

Existencia de Zirconolita en la aureola de contacto del Plutón de Pájara. (Fuerteventura, Islas Canarias)

Zirconolite from the contact aureole of the Pájara Pluton. (Fuerteventura, Canary Islands)

J. Sagredo, y M. Muñoz.

Dpto de Petrología UCM-CSIC. Facultad de Ciencias Geológicas. 28040. Madrid

ABSTRACT

Zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) is a rare accessory mineral, described in a wide range of rock types and geological environments. The chemical composition of zirconolite can vary extensively, with the main substitutions involving REE, Nb, Y, U, Th y Fe. Zirconolite has been described from 46 terrestrial localities and from 13 lunar samples, but it has not been reported in Spain. The zirconolite of Fuerteventura occurs in leucocratic vein from brecciated zone, at the contact aureole of the Pájara pluton. It occurs as rims surrounding zircon and is considered to have been formed by metasomatic substitution of zircon with addition Ca, Ti, Fe, REE, Nb, Y, U y Th which were fractionated into the fluid during its separation from the melt.

Key words: zirconolite, metasomatic fluids, Pájara Pluton, Fuerteventura, Canary Islands

Geogaceta, 24 (1998), 283-286
ISSN: 0213683X

Localización y ámbito geológico

Las rocas que contienen la zirconolita, descrita en esta nota, forman parte de la aureola tectonotermal que rodea, en su parte N y W, al plutón de rocas máficas y ultramáficas de Pájara (Fig.1). Dicha aureola se produce como consecuencia de los procesos termales, hidrotermales y deformacionales que tienen lugar durante el emplazamiento del plutón de Pájara dentro de una zona de cizalla, dúctil-frágil, transtensiva (Muñoz *et al.* 1997). Los materiales iniciales afectados por éstos procesos, son rocas fuertemente alcalinas (píroxenitas- gabros alcalinos- sienitas) y un enjambre de diques básicos. Como consecuencia de los procesos antes señalados se produce, en las zonas medias y distales de la aureola, una zona de brecha (Fig. 2) formada por fragmentos de todas las litologías iniciales, empastados por un entramado leucocrático de venas anastomosadas esencialmente feldespáticas. La formación de éstas brechas ha sido ocasionada por una fracturación dirigida por sobrepresión de fluidos (fracturación hidráulica) inicialmente acompañados de una fase fundida silicatada residual. Todo ello, relacionado con los estadios terminales de cristalización y emplazamiento final del plutón de Pájara (Muñoz *et al.*, 1997)

En éste tipo de brechas, y más concretamente, en el entramado leucocrático

que empasta los fragmentos, es donde se ha encontrado la zirconolita.

Composición de la roca leucocrática y relaciones mineralógico - texturales de la zirconolita

La roca leucocrática presenta una textura granular fina de tipo "aplitoide". Teniendo en cuenta su composición química sería equivalente a una sienita nefelínica. Esta constituida por plagioclasa (An 32- An 22), feldespato alcalino (Or 71- Or 65) ambos ricos en Ba y Sr. La nefelina (rica en Ca \approx 2,5%) acompaña a éstos componentes, aunque en proporciones subordinadas, concentrándose en agregados de grano más fino en zonas irregulares que mostrarán su cristalización más tardía que los anteriores. Estos tres componentes constituyen el 80-90% del total de la roca. El carácter heterogéneo del conjunto textural es remarcado por la presencia de agregados granulares de pequeños cristales de diopsido rico en Ca y Fe. Minerales accesorios representativos son la magnetita, rica en Mn, con exoluciones de ilmenita y el zircón. La magnetita puede aparecer con textura coronítica de esfena, en cuyo caso disminuyen las exoluciones de ilmenita en la primera. En proporciones subordinadas aparece zirconolita y esfena, rica en Zr.

