

Origen del grafito del stock máfico de Sojalva (Complejo Ígneo de Cortegana, Huelva)

/ ELENA CRESPO (1), RUBÉN PIÑA (1), JAVIER LUQUE (1, 2), LORENA ORTEGA (1), JOSÉ MARÍA FERNÁNDEZ-BARRENECHEA (1, 2)
(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. c/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid, España
(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), c/José Antonio Novais 2. 28040, Madrid, España.

INTRODUCCIÓN

La presencia de concentraciones importantes de grafito dentro de rocas ígneas máficas es poco frecuente y, por ello, existe escasa información sobre los mecanismos de formación y las características que desarrolla este mineral en tales contextos. El grafito en estas rocas proporciona información sobre las condiciones redox que son las que controlan el comportamiento geoquímico de algunos elementos. Además, la determinación del origen del carbono (biogénico, mantélico o proveniente de carbonatos) ayuda a comprender el ciclo del carbono entre corteza y manto.

MATERIALES ESTUDIADOS

Se han estudiado muestras de dos sondeos que atraviesan el stock de Sojalva, el cual pertenece al Complejo Ígneo de Cortegana, y que se localiza en la parte sur de la Banda Metamórfica de Aracena (BMA). Una descripción más detallada del stock de Sojalva así como de la naturaleza, petrografía y geoquímica de sus rocas puede encontrarse en Piña et al. (2014) dentro de este mismo volumen.

El grafito se presenta tanto en las rocas ígneas (noritas y gabronoritas que presentan un grado variable de contaminación por materiales corticales) como en los xenolitos metamórficos pertenecientes a materiales asimilados. La caracterización estructural del grafito se ha realizado mediante difracción de Rayos-X (DRX) y espectroscopia Raman. También se ha realizado un estudio geoquímico de isótopos de carbono.

RESULTADOS

El cuerpo máfico de Sojalva presenta abundante grafito dentro de las rocas ígneas, predominantemente noritas, con

contenidos que llegan hasta un 26% en peso de C. La morfología es muy similar tanto en las rocas ígneas como en los xenolitos metamórficos dentro de ellas, apareciendo como láminas y agregados laminares con tamaños que llegan a alcanzar hasta 200x20 µm. En las rocas ígneas suelen estar asociados a sulfuros (Fig. 1a), los cuales, a su vez, son intersticiales con respecto a la matriz silicatada. Estas asociaciones generalmente muestran intercrecimientos del grafito con las fases sulfuradas (Fig. 1a). Localmente, se pueden observar pequeñas láminas de grafito, con tamaños menores a 80 µm, incluidas dentro de los silicatos de la matriz de la roca ígnea (plagioclasa y piroxeno, principalmente). En los xenolitos, el grafito aparece como agregados laminares formando importantes acumulaciones entre los cristales de la matriz silicatada (Fig. 1b).

Mediante DRX, los resultados obtenidos indican que el grafito se corresponde al politipo hexagonal y que tiene un elevado grado de ordenamiento estructural a lo largo de la dirección de apilamiento (eje c). Estos datos están en concordancia con los resultados de espectroscopia Raman, cuyos espectros también muestran una elevada cristalinidad (Fig. 2). En las muestras correspondientes a los xenolitos metamórficos, los espectros Raman no desarrollan la banda de desorden D, indicando que el grafito está totalmente ordenado en el plano a-b (Fig. 2). En el grafito que aparece acompañado de sulfuros o está presente en rocas que conservan texturas ígneas, incluso en aquellas con una fuerte contaminación, se observa, en algunos casos, la banda de desorden D. Cuando aparece, esta banda muestra poca intensidad pero suficiente para poder realizar correctamente su análisis y cálculo de intensidad, anchura y área. Pese a la presencia de esta banda de desorden, las relaciones de intensidad y área de

las bandas de orden (G) y desorden (D) indican que se trata de grafito estructuralmente muy ordenado ya que para todos los cristales analizados se obtienen valores de tamaño de cristalito superiores a 1700 Å (calculado según Matthews et al., 1999).

