-HA	Epidota-clinozoisita		* Babingtonita	
Biotita		Allanita -(Nd)		* Bavenita	
Cordierita		Ferroaxinita		* Datolita	
Almand-espesar.	-HA	Thalenita-(Y)		* Laumontita	
Lepidolita	-HA	Titanita		* Estilbita-(Ca)	
Moscovita ± Li	-HA -HB	Malayaita		* Heulandita-(Ca)	
Chorlo-elbaíta	-HA	Kainosita-(Y)		* Chabasita-(Ca)	
Gadolinita-(Y)	-HA	Hematites	-HB	* Calcita	
Allanita-(Ce)	-HA	Rutilo		* Fluorapofilita	
Torita	-HA	Fluorita	-HB	Vanadinita	
Circón	-HA	Scheelita		Descloicita	
Ilmenita		Esfalerita		Goethita	
Viggezita	-HA	Bismuto		Torbernita	
Casiterita	-HA	Cosalita		Azufre	-S
Uraninita	-HA	Galena		Pirolusita	-S
Fluorapatito	-HA -HB			Cobre	-S
Xenotíma				Malaquita	-S
Monacita-(Ce)	-HA			Crisocola	-S
Wolframita	-HA				
Pirita	-HA				
Arsenopirita	-HA				
Pirrotina	-HA?				
Calcopirita	-HA				
Molibdenita	-HA?				

Los análisis químicos de los minerales fueron realizados por WDS, utilizando una microsonda de electrones JXA-8900M, JEOL, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense (Madrid). Se ha operado a 15 KV, con diámetros de haz entre 2 y 5 micras. Los patrones utilizados han sido esencialmente los descritos por Jarosewich *et al.* (1980) y Jarosewich y Boatner (1991) cedidos a esta Universidad por el Smithsonian Institute, Washington.

La relación Fe^{3+}/Fe^{2+} se ha estimado en la prehnita y babingtonita mediante balance de cargas. El H_2O en la fluorapofilita se ha calculado asumiendo $F+(OH)=2$.

El contenido en Li fue determinado mediante fotometría de llama.

Asociaciones cálcicas de baja temperatura

Las asociaciones minerales que se produjeron en el plutón de La Cabrera como consecuencia del hidrotermalismo tardío (tabla 1), pueden integrarse en dos principales, atendiendo a su mineralogía y quimismo. La primera, propia de medios ligeramente ácidos o neutros, se caracteriza por la presencia de minerales desprovistos de Ca tales como almandino-espesartina, moscovita y cloritas. La segunda, generada en un medio más alcalino, origina minerales con alto contenido en Ca como epidota-clinozoisita, prehnita, calcita y zeolitas (González del Tánago, 1997). Esta última asociación es la más extendida y más importante en La Cabrera.

Sin embargo, ocurre con frecuencia que cavidades miarolíticas muy próximas entre sí contienen diferentes asociaciones minerales, e incluso no es raro encontrar en una misma cavidad minerales de ambas asociaciones. Ello parece sugerir que a lo largo del proceso hidrotermal se producen importantes y localizados cambios en las constantes fisicoquímicas del medio fluido. No obstante, cuando minerales de ambas asociaciones coexisten, las relaciones texturales entre ellos parecen indicar que la mayor parte de los minerales cálcicos se forman al final, lo que sugiere que por lo general se debe producir un progresivo aumento de la alcalinidad del medio de manera paralela al decrecimiento de la temperatura.

Dentro de las asociaciones cálcicas, el predominio y presencia de unos minerales u otros varía bastante según los afloramientos, dependiendo probablemente tanto de las condiciones fisicoquímicas locales del medio fluido, como de la temperatura final a la que en cada cavidad finaliza el proceso. Ello parece íntimamente relacionado con la cantidad de fluido que atraviesa el sector de roca afectada, a su vez, en relación con la proximidad de algún sistema de fracturas importante.

Aunque la prehnita junto a la calcita y laumontita son los minerales más abundantes y prácticamente

Tabla 2.—Datos cristalográficos de minerales de La Cabrera estudiados en este trabajo.

	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α	β	γ
Laumontita	14.754 (0,007)	13.069 (0,006)	7.560 (0,005)	90	111.985 (0,043)	90
Heulandita-(Ca)	17.779 (0,007)	17.845 (0,007)	7.448 (0,004)	90	116.566 (0,043)	90
Estilbita-(Ca)	13.520 (0,008)	18.200 (0,008)	11.230 (0,009)	90	127.732 (0,058)	90
Chabasita-(Ca)	13.742 (0,006)	13.742 (0,006)	14.955 (0,007)	90	90	120
Fluorapofilita	8.973 (0,005)	8.973 (0,005)	15.777 (0,004)	90	90	90
Datolita	9.606 (0,006)	7.580 (0,005)	4.809 (0,003)	90	90.046 (0,071)	90
Bavenita	23.141 (0,008)	4.993 (0,006)	19.417 (0,008)	90	90	90

comunes en todas las paragénesis cálcicas de media-baja temperatura, otros minerales como epidota-clinozoisita, estilbita, chabasita, heulandita, fluorapofilita, datolita, calcita, bavenita, babingtonita, hematites, titanita, fluorita, scheelita y minerales cálcicos de Y y TR (tabla 1), pueden aparecer con mayor o menor frecuencia, reemplazándose unos a otros. La presencia de SiO_2 , tanto como cuarzo u ópalo, es prácticamente constante en todas ellas y muchas veces con un carácter muy tardío al rellenar fracturas producidas ya con un carácter frágil.

