

# Neoformación de fases minerales secundarias ricas en tierras raras en los granitos de la Sierra de Guadarrama: Bastnaesita-(Ce)

*Neof ormation of REE secondary mineral phases in the granites from the Sierra de Guadarrama: Bastnaesite-(Ce).*

R. Casillas (\*), G. Nagy (\*\*), J.L. Brandle (\*\*\*), G. Panto (\*\*) y I. Forizs (\*\*).

(\*) Dpto. de Edafología y Geología. Fac. C.C. Biológicas. Universidad de La Laguna. La Laguna. 38204 Santa Cruz de Tenerife.

(\*\*) Institut of Geochemical Research. Academy of Sciences of Budapest. Budaorsi, 41. H-1112. Budapest. Hungary.

(\*\*\*) Unidad Estructural de Investigación de Petrología y Geoquímica. Instituto de Geología Económica (CSIC). Facultad de C. C. Geológicas. 28040 Madrid.

## ABSTRACT

*The subsolidus postmagmatic alteration processes in the granites of the Sierra de Guadarrama produce the transformation and neoformation of the principal and accessory phases. One of these secondary minerals is the bastnaesite-(Ce) which concentrates the rare earth originated by the allanite and monazite mineral destruction.*

**Key words:** rare earth, bastnaesite-(Ce), granites, Sierra de Guadarrama.

*Geogaceta, 14 (1993), 132-135*

*ISSN: 0213683X*

## Introducción

Las detalladas investigaciones mineralógicas que se vienen realizando en los granitoides del Macizo Ibérico, por distintos equipos de trabajo, han permitido ir conociendo la composición y distribución de minerales accesorios, sus transformaciones y neoformaciones.

El presente trabajo se centra en el estudio de la bastnaesita (CO<sub>3</sub>F(T.R.)), un fluoro-carbonato de tierras raras.

La bastnaesita ha sido descrita en diferentes tipos de rocas, como granitos, pegmatitas, zonas de contacto de granitos, rocas alcalinas y carbonatitas (Fleischer, 1978). Kaminneri y Bonardi (1983) encuentran cristales de bastnaesitas en un plutón granítico como productos de alteración o neoformación de monacitas. Cerny y Cerna (1972), Panto (1975), Mitchell y Redlina (1980), y Littlejohn, (1981) describen la transformación de allanita en bastnaesita. Corretgé *et al.*, (1992) observan la presencia de bastnaesita en los ortogneises alcalinos del Complejo alcalino de Galiñeira, asociada a circón y a otros minerales accesorios.

En los granitos de la Sierra de Guadarrama la identificación de este mineral ha sido realizada utilizando los espectrómetros EDS de las microsondas CAMEBAX del laboratorio nº 10

del CNRS de Clermont-Ferrand; la CA-MECA SX-50 de la Universidad de Oviedo y la JEOL 733 del Instituto de Investigación Geoquímica de Budapest.

Los análisis químicos cuantitativos de este mineral se realizaron por medio del espectrómetro WDS de la microsonda JEOL-733 del Instituto de Investigación Geoquímica de Budapest, aplicando el programa de correcciones ZAF incorporado en el Software del ordenador que controla la microsonda electrónica.

## Características texturales y composición

Dentro de los granitoides de la Sierra de Guadarrama la bastnaesita aparece como mineral frecuente de alteración de otros minerales ricos en Tierras Raras como la allanita y la monacita, creciendo sobre cristales de allanita contenida en las tonalitas del Portacho-Almenara, en los monzogranitos de las Navas del Marqués, en los granitos aplopegmatíticos del pantano de San Juan (Casillas, 1990) y en los granitos de grano grueso de Pedriza de Manzanares (Pérez-Soba, 1993). En este último plutón también se la puede observar creciendo sobre la monacita, siendo en este caso más abundante. Los

cristales de bastnaesita que crecen en relación con la allanita son pequeños y dispersos lo que dificulta su análisis cuantitativo, mientras que los que crecen en relación con la monacita son de mayor tamaño y más homogéneos siendo, en este caso, posible su análisis químico puntual.

