

Pirofanita y Braunita titánica en las rocas con Mn del Sector Central de Ossa-Morena

Pyrophanite and braunite in the Mn-rocks from the Ossa-Morena Central Belt

J. Jiménez Millán (*) y N. Velilla (**)

(*) Departamento de Geología. Universidad de Jaén.

(**) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

ABSTRACT

In the Oliva de la Frontera area (Ossa-Morena Central Belt, Iberian Massif, SW Spain) titanian braunite occurs in manganiferous metashales and manganiferous metatuffs while pyrophanite is restricted to pyroxmangite metatuffs. During hercynian metamorphism primary Mn⁴⁺ was reduced to Mn³⁺ and Mn²⁺ to form piemontite in shales and metatuffs, and more extensively in pyroxmangite metatuffs to form pyrophanite. Ti and Al-enrichment in braunite depend on the whole composition while high Fe-content in braunite of pyroxmangite metatuffs can be related to low fO₂ conditions.

Key words: pyrophanite, titanian braunite, oxygen fugacity, Ossa-Morena.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1542-1545

ISSN: 0213683X

Introducción

La pirofanita (MnTiO₃) es el óxido romboédrico rico en Mn del grupo de la ilmenita. Ha sido descrita raramente como componente minoritario en depósitos de Mn, rocas ígneas, y en rocas metamórficas de grado alto, generalmente, como lamelas de exsolución en espinelas y en hematites (Ferguson, 1978; Dasgupta *et al.*, 1984; Mücke y Woakes, 1986).

La braunita es el mineral con Mn³⁺ que más frecuentemente aparece en las litologías manganésíferas de diferentes ambientes geológicos. La braunita I (Mn²⁺Mn³⁺₆SiO₁₂) es la variedad estructural más extendida. Otros miembros de este grupo mineral son la braunita II (CaMn³⁺₁₄SiO₂₄) y la nelterita (CaMn³⁺₆SiO₁₂). El Mn³⁺ puede sustituirse por Fe³⁺ y Al, mientras que sustituciones de Mn³⁺ por Si⁴⁺ y Mn²⁺ relacionan a la braunita con los óxidos Mn₂O₃ (Baudracco-Gritti, 1985).

En este trabajo se realiza la primera descripción de braunitas ricas en Ti y el primer estudio de pirofanita en España, analizando la influencia que ejercen la composición del protolito y la evolución de las condiciones de fO₂ sobre su formación y composición.

Contexto geológico

Las rocas con braunita y pirofanita aparecen en el área de Oliva de la Frontera (SO de Badajoz), dentro de la Unidad de Cumbres-Hinojales del Sector Central de la Zona de Ossa-Morena. Estas rocas pertenecen a un complejo vulcano-sedimentario de edad Cámbrico superior-Ordovícico inferior caracterizado por la presencia de metatobas silíceas, pizarras, y rocas ferro-manganésíferas. Jiménez Millán *et al.*, (1994) han propuesto que el límite inferior de temperatura del evento metamórfico hercínico que produjo la formación de los silicatos de Mn de este área debió de estar en torno a 400 °C.

Petrografía de las rocas con braunita

La braunita titánica aparece en pizarras (asociación I) y en tobas silíceas manganésíferas (asociaciones II y III), mientras que la aparición de pirofanita está restringida a tobas con piroxangita (asociación III) (Tabla 1).

La braunita se encuentra dispersa en una matriz de moscovita o de cuarzo+albita como cristales xenomorfos redondeados de tamaño inferior a 20µm que forman coronas de reacción sobre cuarzo. Variaciones en la concentración modal de braunita definen un bandeo de escala milimétrica. La pirofanita forma cristales hipidiomorfos de tamaño inferior a 60µm o cristales más pequeños (15µm) que constituyen agregados de tamaño inferior a 150µm. Tanto los cristales individuales como los de los agregados están siempre recrecidos e intercrecidos por braunita, pseudorutilo mangánico y hematites, formando una característica tex-

- I.- Braunita+hematites+espesartina+piemontita+moscovita+cuarzo±albita
- II.- Braunita+hematites+espesartina+piemontita+cuarzo+albita
- III.- Braunita+pirofanita+hematites+piroxmangita+cuarzo+albita+egirina+riebeckita Mg+flogopita

