

Presencia de pirofilita en reemplazamientos de conchas de espiriféridos (Brachiopoda) del Devónico de la zona centroibérica. (Macizo Hespérico, España)

Appearance of pyrophyllite as replacements
of spiriferids (Brachiopoda) Shells of the devonian
in the Central-Iberian zone
(Hesperic Massif, Spain).

PARDO ALONSO, M. V.; LÓPEZ BUENDÍA, A. M.; SERRANO, J. y BASTIDA, J.

A macroscopic pyrophyllite bearing mineralization related to shells of spiriferids has been found in the Herrera Formation (southern Central-Iberian Zone, Hesperic Massif, Spain). The observed mineral association is pyrophyllite + nacrite + quartz + calcite + anhydrite, and it is interpreted as resulting from the substitution of initial carbonatic shell by a Si, Al, S rich hydrothermal solution.

Key words: pyrophyllite, fossil diagenesis, hydrothermal, brachiopods, Devonian, Hesperic Massif, Spain.

PARDO ALONSO, M. V.; LÓPEZ BUENDÍA, A. M.; SERRANO, J. Y BASTIDA, J. Departamento de Geología. Universitat de València (Estudi General). 46100 Burjassot (Valencia).

INTRODUCCIÓN

Con ocasión del estudio paleontológico del Devónico de la Zona Centroibérica, que uno de los autores de esta nota (M.V.P.A.) viene realizando, se ha puesto de manifiesto la gran frecuencia con que se presenta una pátina mineral pulverulenta, afectando a moldes internos y externos de fósiles cuyas conchas eran inicialmente carbonáticas.

El reconocimiento de pirofilita en dicha mineralización pulverulenta despertó un interés adicional, por cuanto se trata de un mineral cuya presencia había sido eventualmente señalada en pelitas del Silúrico y Devónico de áreas próximas (LOZACH y VIDAL, 1976; SAUPÉ *et al.*, 1977), pero sin que se hubiera discutido suficientemente su presencia en la serie siluro-devónica de la Zona Centroibérica.

Pese al carácter puntual de nuestra observación, estimamos conveniente introducir una discusión algo general, relativa al origen de la pirofilita en la serie paleozoica de la zona, por cuanto la presencia de pirofilita en pelitas y pizarras del Macizo Hercínico, presenta un interés tecnológico y minero que no debe pasar desapercibido. En efecto, uno de los tipos de yacimientos de caolín reconocidos en España (GALÁN y ESPINOSA, 1974), conocido como subtipo Córdoba del tipo Asturias, clasificado como sedimentario con enriquecimiento secundario (meteorización y/o acción hidrotermal) se caracteriza por la presencia de pirofilita junto a un politipo variable de la caolinita. Ocurriendo que cuando se tiene un yacimiento de caolín, el enriquecimiento

en minerales de la fracción arcilla (predominantemente politipos de la caolinita) por un proceso de alteración secundaria suele llevar aparejada la obliteración de características texturales y mineralógicas anteriores, resultan de interés los pasos previos a la formación del yacimiento económico.

ENCUADRE GEOLÓGICO

Los materiales estudiados provienen de pelitas del Devónico Inferior del sinclinal de Herrera del Duque (Badajoz), situado (Fig. 1) en la parte centro-meridional de la Zona Centroibérica, de JULIVERT *et al.* (1974).

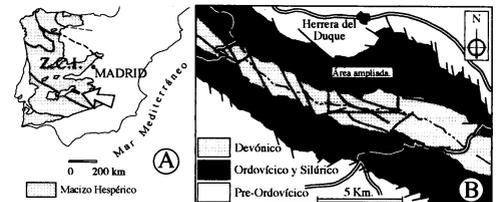


Fig. 1. A: Localización geográfica y geológica del Sinclinal de Herrera del Duque. Z.C.I.=Zona Centroibérica. B: Esquema geológico de la parte central del sinclinal; localización del área ampliada en la Fig. 2.

La serie devónica de la región, al igual que el resto de la serie paleozoica, se caracteriza por una sucesión de formaciones lutíticas, alternantes con formaciones cuarcíticas de menor espesor, correspondiendo, unas y otras, a facies marinas. Presentan frecuentemente restos fósiles que, en las unidades devónicas, corresponden prin-