Forma cristales alotriomorfos de color blanco de alto relieve y elevada birrefringencia, siendo difícil distinguirla de la xenotima. En el leucogranito de grano grueso de la Pedriza de Manzanares aparece en los sectores que han sufrido algún proceso de transformación como albitización y cloritización, asociada a fluorita en agregados poliminerale que se concentran en el borde de los cristales de biotita junto a xenotima, circón, monacita y silicatos de Ta y Nb del tipo Karnasurtita (Foto 1A), o junto a xenotima, circón, monacita, uranotorita y allanita (Foto 1B). Se trata de bastnaesita - (Ce) (Ce > Nd > La), Tabla I, con elevados contenidos en Nd y Sm.

Los espectros normalizados con respecto a la composición condritica (recomendada por Henderson, 1985), están representados en la Fig. 1 junto con las medias de las composiciones de este mineral en rocas alcalinas, carbonatitas, rocas hidrotermales y granitos y pegmatitas (Fleischer, 1978). Los espectros de

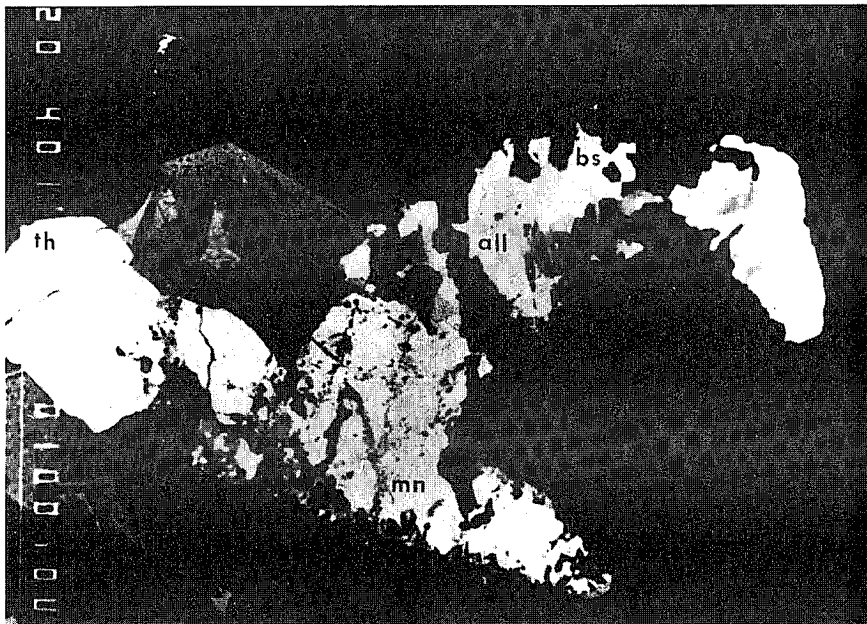
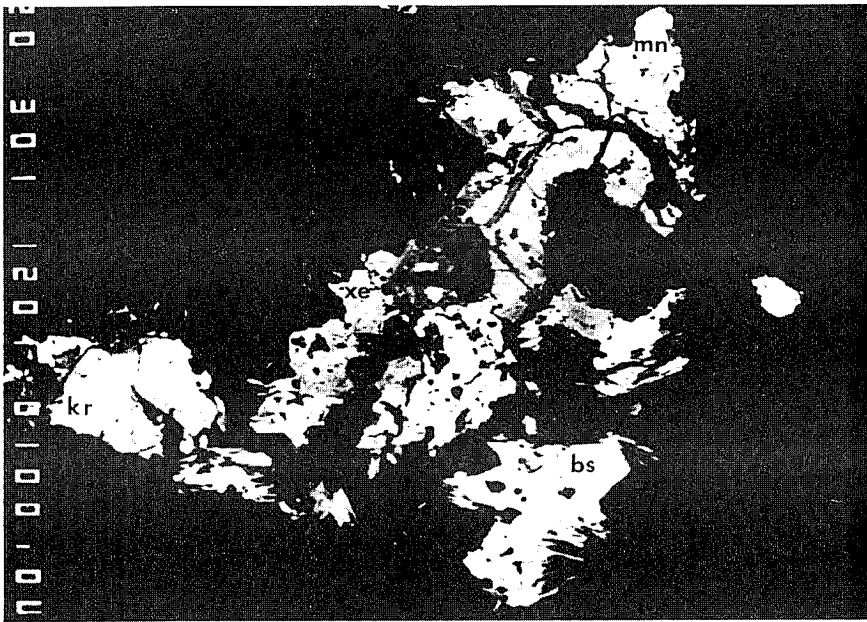