Tabla 1.- Asociaciones minerales con braunita titánica+pirofanita

Table 1.- Mineral associations with titanian braunite+pyrophanite

Asociación	I		II		III			
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	10,26	10,02	9,89	10,59	10,31	10,08	-	-
TiO ₂	0,54	2,40	1,74	0,04	0,46	0,52	52,19	52,40
Al ₂ O ₃	1,15	1,06	0,85	1,99	0,37	0,21	0,08	0,03
Fe ₂ O ₃	8,25	8,02	12,66	0,49	15,66	15,08	0,48	0,44
Mn ₂ O ₃ *	66,53	63,98	61,26	73,54	60,63	60,61	-	-
MnO*	10,38	11,95	11,31	10,39	11,52	11,12	45,14	45,93
MgO	0,27	0,21	0,13	0,07	0,08	0,03	0,02	0,01
CaO	1,35	1,23	0,93	1,58	0,58	0,83	-	-
Total	98,73	98,87	98,77	98,69	99,61	98,48	97,91	98,80
Si	1,033	1,008	0,999	1,060	1,037	1,027	-	-
Ti	0,041	0,181	0,132	0,003	0,035	0,040	1,007	1,002
Al	0,136	0,125	0,101	0,235	0,044	0,025	0,003	0,001
Fe ³⁺	0,624	0,607	0,963	0,037	1,186	1,156	-	-
Mn ³⁺	5,096	4,898	4,715	5,603	4,642	4,698	-	-
Mn ²⁺	0,884	1,018	0,968	0,881	0,981	0,959	0,981	0,989
Mg	0,041	0,031	0,020	0,011	0,012	0,005	0,001	0,000
Ca	0,145	0,132	0,100	0,169	0,062	0,090	-	-

Análisis 1 a 6: Braunita. Análisis 7 y 8: Pirofanita.

*Mn₂O₃ y MnO recalculados a partir de la fórmula estructural

Fórmula estructural de la braunita ajustada a 8 cationes considerando que $Fe_t = Fe^{3+}$,

$Mn^{3+} = 24 - [4(Si+Ti) + 3(Al+Fe_t) + 2(Ca+Mg+Mn_t+Co+Cu+Ni)]$, y $Mn^{2+} = Mn_t - Mn^{3+}$.

Fórmula estructural de la pirofanita ajustada a 2 cationes.

Tabla 2.- Análisis re representativos de las braunitas irofanitas de las asociaciones estudiadas.

Table 2.- Representative analyses of braunite and pyrophanite in the studied associations

tura en parches en la que la hematites se sitúa en las partes periféricas y la pirofanita en las centrales. La hematites aparece generalmente como pequeños cristales (< 5 µm) dispersos. La **espesartina** se presenta en las pizarras (asociaciones I) como cristales idiomorfos de tamaño inferior a 50 µm que fosilizan la foliación definida por los filosilicatos y hematites. En las tobas (asociaciones II) se encuentra dispersa, con cristales idiomorfos de pequeño tamaño (< 40 µm) cuyo núcleo presenta numerosas inclusiones de cuarzo y hematites. La **piemontita** aparece en las pizarras y en las tobas con asociaciones de tipo II siempre como cristales idiomorfos de tamaño inferior a 25 µm. La piroxmangita se encuentra sólo en la asociación III formando cristales subidiomorfos con tendencia poiquiloblástica y tamaño inferior a 250 µm. La **egirina** se pre-

senta como cristales subidiomorfos casi incoloros y con tamaño inferior a 250 µm. Por último, en la asociación III se encuentran algunos cristales hipidiomorfos de flogopita y pequeños prismas alargados de magnesioriebeckita fuertemente dispersiva.

Composición química de la braunita y de la pirofanita

El aspecto composicional más significativo de la pirofanita (Tabla 2) es la elevada proporción del componente MnTiO₃ (entre 97 y 99 %) que, aunque similar al de pirofanitas de otras rocas ricas en Mn, es uno de los más altos que se han descrito en pirofanitas naturales.

