

Boletín de

ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

Mineralogía

Una revista europea de Mineralogía, Petrología,
Geoquímica y Yacimientos Minerales

Directora: P. Fenoll Hach-Alf



Volumen 15-1, 1992

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración financiera de
la Secretaría de Estado para Universidades e Investigación
Alenza, 1 - 28003 MADRID

Sociedad Española de Mineralogía

Junta Directiva bienio 1991-1992

Presidenta: Purificación Fenoll Hach-Alí

Vicepresidente: Francisco Velasco Roldán

Secretario: Jesús Soriano Carrillo

Vicesecretario: Javier García Guinea

Tesorero: José Miguel Herrero Rubio

Vocales

José María Amigó Descarrega (Universidad de Valencia)

Rafael Arana Castillo (Universidad de Murcia)

Antonio Caballero López-Lendínez (Universidad de Cádiz)

Benjamín Calvo Pérez (Fundación Gómez Pardo, Madrid)

Esteban Cardellach López (Universidad Autónoma, Barcelona)

Manuel Caramés Lorite (Universidad Complutense, Madrid)

Emilio Galán Huertos (Universidad de Sevilla)

Manuel González López (Universidad de Zaragoza)

Francisco López Aguayo (Universidad de Zaragoza)

Agustín Martín Izard (Universidad de Oviedo)

José María Martín Pozas (Universidad de Salamanca)

Jesús Martínez Frías (C.S.I.C., Granada)

Jesús Miñana Saiz (Fundación Gómez Pardo, Madrid)

Dámaso B. Moreiras Blanco (Universidad de Oviedo)

Candelas Moro Benito (Universidad de Salamanca)

Miguel Ortega Huertas (Universidad de Granada)

Fernando Rull Pérez (Universidad de Valladolid)

Gabriel Ruíz de Almodovar y Sel (Universidad de Sevilla)

Los resúmenes que se publican en éste número han sido presentados en la XII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía celebrada en Salamanca durante los días 21 al 23 de Junio de 1992

Para otra información dirigirse a:

Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-201), 28003 Madrid

(Horario de Secretaría: L-X-V de 17 a 20 horas)

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

Imprime: "Copistería la Gioconda" C/ Melchor Almagro 16 (Granada)

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol. 15-1

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

**XII REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
Y
III CONGRESO GEOLOGICO DE ESPAÑA**

Salamanca, 21-26 de Junio, 1992

Volumen 15-1, 1992

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía y la Sociedad
Geológica de España, con la colaboración de la Universidad de
Salamanca y la Secretaría de Estado para
Universidades e Investigación**

**Sociedad Española de Mineralogía
Alenza, 1 - 28 003 MADRID**

XII REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Comité Organizador

Departamento de Geología, Cristalografía y Mineralogía
Universidad de Salamanca

M^a Luisa Cembrenos Perez
Agustina Fernandez Fernandez
Margarita Gil Agero
José M^a Martín Pozas
José M^a Montero Gomez
M^a Candelas Moro Benito
José Navarrete Lopez-Cozar
Rosa M^a Reguilon Bragado
Mercedes Suarez Barrios

Comité Científico

Purificación Fenoll Hach-Alí
José M^a Martín Pozas
M^a Candelas Moro Benito

Salamanca 21-23 de Junio, 1992

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
Volumen 15-1, 1992
INDICE

VICENTE RODRIGUEZ, M.A.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.- Caracterización de sepiolita sometida a activación ácida.....	1
SUAREZ, M.; FLORES, L.V.; NAVARRETE, J.; MURCIEGO, A. y MARTIN POZAS, J.M.- Estudio del tratamiento ácido de palygorskita..	6
PINA C.M.; PRIETO, M. y FERNANDEZ-DIAZ, L.- Precipitación de cristales de Fosgenita y Cerusita. Historia del crecimiento.	11
PINA, C.M.; LOPEZ-ANDRES, S.; RULL, F.; PRIETO, C.; FERNANDEZ-DIAZ, L. PRIETO, M.- Fenómenos de alteración y transformación Fosgenita-Cerusita.....	16
LOPEZ GARCIA, J.A.; MANTECA, J.I.; PRIETO, A.C. y CALVO, B.- Primera aparición en España de Cronstedtita. Caracterización estructural.....	21
PRIETO, A.C.; RULL, F.; MEDINA, J.; MARTIN, F.; MANTECA, J.I. y LOPEZ, J.A.- Analisis térmico y caracterización espectroscópica de Cronstedtita de Sierra de Cartagena.....	26
DEL VALLE, A.; PRIETO, C.; GONZALEZ, V.; MEDINA, J.L.; ALVAREZ, J.L. y RULL, F.- Estudio y caracterización de la clorita procedente de Hiendelaencina (Guadalajara).....	28
MURCIEGO MURCIEGO, A.; MARTIN POZAS, J.M.; GARCIA SANCHEZ, A. y GONZALO CORRAL, J.F.- Estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita del yacimiento de Lumbrerales (Salamanca, España).....	30
MURCIEGO MURCIEGO, A.; MARTIN POZAS, J.M.; GARCIA SANCHEZ, A.; DUSAUSOY, Y y SUAREZ BARRIOS, M.- Estudio mediante espectroscopia infrarroja de la casiterita de yacimientos del centro-oeste de España.....	35
ALVAREZ, M.A.; FELIU, M.J. y DOMINGUEZ BELLA, S.- Variaciones en la composición química de Allanitas asociadas a rocas metamórficas.....	40
PEREZ SIRVENT, C.; GARRIDO MEDINA, M. y ARANA, R.- Secuencias de cristalización de sulfatos de Fe(III) Zn y Mg.....	41
PARRAS, J.; SANCHEZ JIMENEZ, C y ACOSTA, A.- Caracterización de alunita asociada a la alteración de pizarras paleozoicas. Almuradiel (Ciudad Real).....	44
PAVIA, S.; CARO, S.; VALERO, B.; PEREZ-LORENTE, F. y LOPEZ AGUAYO, F.- Caracterización de la arenisca de la iglesia de San Esteban de Abalos (La Rioja) por catodoluminiscencia.....	49