Foto 1.— A. Imagen de electrones retrodispersados (EBSK) que muestra la presencia de bastnaesita, ( mineral más claro ), junto a xenotima ( mineral gris medio ), circón ( mineral gris oscuro ) y un silicato de Nb, Ta, Th y tierras raras ( karnasurtita ).

B.A. Imagen de electrones retrodispersados (EBSK) que muestra la presencia de bastnaesita, monacita, allanita, circón y thorita.

bs: bastnaesita; xe: xenotima; zr: circón; mn: monacita; all: allanita; th: thorita y kr: karnasurtita.

Photo 1.— A. Backscattered image of the bastnaesite (brighter), xenotime (intermediate dark), zircon (darker) and a REE, Th, Nb and Ta mineral (karnasurtite).

B. Backscattered image of the bastnaesite, monazite, allanite, zircon and thorite.

bs: bastnaesite; xe: xenotime; zr: zircon; mn: monazite; all: allanite; th: thorite y kr: karnasurtite.

las bastnaesitas objeto de este trabajo son mucho más planas en el sector de las T.R.L. y tienen una menor relación  $(La/Sm)_n$ . En cuanto a las tierras raras pesadas existe un enriquecimiento de las mismas en los cristales de las rocas

graníticas y pegmatíticas respecto al resto, hecho que también se pone de manifiesto en las analizadas en este trabajo. Las bastnaesitas analizadas tienen relaciones  $La/Ce$  (entre 0.31 y 0.35),  $La/Nd$  (entre 0.42 y 0.64) y  $La/Sm$  (en-

tre 0.98 y 2.039) más bajas que los cristales analizados por Corretgé *et al.*, (1992) en los ortogneises de Galiñero ( $La/Ce$  entre 0.87 y 1;  $La/Nd$  entre 2.8 y 3.69 y  $La/Sm$  entre 10.5 y 16). Sin embargo, la composición de los cristales de la Sierra de Guadarrama es muy semejante a la que presentan las monacitas (Casillas *et al.*, en preparación) a partir de las cuales parecen neoformarse (Fig. 2). Si comparamos las composiciones de las bastnaesitas y de las monacitas, a partir de las cuales se generan, se observa un enriquecimiento variable en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, y Gd, siendo muy irregular el comportamiento de Y, Tb y Dy, y un empobrecimiento sustancial en Th, (Fig. 3).

### Génesis

La presencia de este mineral en el plutón leucogranítico de grano grueso de la Pedriza de Manzanares parece deberse a la alteración pervasiva que sufren algunos sectores de dicho plutón (cloritización, albitización) debida a la exolución tardía de una fase fluída probablemente bifásica, ácida, diluida, rica en F y probablemente en  $CO_2$ , (Sanchez-Muñoz *et al.*, 1990), procedente de un fundido terminal rico en Na (London *et al.*, 1989), producido por la evolución magmática del plutón granítico (Pérez-Soba, 1993).

Transformaciones subsolidus parecidas producidas por fluidos hidrotermales ricos en F y  $CO_2$  han sido puestas de manifiesto anteriormente en granitos y pegmatitas por Panto (1975), Mitchell y Redline (1980), Cathelineau, (1988) y Lira y Ripley, (1990). Panto (1975) describen la transformación de allanita y la neoformación de bastnaesita en los granitoides de Valence y Mescsek (Hungría) por acción de soluciones ácidas ricas en F y  $CO_2$ . Maruejol, (1989) y Maruejol *et al.*, (1990) observan en los granitos de Xihuashan del SE de China la alteración de la monacita, la cristalización de fluorocarbonatos de HREE e Y y la producción de fosfatos secundarios debida a la percolación de fluidos de esta composición. Corretgé *et al.*, (1992) explican la cristalización de bastnaesita en los ortogneises de Galiñero como consecuencia del transporte de las tierras raras en etapas tardías por complejos fluorurados.