La prehnita que forma agrupaciones policristalinas, a veces de hábito idiomorfo de tamaño hasta centimétrico, incluye a menudo cristales prismáticos de epidota-clinozoisita. Suele ocupar las partes periféricas de la cavidad aunque en ocasiones pueda constituir el único relleno de la misma.

La laumontita, que crece posteriormente, es casi siempre la zeolita dominante. Suele rellenar las partes más internas de las cavidades y otras veces constituye capas policristalinas sobre los grandes cristales de feldespato pegmatítico. Ocasionalmente se llegan a formar cristales idiomorfos de hasta 8 cm en cavidades apropiadas para ello. Las restantes zeolitas, heulandita, estilbita y chabasita son mucho más escasas, especialmente las dos últimas. Todas ellas forman agrupaciones policristalinas o monocristales idiomorfos, como en el caso de la chabasita, de hasta varios milímetros, que crecen libremente en huecos dejados por la desaparición de minerales anteriores. Aunque estas zeolitas aparecen muchas veces sin relaciones texturales mutuas, en general se aprecia que los crecimientos de estilbita y heulandita están relacionados con una laumontita previa, mientras que la chabasita parece siempre posterior y relacionada con una heulandita o estilbita anterior.

La calcita suele rellenar la parte más interna de las cavidades, pero otras veces constituye agrupaciones policristalinas idiomorfas que, por lo general, tienen un carácter bastante tardío. La diversidad de formas y hábitos cristalográficos con que aparece este mineral parece sugerir amplio intervalo de crecimiento.

Otro mineral relativamente frecuente es la fluorapofilita, que forma capas policristalinas milimétricas que suelen crecer perpendicularmente a las caras de los cristales de feldespato potásico, cuarzo y laumontita.

La datolita y babingtonita son minerales poco frecuentes. El primero aparece como masas de color verdoso en muestra de mano, incluidas en calcita, mientras que la babingtonita, por vez primera encontrada en España, constituye agregados de cristales milimétricos idiomorfos de color negro.

La bavenita que es un mineral raro en la naturaleza, aparece, sin embargo, con relativa frecuencia en estas pegmatitas, aunque siempre en cantidades muy limitadas (González del Tánago, 1997). Sus relaciones texturales parecen sugerir que se trata de un mineral de baja temperatura, ya que puede llegar a formarse, incluso, con posterioridad a la fluorapofilita y a la mayoría de las zeolitas. Por lo general, la bavenita forma conjuntos de finos monocristales prismáticos aciculares (hasta de 20 mm de longitud), que tapizan y recubren a otros minerales. En otras ocasiones forman agrupaciones fibroso radiadas de hasta 3 y 4 cm que pueden quedar incluidas en el cuarzo.

Otros minerales cálcicos producidos en esta fase hidrotermal se indican en la tabla 1, pero no se contemplan en este trabajo debido al menor significado cuantitativo que tienen en el contexto general.

Resultados experimentales

Se han calculado los parámetros reticulares de las celdillas de los distintos minerales mediante un programa de refinamiento por mínimos cuadrados, utilizando 35 reflexiones de los diagramas de difracción de rayos X. Estos datos se presentan en la tabla 2. Para la indexación de las reflexiones se han utilizado las fichas JCPDS y en el caso de la bavenita los valores de los parámetros de celdilla y el grupo espacial de Cannillo *et al.* (1966).

Para diferenciar la heulandita de la clinoptilolita se ha empleado el método de Gottardi y Galli

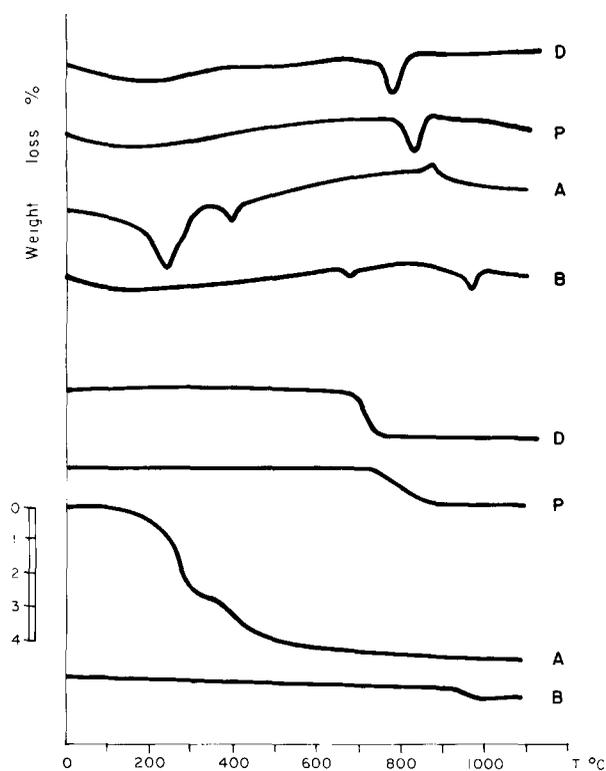


Fig. 1.—Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las zeolitas de La Cabrera: laumontita, L; heulandita-(Ca), H; estilbita-(Ca), S; chabasita-(Ca), C.