CARO, S.; PAVIA, S.; VALERO, B.; PEREZ LLORENTE, F y LOPEZ AGUAYO, F.- Catodoluminiscencia de la arenisca roja utilizada en la construcción de la "Catedral de Santa Maria" de Calahorra (La Rioja Baja).....	54
MARTIN PATINO, M.T.; MADRUGA, F. y SAAVEDRA, J.- Microestructura interna de la arenisca de las Catedrales de Salamanca. Alteracion diferenciada.....	59
AÑORBE, M.; SAINZ DE CUETO, F.J. y MARTIN POZAS, J.M.- Indicadores visuales o formas macroscópicas de alteración de la piedra monumental de la ciudad de Zamora.....	61
DURAN SUAREZ, J.A.; GARCIA-CASCO, A; SANCHEZ-NAVAS, A y RODRIGUEZ-GORDILLO, J.F.- Estudio de alteración en Travertinos (Iglesia del Salvador, Granada). Propuesta restauradora.....	66
CARDELL FERNANDEZ, C. y RODRIGUEZ GORDILLO, F.J.- Formación de sales en materiales pétreos (Monasterio de San Jeronimo, Granada). Origen y procesos de deterioro asociados.....	71
DE LA TORRE LOPEZ, M.J.; RODRIGUEZ GORDILLO, J. y SEBASTIAN PARDO, E.- Estudio preliminar de ladrillería en la Alambra (Granada). Mineralogía, análisis textural y tecnología de fabricación.....	74
FONTAO OROSA, I.; PRENDES RUBIERA, N.; LEIRO LOPEZ, A. y MATEO SANZ, B.- Nuevo método para la determinación de los productos de la reacción alcali-sílice en hormigones.....	78
LINARES MORENO, P.; MARIN SANLEANDRO, P. y ALIAS PEREZ, L.J.- Potasio asimilable y mineralogía de arcillas en fluvisoles calcáricos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia).....	83
GARCIA AGUILAR, J.M.- Anomalías geoquímicas y efectos tectosedimentarios asociados al accidente del Negratín (Depresión de Guadix) Granada.....	88
GALAN, E.; FITZNER, B.; CARRETERO, M.I. y MAYORAL, E.- Modificaciones producidas en el sistema poroso de una calcarenita por alteración y tratamientos de conservación..	92
VELHO, J.L. y GOMES, C.- Modificações das propriedades físicas y estruturais de caolinetes submetidas a tratamentos con ultrassons.....	95
QUERALT, I.; PLANA, F. y KANAZIRSKI, M. - El proceso de alteración ácida en modelos experimentales de argilización avanzada...	99
PLANA, F.; QUERALT, I.; QUEROL, X.; FERNANDEZ TURIEL, J.L. y SANFELIU, T.- Los minerales de la arcilla en los ambientes deposicionales de la Fm. Escucha (Albiense medio, Sistema Ibérico).....	104