Como vimos anteriormente existe una alta correlación en la composición y relación entre las tierras raras entre

Tabla 1

	87062	84468
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.29	.83
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.95	10.49
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.52	29.65
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	3.94
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.40	16.90
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.61	5.51
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.20	.14
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.42	3.20
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.34	.05
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.83	.36
H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—
CaO	.17	1.22
ThO <sub>2</sub>	.77	.12
F	7.92	8.21
CO <sub>2</sub>	20.00	20.00
tot	102.37	100.62
O=F	3.33	3.45
tot	99.04	97.20

Formula estructural

Y	0.213	0.137
La	0.911	1.201
Ce	2.904	3.370
Pr	0.447	0.445
Nd	2.153	1.873
Sm	0.922	0.589
Eu	0.021	0.014
Gd	0.558	0.329
Tb	0.034	0.005
Dy	0.083	0.036
H <sub>o</sub>	—	—
Er	—	—
Yb	—	—
Ca	0.059	0.400
Th	0.054	0.008
F	7.786	8.061
C	7.783	7.773

Tabla 1.— Composición química de los minerales estudiados.\* La cantidad de CO<sub>2</sub> de la bastnaesita está estimada según la fórmula estequiométrica en un 20%. Los símbolos “—” indican valores por debajo del límite de detección. La fórmula estructural está calculada a 32 oxígenos (O,F).

Table 1.— Chemical compositions of the studied minerals. \* The amount of CO<sub>2</sub> of the bastnaesite is took for the stoichiometric formula in a 20%. The symbols (—) indicate the data below the limit of detection. The structural formula are calculated by 32 oxygens (O, F).

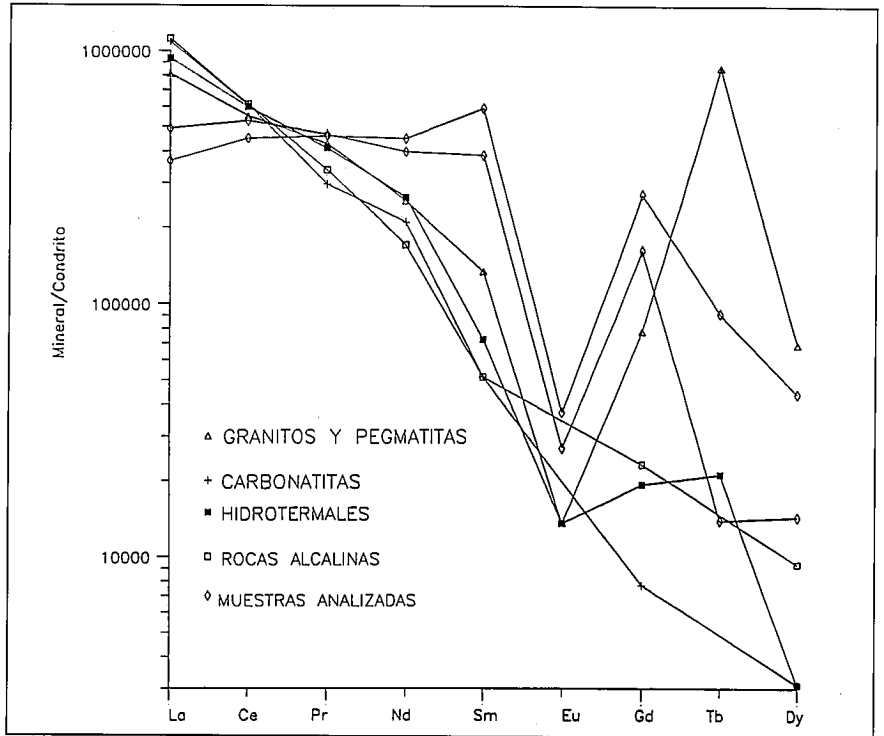


Fig. 1.— Aracnigrama normalizado a la composición condritica de las bastnaesitas estudiadas y de diferentes tipos de este mineral en carbonatitas, en rocas alcalinas, en granitos y pegmatitas e hidrotermales, tomadas de Fleicher, (1978). Los valores han sido normalizados previamente según: Total T.R.=100.