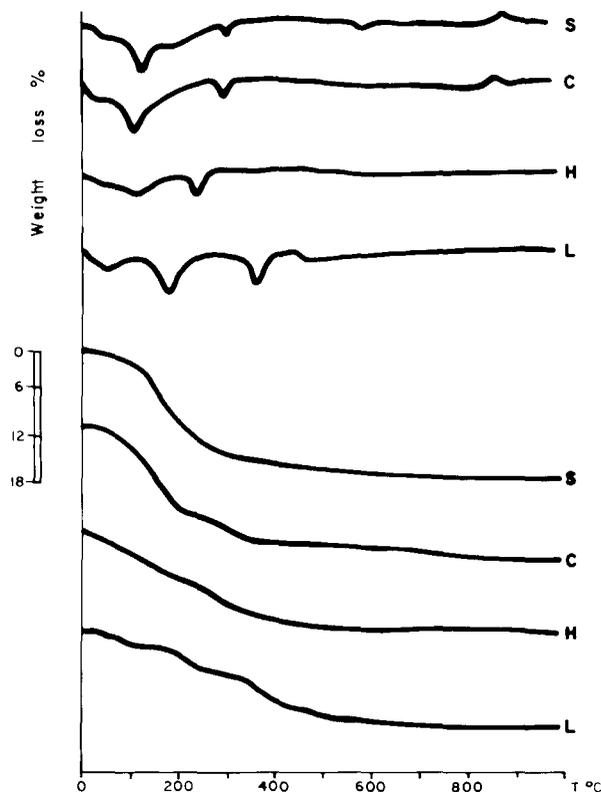


Fig. 2.—Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico de prehnita, P; fluorapofilita, A; datolita, D; bavenita, B.

(1985) basado en el distinto comportamiento térmico de ambas fases, ya que la estructura de la heulandita se destruye al mantenerla 8 horas a 450° C, lo que ocurrió en nuestro caso, confirmando la identidad de la heulandita.

Las curvas de análisis térmico diferencial, ATD, y termogravimétrico, TG, de las zeolitas: chabasita, estilbita, heulandita y laumontita se presentan en la figura 1. El comportamiento térmico de las mismas es muy similar al descrito por Gottardi y Galli (1985) y La Iglesia *et al.* (1996) para ejemplares de otras procedencias.

En la figura 2 se presentan las curvas de ATD y TG de la prehnita, datolita, fluorapofilita y bavenita. En los diagramas de prehnita y datolita aparece un único efecto endotérmico, debido a la pérdida de grupos OH, en la prehnita a 817° C (de acuerdo con el valor de MacKenzie, 1962, de 815° C) y en la datolita a 721° C, muy diferente a la fijada por Seim (1961) de 590° C. La deshidroxilación de la bavenita transcurre en dos etapas con un pequeño efecto endotérmico a 659° C, donde se pierden el 21 % de los grupos OH, y otro gran efecto a 956° C donde se pierden los restantes. La difracción de rayos X ha

confirmado la estabilidad de la fase a temperaturas superiores al primer endotérmico produciéndose la destrucción de la red a los 1.000° C. No se han encontrado datos del comportamiento térmico de este mineral en la bibliografía. En el diagrama de la fluorapofilita aparecen dos efectos endotérmicos a 272 y 402° C y un exotérmico a 868° C. MacKenzie (1962) da para los mismos las temperaturas de 330, 453 y 840° C; el distinto contenido en flúor entre la apofilita estudiada por este autor y la de La Cabrera puede justificar estas diferencias. Entre los 700-850° C la curva TG marca un ligero escalón con una pérdida de peso del 0,36 %, que puede corresponder a la salida de los grupos OH. La difracción de rayos X demuestra que el amplio efecto exotérmico a 868° C se debe a la cristalización de cristobalita y wollastonita a partir de la fase amorfa producida por el colapso de la estructura.

En las tablas 3 y 4 se muestran algunos análisis químicos que pueden considerarse representativos de la composición de los minerales cálcicos, escogidos entre el conjunto de los análisis realizados para este estudio. La prehnita presenta un contenido variable de Fe₂O₃ (considerando todo el hierro

Tabla 3.—Análisis químicos representativos de prehnita, datolita, babingtonita y bavenita del plutón de La Cabrera.

	Prehnita			Datolita			Babingtonita			Bavenita		
	42P	6-2P	8-1P	1D	2D	3-3D	1-12G	1-74G	462G	1B	2B	167B
SiO ₂	43,08	43,48	43,40	36,12	36,25	35,68	52,20	51,92	52,40	56,93	57,37	56,69
Al ₂ O ₃	23,19	24,26	24,27	0,05	0,04	0,06	0,27	0,37	0,33	10,47	10,65	11,17
FeO	1,68	0,32	0,28	< 0,02	< 0,02	< 0,02	19,93	18,86	20,88	0,04	< 0,02	0,06
MnO	0,03	0,03	0,13	< 0,02	0,01	0,01	2,83	2,87	2,72	0,04	0,09	0,01
MgO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,81	1,24	0,07	< 0,02	< 0,02	0,02
CaO	26,86	27,18	27,01	35,32	35,48	35,27	19,75	20,08	20,25	23,78	24,04	23,90
Na ₂ O	0,05	0,01	0,01	0,01	< 0,03	0,01	0,05	< 0,03	0,27	0,09	0,05	0,05
K ₂ O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	0,02
TiO ₂	0,11	< 0,03	0,01	0,02	0,01	< 0,03	0,02	0,03	< 0,02	0,05	0,03	< 0,02
H ₂ O (+)	—	4,00	—	—	5,40	—	—	—	—	—	—	1,94
Total	95,00	99,20	95,09	71,52	77,23	71,02	95,86	95,36	97,30	91,42	92,23	93,85
Oxig.	22	24	22	6	7	6	29	29	29	25	25	26
Si	5,99	6,03	6,00	1,97	1,97	1,96	9,99	9,95	10,02	9,00	8,99	8,92
Ti	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	2,00	3,98	3,95	—	—	—	0,06	0,08	0,07	1,95	1,97	2,07
Fe ³⁺	1,80	0,04	0,03	—	—	—	1,97	2,01	1,99	0,01	—	0,01
Fe ₂₊	0,20	—	0,01	—	—	—	1,22	1,01	1,21	0,01	0,01	—
Mn	—	—	—	—	—	—	0,46	0,47	0,44	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	0,23	0,35	0,02	—	—	0,01
Ca	4,00	4,05	4,00	2,06	2,06	2,08	4,05	4,12	4,15	4,03	4,04	4,03
Na	0,01	—	—	—	—	—	0,02	—	0,10	0,03	0,01	0,01
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—
OH	—	3,71	—	—	1,96	—	—	—	—	—	—	1,94