Para asegurar que las modificaciones de cristalinidad (espectros con presencia de la banda D) no han sido consecuencia de artefactos analíticos debidos a la dificultad de conseguir espectros óptimos en zonas cercanas a minerales metálicos, se han utilizado los datos que presentan únicamente banda de orden. En la figura 3, se han representado los valores de posición de pico G frente a su anchura a media altura (FWHM_{0.5}). Se observa que en el grafito de las muestras de naturaleza metamórfica, asociado con cuarzo y cordierita, la posición del pico de orden se sitúa en

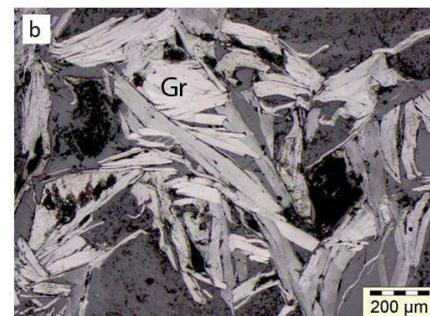
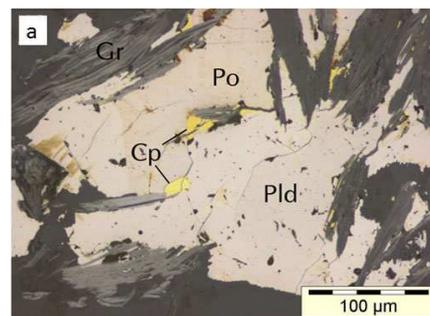


fig 1. Microfotografías tomadas con microscopio óptico de luz reflejada. a) láminas de grafito (Gr) en asociación con sulfuros (Pld: pentlandita; Po: pirrotina; Cp: calcopirita) en norita; b) láminas de grafito en la matriz silicatada de un xenolito.

palabras clave: grafito, Cortegana, Sojalva

key words: graphite, Cortegana, Sojalva

valores más bajos que para sus equivalentes ígneas. En cuanto a la FWHM, los valores también son mayores para las muestras ígneas.

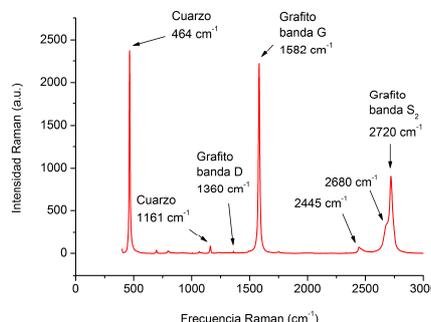


fig 2. Espectro Raman, con la asignación de bandas, de grafito presente en roca ígnea. Se puede observar el pequeño desarrollo de la banda de desorden D lo que indica su alto grado de cristalinidad.

DISCUSIÓN

La aparición de grafito en rocas máficas del stock de Sojalva parece ligada a la asimilación de materiales ricos en materia orgánica, tal y como corrobora la presencia de xenolitos en los que el grafito aparece como fase componente de la mineralogía principal. La relación textural entre el grafito y los sulfuros, indica que su crecimiento fue contemporáneo, por lo que, el carbono debía de estar como fase disuelta en el magma. Por ello, podemos considerar que en las rocas estudiadas coexisten dos tipos de grafito. El primer tipo es de carácter asimilado y producido por la evolución de materia carbonosa debido al metamorfismo sufrido por los materiales de la BMA (Crespo et al., 2004). Este grafito aparece en los xenolitos incluidos en las noritas y gabronoritas. El segundo tipo de grafito

es de origen ígneo y cristalizó a partir de fases carbónicas presentes en el magma. Este carbono procedería de las rocas metamórficas de alto grado asimiladas y parcialmente digeridas pertenecientes a la serie aluminica de la BMA, descartándose, por tanto, la procedencia puramente mantélica (Piña et al., 2011). Los valores isotópicos encontrados ($\delta^{13}\text{C}$ entre -19.5 y -23.6‰) son compatibles con un origen biogénico del carbono. Esta hipótesis se ve apoyada por la mineralogía y características texturales de las rocas ígneas (ver Piña et al. 2014 en este mismo volumen).