SANCHEZ JIMENEZ,C.; PARRAS,J. y ACOSTA,A.- Mineralogía y génesis de los tramos arcillosos en la Cuenca de Carrion de Calatrava (Ciudad Real).....	108
CORDOBA,A. y ACOSTA,A.- Mineralogía y génesis de los filosilicatos del "Trias Manchego" bajo la Cobertura Neogena.	112
BARRENECHEA,J.F.; DOMINGUEZ,I; ALONSO,J. y RODAS,M.- Caracterización de los materiales fibrosos asociados a las pizarras silúricas del Sinclinal de Serracin y estudio de su mecanismo de formación.....	117
MUÑOZ,I.; DE ANDRES,A. y VICENTE,R.- Contribución al estudio mineralógico de la Depresion de Campo Arañuelo (Caceres-Toledo).....	122
RUIZ,M,D. y PUGA,E.- Análisis mineralógico del Permotrias del Complejo Malaguide en los alrededores de Malaga.....	128
RODRIGUEZ JIMENEZ,P.- Mineralogía de las arcillas de Jimena. Unidades del Campo de Gibraltar, Sur de España.....	134
GOMES,C.S.F.- Occurrence of ferriferous sepiolite in the gabro quarry from Ribamar (Ericeira, Portugal).....	139
LORENTE CASAS,J.A.- Estudio de inclusiones fluidas en la mineralización de bario y cobre del Alt. Bergueda (Barcelona).....	143
FANLO,I.; SUBIAS,I. y FERNANDEZ-NIETO,C.- Inclusiones fluidas y distribución de elementos de las tierras raras en las fluoritas del yacimiento de Parzan (Bielsa, Huesca).....	147
JIMENEZ MILLAN,J. y VELILLA,N.- Piemontitas de las litologías ricas en Mn del Macizo de Aracena (Macizo Iberico Meridional, SW de España.....	152
OSACAR SORIANO,M.C.; BESTEIRO RAFALES,J.y GONZALEZ MARTINEZ,J.- Geoquímica de las mineralizaciones de baritina de la Unidad de Herrera (Cordillera Iberica Oriental).....	157
DELGADO,A.; NUÑEZ,R. y REYES,E.- Composición isotópica de polimorfos de sílice hidrotermal en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería).....	161
REGUILON BRAGADO,R.M; ARRIBAS MORENO,A. y MARTIN IZARD,A.- Distribición geoquímica y mineralógica del U en el granito peraluminico de Alburquerque, Cáceres (España).....	165
PALOMO,I.;MARTINEZ RUIZ,F.y ORTEGA HUERTAS,M.- Caracterización geoquímica y mineralógica del transito Certácico-Terciario en la Cuenca Vasco-Cantábrica y en las Cordilleras Béticas..	171

HIGUERAS, P. y ACOSTA, A.- Alteración de los materiales volcánicos Paleozoicos del Sinclinal de Almaden.....	175
MONTERO GOMEZ, J.M.; CEMBRANOS, M.L.; FERNANDEZ FERNANDEZ, A.; GIL AGERO, M. y MORO, M.C.- Características mineralógicas y geoquímicas de las metavulcanitas silúricas de Figueruela-Riomanzanas en el Sinforme de Alcañices (Zamora).....	181
FERNANDEZ FERNANDEZ, A.; CEMBRANOS, M.L.; MONTERO GOMEZ, J.M. y MORO, M.C.- Características mineralógicas y geoquímicas de los basaltos de Latedo-Villarino Tras la Sierra (Zamora)...	185
FERNANDEZ FERNANDEZ, A y MORO BENITO, M.C.- Relaciones genéticas entre las turmalinitas estratiformes y los basaltos toleíticos ordovícicos de Latedo (Zamora).....	191
GERVILLA, F.; FENOLL HACH-ALI, P.; LEBLANC, M. y TORRES-RUIZ, J.- Evidencias texturales de inmiscibilidad entre líquidos magmáticos sulfurados y arseniurados (Amasined, Beni Bousera, Marruecos).....	196
GERVILLA, F.; FENOLL HACH-ALI, P.; LEBLANC, M.; SANCHEZ-NAVAS, A. y TORRES-RUIZ, J.- Procesos de alteración de las paragénesis primarias de las mineralizaciones de Cr-Ni del Macizo Ultramáfico de Beni Bousera (Marruecos).....	199
GONZALEZ DEL TANAGO, J. y PEINADO, M.- La triplita (Mg) de las pegmatitas graníticas de Sierra Albarrana, Córdoba (España).....	202
ABAD-ORTEGA, M.M.; FENOLL HACH-ALI, P.; ORTEGA-HUERTAS, M.- Variaciones composicionales en las turmalinas de las pegmatitas de Sierra Albarrana (Córdoba).....	207
RODA ROBLES, E.; PESQUERA PEREZ, A y VELASCO RODAN, F.- Características de las turmalinas asociadas a rocas pegmatíticas del área de la Fregeneda, Salamanca (España).	211
MARTIN IZARD, A.; MOREIRAS, D.; ACEVEDO, R.; PANIAGUA, A.; MARCOS-PASCUAL, C.- Génesis y modelo de formación del yacimiento de minerales de berilio asociados a la pegmatita de Franqueira, Pontevedra (Galicia)	215
KHADEM, B.; FONTAN, F.; KADAR, M. y MONCHOUX, P.- Tipología de las pegmatitas del Macizo de Tamazeght (Marruecos).....	222
MORO, M.C.; GIL AGERO, M.; CEMBRANOS, M.L.; PEREZ DEL VILLAR, L.; MONTERO GOMEZ, J.M.; FERNANDEZ FERNANDEZ, A. y HERNANDEZ SANCHEZ, E.- Aluminofosfatitas silúricas de la Península Ibérica: Síntesis Preliminar.....	227
RUIZ, C. y ESPI, J.A.- Mineralogía y geoquímica de tierras raras en el Cinturón Piritico Español.....	233