Tabla 4.—Análisis químicos representativos de laumontita, heulandita-(Ca), estilbita-(Ca), chabasita-(Ca) y fluorapofilita del plutón de La Cabrera

	Laumontita			Heulandita-(Ca)			Estilbita-(Ca)			Chabasita-(Ca)			Fluorapofilita		
	5L	201L	203L	202H	203H	204H	3-3E	21E	31E	4-2C	11C	44C	6-81F	6-84F	9-81F
SiO ₂	52,08	52,13	51,86	55,89	58,32	57,20	57,93	58,26	57,37	54,72	56,12	55,58	51,17	52,04	51,39
Al ₂ O ₃	21,17	21,01	21,64	16,61	16,72	16,63	16,60	16,57	17,77	16,62	15,56	15,88	1,07	0,94	1,02
FeO	< 0,02	< 0,02	0,01	0,05	0,04	0,07	< 0,02	0,09	0,02	0,02	< 0,02	0,03	0,02	< 0,02	0,04
MnO	< 0,02	0,01	0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
MgO	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02	0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
CaO	11,52	11,59	12,05	8,05	7,97	8,19	8,55	7,72	8,27	7,88	6,95	7,99	25,76	25,96	25,74
Na ₂ O	0,05	< 0,03	0,02	0,26	0,27	0,27	0,58	0,70	0,96	0,31	0,13	0,29	0,50	0,44	0,43
K ₂ O	0,07	0,03	0,02	1,29	1,08	1,14	< 0,01	0,04	0,08	1,71	1,32	1,41	3,24	3,20	3,46
TiO ₂	< 0,02	< 0,02	0,04	< 0,02	0,07	0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,05	0,03	< 0,02	0,04
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,94	2,07	1,70
H ₂ O (+)	13,90	—	—	—	—	18,02	18,90	—	—	19,17	—	—	—	—	—
H ₂ O (-)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,56
F=O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,82	0,98	0,72
Total	99,81	84,76	85,66	82,17	84,48	98,52	101,79	83,43	84,46	100,45	80,09	81,03	82,92	83,78	99,58
Oxig.	48	48	48	72	72	72	72	72	72	24	24	24	42	42	42
Si	16,23	16,26	16,06	26,66	26,94	26,80	26,91	27,07	26,48	8,83	9,09	8,96	15,61	15,69	15,62
Al	7,78	7,73	7,90	9,34	9,11	9,19	9,09	9,08	9,67	3,16	2,97	3,02	0,39	0,33	0,37
Fe ²⁺	—	—	—	0,02	0,02	0,03	—	0,03	0,01	—	—	—	—	—	—
Mn	—	—	—	0,01	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	0,01
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	3,85	3,87	4,00	4,12	3,95	4,11	4,26	3,84	4,09	1,36	1,21	1,35	8,42	8,38	8,38
Na	0,03	—	0,01	0,24	0,24	0,25	0,52	0,63	0,86	0,10	0,04	0,09	0,29	0,26	0,25
K	0,03	0,01	0,01	0,79	0,64	0,68	—	0,02	0,05	0,35	0,27	0,29	1,26	1,23	1,34
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,87	1,97	1,64
OH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,03	0,36
H ₂ O	14,45	—	—	—	—	23,48	28,03	—	—	10,32	—	—	17,33	16,29	15,78