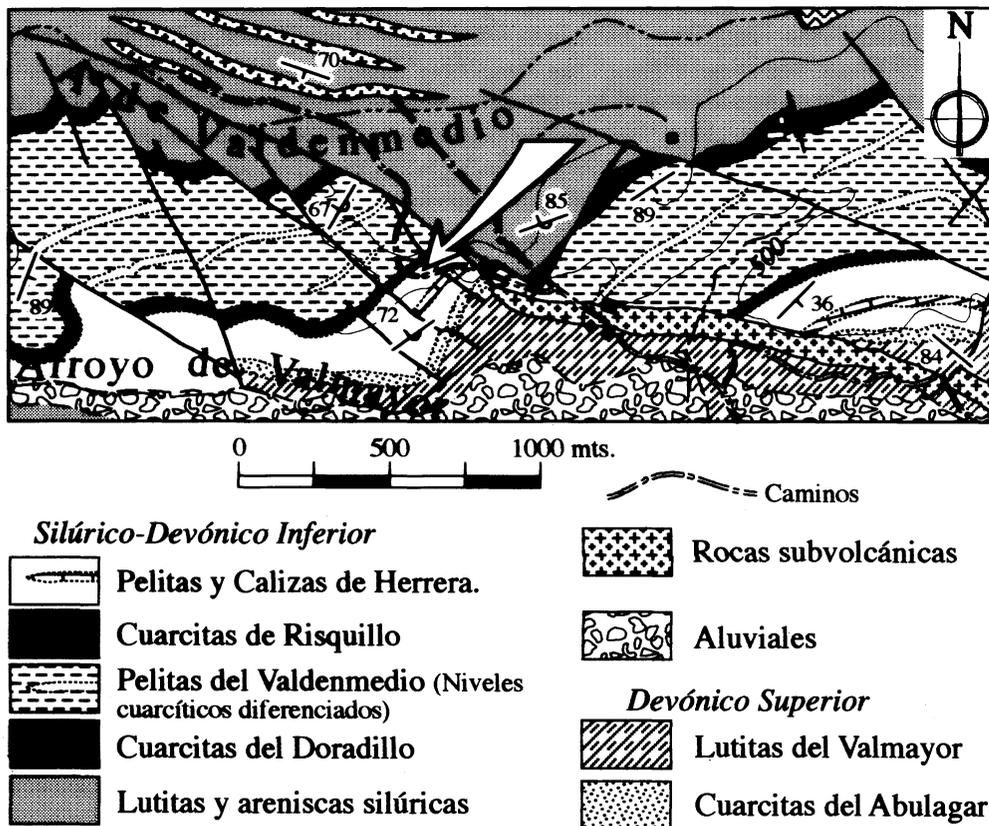


Fig. 2. Mapa geológico del área de Valmayor, con indicación de las unidades aflorantes. La flecha indica la localización del corte y yacimientos fosilíferos de donde procede el material estudiado. (Mapa geológico según datos propios).

principalmente a braquiópodos. El espesor de la serie devónica, en el sinclinal de Herrera es de unos 550 m., mientras que la serie paleozoica, en conjunto alcanza los 2.200 m. (Fig. 2).

DESCRIPCIÓN DE LA MINERALIZACIÓN ESTUDIADA

Los ejemplares estudiados provienen de la unidad Pelitas y Calizas de Herrera (PARDO ALONSO y GARCÍA-ALCALDE, *in litt.*) que aflora en el corte de Valmayor,

cerca del núcleo del sinclinal de Herrera del Duque. Se trata de una unidad predominantemente lutítica, con algunas intercalaciones de areniscas cuarcíticas, y niveles de calizas bioclásticas hacia la parte media-alta. El espesor de la unidad puede estimarse en 150 m. en este sinclinal, habiéndose tomado las muestras cerca de su base; la edad de esta formación, de acuerdo con su contenido en conodontos (Calvo, 1993) y braquiópodos (PARDO ALONSO y GARCÍA-ALCALDE, *in litt.*), es desde Praguense Superior hasta Emsiense Superior.

Todo el material fosilífero recogido en los niveles pelíticos se encuentra en estado de moldes. Éstos se hallan recubiertos, en mayor o menor medida, por sobrecrecimiento de cristales, para cuyo estudio se ha escogido un ejemplar consistente en un molde interno de valva dorsal de un braquiópodo, taxonómicamente clasificado como *Acrospirifer* sp.; pertenece a un grupo que poseyó conchas relativamente gruesas, que al disolverse dejaron un gran espacio entre molde interno y molde externo, de modo que el espesor del recubrimiento mineral es muy superior al que se presenta en otros fósiles coetáneos; se han tomado, como control, muestras de otros ejemplares de la misma unidad, situados unos metros por encima del anterior, así como muestras de pelitas de base y techo de la unidad.

Es de destacar que en las pelitas que constituyen el molde, no se advierten modificaciones texturales o de color en los puntos que contactaban con la concha, y que la mineralización conserva con todo detalle las estructuras delicadas de la superficie de la misma. Además, se puede apreciar sobre las pelitas, una foliación de plano axial medianamente manifiesta.

MÉTODOS DE ESTUDIO

Dado el escaso espesor del recubrimiento, la extracción del material para análisis se realizó raspando cuidadosamente la superficie del ejemplar bajo la lupa binocular, evitando su contaminación por material pelítico del molde de la concha.