Fig. 1.— Chondrite-normalized REE patterns for the studied bastnaesites and also for the different kinds of this mineral in carbonatites, alkali rocks, granites, pegmatites and hydrothermal rocks, after Fleicher, (1978). All compositos are normaliced to: Total REE= 100.

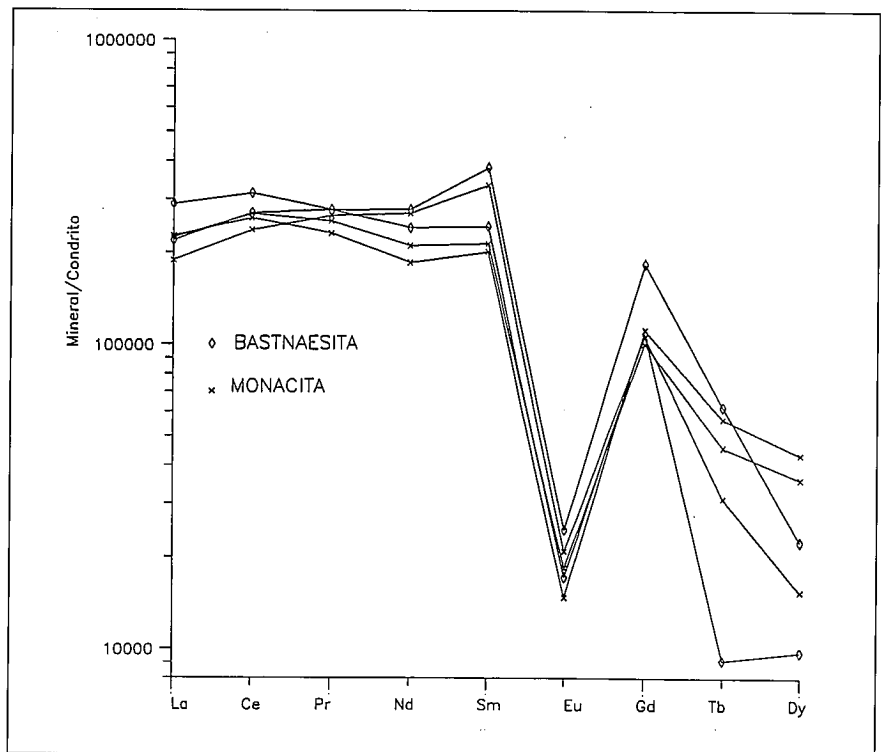


Fig. 2.— Aracnigrama normalizado a la composición condritica de las bastnaesitas estudiadas y de las monacitas relacionadas.

Fig. 2.— Chondrite-normalized REE patterns for the studied bastnaesites and related monazites.