La característica composicional más notable de las braunitas estudiadas es su elevada proporción de Ti (0,02-0,51 a.f.u.),

la más alta descrita hasta la actualidad (Tabla 2). Asimismo, hay que destacar que la variación en el contenido en Mn²⁺ muestra una tendencia paralela a la del Ti, alcanzando hasta 1,37 a.f.u.. El contenido en Al es bajo en las braunitas de las tobas con piroxmangita (0,007-0,075 a.f.u.) y moderadamente alto en las braunitas de las restantes asociaciones, alcanzando hasta 0,15 a.f.u. en algunas pizarras (Fig. 1). Por contra, la figura 1 revela que en las braunitas de las pizarras la incorporación de Fe³⁺ (entre 0,2 y 0,9) es inferior a la de las braunitas de las tobas con piemontita (en torno a 1) y tobas con piroxmangita (hasta 1,18 a.f.u.). Cabe señalar la baja proporción del componente nelterita en las braunitas de todas las asociaciones ya que el contenido en Ca nunca alcanza 0,25 a.f.u.

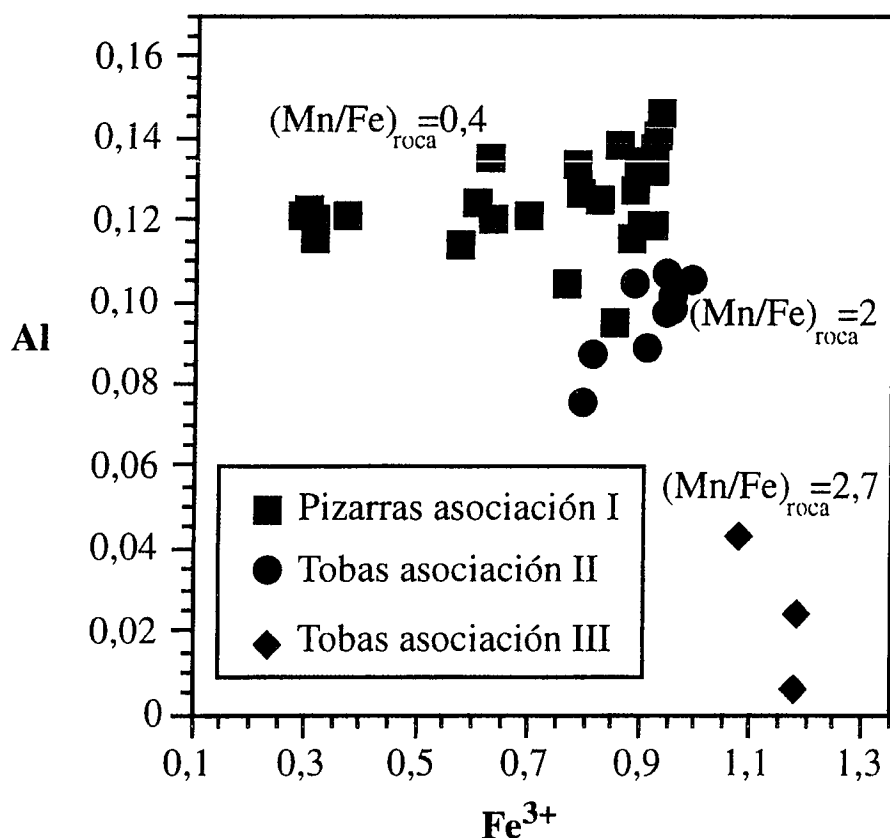


Fig. 1.- Variación del contenido en Al y Fe³⁺ de las braunitas titánicas del área de Oliva de la Frontera.

Fig. 1.- Al vs Fe³⁺ contents plot of titanian braunites from the Oliva de la frontera area.

Evolución metamórfica de las condiciones de fO₂

Los niveles manganesíferos marcan diferencias en las condiciones de fO₂ respecto a las rocas que los contienen ya que mantienen el elevado potencial de O del depósito original de Mn (Bühn *et al.*, 1995). En el área de estudio esto se manifiesta, entre otros hechos, por la existencia de niveles monominerálicos o de nódulos de braunita sin Ti intercalados entre pizarras y tobas en los que no cristalizan silicatos con Mn. Por otra parte, las características petrográficas de las rocas estudiadas revelan que en algunos niveles los aportes manganesíferos fueron mezclados con rocas volcánicas (to-

bas cristalinas) y aportes vulcanosedimentarios (pizarras). Durante el metamorfismo hercínico el Mn⁴⁺ primario fue reducido a Mn³⁺ y Mn²⁺. En los niveles muy ricos en óxidos, el alto nivel inicial de fO₂ limitó las reacciones de reducción a la formación de braunita sin Ti. La frecuente disposición de la braunita titánica formando coronas sobre el cuarzo sugiere una cristalización producto de la reducción de un óxido tetravalente previo (ej. pirolusita) en presencia de cuarzo. La elevada proporción Mn³⁺:Mn²⁺ (6:1) de la braunita indica elevadas condiciones de fugacidad de oxígeno, que se sitúan ligeramente por debajo de las marcadas por el **buffer** CuO/Cu₂O (Abs- Wurnbach, 1980). En las tobas y pizarras el proceso de reduc-