GIL CRESPO, P.P.; VELASCO ROLDAN, F.- Génesis de los yacimientos de hierro de Bilbao (Cretácico Inferior, Cuenca Vasco-Cantábrica).....	238
FERNANDEZ, A.; MORO, M.C. y CEMBRANOS, M.L.- Características geoquímicas de los metasedimentos ordovícicos de Latedo y mineralizaciones de Fe asociadas (Zamora).....	243
CABALLERO, J.M.; CASQUET, C.; GALINDO, C.; GONZALEZ CASADO, J.M.; LOPEZ GARCIA, J.A.; QUILEZ, E.; SIERRA, J.; TORNOS, F. y VINDEL, E.- La Sierra de Guadarrama: Un ejemplo de actividad hidrotermal recurrente en el tiempo y en el espacio.....	249
MURCIEGO, A.; PEREZ VAZQUEZ, M.J.; PELLITERO, E.; BABKINE, J. y DUSAUSOY, Y.- Primera aportación al estudio de fases sulfuradas del yacimiento de Lumbrales (Salamanca).....	253
MURCIEGO, A.; PASCUA GONZALEZ, I.; PELLITERO, E.; BABKINE, J.; DUSAUSOY, Y. y GONZALO CORRAL, F.J.- Estudio mineralógico y químico de la asociación de sulfuros del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España).....	258
MUNOZ, M.; COURJAUULT-RADE, P. & TOLLON, F.- Physico-chemical and geodynamic constraints on genesis of massive stibnite veins in the southwestern European Variscan Belt.....	263
LOPEZ CIRIANO, A.; SUBIAS, I. y FERNANDEZ-NIETO, C.- Morfología y asociación mineralógica del yacimiento de Sb de Lanzuela (Teruel).....	267
FKIHECH, A. y FENOLL HACH-ALI, P.- Composición mineralógica de los sulfuros y sulfosales de los depósitos hidrotermales del Sector Septentrional del Rif (Norte de Marruecos).....	271
LOPEZ GUTIERREZ, J.; MARTINEZ FRIAS, J.; LUNAR HERNANDEZ, R y LOPEZ GARCIA, J.A.- Geología y control tectónico de la mineralización hidrotermal submarina de Herrerías (Cordilleras Béticas).....	276
MORALES RUANO, S. y FENOLL HACH-ALI, P.- Quimismo de las paragénesis hidrotermales asociadas al vulcanismo terciario del Sector Águilas-Sierra Almagrera (SE de España).....	282
PALERO FERNANDEZ, F.J. y MARTIN IZARD, A.- Contenido en plata de las mineralizaciones de plomo-zinc de la región del Valle de Alcuña (Ciudad Real). Implicaciones en la génesis de yacimientos hidrotermales de metales base.....	287
BRAVO FERNANDEZ, J.I.- Análisis multivariante en rocas carbonatadas y su relación con las mineralizaciones de Pb-Zn en el flanco Sur del Sinclinal de Bielba del Oeste de Cantabria (España).....	293

BOIXEREU, E.; LOCUTURA, J. y ROBADOR, A.- El yacimiento de Zn-Pb de San José (Legorreta, Guipuzcoa).....	296
LOPEZ CIRIANO, A.; BAULUZ LAZARO, B. y FERNANDEZ-NIETO, C.- La mina de Zn-Pb "Virgen del Carmen" de Santa Cruz de Nogueras: Morfología del yacimiento.....	301
MORO, M.C.; HERNANDEZ SANCHEZ, E; CEMBRANOS, M.L. y PEREZ DEL VILLAR, L.- Medio geotectónico de formación de las mineralizaciones estratiformes de barita asociadas a los metasedimentos silúricos del Sinforme de Alcañices (Zamora).....	306
DELGADO MARTIN, J.; SOLER I GIL, A.- El equilibrio Bi-Bi ₂ S ₃ : Algunas precisiones a partir de paragénesis naturales del skarn de Sarraera, Vall d' Aran (Lleida).....	313
CURRAS, J. y TORRES-RUIZ, J.- El skarn magnésico de magnetita-ludwigita del Cañuelo (Cordilleras Béticas Occidentales).....	319
PEREZ GARCIA, L.C.- Sedimentología de algunos placeres de oro en terrazas fluviales de la Península Ibérica (León y Cáceres-Beira Baixa).....	323
PEREZ GARCIA, L.C.- Las médulas de Carucedo (León). Contribución a su conocimiento geológico.....	328
SANCHEZ-PALENCIA, F.J.; FERNANDEZ-POSSE, M.D.; OREJAS, A. y PEREZ GARCIA, L.C.- Las médulas de Carucedo (León): Sistemas de explotación en la antigüedad.....	335