La cristalización de la zirconolita se produce siempre como una textura coroní-

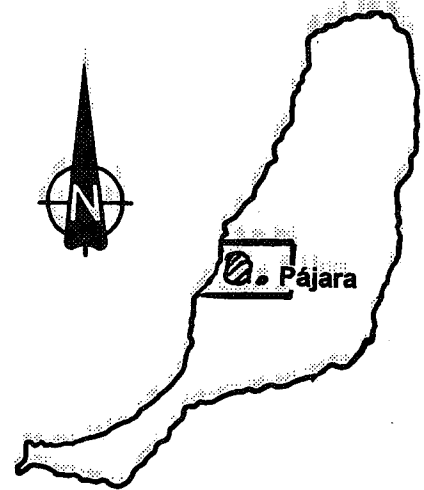


Fig.1.- Localización del Plutón de Pájara

Fig.1.- Location of Pájara Pluton

tica reemplazando al zircón (Fig.3), de manera que éste último llega a ser sustituido casi totalmente por la primera. La textura coronítica zircón- zirconolita es con frecuencia acompañada de una corona externa de esfena rica en zircón. Hay una estrecha relación temporal entre la formación de zirconolita + esfena y las coronas de esfena alrededor de la magnetita las cuales implican consumo de Ti a partir de ilmenita. La zirconolita y la esfena hidratada son por tanto, minerales posteriores a la

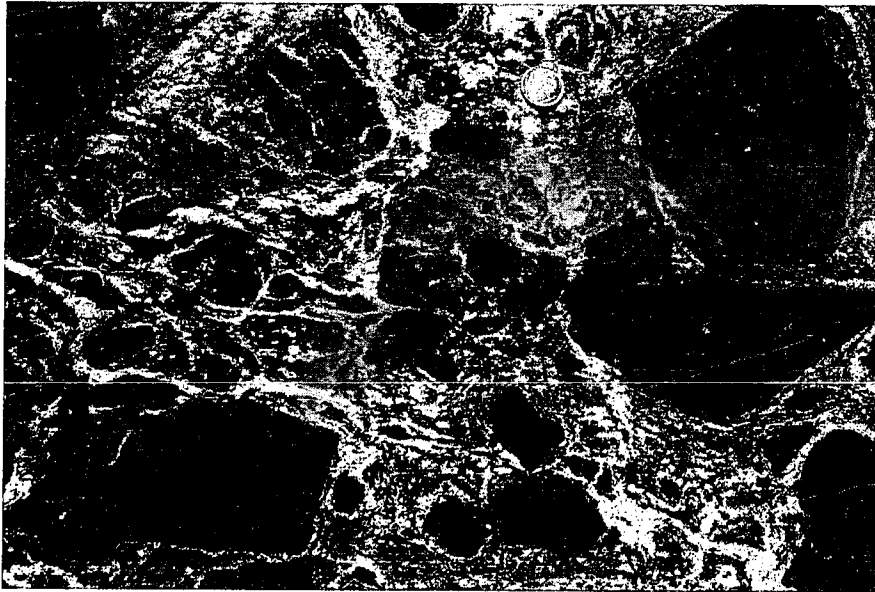


Fig.2.- Brecha donde aparece la zirconolita. Los fragmentos oscuros son principalmente de diques básicos

Fig.2.- Breccia rock in wich zirconolite appear. Dark fragments manly made of basic dikes

mayor parte de la roca, salvo al agregado más fino y tardío de nefelina. Por ello, el desarrollo de las coronas de zirconolita se produce preferentemente en las zonas donde cristaliza la nefelina.

Composición química

El estudio de la zirconolita se ha realizado en el Centro de Microscopía Electrónica de la U.C.M. utilizando una microson-

da WDS. JEOL. Superprobe JXA- 8900 M. Las condiciones de trabajo fueron de 20 Kv y 50 nA con diametro del haz de 1 a 5 micras. Los patrones utilizados han sido esencialmente los descritos por Jarosewich *et al.*, (1980), Jarosewich y Sampson (1987) y Jarosewich y Boater (1991), cedidos por el Smithsonian, Institute de Washington.

Los análisis representativos de las variaciones composicionales de la zirconolita se encuentran en la tabla 1. La nomen-