Ambos tipos de grafito muestran características propias de un elevado orden estructural como son su morfología laminar y su tamaño (Fig. 1). En los diagramas de DRX se aprecian picos bien definidos, de elevada intensidad, simetría y poca anchura, correspondientes a grafito muy cristalino, lo que es coherente con la naturaleza de ambos tipos de grafito (metamórfico de alto grado y precipitado a partir de fases carbónicas disueltas en el magma). Los espectros Raman también indican elevada cristalinidad, incluso aquellos en los que aparece desarrollada la banda de desorden (Fig. 2), pero el análisis detallado de estos datos permite observar ciertas diferencias. La comparación entre la posición y anchura de la banda G (Fig. 3) claramente discrimina dos grupos de muestras, las metamórficas y las ígneas. Las metamórficas tienen menores valores de FWHM y aparecen a menores frecuencias que las ígneas. Cuando aumenta el grado de cristalinidad del grafito, la posición de la banda G se

traslada a frecuencias menores y aumenta su intensidad (Wopenka y Pasteris, 1993) pero se ve afectada por cambios en la energía del haz láser incidente. Hasta la fecha, no existe bibliografía en la que se haya determinado cómo evoluciona el valor de anchura de la banda G de forma independiente. Uno de los parámetros utilizados para medir la cristalinidad es la relación de áreas entre bandas de orden y desorden (Wopenka y Pasteris, 1993, entre otros). El aumento de cristalinidad supone una disminución de las bandas de desorden a la vez que crece la banda de orden por lo que podemos considerar que aumentos en la anchura de la banda G conllevan aumentos de su área y, por tanto, una mayor cristalinidad. El análisis de las bandas de orden mediante deconvolución de curvas, muestran que corresponden a una única curva de tipo Voigt por lo que se puede descartar el aporte de otras bandas a los valores de anchura.

Teniendo en cuenta todo esto, se puede considerar que la cristalización a partir del magma genera grafito de mayor cristalinidad que la del grafito presente en los xenolitos metamórficos, incluso cuando éstos alcanzaron elevadas temperaturas metamórficas.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Proyecto CGL2010-16008 (MINECO).

REFERENCIAS

Crespo, E., Luque, F.J., Fernández-Rodríguez, C., Rodas, M., Díaz-Azpiroz, M., Fernández-Callani, J. C., Barrenechea, J. F. (2004) Significance of graphite occurrences in the Arcena Metamorphic Belt, Iberian Massif. *Geol. Mag.*, **141**, 687-697.

Matthews, M.J., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Endo, M. (1999): Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B*, **59**, 6585-6588.

Piña, R., Crespo-Feo, E., Ortega, L., Barrenechea, J.F., Luque, F.J. (2011): Graphite-bearing norites (Cortegana Igneous Complex, SW Spain): mantle-derived carbon or crustal contamination? *Min. Mag.*, **75**, 1645-1646

Piña, R., Crespo-Feo, E., Ortega, L., Barrenechea, J.F., Luque, J. (2014): Asimilación de metasedimentos grafitosos y formación de sulfuros de Fe-(Ni-Cu) en el stock máfico de Sojalva (Complejo Ígneo de Cortegana, Huelva). *Macla*, **19**.

Wopenka, B. & Pasteris, J.D. (1993): Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Am. Min.*, **78**, 533-557.

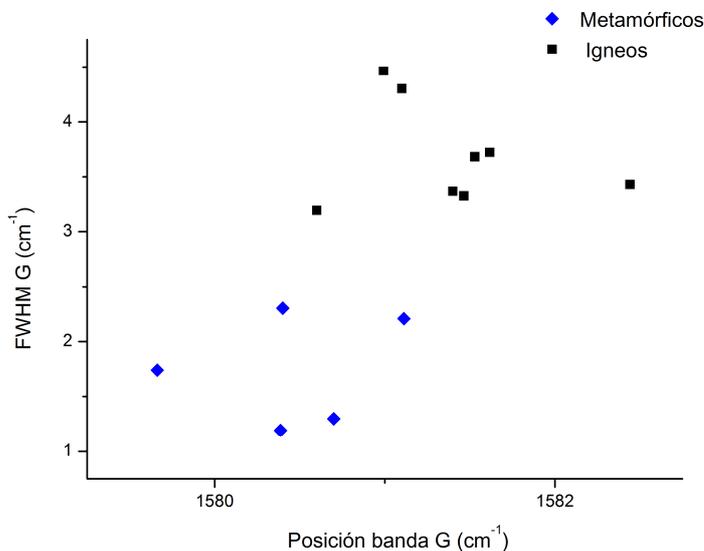


fig 3. Distribución de los valores de la posición de banda de orden frente a su FWHM para las muestras en las que no se desarrolló banda de desorden. Se han diferenciado los grafitos ígneos de los presentes en xenolitos (metamórficos).