INDICE DE AUTORES

ABAD-ORTEGA, M.M.	207
ACEVEDO, R.	216
ACOSTA, A.	44, 108, 112, 176
ALIAS PEREZ, L.J.	83
ALONSO, J.	117
ALVAREZ, J.L.	28
ALVAREZ, M.A.	40
ANDRES, A. DE.	122
AÑORBE URMENETA, M.	61
ARANA, R.	41
ARRIBAS MORENO, A.	165
BABKINE, J.	253, 258
BAÑARES MUÑOZ, M.A.	1
BARRENECHEA, J.F.	117
BAULUZ LAZARO, B.	301
BESTEIRO RAFALES, J.	157
BOIXEREU, E.	296
BRAVO FERNANDEZ, J.I.	293
CABALLERO, J.M.	249
CALVO, B.	21
CARDELL FERNANDEZ, C.	71
CARO CALATAYUD, S.	44, 54
CARRETERO, M.I.	92
CASQUET, C.	249
CEMBRANOS, M.L.	181, 186, 227, 243, 306
CORDOBA, A.	112
COURJAUULT-RADE, P.	263
CURRAS, J.	319
DE LA TORRE LOPEZ, M.J.	74
DEL VALLE, A.	28
DELGADO MARTIN, J.	313
DELGADO, A.	151
DOMINGUEZ BELLA, S.	40
DOMINGUEZ, I.	117
DURAN SUAREZ, J.A.	66
DUSAUSOY, Y.	35, 253, 258
ESPI, J.A.	233
FANLO, I.	147
FELIU, M.J.	40
FENOLL HACH-ALI, P.	196, 199, 207, 271, 282
FERNANDEZ FERNANDEZ, A.	181, 186, 191, 227, 243
FERNANDEZ TURIEL, J.L.	104
FERNANDEZ-DIAZ, L.	11, 16
FERNANDEZ-NIETO, C.	147, 267, 301
FERNANDEZ-POSSE, M.D.	335
FITZNER, B.	92
FKIHECH, A.	271
FLORES, L.V.	6
FONTAN, F.	222
FONTAO OROSA, I.	78
GALAN, E.	92
GALINDO, C.	249
GARCIA AGUILAR, J.M.	88

GARCIA CASCO, A.....	66
GARCIA SANCHEZ, A.....	30, 35
GARRIDO MEDINA, M.....	41
GERVILLA, F.....	196, 199
GIL AGERO, M.....	181, 227
GIL CRESPO, P.P.....	238
GOMES, C.....	95, 139
GONZALEZ CASADO, J.M.....	249
GONZALEZ DEL TANAGO, J.....	202
GONZALEZ MARTINEZ, J.....	157
GONZALEZ, V.....	28
GONZALO CORRAL, J.F.....	30, 258
HERNANDEZ SANCHEZ, E.....	227, 306
HIGUERAS, P.....	176
JIMENEZ MILLAN, J.....	152
KADAR, M.....	222
KANAZIRSKI, M.....	99
KHADEM, B.....	222
LEBLANC, M.....	196, 199
LEIRO LOPEZ, A.....	78
LINARES MORENO, P.....	83
LLORENTE CASAS, J.A.....	143
LOCUTURA, J.....	296
LOPEZ AGUAYO, F.....	49, 54
LOPEZ CIRIANO, A.....	267, 301
LOPEZ GARCIA, J.A.....	21, 249, 276
LOPEZ GONZALEZ, J.de D... 1	
LOPEZ GUTIERREZ, J.....	276
LOPEZ, J.A.....	26
LOPEZ-ANDRES, S.....	16
LUNAR HERNANDEZ, R.....	276
MADRUGA, F.....	59
MANTECA, J. I.....	21, 26
MARCOS-PASCUAL, C.....	216
MARIN SANLEANDRO, P.....	83
MARTIN IZARD, A.....	165, 216, 287
MARTIN PATINO, M.T.....	59
MARTIN POZAS, J.M.....	6, 30, 35, 61
MARTIN, F.....	26
MARTINEZ FRIAS, J.....	276
MARTINEZ RUIZ, F.....	171
MATEO SANZ, B.....	78
MEDINA, J.....	26
MONCHOUX, P.....	222
MONTERO GOMEZ, J.M.....	181, 186, 227
MORALES RUANO, S.....	282
MOREIRAS, D.....	216
MORO BENITO, M.C.....	181, 186, 191, 227, 243, 306
MUÑOZ, I.....	122
MUNOZ, M.....	263
MURCIEGO, A.....	6, 30, 35, 253, 258
NAVARRETE, J.....	6
NUÑEZ, R.....	161
OREJAS, A.....	335
ORTEGA HUERTAS, M.....	171, 207

OSACAR SORIANO, M.C.....	157
PALERO FERNANDEZ, F.....	287
PALOMO, I.....	171
PANIAGUA, A.....	216
PARRAS, J.....	44, 108
PASCUA GONZALEZ, I.....	258
PAVIA SANTAMARIA, S.....	49, 54
PEINADO, M.....	202
PELLITERO PASCUAL, E.....	253, 258
PEREZ DEL VILLAR, L.....	227, 306
PEREZ GARCIA, L.C.....	323, 328, 335
PEREZ SIRVENT, C.....	41
PEREZ VAZQUEZ, M.J.....	253
PEREZ-LORENTE, F.....	49, 54
PESQUERA PEREZ, A.....	211
PINA C.M.....	211, 216
PLANA, F.....	99, 104
PRENDES RUBIERA, N.....	78
PRIETO, A.C.....	16, 21, 26, 28
PRIETO, M.....	11
PUGA, E.....	128
QUERALT, I.....	99, 104
QUEXOL, X.....	104
QUIREZ, E.....	249
REGUILON BRAGADO, R.M....	165
REYES, E.....	161
ROBADOR, A.....	296
RODA ROBLES, E.....	211
RODAS, M.....	117
RODRIGUEZ GORDILLO, F.J..	66, 71, 74
RODRIGUEZ JIMENEZ, P....	134
RUIZ, C.....	233
RUIZ, M, D.....	128
RULL, F.....	16, 26, 28
SAAVEDRA, J.....	59
SAINZ DE CUETO.....	61
SANCHEZ JIMENEZ, C.....	44, 108
SANCHEZ-NAVAS, A.....	66, 199
SANCHEZ-PALENCIA, F.J....	335
SANFELIU, T.....	104
SEBASTIAN PARDO, E.....	74
SIERRA, J.....	249
SOLER I GIL, A.....	313
SUAREZ BARRIOS, M.....	6
SUBIAS, I.....	147, 267
TOLLON, F.....	263
TORNOS, F.....	249
TORRES-RUIZ, J.....	196, 199, 319
VALERO GARCES, B.....	49, 54
VELASCO RODAN, F.....	211, 238
VELHO, J.L.....	95
VELILLA, N.....	152
VICENTE RODRIGUEZ, M.A...1	
VICENTE, R.....	122
VINDEL, E.....	249

