

Formación de grafito a partir de fluidos: La mineralización de Huelma (Jaén)

Fluid-deposited graphite: The mineralization from Huelma (Jaen)

M.Rodas, J.F. Barrenechea, y F.J. Luque

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. 28040 MADRID.

ABSTRACT

The volcanic-hosted graphite mineralization of Huelma (Jaén) has been studied in order to establish the mineralogical characteristics and mechanisms of formation. The graphite is highly ordered (as revealed by XRD and Raman data) and rather pure chemically (C content >90%). The isotopic signature ($\delta^{13}\text{C} = -23$ to -20.7%) and other geological evidences indicate that C in these graphites is derived from the organic matter included in the metamorphic basement.

Key words: Graphite, fluid-deposition, Betic Cordilleras.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1573-1575
ISSN: 0213683X

Introducción

El grafito aparece generalmente en rocas metasedimentarias como producto de la transformación de la materia orgánica por metamorfismo regional o de contacto. Este proceso de grafitización explica la mayoría de las mineralizaciones singénicas de grafito que aparecen tanto como disseminaciones en rocas metamórficas como en niveles explotables concordantes con la foliación de la roca de caja.

Junto a este origen metamórfico el grafito también aparece en una gran variedad de rocas como venas y stockworks de carácter epigenético. Las teorías actuales sobre el origen de este último tipo de mineralizaciones consideran generalmente que se han depositado a partir de fluidos que contienen carbono.

La mineralización de Huelma (Jaén) es un ejemplo de precipitación de grafito a partir de fluidos, con la singularidad de ser el único indicio conocido a nivel mundial junto con el de Borrowdale (Inglaterra; Strens, 1965) de mineralización ligada a rocas volcánicas.

El objetivo de este trabajo es establecer la relación entre las características mineralógicas del grafito y su(s) mecanismo(s) de depósito.

La mineralización de Huelma

La mineralización estudiada se encuentra asociada a un nivel de rocas vol-

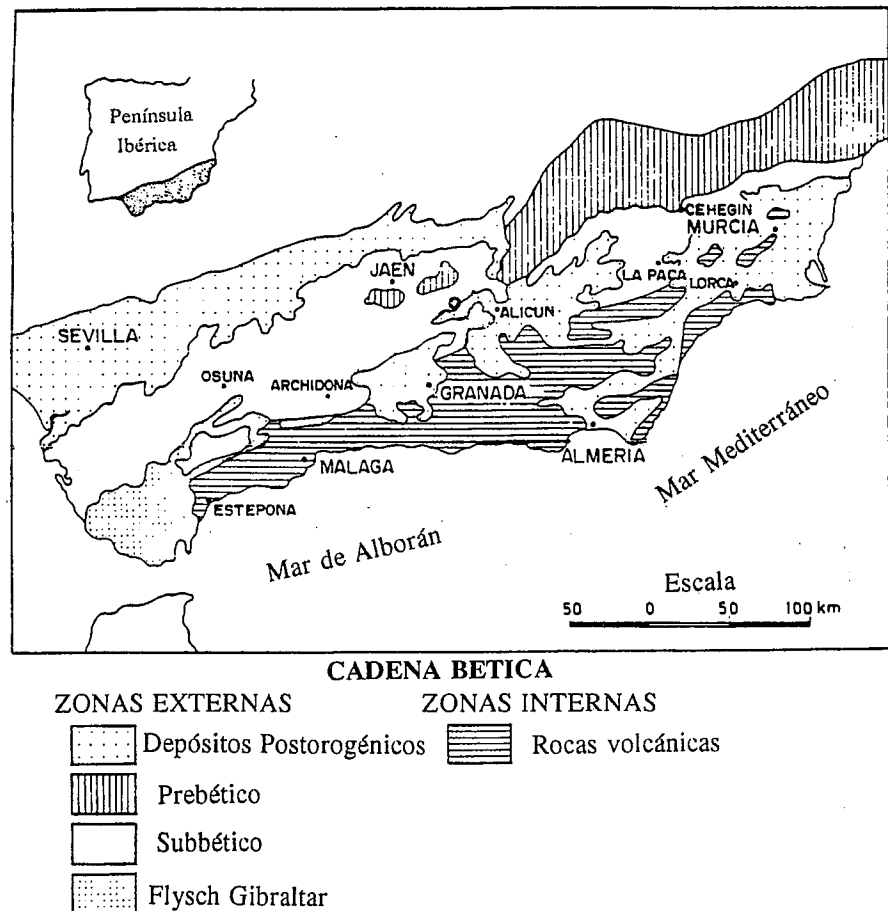


Fig. 1.- Mapa geológico simplificado de la Cordillera Bética, con las principales zonas geotectónicas (modificado de Puga y Portugal, 1989). El círculo marca la localización de la mineralización de Huelma.