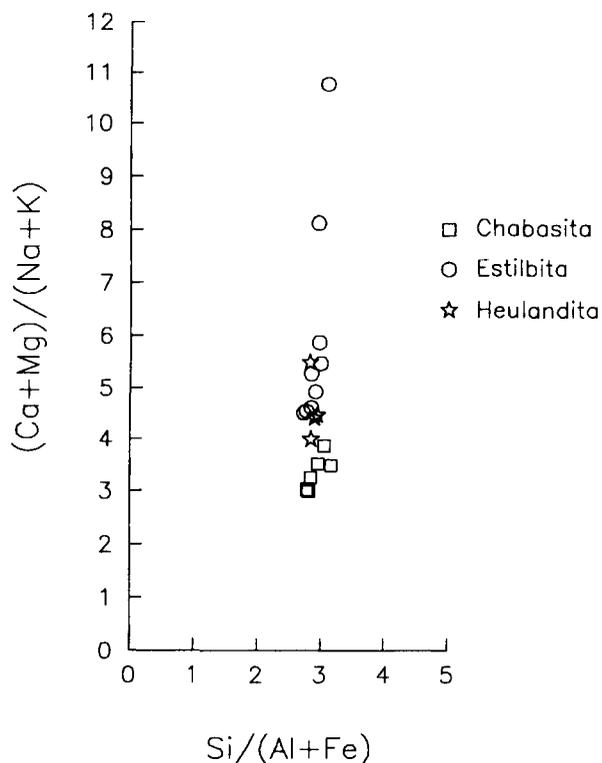


Fig. 3.—Diagrama Si/(Al+Fe) vs. (Ca+Mg)/(Na+K) de zeolitas (heulandita-Ca, estilbita-Ca y chabasita-Ca) de La Cabrera.

como Fe³⁺) con un máximo del 1,68 %, aunque por lo general no suele sobrepasar del 0,50 %; el MnO que en algún caso llega a alcanzar 0,32 %, por lo general suele ser inferior a 0,10 %, mientras que el de MgO siempre ha resultado inferior a 0,02 %. Los análisis de la datolita han puesto de manifiesto que su composición química es muy próxima a la fórmula ideal, con sustituciones muy poco significativas de Si por Al. La babingtonita muestra diferencias en su contenido de ferromagnesianos de unas a otras, siempre dentro de los límites conocidos para este mineral. En la bavenita no se han apreciado diferencias significativas entre muestras procedentes de diferentes pegmatitas de La Cabrera y todos ellos prácticamente corresponden a la fórmula teórica de este mineral, con alguna pequeña cantidad de Na₂O, hasta del 0,09 %, y muy poco significativas de Fe, Mn, Mg y Ti.

El quimismo de las zeolitas (tabla 4) indica que todas ellas son cálcicas (Coombs *et al.*, 1998) con variaciones en los contenidos de Na y K (figs. 3 y 4), siendo irrelevantes las cantidades de Fe, Mn o Mg. Como quiera que algunas de estas pegmatitas contienen minerales de Li (Bellido *et al.*, 1983; González del Tánago *et al.*, 1986) se analizó este

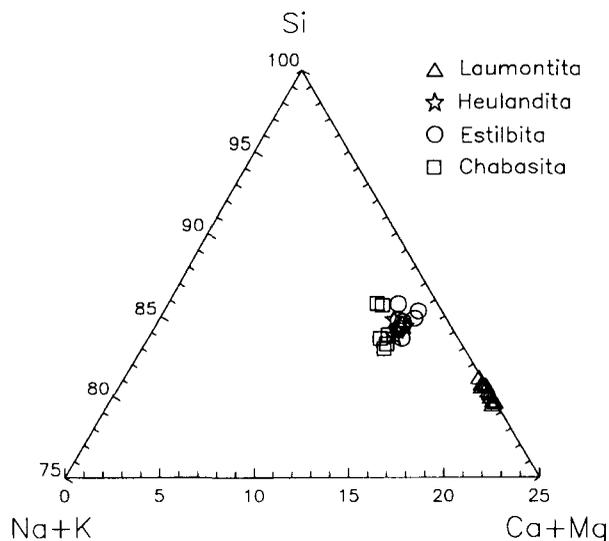


Fig. 4.—Diagrama Si-(Na+K)-(Ca+Mg) de zeolitas (laumontita, heulandita-Ca, estilbita-Ca y chabasita-Ca) de La Cabrera.

elemento en la laumontita directamente asociada a las micas de Li, obteniendo valores inferiores a 0,01 %.

La fluorapofilita (tabla 4) contiene siempre una elevada cantidad de F, entre 1,3 y 1,87 % en peso. Por otra parte, la relación K/(K+Na) fluctúa entre 0,8 y 0,9, mientras que pequeñas cantidades de Al, hasta 0,43 cationes por fórmula unidad deben sustituir al Si.

Discusión

La prolongada actividad hidrotermal que afectó al plutón de La Cabrera provocó un abundante intercambio iónico entre el granito ya formado y estos fluidos. La gran cantidad de cavidades pegmatíticas y miarolíticas, junto con la numerosa red de fracturas y microfracturas producidas en este plutón, tanto en régimen semidúctil como frágil, favorecieron este intercambio. Una buena prueba de ello lo constituye la presencia de cristales de considerable tamaño que, conteniendo gran cantidad de elementos raros incompatibles (tabla 1), aparecen frecuentemente en estas cavidades (González del Tánago, 1997) y que sólo pudieron formarse si hubo un aporte continuado de fluidos que lixiviaron y luego transportaron estos elementos desde el granito, en donde se encuentran muy diseminados (Bellido, 1977), hacia estas cavidades.

Los efectos más notables en la mineralogía primaria del granito y de las pegmatitas afectadas por este hidrotermalismo, fueron la albitización de la

plagioclasa y la cloritización de la biotita, así como la neoformación de feldespato potásico y cuarzo. La albitización de la plagioclasa, que puede formar directamente zeolitas (Boles y Coombs, 1977; Helmond y Van de Camp, 1984; Wasikawa *et al.*, 1994), produce un excedente de Ca que pasa al medio fluido. En La Cabrera se genera una albita muy pura (normalmente con An < 0,5 %), tanto a partir de la plagioclasa pegmatítica, como de la de los granitos encajantes (mucho más cálcica, pues alguna llega a tener un contenido medio de An hasta el 32,9 %, Bellido, 1977). Por otra parte, la cloritización o el reemplazamiento de la biotita de las zonas externas de las pegmatitas y del propio granito encajante, aporta el Fe necesario para la formación de los primeros silicatos claramente post-pegmatíticos (los de más alta temperatura) que corresponden, fundamentalmente, a minerales de la serie epidota-clinozoisita.