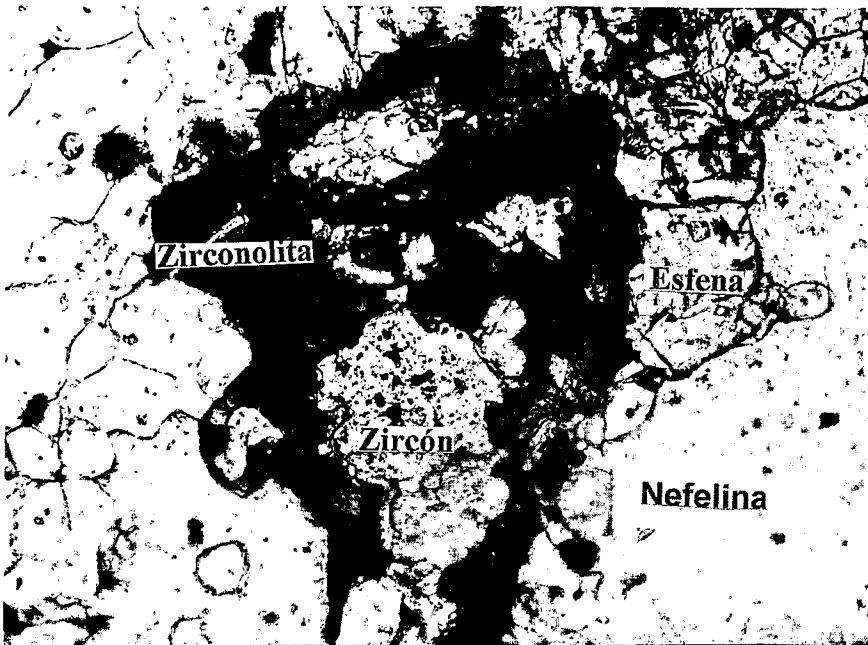


Fig.3.- Corona de zirconolita alrededor del zirón. (180x)

Fig.3.- Rim of zirconolite surrounding zircon. (180x)

	a	b
SiO ₂	0,15	0,20
Al ₂ O ₃	0,47	0,51
FeO	5,80	5,32
MnO	0,30	0,29
MgO	0,14	0,14
CaO	11,91	12,68
TiO ₂	30,98	32,39
SrO	0,19	0,19
ZrO ₂	34,97	36,23
Nb ₂ O ₅	5,29	4,28
BaO	0,09	0,12
HfO ₂	0,21	0,24
Ta ₂ O ₅	0,11	0,13
ThO ₂	1,24	1,06
UO ₂	0,85	0,86
Y ₂ O ₃	0,80	0,69
La ₂ O ₃	0,41	0,18
Ce ₂ O ₃	3,04	1,92
Pr ₂ O ₃	0,29	0,20
Nd ₂ O ₃	1,33	0,95
Sm ₂ O ₃	0,33	0,28
Gd ₂ O ₃	0,23	0,11
Dy ₂ O ₃	0,14	0,10
Er ₂ O ₃	0,18	0,22
Yb ₂ O ₃	0,11	0,10
Total	99,54	99,35
Cationes en base a 70		
Ca ²⁺	0,80	0,85
Sr ²⁺	0,01	0,01
Th ⁴⁺	0,02	0,02
U ⁴⁺	0,01	0,01
Y ³⁺	0,03	0,02
REE ³⁺	0,14	0,09
Σ Ca ²⁺	1,00	0,99
Zr ⁴⁺	1,08	1,10
Ti ⁴⁺	1,47	1,51
Si ⁴⁺	0,01	0,01
Al ³⁺	0,04	0,04
Fe ²⁺	0,30	0,28
Mn ²⁺	0,02	0,02
Mg ²⁺	0,01	0,01
Nb ⁵⁺	0,15	0,12
Σ Ti ⁴⁺	2,00	1,99
Total	4,08	4,08

a.- Media de 5 análisis
b.- Media de 12 análisis

clatura de éstos óxidos de Ca, Ti y Zr con alto contenido de tierras raras, Nb, Y, U y Th, ha sido confusa en la literatura y para el cálculo de la fórmula $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, y su identificación como zirconolita se han tenido en cuenta los criterios de Bayliss *et al.*, (1989). En la fórmula obtenida el Ca aparece sustituido por Ba, Sr, Th, U, Y y sobre todo por Tierras Raras, el Ti por Mg, Al, Si, Mn y especialmente por Fe y Nb y el Zr sin ninguna sustitución ya que el contenido de Hf es muy bajo.