Fig. 1.- Simplified geological map of the Betic Cordillera, showing major geotectonic zones (after Puga and Portugal, 1989). The location of the Huelma mineralization is marked by the open circle.

cánicas de edad jurásica (155-166±4 M.a.; Portugal *et al.*, 1995), intercaladas en una secuencia de carbonatos pelágicos, en la zona externa de las Cordilleras Béticas (Fig. 1). Estas rocas volcánicas son principalmente pillow-lavas, en las que se han reconocido xenolitos y xenocristales cuya composición evidencia la asimilación de un basamento metamórfico no aflorante (Puga y Portugal, 1989).

El grafito aparece en un nivel de basaltos alcalinos

(olivino+augita+plagioclasa ±rutilo) fuertemente alterados (transformación de olivino y piroxenos a esmectitas y clorita) y con evidencias de contaminación crustal (presencia de espinela y corindón). Los cuerpos mineralizados corresponden a venas, pequeños nódulos y concentraciones irregulares. Aunque existen venas milimétricas de calcita dentro de la mineralización, no se ha encontrado grafito en las rocas carbonatadas circundantes.

Las características cristalóquímicas del grafito se resumen en la Tabla 1. Los resultados del estudio estructural (difracción de rayos X -DRX- y microsonda Raman) y la posición del efecto exotérmico debido a la combustión del carbono, observada en las curvas de análisis térmico diferencial, indican que el grafito presenta un elevado grado de cristalinidad. Asimismo, la DRX revela la presencia de hasta un 25% del polimorfo romboédrico del grafito. Los datos obtenidos a partir parámetro c_0 del grafito, de acuerdo a la calibración geotermométrica de Shengelia *et al.*, (1979), proporcionan una temperatura de formación comprendida entre 660°C y 700°C.

El grafito es químicamente bastante puro, con un contenido en C, estimado a partir de las curvas termogravimétricas, superior al 90% y muestra una composición isotópica muy homogénea (Tabla 1).

Discusión: modelo genético

La discusión de la formación del grafito a partir de fluidos debe abordar cuatro aspectos fundamentales: 1) el sistema C-O-H, 2) la fuente del carbono, 3) los mecanismos de movilización, y 4) los mecanismos de precipitación.

1. *El sistema C-O-H*: La mayoría de los fluidos ígneos y metamórficos son fundamentalmente acuosos y sus composiciones pueden representarse en el sistema C-O-H, que a su vez proporciona un buen modelo para explicar la precipitación de grafito a partir de tales fluidos (Fig. 2). El tamaño del

Datos Estructurales	$d_{(002)}$ (Å)	L_c (Å)	u	Contenido en fase romboédrica	D/O
	3.355	> 650	0.8-1	20-25 %	0.02-0.06
Datos Composicionales	Contenido en C (%)			$\delta^{13}C$ (‰) (PDB)	
	> 90			-23.0 a -20.7	

Tabla 1.- Datos estructurales y composicionales de los grafitos de Huelma (Jaén), incluyendo datos de Difracción de Rayos X: $d_{(002)}$ (espaciado (002)), L_c (tamaño del cristalito) y u, grado de grafitización, según Kwiecinska (1980): $d_{(002)}=3.440-0.086(1-p^2)$, donde $p=1-u$. D/O: Relación de intensidades de los picos en Raman a ≈ 1600 (O) y a ≈ 1355 cm^{-1} (D)

Table 1.- Structural and compositional data of the graphites from Huelma (Jaén), including XRD data: $d_{(002)}$ ((002) spacing), L_c (crystallite size) and u, degree of grafitization after Kwiecinska (1980): $d_{(002)}=3.440-0.086(1-p^2)$, where $p=1-u$. D/O: Intensity ratios for the Raman peaks at ≈ 1600 (O) and ≈ 1355 cm^{-1} (D).

campo de estabilidad del grafito depende de diversos parámetros geológicos y mineralógicos importantes. El campo grafito + fluido se hace más amplio (y por tanto se favorece la precipitación de grafito) con la disminución de la temperatura o el aumento de la presión (Ohmoto y Kerrick, 1977). Por otra parte, la posición de la curva de saturación en grafito también depende de la cristalinidad de la fase sólida: para grafitos que no están totalmente ordenados la curva se desplaza hacia el vértice del carbono, lo que reduce el campo de estabilidad del grafito (Ziegenbein y Johannes, 1990).