ción avanzó hasta la formación de espesartina+piemontita en las asociaciones I y II, y de piroxmanrita+pirofanita en la asociación III, donde la composición global y potencial de O del protolito permitió la cristalización de óxidos sin Mn³⁺ y silicatos de elevada razón Mn/Si.

Influencia de la composición global y la fO₂ sobre la composición de la braunita

Respecto al factor que determina la incorporación del Ti a la braunita titánica hay que señalar que el contenido en Ti de las rocas estudiadas es siempre superior al 1% (Tabla 3), claramente más alto que el de otras rocas que contienen braunita pobre en Ti (véase Jiménez Millán y Velilla, 1993), por lo que la disponibilidad de Ti en el protolito parece estar relacionada con el contenido en Ti de la braunita. Se puede observar la existencia de un desajuste composicional respecto a la fórmula ideal de la braunita, ya que sistemáticamente ΣMe²⁺ es superior al contenido en Si. Este exceso de metales divalentes, calculado como [(Ca+Mg+Mn²⁺)-Si], tiene una excelente correlación con el elevado contenido en Ti que caracteriza a estas braunitas (Figura 2). Ello sugiere que la incorporación de Ti se realizó mediante una sustitución acoplada, no descrita hasta ahora en braunitas naturales, del siguiente tipo: Ti+(Ca+Mn²⁺) ⇌ 2(Mn³⁺, Fe³⁺, Al), que relacionaría la composición de la braunita con la de los óxidos romboédricos de tipo pirofanita. La homogeneidad de las imágenes de electrones retrodispersados descartan la existencia de inclusiones de pirofanita a la escala de observación del microscopio electrónico de barrido. Por otra parte, el bajo coeficiente de correlación de Si con ΣMe²⁺ y ΣMe³⁺ (< 0,17) parece descartar una sustitución acoplada en la que se encuentre implicado el Si. La cantidad de Al en las braunitas depende del contenido en Al de la roca, ya que los valores más elevados se encuentran en las braunitas de las pizarras (generalmente >0,12 a.f.u.) cuyo contenido en Al₂O₃ (>20 %) es el doble que el de las tobas donde las braunitas pueden presentar hasta 0,01 a.f.u. de Al (Fig. 1).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Asoc. I	52,00	21,66	1,20	2,19	0,34	5,85	7,68	3,10	0,82	0,09
Asoc. II	63,59	7,98	0,77	0,51	3,15	0,26	5,78	11,59	0,77	0,14
Asoc. III	49,60	10,23	0,69	1,19	5,74	2,50	6,79	18,69	1,28	0,30

Tabla 3.- Análisis químicos representativos de las rocas estudiadas

Table 3.- Representative bulk composition of the studied rocks

Dasgupta y Manickavasagam (1981) dedujeron que la composición global de la roca es uno de los factores que más controla la incorporación de Fe^{3+} a la braunita. Sin embargo, el contenido en Fe^{3+} de las braunitas estudiadas varía de forma inversa a la proporción de Fe de las rocas que las contienen. Así, la figura 1 muestra que las rocas de razón Mn/Fe más alta (tobas con piroxmanigita, Mn/Fe=2,7) presentan las braunitas más ricas en Fe (1,08-1,18 a.f.u.), mientras que las pizarras con piemontita (Mn/Fe=0,4) presentan las braunitas más pobres en Fe (0,290-0,933 a.f.u.). Bühn *et al.*, (1995) pusieron de manifiesto que las diferencias composicionales de las braunitas en diferentes tipos de rocas dependen de la paragénesis, la cual está fuertemente controlada por las diferencias iniciales de fugacidad de oxígeno entre los protolitos. En las rocas del área de Oliva de la Frontera, las braunitas ricas en Fe^{3+} se encuentran en las tobas en que más progresó el proceso de reducción de los óxidos de Mn originales, llegando a formar óxidos y silicatos sin Mn^{3+} (pirofanita y piroxmanigita). Esto indica que en estas rocas existió una razón $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ más baja que en las tobas y pizarras en que se formaron silicatos con Mn^{3+} (piemontita), lo que facilitó la sustitución de Mn^{3+} por Fe^{3+} en la estructura de la braunita.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación nº 4065 de la Junta de Andalucía y el Proyecto de Investigación PB92-0961.