La incorporación de U y Th dentro del Ca va acompañada de la entrada simultánea de cationes de baja valencia, como Fe y Mg, en el lugar del Ti (Kesson *et al.*, 1983), lo que queda reflejado en la buena correlación entre éstos elementos (Fig. 4a). La temperatura deducida para la formación de zirconolita, a partir del par magnetita - ilmenita con la que aparece asociada, es de $T=545-600^\circ\text{C}$ y $f_{\text{O}_2}=10^{-24}$, muy similar a la que Gieré (1990b) considera para que se verifique esta doble sustitución en las zirconolitas de Adamello. Esta buena correlación se mantiene al incluir además las REE que sustituyen exclusivamente al Ca. (Fig. 4b)

Teniendo en cuenta las sustituciones, antes mencionadas, estas zirconolitas se separan ligeramente de la composición ideal

($Zt=1:1:2$) y, como puede apreciarse en la Fig. 5, quedan proyectadas en el campo de los ejemplos terrestres recopilados por Harley (1994). Como se muestra en la Fig. 5, se proyectan en el campo de menor influencia en la sustitución del Ca (vector A) debido a que el contenido de U, Th, Y es bajo y el de las REE moderado. Por el contrario, se produce una mayor sustitución del Ti (vector C) por Fe y Nb debido a la mayor concentración de éstos componentes. No obstante, siempre los valores de Ti son mayores que los de las carbonatitas asemejándose fundamentalmente a las sienitas de Malawi. Los valores p.f.u. obtenidos de $\text{Fe}_{84-88}\text{Al}_{9-13}\text{Mg}_3$, corresponden a zirconolitas con contenidos bajos en Al y Mg en las que además se cumple $\text{Mg} < \text{Mn}$.

La diferencia de composición reflejada en la tabla 1 coincide con una zonación en parches de la zirconolita. Los datos obtenidos indican una cierta similitud con el zonado óptico descrito por Platt *et al.*, (1987) en el que se aprecian también variaciones de U, Th, Nb Y y, sobre todo, de Tierras Raras.

Los espectros de Tierras Raras (normalizados según Wakita *et al.* (1971) reflejan, así mismo, pequeñas diferencias de fraccionación (Fig. 6). Los espectros correspon-

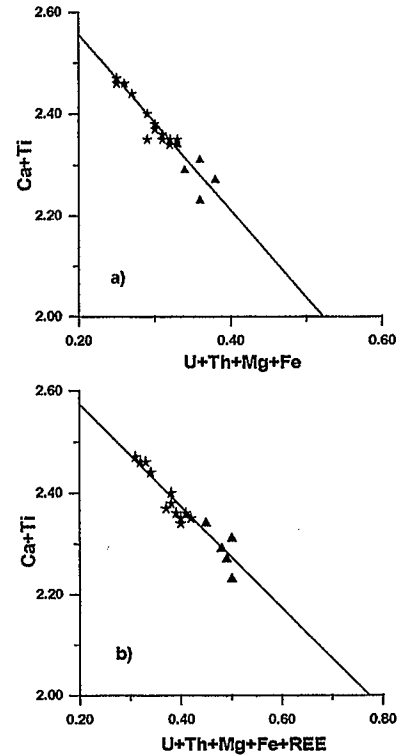


Fig. 4.- Variación composicional entre las las zirconolitas

Fig. 4.- Compositional variation within zirconolites

dientes a centro y borde (a y b) muestran anomalía positiva de Ce con respecto a La y Pr y una pendiente de fraccionación análoga en ambos. Sin embargo cuando la concentración de REE es menor (Tab. 1b) la anomalía positiva de Er es mayor. La concentración de REE pesadas, desde el Dy al Yb, y la anomalía positiva del Er es equivalente a la que presenta el zircón del cual procede.

La concentración de ΣREE de las zirconolitas estudiadas es menor que la media general de las zirconolitas descritas en la bibliografía. Sin embargo, existen analogías con las zirconolitas con baja concentración en REE de Adamello (Gieré, 1986; Gieré y Williams, 1992), aunque con la peculiaridad de la anomalía de Er. Sus bajos contenidos en U y Th se corresponden con los de las zirconolitas de sienitas y sienitas nefelínicas recopilados por Williams y Gieré (1996). Por otra parte las relaciones entre Y-Ce-Th muestran similitudes a las de los núcleos de zirconolitas en sienitas nefelínicas (Platt *et al.*, 1987) que son más enriquecidas en Ce.