El material pulverulento, así como las pelitas aludidas, fue analizado por difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro de dos círculos Siemens D500, siendo las condiciones de trabajo: radiación Cu Ka, a

40 Kv y 20 MA, con monocromador secundario, y ventanas 0.3, 0.3, 0.3, 0.15°; habiéndose analizado muestras de polvo desorientado molturado a pasante por malla de 50 micras, así como agregados orientados. Para la adquisición de los datos difractométricos, así como para su evaluación e identificación se utilizaron programas del sistema DIFRAC-AT, suministrado por Siemens, utilizando para la identificación de filosilicatos los criterios recogidos en BRINDLEY y BROWN, 1985; WARSHAW y ROY, 1961.

La asociación reconocida en la mineralización pulverulenta es pirofilita + nacrita + cuarzo + calcita (trazas) + anhidrita (Fig. 3).

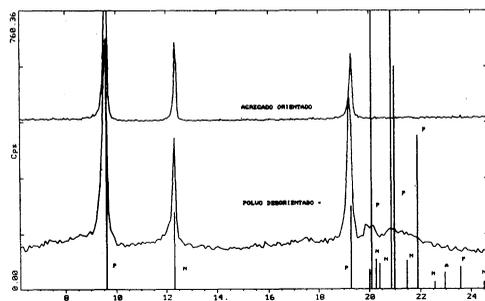


Fig. 3. Difractograma de polvo desorientado y de agregado orientado de la mineralización.

En el registro de polvo desorientado existe un cierto grado de orientación que afecta a las intensidades relativas. P= Pirofilita. N= Nacrita A= anhidrita.

CONSIDERACIONES

La presencia de la asociación pirofilita + cuarzo + caolinita fue observada por LOZACH y VIDAL (1976), SAUPÉ *et al.* (1977) en pelitas del Silúrico-Devónico, del

sinclinal de Almadén y del anticlinal de Alcludia. El estudio de la cristalinidad de la illita efectuado por dichos autores ponía de manifiesto condiciones anqui-epizonales para la serie del Precámbrico Superior (Pizarras de Alcludia), mientras que para la serie paleozóica (Silúrico-Devónico) se tendrían unas condiciones de anquizona superior-diagénesis profunda, si bien el análisis de reflectancia de la materia orgánica ofrecía resultados más acordes con una anquizona inferior-epizona (que quizás reflejaría un efecto térmico que por su corta duración no habría llegado a afectar la cristalinidad de la illita según SAUPÉ *et al.*, 1977).

Las asociaciones cuarzo + pirofilita, y son respectivamente compatibles con condiciones de epigénesis profunda en el sentido de KISCH (1974).

La asociación pirofilita + cuarzo + caolinita observada por LOZACH y VIDAL (1976) y por SAUPÉ *et al.* (1977) puede ser evidencia de la formación de pirofilita a expensas de politipos de la caolinita (FREY, 1977).

El límite de estabilidad de pirofilita considerando únicamente una carga litostática de 1 Kb (superior a la serie paleozoica objeto de estudio) está en 300PP C (VELDE y KORNSPROBST, 1969), si bien hay que tener en cuenta que la pirofilita presenta un margen de estabilidad relativamente amplio en cuanto a presión, y un margen de de temperatura asimismo variable en función de la presión de agua, siendo muy frecuente para pirofilita el origen hidrotermal a partir de soluciones ácidas actuando sobre rocas aluminosas (DEER *et al.*, 1962; KOSTOV, 1968).

CALVO (1993) estudió conodontos de la unidad Herrera, procedentes de calizas próximas a los materiales estudiados, ob-

servando coloraciones negras correspondientes a un índice de color de alteración (CAI) de valor 5; de acuerdo con REJEBIAN *et al.* (1987) esto supondría que se han alcanzado temperaturas en el intervalo 300-480° C, si bien ya en el trabajo referido, esta coloración se atribuye a fenómenos tectónicos, tomando en consideración las observaciones en el marco regional ⁽¹⁾. La persistencia de la pirofilita en pelitas de la formación, tomando en consideración los datos de VELDE y KORNSPROBST (1969) apuntaría en todo caso al límite inferior del intervalo.