Puesto que la deposición de grafito a partir de un fluido conlleva un proceso de nucleación y crecimiento cristalino, se debe considerar en qué forma afecta la cinética las condiciones de precipitación y las propiedades físicas de tales grafitos. Como se ha comentado anteriormente, el campo de estabilidad del grafito poco ordenado es más pequeño que el correspondiente al grafito totalmente ordenado (Fig. 2). Esto sugiere que sería más fácil que a partir de un fluido se produjera la precipitación de grafito bien ordenado. Sin embargo, Ziegenbein y Johannes (1980) han demostrado que el equilibrio grafito-fluido es muy lento por debajo de unos 700°C. De esta forma, es posible que el grafito desordenado sea más fácil de nuclear a bajas temperaturas, pero que por encima de un determinado umbral de temperatura el mayor tamaño del campo de estabilidad para el grafito ordenado sea el factor que controle su formación. En este sentido, la fase romboédrica del grafito que aparece en diversas mineralizaciones (en las que las evidencias geológicas y mineralógicas indican una elevada tempe-

ratura de formación; p. ej., Huelma o Borrowdale), podría interpretarse como una fase intermedia en la transición de grafito desordenado a grafito hexagonal perfectamente ordenado.

2. *La fuente del carbono*: La relación de isótopos estables $^{13}C/^{12}C$ en el grafito es la información más importante para establecer el origen del carbono. Existen tres fuentes potenciales de C en fluidos C-O-H: a) carbono liberado durante la volatilización de materia orgánica ($\delta^{13}C$ -25‰; Hahn-Weinheimer y Hirner, 1981), b) carbono procedente de la devolatilización de carbonatos ($\delta^{13}C$ 0‰; Hahn-Weinheimer y Hirner, 1981), y c) carbono ígneo, principalmente de origen mantélico ($\delta^{13}C$ -7‰; Pearson *et al.*, 1990).

La interpretación de los valores isotópicos del grafito es generalmente compleja, debido al reparto del C entre fases distintas (tanto sólidas como gaseosas). En la mineralización de Huelma, los valores isotópicos indican una procedencia orgánica para el C que dio lugar a la formación del grafito. Es decir, el fluido que originó la mineralización derivó sus especies carbónicas a partir de la maduración de materia orgánica. La fuente de esta materia orgánica habría que buscarla en el basamento metamórfico no aflorante que fue parcialmente asimilado por las rocas volcánicas en las que encaja la mineralización. La presencia de C en estas rocas metamórficas asimiladas se refleja en la aparición de cristales xenolíticos de quiastolita (Puga y Portugal, 1989).

3. *Mecanismos de movilización*: El carbono se transporta como especies móviles (mayoritariamente CH_4 y CO_2) en fluidos acuosos, como han demostrado experimentalmente Ziegenbein y Johannes (1980). De

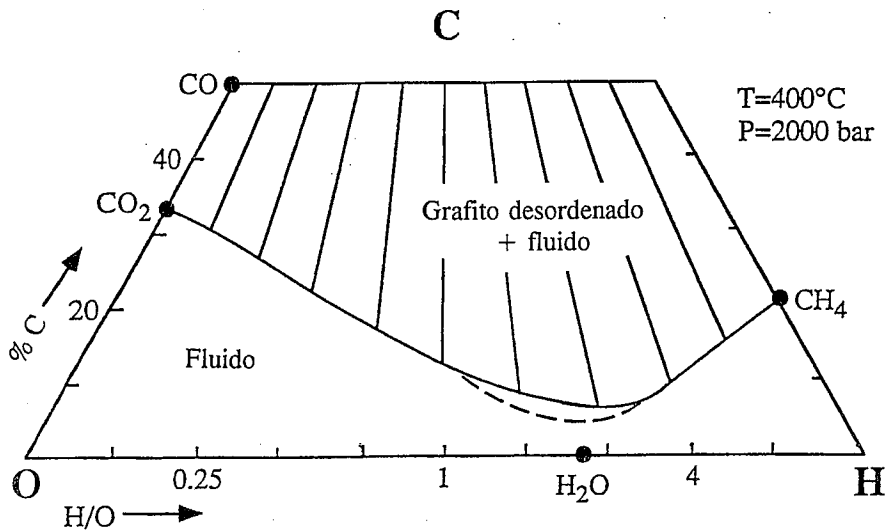


Fig. 2.- Representación gráfica en el diagrama ternario del sistema C-O-H para condiciones fijas de 400°C y 2 Kbar. Se ha proyectado el contenido en C para un fluido en equilibrio con grafito desordenado (línea continua) y con grafito ideal (línea discontinua), según Ziegenbein y Johannes (1990).