Referencias

- Abs-Wurmbach, I. (1980): *Contrib. Mineral. Petrol.* 71, 393-399.
 Baudracco-Gritti, C. (1985): *Bull. Mineral.* 108, 437-445.
 Bühn, B.; Okrusch, M.; Woermann, E.; Lehner, K. & Hoernes, S. (1995): *J. Petrol.* 36, 463-496.
 Dasgupta, H.C. & Manickavasagam, R.M. (1981): *J. Petrol.* 22, 363-396.
 Dasgupta, S.; Fukuoka, M. & Roy, S. (1984): *Mineral. Mag.* 48, 558-560.
 Ferguson, A.K. (1978): *Contrib. Mineral. Petrol.* 66, 15-20.
 Jiménez Millán, J. & Velilla, N. (1993): *Eur. J. Mineral.* 5, 961-970.
 Jiménez Millán, J.; Jiménez Espinosa, R.; Velilla, N. & Chica Olmo, M. (1994): *Terra Nova*, 6, 267-273.
 Mücke, A. & Woakes, M. (1986): *J. African. Earth. Sci.* 5, 675-689.

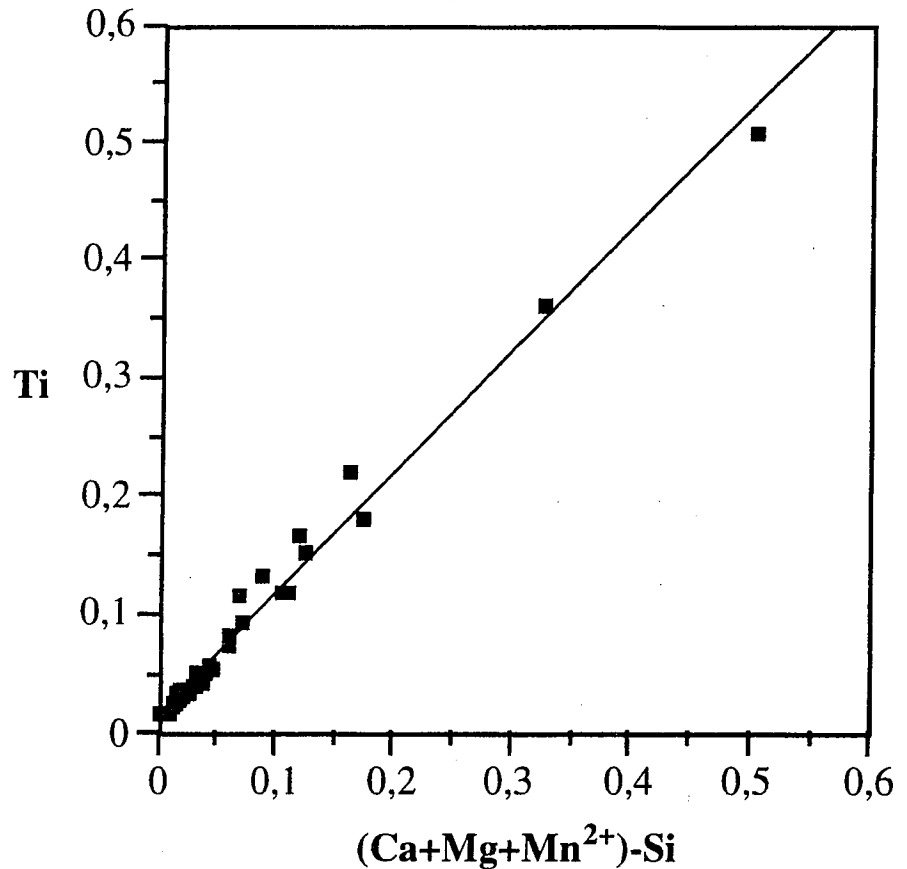


Fig. 2.- Correlación entre el contenido en Ti y el exceso de metales divalentes respecto al Si.

Fig. 2.- Correlation between Ti content and (Ca+Mg+Mn²⁺)-Si in titanian braunites from the Oliva de la Frontera area.