CARACTERIZACION DE SEPIOLITA SOMETIDA A ACTIVACION ACIDA.

VICENTE RODRIGUEZ, M.A. (1 y 2); LOPEZ GONZALEZ, J. DE D. (1) y BAÑARES MUÑOZ, M.A. (2).

(1) Dpto. de Qca. Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Senda del Rey, S/N. 28040-MADRID

(2) Dpto. de Qca. Inorgánica. Facultad de C. Químicas. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N. 37008-SALAMANCA.

ABSTRACT: A systematic study of acid treatment influence on sepiolite properties has been started. So that, sepiolite was treated with HCl, at 25°C, modifying acid concentration and time of treatment. Afterwards, "free" silica was removed and measured. Solids obtained after both acid treatment and after "free" silica removal were systematically characterized by X-ray diffraction and thermal analysis, studying the changes observed in their behaviour.

KEY WORDS: sepiolite, acid treatment, free silica, X-ray diffraction, thermal analysis.

INTRODUCCION.

La sepiolita es un hidrosilicato de magnesio, del grupo de las arcillas, cuya fórmula ideal es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Caillere et al, 1982). Presenta morfología fibrosa y grupos silanol (Si-OH) superficiales. Cada fibra está compuesta por dos cintas de tetraedros de sílice unidas a otra central de iones Mg^{2+} con geometría octaédrica, estando alternados los vértices no compartidos de los tetraedros. Estas capas están separadas por canales paralelos a la dirección de las fibras. Los pequeños canales forman una estructura microporosa en la que pueden ser adsorbidas moléculas de agua o de otro adsorbato sin que se produzca un hinchamiento de la estructura. Este silicato se utiliza como adsorbente debido a su alta área superficial y su gran poder de adsorción. También presenta buenas propiedades para ser aplicado en el campo de la catálisis heterogénea.

La activación ácida de un silicato persigue una serie de objetivos, tales como eliminar impurezas y cationes de cambio. Con ello se logra un aumento de su superficie y una textura más apropiada, así como generar centros específicos necesarios para los procesos catalíticos. En el caso de la sepiolita, esta activación ha sido muy estudiada buscando sólidos capaces de catalizar

reacciones de iones carbenos (Fernández-Alvarez, 1972; González et al, 1984; Corma et al, 1984). Diversos autores (López González et al, 1978; Ruiz-Hitzky et al, 1985) han observado que la acidez superficial del silicato inactivado, pese a ser despreciable, no es nula.

EXPERIMENTAL.

La sepiolita utilizada procede del yacimiento de Vallecas (España) y ha sido suministrada por la empresa TOLSA, S.A. Su composición centesimal es la siguiente: SiO₂: 56.25; Al₂O₃: 2.05; Fe₂O₃: 0.42; MgO: 24.27; CaO: 0.82; Na₂O: 0.17 y pérdida por ignición: 16.00. Pequeñas cantidades de feldespato y cuarzo han sido observadas como impurezas. La caracterización de la muestra indica que responde al comportamiento normal de este silicato (Jones et al, 1988). Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro Siemens, modelo D500, con radiación K α del Cu y monocromador de grafito. Los análisis térmicos realizados han sido Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (ATG); llevados a cabo en aparatos Perkin-Elmer modelos 1700 y TGS-2, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSION.

La activación ácida de la sepiolita se llevó a cabo a la temperatura de 75°C, con ácido clorhídrico de concentraciones 1.25, 2.5, 10 y 20% en peso, con tiempos de ataque, para cada concentración, de 2, 6, 24 y 48 horas. La relación en peso entre la solución ácida y la muestra fue, en todos los casos, de 30 a 1. El tamaño de partícula antes del ataque se sitúa entre 0.60 y 0.75 mm. Transcurrido el ataque, las muestras fueron lavadas hasta la total ausencia de iones Cl⁻ y secadas para ser caracterizadas.