Más tarde, el continuado y paulatino descenso de la presión y temperatura hace que se forme, dentro de las asociaciones cálcicas, prehnita, cuyas relaciones texturales con la epidota-clinozoisita evidencian su génesis posterior. La aparición de prehnita, que marca el límite de la que hemos denominado etapa de baja temperatura, puede situarse en La Cabrera en torno a los 325° C (Liou, 1983 y Liou *et al.*, 1983), para una presión litostática inferior a 1,7 Kbar (la del emplazamiento del granito, Bellido, 1977).

Posteriormente, se forma laumontita y después calcita, tal como también lo encuentran Lozano *et al.* (1997), lo que indicaría un progresivo aumento de la P_{CO_2} (Liou *et al.*, 1987) paralela a la disminución de la temperatura. No obstante, hay casos donde se observa la formación simultánea de ambos, lo que podría deberse a variaciones locales de la P_{CO_2} .

En la mayoría de las ocasiones la prehnita y laumontita parecen coexistir en equilibrio, lo que indica que el Ca para la formación de esta última no puede proceder de la prehnita sino que debe provenir esencialmente de la albitización de la plagioclasa (Coombs, 1954; Boles y Coombs, 1977; Helmond y Van de Camp, 1984), debiéndose haber formado aproximadamente a 300° C (Thompson, 1970; Bhattacharyya y Sen, 1985). Sin embargo, no puede descartarse completamente algún caso concreto de formación de laumontita a partir de prehnita, que podría estar relacionada con la aparición esporádica de hematites.

Si bien el proceso hidrotermal suele terminar con la formación de laumontita, en algunas ocasiones continúa a menor temperatura, formándose entonces estilbita y heulandita y, en una etapa final, chabasita.

Liou (1971, 1983) y Cho *et al.* (1987) definen un punto invariante a 0,6 Kbar y 140° C donde laumontita, estilbita y heulandita están en equilibrio. A mayor temperatura la laumontita es estable mientras que a menor temperatura lo son heulandita y estilbita. La disminución de la relación P_{H_2O}/P_{total} provoca que el punto invariante se desplace hacia presiones y temperaturas menores. Por ello, la heulandita puede formarse y ser estable a presiones menores de 0,6 Kbar, cuando $P_{H_2O} < P_{total}$.

En La Cabrera la asociación laumontita-estilbita es muy frecuente y la presencia de heulandita es rara, no habiéndose encontrado hasta la fecha la asociación laumontita-heulandita-estilbita que señalaría las condiciones del punto triple. No obstante, la coexistencia en La Cabrera de cavidades con laumontita y estilbita, y otras con heulandita, relativamente próximas, parece sugerir unas condiciones PT cercanas a 0,6 Kbar y 140° C. La escasez de heulandita, en relación con estilbita, podría indicar, además, que las condiciones de formación habrían sido ligeramente inferiores a las del punto triple, por lo que el mineral mayoritariamente formado fue estilbita. Solamente, en aquellas zonas donde $P_{H_2O} < P_{total}$ debido, por ejemplo, a concentraciones elevadas de CO_2 en el fluido o a la existencia de algún sistema de fracturas que hizo disminuir la P_{H_2O} local por debajo de 0,6 Kbar, se habría favorecido puntualmente la formación heulandita. El hecho de no haberse observado crecimientos de estilbita sobre heulandita, parece corroborar esta hipótesis y descarta que la heulandita fuera una fase intermedia entre laumontita y estilbita.

La existencia, por último, de chabasita, en cristales idiomorfos tardíos, indica la continuación de la actividad de los fluidos hidrotermales en estas cavidades a temperaturas algo inferiores a 90° C (Barrer, 1982 y Gottardi y Galli, 1985).

La formación de fluorapofilita dentro de estas asociaciones parece muy vinculada a la hidrólisis del feldespato potásico (Young *et al.*, 1991) y posterior a la laumontita y, probablemente también de la estilbita.

La datolita siempre aparece asociada a calcita e incluida en este carbonato en equilibrio con ella, lo que indica una génesis anterior. Su existencia pudiera relacionarse con la hidrólisis de turmalinas y su escasez está de acuerdo con el bajo contenido en B que caracteriza al plutón de La Cabrera.

Las relaciones texturales de la babingtonita, aunque inciertas debido a su escasez, parecen indicar una génesis temprana, al menos contemporánea con la prehnita.

En cuanto a la bavenita cabe señalar que sus relaciones texturales con los restantes minerales indican claramente una formación muy tardía, al recubrir a

la mayoría de los mismos. El hecho de que no haya aparecido bertrandita, como es habitual en las mineralizaciones de Be a baja temperatura (Barton, 1986), sólo puede explicarse por una alta actividad de Ca^{++} en el medio, que fuerza la formación de bavenita, como por ejemplo sucede en el depósito granítico de Yermakovska en Rusia (Litvinovsky *et al.*, 1995).