Consideraciones sobre la formación de zirconolita

Los ámbitos de generación de zirconolita, con mayor similitud al de la zir-

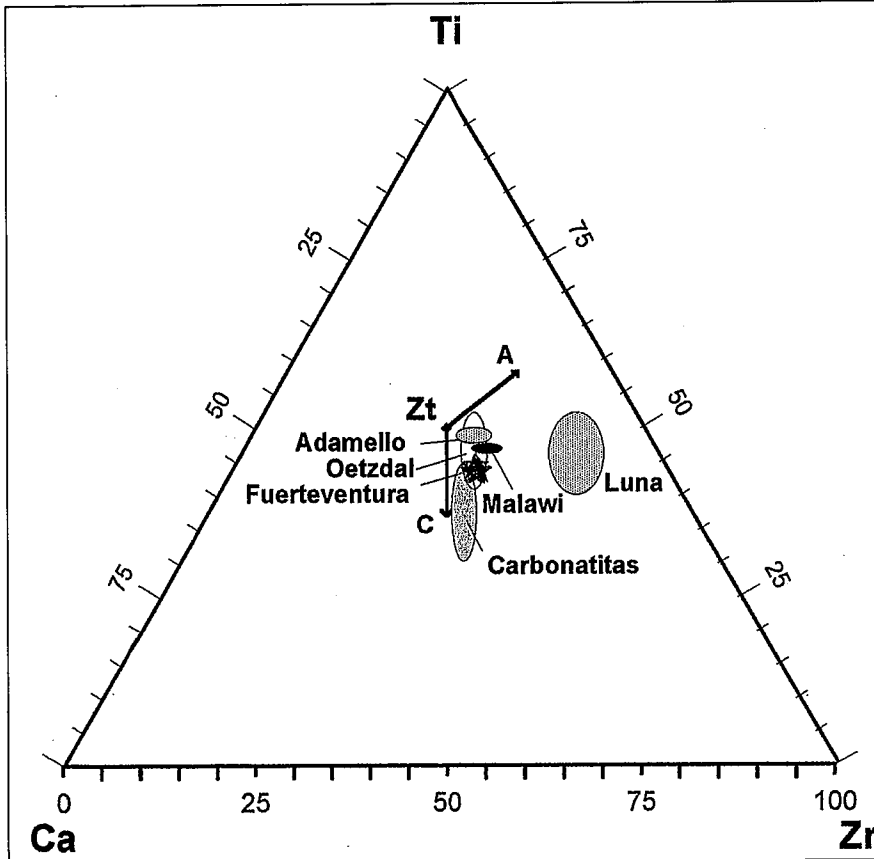


Fig. 5.- Diagrama Ti-Ca-Zr con la composición de las zirconolitas

Fig. 5.- Ti-Ca-Zr diagram showing the compositions of zirconolites

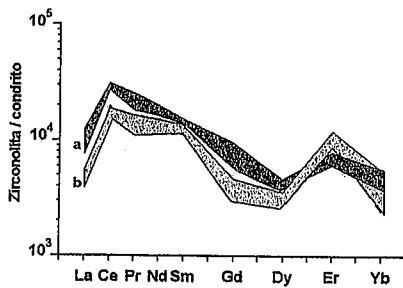


Fig. 6- Espectros de tierras raras normalizadas al condrito de Wakita *et al.*, (1971)

Fig. 6- Chondrite-normalized REE patterns of the zirconolites (Wakita *et al.*, (1971)

conolita que aquí se describe, corresponden al distrito alcalino de Malawi (zirconolita en sienitas nefelínicas) y a las aureolas tectonotermales del Plutón granodiorítico de Berguell y tonalítico de Adamello (zirconolita en venas ricas en minerales titanados, en las aureolas de contacto). En ambos casos la zirconolita se describe como cristales individualizados sin relación de sustitución con minerales previamente formados. En el primer caso, la zirconolita se interpreta como producto de cristalización directa a partir de un fundido muy diferenciado (Platt *et al.*, 1987). En el segundo caso, se interpreta como producto de cristalización a partir de un fluido metasomatizante de origen magmático (Gieré y Williams, 1992).

En nuestro caso, la peculiaridad de las relaciones texturales de la zirconolita indica que ésta se forma a través de una reacción de sustitución de zircon dando lugar a una doble corona de zirconolita y esfena. Esta última se forma además y simultáneamente alrededor de magnetita.