En los productos sólidos obtenidos tras el ataque ácido se procede a la eliminación de la sílice "libre" por digestión con Na₂CO₃ del 5%, siguiendo el método propuesto por Ross y Hendricks (Ross et al, 1945). Las muestras así obtenidas son nuevamente caracterizadas, mientras la sílice digerida es determinada espectrofotométricamente tras formación del complejo silicomolibdico. Los resultados de esta determinación se ofrecen en la tabla I. Como se ve, la sílice "libre" alcanza altos porcentajes del peso de las muestras, impurificando mucho a éstas. Esto ocurre por no ser la sílice soluble en medio ácido, con lo cual no es eliminada por el ácido clorhídrico a pesar de que éste la libere al ir destruyendo la red del silicato. Los datos obtenidos para las muestras más atacadas deben ser tomados con cierta reserva, porque cabe la posibilidad de que no toda la sílice "libre" haya sido digerida por el carbonato o formado el complejo con el molibdato, al estar presente en grandes

cantidades, ya que los métodos utilizados están recomendados para el análisis de muestras donde éste contenido es mucho menor. Se ha mantenido, por homogeneidad, el procedimiento propuesto y la posibilidad apuntada está siendo estudiada.

TABLA I: CONTENIDO DE SILICE LIBRE*.

MUESTRA	SILICE "LIBRE"	MUESTRA	SILICE "LIBRE"
SEPIOLITA ORIGINAL	0.4		
SEPIOLITA HCl 1.25% 2 H	1.7	SEPIOLITA HCl 10% 2 H	4.9
SEPIOLITA HCl 1.25% 6 H	2.9	SEPIOLITA HCl 10% 6 H	6.6
SEPIOLITA HCl 1.25% 24 H	4.6	SEPIOLITA HCl 10% 24 H	8.2
SEPIOLITA HCl 1.25% 48 H	11.2	SEPIOLITA HCl 10% 48 H	13.7
SEPIOLITA HCl 2.5% 2 H	2.5	SEPIOLITA HCl 20% 2 H	8.6
SEPIOLITA HCl 2.5% 6 H	4.0	SEPIOLITA HCl 20% 6 H	7.9
SEPIOLITA HCl 2.5% 24 H	7.1	SEPIOLITA HCl 20% 24 H	20.8
SEPIOLITA HCl 2.5% 48 H	12.3	SEPIOLITA HCl 20% 48 H	17.9

* En tanto por ciento y referida al peso de cada muestra.

En la figura 1 se observan los difractogramas de las muestras atacadas con HCl del 1.25% en peso, comparándose en función del tiempo de ataque. A medida que aumenta el tiempo de ataque disminuye la cristalinidad, como puede verse cualitativamente en el pico característico de la sepiolita a 12.1 Å. Esta pérdida de cristalinidad ha sido evaluada mediante la anchura del pico antes citado a la mitad de su altura. Esta anchura es, para la sepiolita natural 0.706 grados, y aumenta al transcurrir el ataque hasta 0.913 grados, antes de que dicho pico desaparezca.

El aumento del contenido en sílice amorfa de las muestras puede apreciarse por la aparición y aumento de una amplia banda, característica de esta especie, situada en la zona central de los difractogramas. Este aumento del contenido en sílice en las muestras está de acuerdo con los datos de la determinación de sílice "libre". De los datos de los difractogramas y de la tabla I se deduce que al aumentar la concentración del ácido la pérdida de cristalinidad de las muestras y la aparición de sílice amorfa en las mismas se producen con mayor rapidez, para un tiempo de ataque menor.

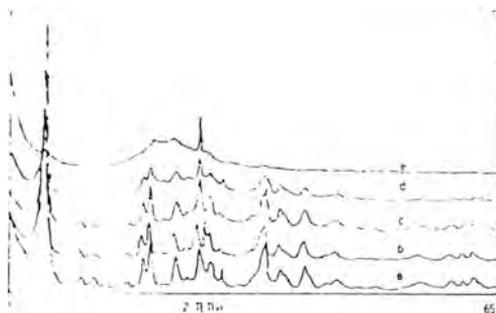


Figura 1:DRX de sepiolita (a) natural; tratada con HCl 1.25% en peso durante (b) 2 horas, (c) 6 horas, (d) 24 horas y (e) 48 horas.

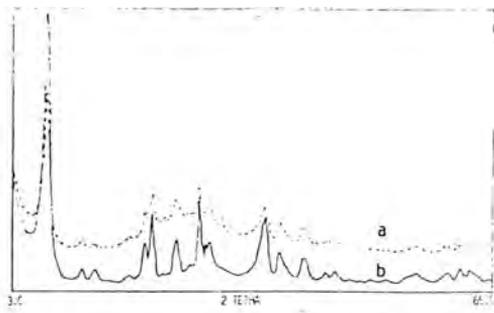


Figura 2:DRX de la muestra tratada con HCl 1.25% durante 24 horas: (a) antes de la eliminación de sílice libre y (b) después de dicha eliminación.

Los difractogramas de los sólidos resultantes tras la eliminación de la sílice "libre" son comparados, en cada caso, con los de las muestras antes de dicha eliminación. En la figura 2 puede verse, a modo de ejemplo, una de estas comparaciones, observándose la desaparición de sílice en el proceso de digestión.

En la figura 3 se observan las curvas ATD y ATG obtenidas para la sepiolita original y para la serie atacada con HCl de concentración 1.25% en peso. La sepiolita de partida muestra el comportamiento típico de este silicato. En las curvas ATD se observan efectos endotérmicos a 120, 350, y 550°C debidos, el primero de ellos a la pérdida del agua de hidratación y zeolítica y los dos siguientes a la pérdida, en dos etapas, del agua de coordinación. Existe un último pico endotérmico a 820°C debido a la pérdida de los hidroxilos de constitución, enmascarado por el fuerte pico exotérmico a 830°C debido al colapso de la estructura del silicato para dar clinostatita. Estos procesos se corresponden en la curva ATG con sucesivas pérdidas de peso, cuya suma total alcanza el 19% del peso inicial de la muestra.