Teniendo en cuenta el predominio de la laumontita frente a las restantes zeolitas, y la preponderancia de la prehnita sobre la epidota-clinozoisita, puede deducirse que hacia los $250 \pm 50^\circ \text{C}$ fue cuando se alcanzó el máximo desarrollo de la actividad hidrotermal en este período y cuando se produjo una hidrólisis generalizada de las plagioclasas, dando comienzo a la formación de la mayoría de las asociaciones cálcicas. Estos valores concuerdan con los estimados por Lozano *et al.* (1997), a partir de datos de inclusiones fluidas.

Otra consecuencia de todo ello indica que la basicidad de los fluidos fue incrementándose paralelamente a la disminución de su temperatura, al aumentar su contenido en Ca y álcalis. El hecho de no haberse encontrado wairakita parece apoyar esta idea, indicando que a la temperatura de formación de este mineral, todavía no se habían alcanzado las condiciones de basicidad del medio necesarias para la formación de esta zeolita. Esto también parece sugerido por la sobreimpresión, en la mayoría de los casos, de las asociaciones de minerales cálcicos sobre las de minerales no cálcicos.

Todo este proceso parece haberse originado paralelamente al enfriamiento del plutón, con posterioridad, pero probablemente sin demasiada solución de continuidad, con la etapa permatítica más tardía. Así lo determina Lozano (1996) para la etapa hidrotermal de mayor temperatura, al datar, utilizando el método $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, una epidota en 280 Ma, la misma edad que encontraron Vialette *et al.* (1981) para el granito. No obstante, este autor, utilizando el mismo método, encuentra mediante la datación de una laumontita y una calcita un período de actividad para las etapas de menor temperatura mucho más dilatado en el tiempo.

Conclusiones

Una prolongada actividad hidrotermal originó en el plutón granítico de La Cabrera, asociaciones minerales ricas en Ca y álcalis, que se sobreimpusieron a las paragénesis primarias de las pegmatitas y granitos afectados. Los minerales más significativos de baja temperatura, además de calcita y cuarzo son: prehnita, laumontita, estilbita, heulandita, chabasita, fluorapofilita, bavenita y datolita, que se han

caracterizado por DRX y análisis térmico. Todos ellos, incluyendo la babingtonita, se han analizado químicamente.

La aparición de prehnita y el final del crecimiento de epidota-clinozoisita (325°C) marca el comienzo de una etapa en donde se forman la mayoría de los minerales que componen las asociaciones cálcicas de La Cabrera.

La mayor actividad hidrotermal se alcanzó a la temperatura de $250 \pm 50^\circ \text{C}$, como lo demuestra el predominio de prehnita y laumontita. Este hecho debió coincidir con la hidrólisis generalizada de las plagioclasas afectadas y con un incremento substancial de la basicidad del medio.

La presencia de laumontita, estilbita y heulandita en cavidades próximas entre sí, sugiere que en la trayectoria de enfriamiento se alcanzaron las condiciones próximas al punto triple laumontita-estilbita-heulandita (140°C y 0,6 Kbar).

Posteriormente, esta actividad fue decreciendo conforme disminuía la temperatura y ya para los 90°C debía ser reducida, como lo prueba la escasez de chabasita y la falta de alteración de la laumontita.

AGRADECIMIENTOS

A los doctores C. Villaseca (Departamento Petrología y Geoquímica, Universidad Complutense, Madrid) y A. Castro (Departamento de Geología, Universidad de Huelva) por la revisión y constructivas críticas al manuscrito.

En las tareas analíticas hemos contado con la inestimable ayuda de A. Fernández Larios. Por otra parte, J. A. Martín (Manebach), M. Arlandi y J. González del Tánago Jr. (ETSI de Minas, Madrid), así como F. Ribes, F. Marco, A. Bueno y G. García nos han acompañado en los muestreos de campo, han aportado datos o han cedido muestras de minerales para su estudio.

Los objetivos de este trabajo se incluyen en los de los proyectos DGES PB96-0575 y DGES PB96-0572«A».

Referencias

- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, Londres, Nueva York, 360 págs.
- Barton, M. D. (1986). Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (BASH) system, with petrologic applications. *Amer. Mineral.*, 71, 277-300.
- Battacharyya, A. y Sen, S. K. (1985). Phase equilibria in parts on the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ based on retrieved thermodynamic data: applications to zeolite equilibria. *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, 51, 811-823.
- Bellido, F. (1979). *Estudio petrológico y geoquímico del plutón granítico de La Cabrera*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 331 págs.
- Bellido, F., Brandle, J. L., García Cacho, L. y Martínez, M. (1983). Estudio de pegmatitas lepidolíticas en el plutón de La Cabrera. *Bol. Inst. Geol. Min. España*, 94, 530-537.