Fig. 2.- Graphical representation of the C-O-H system in a ternary diagram at fixed conditions of 400°C and 2 Kbar. C-content of a fluid in equilibrium with disordered graphite (solid line) and with ideal graphite (dashed line) has been represented (after Ziegenbein and Johannes, 1990).

esta forma, determinadas reacciones químicas moleculares tienen que producirse para que se transporte el carbono, y finalmente precipite el grafito. Reacciones del tipo $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ muestran cómo se transfiere el C a partir de un fluido C-O-H homogéneo a un fluido acuoso con grafito. Es decir, indican cómo el C se transporta a través de una fase gaseosa y finalmente precipita el grafito (Walther y Althaus, 1993).

En la mineralización de Huelma las evidencias mineralógicas indican que la precipitación del grafito tuvo lugar en una única etapa, como se deduce de la homogeneidad de los valores isotópicos. Asimismo, no se han observado variaciones isotópicas en la proximidad de las venas de calcita que atraviesan los cuerpos mineralizados, lo que sugiere que no se produjeron intercambios isotópicos posteriores y que los fluidos (o las condiciones del medio) que originaron estas venas con carbonatos no eran susceptibles de precipitar grafito.

Por otra parte, la morfología de la mineralización (fundamentalmente en venas) podría estar causada por la migración de los fluidos a través de zonas debilitadas tectónicamente, en las que además la propia pre-

sión de los fluidos pudo favorecer la formación de fracturas hidráulicas.

4. *Mecanismos de precipitación:* Los mecanismos geológicos más comunes para provocar la precipitación de grafito a partir de un fluido son: a) enfriamiento del fluido a presión constante o aumento isotérmico de la presión, b) reacciones de hidratación, c) cambios en la $f\text{O}_2$, d) mezcla de diferentes fluidos carbónicos, y e) reacciones catalizadas por agentes reductores (principalmente sulfuros de Fe y óxidos) (Luque *et al.*, 1995).

El descenso de temperatura es sin duda el mecanismo más importante para inducir la precipitación de grafito a partir de fluidos en cualquier ambiente geológico. La temperatura de formación estimada para el grafito de la mineralización de Huelma (660-700°C) concuerda con el rango de temperatura estimado por Puga y Portugal (1989) para la fase de menor temperatura de asimilación del basamento metamórfico.

Asimismo, las reacciones de hidratación observadas en las rocas volcánicas encajantes, puestas de manifiesto por la transformación de minerales ferromagnesianos originales (olivino y piroxeno) a es-

mectita y clorita, provocarían un empobrecimiento en agua del fluido con el consiguiente enriquecimiento relativo en C, lo que favorecería la formación del grafito.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. Jill D. Pasteris su colaboración en la obtención e interpretación de los espectros Raman. Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación PB93-0064 de la DGICYT.

Referencias

- Hahn-Weinheimer, P. y Hirner, A. 1981. *Geochemical Journal*, 15, 9-15.
- Kwiecinska, B. 1980. *Polska Akad. Nauk, Prace Mineralogiczne*, 67, 5-79.
- Luque, F.J., Rodas, M. y Barrenechea, J.F. 1995. En: *Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impacts* (J. Pasava, B. Kribek y K. Zak, eds.), 597-600 pp. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Ohmoto, H. y Kerrick, D.M. 1977. *American Journal of Science*, 277, 1013-1044.
- Pearson, D.G., Boyd, F.R. y Nixon, P.H. 1990. *Annual Report of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington*, 2200, 11-19.
- Portugal, M., Morata, D., Puga, E., Demant, A. y Aguirre, L. 1995. *Estudios geológicos*, 51, 109-118.
- Puga, E. y Portugal, M. 1989. En: *Magma-crust Interactions and Evolution*, 115-159 pp. Teophrastus Publications, S.A., Atenas.
- Shengelia, D.M., Akhvlediani, R.A. y Ketskhoveli, D.N. 1979. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 235, 132-134.
- Strens, R.G.J. 1965. *Geological Magazine*, 102: 393-406.
- Walther, J. y Althaus, E. 1993. *KTB report 93-2*, 493-497.
- Ziegenbein, D. y Johannes, W. 1980. *Neues Jahrbuch Mineralogie Monatshefte*, 7, 289-305.
- Ziegenbein, D. y Johannes, W. 1990. *KTB report 90-4*, 559.