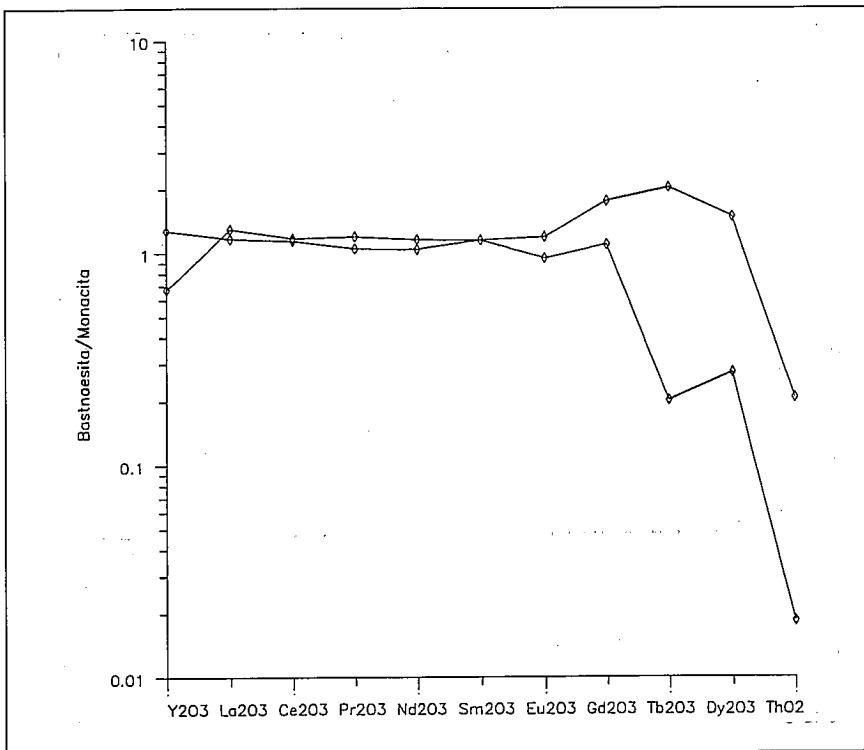


Fig. 3.—Relación entre la composición de las bastnaesitas y de las monacitas asociadas.

Fig. 3.—Relationship between the composition of the bastnaesites and associated monazites.

bastnaesitas y monacitas, por tanto, la introducción de fluidos residuales en los últimos estadios de la consolidación del plutón provoca la transformación de monacita a bastnaesita según una reacción que cualitativamente podría expresarse como:

Monacita + Fluidos ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , F...) —  
 > Bastnaesita + ( $P_2O_5$  + otros componentes).

La disolución subsólida de la monacita y de la allanita y la neoformación de bastnaesita y fluorita parece haber tenido lugar a baja  $T^{\circ}$  (<350°C), teniendo en cuenta el campo de estabilidad del par bastnaesita + fluorita propuesto por Williams-Jones y Wood (1992).

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado dentro del proyecto PB 88-0117 subvencionado por la DGYCIT y el proyecto de cooperación en investigaciones petrológicas y geoquímicas en las formaciones ígneas de España-Hungría. Agradecemos al Lab. n° 10 CNRS-U.B.P. de Clermont-Ferrand y al Dpto. de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Oviedo las facilidades prestadas para el uso de sus respectivas microsondas. Agradecemos a la Dra. Pérez-Soba la cesión de las láminas delgadas en las que se han realizado los análisis químicos.

#### Referencias

- Casillas, R. (1990): *Las asociaciones plutónicas tardihercínicas del sector occidental de la Sierra de Guadarrama (San Martín de Valdeiglesias - Las Navas del Marqués)*. Petrología, Geoquímica, Génesis y Evolución. Tesis Doctoral. Univ., Complutense de Madrid: 316 p.
- Cathelineau, M. (1988): *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, 43: 499-508.
- Cerny, P. y Cerna, I. (1972). *Can. Mineral.* 11: 541-543.
- Corretgé, L.C.; Gonzalez-Montero, M.P. y Suarez, O. (1992). *Geogaceta*, 12: 16-19.
- Fleischer, M. (1978): *Can. Mineral* 16: 361-363.
- Henderson, P. (1984). *Rare earth element geochemistry*. Elsevier. 510 pp.
- Lira, R. y Ripley, M. (1992): *Contrib. Mineral. Petrol.* 110: 370-386.
- Littlejohn, A.L. (1981). *Geol. Surv. Can. Pap.* 81-1B:95-104.
- London, D.; Morgan, G.B. y Herving, R.L. (1989): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 102: 1-17.
- Kaminen, D.C. y Bonardi, M. (1983). *Canadian Mineralogist*. 21: 115-119.
- Maruejol, P. (1989): *Memoires Geologie et Geochimie des matieres premieres et energetiques*, n° 18: 300 pp.
- Maruejol, P.; Cuney, M. y Turpin, L. (1990): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104: 668-680.
- Mitchell, R. S. y Redlina, G. E. (1980). *Rocks and Minerals*, 55: 245-249.
- Panto, G. (1975). *Acta Geol. Acad. Sci. Hungary*, 19: 59-93.
- Pérez-Soba, C. (1993): *Petrología y Geoquímica del macizo granítico de la Pedriza. Sistema Central Español*. Tesis Doctoral Univ., Complutense de Madrid: 222 p.
- Sanchez-Muñoz, L.; López, S.; Fernandez, M. y García, J. (1990): *Bol. Soc. Esp. Min.*, 13: 155-168.
- Williams, A. E. y Wood, S. A. (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta*. vol. 56: 725-738.