- Boles, J. R. y Coombs, D. S. (1977). Zeolite facies alteration of sandstones in the Southland syncline, New Zealand. *Amer. J. Sci.*, 277, 982-1012.
- Cannillo, E., Coda, A. y Fagnani, G. (1966). The crystal structure of Bavenite. *Acta Crystallog.*, 20, 301-319.
- Černý, P. (1991). Rare-element Granitic Pegmatites. Part I: Anatomy and Internal Evolution of Pegmatite Deposits. *Geosci. Canada*, 18, 2, 49-67.
- Coombs, D. S. (1954). The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. *Royal Soc. New Zealand Transactions*, 82, 65-109.
- Coombs, D. S. (chairman), Subcommittee on zeolites, Commission on New Minerals and Mineral Names, IMA (1998). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *Miner. Mag.*, 62: 533-571.
- Cho, M., Maruyama, S. y Liou, J. G. (1987). An experimental investigation of heulandite-laumontite equilibrium at 1000 to 2000 bar P fluid. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 97, 43-50.
- García Guinea, J., Bellido, F. y Galán, E. (1982). La prehnita de La Cabrera (Madrid). Características, génesis e interés gemológico. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 5, 29-42.
- Ginzburg, A. I., Timofeyev, I. N. y Feldman, L. G. (1979). *Principios de geología de las pegmatitas graníticas* (en ruso), Pub. Nedra, Moscú, 266 págs.
- González del Tánago, J. (1997). Allanita-(Nd) y minerales de elementos raros en las pegmatitas graníticas de La Cabrera, Madrid (Sistema Ibérico Central). *Rev. Soc. Geol. España*, 10, 83-105.
- González del Tánago, J., Bellido, F. y García Cacho, L. (1986). Mineralogía y evolución de las pegmatitas graníticas de La Cabrera (Sistema Central Español). *Bol. Ins. Geol. Min. España*, 97, 103-121.
- Gottardi, G. y Galli, E. (1985). *Natural Zeolites*. Springer Verlag, Berlín, 409 págs.
- Helmold, K. P. y Van de Camp, P. C. (1984). Diagenetic Mineralogy and Control on Albitization and Laumontite formation in Paleogene Arkoses, Santa Ynez Mountains, California. *AAPG Memoir*, 37, 239-276.
- Jarosewich, E. J. y Boatner, L. A. (1991). Rare-Earth Element Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards Newsletters*, 15, 397-399.
- Jarosewich, E. J., Nelen, J. A. y Norberg, J. A. (1980). Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards Newsletters*, 4, 43-47, 257-258.
- La Iglesia, A., Fernández Santín, S. y Hernández-Pacheco, A. (1996). Laumontita y prehnita en la formación submarina del complejo basal de La Palma, Islas Canarias. *Rev. Soc. Geol. España*, 9, 67-73.
- Liou, J. G. (1971). Stilbite-laumontite equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31, 171-177.
- (1983). Occurrences, compositions and stabilities of some Ca-Al hydrous silicates in low-grade metamorphic rock. *Mem. Geol. Soc. China*, 5, 47-66.
- Liou, J. G., Kim, H. S. y Maruyama, S. (1983). Prehnite - epidote equilibria and their petrologic applications. *J. Petrology*, 24, 321-342.
- Liou, J. G., Maruyama, S. y Cho, M. (1987). Very low metamorphism of volcanic and volcanoclastic rock-mineral assemblages and mineral facies. En: *Low Temperature Metamorphism*, págs. 59-113. Edit. Frey M., Chapman and Hall, Nueva York.
- Litvinovsky, B., Antipin, V., Reyf, F. y Kuzmin, M. (1995). *Rare metal and paligenetic granitoids of Transbaikalia and related mineralization*. Excursion guide of Transbaikalia Field Meeting, Rusia (IAGOD), 90 págs.
- Lozano, R. P. (1996). *Las pegmatitas de La Cabrera. Geoquímica isotópica, geocronología y mineralogía de las alteraciones sobreimpuestas tardi y post hercínicas*. Tesis de Licenciatura, Departamento de Petrología, UCM, 90 págs.
- Lozano, R. P., Bachiller, N. y Casquet, C. (1997). Fluidos asociados a la formación de epidota + (clorita + cuarzo) en las pegmatitas del plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). *Geogaceta*, 21, 155-158.
- MacKenzie, R. C. (1962). *Differential Thermal Analysis Data Index*. Cleaver - Hume Press Ltd. Londres.
- Pagliani, G. (1948). Le zeoliti del granito di Baveno. *Periodico Mineral.*, 17, 157-188.
- Passaglia, E., Galli, E., Gottardi, G. y Rossi, G. (1978). The crystal chemistry of stilbite and stellerites. *Bull. Mineralogie*, 101, 368-375.
- Seim, R. (1961). Datolite in silicate nodules in the contact zone of the Brocken Massif. *Neues Jahrb. Miner. Mon.*, 219, 25-32.
- Thompson, A. B. (1970). Laumontite equilibria and zeolite facies. *Amer. J. Sci.*, 279, 267-275.
- Tschernich, R. W. (1992). *Zeolites of the world*. Geoscience Press, Arizona, 563 págs.
- Tuloch, A. J. (1979). Secondary Ca-Al Silicates as Low Grade Alteration Products of Granitoid Biotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 105-117.
- Viallette, Y., Bellido, F., Fuster, J. M. e Ibarrola, E. (1981). Données géochronologiques sur les granites de La Cabrera. *Cuad. Geol. Iber.*, 7, 327-335.
- Villaseca, C., Barbero, L., Huertas, M. J., Andonaegui, P. y Bellido, F. (1993). *A Cross-section Through Hercynian Granites of Central Iberian Zone. Excursion Guide*. Serv. Pub. CSIC, Madrid, 122 págs.
- Wakisaka, H., Nishido, H., Yoshiasa, A., Kitagawa, R. y Takeno, S. (1994). *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser C*, 10, 173-179.
- Young, B., Dyer, A., Hubbard, N. y Starkey, R. E. (1991). Apophyllite and other zeolite-type minerals from the Whin Sill of the Northern Pennines. *Miner. Mag.*, 55, 203-207.

Recibido el 18 de septiembre de 1998.
Aceptado el 17 de diciembre de 1998.