Estas texturas reaccionales de zirconolita y esfena descartan el origen a partir de cristalización magmática directa. Alternativamente, avalan un origen por sustitución metasomática a través de una fase fluida que incorporaría los elementos contenidos en la zirconolita. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede en los ejemplos de Berguell y Adamello, parte de los elementos representativos de nuestra zirconolita están ya formando parte del micrositio químico-mineralógico a expensas del

cual se constituyen las texturas coroníticas. Así, el Zr y HREE forman parte del zircon y el Ti y Fe de la magnetita con exoluciones de ilmenita. Sin embargo elementos también esenciales como Ca, REE ligeras e intermedias, U, Th, Nb e Y han tenido que ser incorporadas a expensas de la fase fluida.

La esfena que acompaña, en corona externa, a la zirconolita es hidratada y contiene proporciones apreciables de flúor ($F=0.50-0.65$) lo que atestigua que éste anión estaba presente en la fase fluida metasomatizante. La presencia de F en la fase fluida juega un papel activo como enlace en complejos de REE, U y Th y otros componentes de alta valencia como Y, Ti y Zr (Gieré y Williams, 1992). En éste sentido, diferentes autores (citas en Gieré, 1986) ponen de manifiesto la correlación directa entre el F, Na_2O e Y en la formación de complejos polinucleares del tipo $NaYF_6$. Es importante señalar, al respecto, la presencia en nuestra roca del agregado de nefelina tardía y en estrecha relación temporal con las zonas de formación de coronas de zirconolita. Si a ésto se añade el hecho de que la nefelina es anormalmente rica en Ca, es evidente que ésta fase fluida es acompañada también de Ca.

Las condiciones de formación de la zirconolita se pueden considerar muy próximas a las suministradas por el par ilmenita-magnetita, $T=545-600^{\circ}C$. Ello indica un fluido metasomatizante caliente, y por ello, de origen magmático. Se puede sugerir, a falta de confirmar por datos isotópicos, que ésta fase fluida se habría separado de un fundido residual muy fraccionado. En éste sentido, la roca sienítica podría representar la cristalización directa de éste fundido residual ($T=600^{\circ}C$), a excepción de la zirconolita, esfena y nefelina que representarían la actividad de la fase fluida separada. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que todo el conjunto pudiera representar cristalizaciones sucesivas por variación composicional de una fase exclusivamente fluida ($T=600^{\circ}C$). Cualquiera de las dos interpretaciones es compatible con el ámbito de generación de zirconolita en la zona de brechas, a su vez relacionados con los eventos deformacio-

nales sin-intrusivos producidos durante el emplazamiento del plutón de Pájara.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. J. González del Tánago, asesor científico para la microsonda de la UCM, la aportación de un programa de cálculo de fórmulas estructurales para 40 elementos y su asistencia para resolver los problemas científicos surgidos a lo largo de nuestro estudio de microsonda. Agradecemos, así mismo, a D. A. Fernández Larios su colaboración como técnico operativo de la microsonda. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PB 94/ 0237 de la DGICYT

Referencias

- Bayliss, P., Mazzi, F., Munno, R. y White, T.J. (1989): *Mineral. Mag.* 53: 565-569
- Gieré, R. (1986): *Contrib. Mineral. Petrol.* 93: 459-470
- Gieré, R. (1990b): *PhD thesis 9141*, ETH Zürich, Switzerland
- Gieré, R. y Williams, C.T. (1992): *Contrib. Mineral. Petrol.* 112: 83-100
- Harley, S.L. (1994): *Mineral. Mag.* 58: 259-269
- Jarosewich, J.A., Nelen, J.A. y Norberg, J.A. (1980): *Geostandards Newsletter* 4: 43-47
- Jarosewich, E. y Sampson, J. (1987): *Jour. Sed. Petrol.* 57: 762-763
- Jarosewich, E. y Boater, La (1991): *Geostandards Newsletter* 15: 397-398
- Kesson, S.E., Sinclair, W.J. y Ringwood, A.E. (1983): *Nucl. Chem. Waste Manag.* 4: 259-265
- Muñoz, M., Sagredo, J., Rincón-Calero, P.J. y Vegas, R. (1997): *Geogaceta* 21: 171-174
- Platt, R.G., Wall, F., Williams, C.T. y Woolley, A.R. (1987): *Mineral. Mag.* 51: 253-263
- Wakita, H., Rey, P., y Schmitt, R.A. (1971): *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 2: 1319-1329
- Williams, C.T. y Gieré, R. (1996): *Bull. Nat. Hist. Mus. Lond. (Geol.)* 52 :1-24