Se ha señalado ya más arriba, que la presencia de pirofilita en pelitas podría explicarse como formación a expensas de politipos de caolinita. Ahora bien, la presencia de pirofilita como fase principal de la mineralización pulverulenta de los fósiles, junto a pequeñas cuantías de calcita y anhidrita, permite invocar la actuación, previa o coetánea a la formación de politipos de caolinita o de pirofilita, de una solución ácida que disolvería calcita, dando lugar a anhidrita. Las soluciones afectadas no afectarían extensivamente a las pelitas, dando lugar al reemplazamiento metasomático de las conchas de los fósiles, no resultando evidentes las vías de circulación, su origen, ni el momento de su actuación. Respecto a lo primero, nos parece posible la circulación vía-foliación, siendo en edad, como máximo, coetánea a la fase mayor hercínica, responsable de la esquistosidad regional de plano axial en pelitas, y en relación con la cual se señala la recristalización de

(1) Este dato está actualmente en revisión; las últimas observaciones muestran, para estos conodontos, un valor de CAI inferior al expresado anteriormente; en correspondencia, las condiciones de temperatura debieron ser algo inferiores a las indicadas (Calvo, com. pers.).

filosilicatos de la fracción fina de lutitas, así como de fenómenos de presión-disolución (HERNÁNDEZ SOBRINO, 1986).

Ello nos permite sugerir la existencia de una participación hidrotermal importante en la génesis de depósitos de caolín localizados en formaciones paleozoicas (subtipo Córdoba, de GALÁN y ESPINOSA, 1974), que inicialmente podría originar reemplazamientos metasomáticos por soluciones hidrotermales ácidas, portadoras de S, Si y Al, pudiendo estos dos últimos elementos

provenir, en parte, de las propias formaciones lutíticas. Estas manifestaciones hidrotermales podrían afectar más o menos a las pelitas, en función del carácter penetrativo de la formación, pudiendo explicar ciertas anomalías como las indicadas en relación con los valores de CAI de conodontos, o al superior grado inferible a partir de reflectancias de materia orgánica respecto al inferible de cristalinidad de illita en materiales del Silúrico-Devónico, observado por SAUPÉ *et al.* (1977).

BIBLIOGRAFÍA

- BRINDLEY, G.W. y BROWN, G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and their X Ray Identification. Mineralogical Society, London.
- CALVO, A.A. (1993). Conodontos del Devónico Inferior en el Sinclinal de Herrera del Duque (Badajoz SO. de España) COL-PA, 45, pp. 9-227. Editorial Complutense, Madrid.
- DEER, W.A.; HOWIE, R. y ZUSSMANN, J. (1962). Rock forming minerals II: Sheet silicates. Longman, London.
- FREY, M. (1987). Very low -grade metamorphism of clastic sedimentary rocks., in *Low Temperature Metamorphism* (M. Frey, Editor). Ch.2. pp. 9-57. Blackie Glasgow and London.
- GALÁN, E. y ESPINOSA, J. (1974). *El caolín en España*. Inst. Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.). Madrid, 230 pp.
- HARBEN, P. y BATES, R. (1990). Industrial minerals. Geology and World Deposits. Metal Bulletin PLC, London.
- HERNÁNDEZ SOBRINO, A. (1985) *Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de Almadén. Minas de Almadén y Arrayanes*. Resúmenes de Tesis Doctorales, Universidad de Salamanca. TC-370/1984. Salamanca, 65 pp.
- JULIVERT, M.; FONTBOTÉ, J.M., RIBEIRO, A. y NABAIS CONDE, L.E. (1972). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, E.: 1/1.000.000. Memoria explicativa, 113 pp. IGME, Madrid.
- KISCH, H.J. (1991). Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-Ray diffraction settings and interlaboratory samples. *Journ. Metamorphic Geology*, 9, pp. 665-670.
- KOSTOV, Y. (1968) Mineralogy. Oliver and Boyd, Edinburgo.
- LOZACH, Y. y VIDAL, M. (1976). Étude géologique de la terminaison occidentale de la vallée de l'Alcudia. Province de Badajoz, Espagne. *Trav. Lab. Géol. Struct. Appl. Univ. Orsay*, thèse ronéo, 160 pp.
- PARDO ALONSO, M.V. y GARCÍA-ALCALDE, J.L. (*in litt.*). El Devónico de la Zona Centroibérica. *Revista Española de Paleontología*.
- REJEBIAN, V.A.; HARRIS, A.G. y HUEBNER, J.S. (1987). Conodont color and textural alteration: An index to regional metamorphism, and hydrothermal alteration. *Geological Society of America Bulletin*, 99, pp. 471-479.
- SAUPÉ, F.; DUNOYER, G. y TEICHMULLER, M. (1977). Étude du métamorphisme régional dans la zone d'Almadén (prov. de Ciudad Real, Espagne), par la cristallinité de l'illite et par le pouvoir réflecteur de la matière organique. *Sciences de la Terre*, 21 (3), pp. 251-269.
- VELDE, B. y KORNSPROBST, M. (1969). Stabilité des silicates d'alumine hydratées. *Cont. Min. Petr.*, 37, pp. 235-247.
- WARSHAW, C. y ROY, R. (1961) Classification and scheme for the identification of layer silicates. *Geological Society of America Bulletin*, 72, pp. 1455-1492.

Recibido: 6/2/95
Aceptado: 30/5/95