Como puede observarse, a medida que aumenta el ataque van desapareciendo los efectos debidos al agua de coordinación y posteriormente el pico debido al colapso de la estructura. Esto se manifiesta en las curvas ATG como una simplificación de la curva y una disminución de la pérdida de peso, que se sitúa, en las muestras muy atacadas en torno al 9% del peso inicial. Solamente el agua de hidratación permanece en las muestras. El agua de coordinación está unida a los iones Mg^{2+} , con lo que desaparece a medida que dichos iones pasan a la disolución. Este proceso también impide el colapso final de la estructura del silicato, ya que en él se forma $MgSiO_3$.



Figura 3: Curvas ATD y ATG (de abajo a arriba) sepiolita natural y tratada con HCl 1.25% durante 2, 6, 24 y 48 horas.

BIBLIOGRAFIA.

- Caillere, S.; Henin, S.; Rautureau, M. *Mineralogie des argiles*, tome 1 et 2, INRA et Masson, Paris (1982).
- Corma, A.; Pérez-Pariente, J.; Fornes, V. and Mifsud, A. *Clay Miner.* **19**, 673-76 (1984).
- Fernández-Alvarez, T. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **11**, 365-75 (1972).
- Jones, B. F. and Galán, E. *Rev. Miner.* **19**, 631-74 (1988).
- López-González, J. D.; Valenzuela-Calahorro, C.; Jiménez-López, A.; Ramírez-Saenz, A. y Rodríguez-Reinoso, F. *An. Quim.* **74**, 220-24 (1978).
- Ross, C. S. and Hendricks, S. D. *Minerals of the Montmorillonite Groups*; U. S. Depart. Int. (Geol. Surv.), Washington, DC, 1945.
- Ruiz-Hitzky, E. and Casal, B. *J. Catal.* **92**, 291-95 (1985).

ESTUDIO DEL TRATAMIENTO ACIDO DE Palygorskita.

SUAREZ, M. (1); FLORES, LV. (2); NAVARRETE, J. (1); MURCIEGO, A. (1) y MARIN POZAS, J.M. (1).

(1) Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca. Plza Merced s/n. 37008 Salamanca.

(2) Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. Plza. Merced s/n. 37008 Salamanca.

ABSTRACT

The palygorskite of Bercimuel is treated with HCl in growing concentrations (1N, 3N, 5N, 7N). Two samples are treated: the natural palygorskite (with quartz and illite impurities basically) and the minor fraction of two microns.

It is studied through XR diffraction and chemical analysis, observing how this treatment produces the progressive dissolution of the octahedral sheet, getting finally the destruction of the structure. The silica that formed the tetrahedral sheet will remain tied up to the sample for not being soluble in these acid concentrations.

Key Words: palygorskite, acid treatment, XR-diffraction.

INTRODUCCION

La palygorskita es un mineral arcilloso que junto con la sepiolita forma el grupo de los "minerales fibrosos de la arcilla", denominadas así debido a su hábito que a su vez responde a sus características estructurales. En ambos minerales se produce una inversión periódica de la capa tetraédrica dando lugar a una interrupción de la capa octaédrica y originando canales paralelos al eje "a". Su estructura fue descrita por primera vez por Bradley, (1940) quien propone un modelo trioctaédrico para este mineral.

La sepiolita es trioctaédrica mientras que la palygorskita se podría denominar di-trioctaédrica puesto que Mg y Al comparten posiciones octaédricas en proporciones variables. El número de posiciones octaédricas por fórmula unidad es de cinco, si bien no parece posible que todas estén ocupadas. En la mayor parte de las palygorskitas la ocupación está entre cuatro y cinco, mientras que algunas parecen ser completamente dioctaédricas, es decir que sólo cuatro están ocupadas (Serna, et al. 1977). A esta estructura le corresponde una fórmula teórica: $\text{Si}_8 (\text{Mg}_2\text{Al}_2)\text{O}_{20} \text{OH}_2 (\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En ella se incluyen tres tipos de moléculas de agua que se pierden por calentamiento a diferentes temperaturas en función, logicamente, de la energía de su enlace: 1) los OH^- de la capa octaédrica llamados "agua de constitución" o "agua de estructura", 2) los H_2O que completan la esfera de coordinación de los cationes octaédricos terminales, denominada "agua de coordinación" o "agua de cristalización", y 3) el agua alojada en los canales paralelos al eje "a" que deja la estructura y que se denomina "agua zeolítica".

Su fórmula estructural según (Bailey, 1980) sería: $(\text{Mg}_{5-y-z} \text{R}_y^{3+} \square_z) (\text{Si}_{8-x} \text{R}_x^{3+})\text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4 \cdot \text{R}^{2+}_{(x-y-z)/2} \cdot 4 (\text{H}_2\text{O})$; (siendo $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \dots$, y $\text{R}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \dots$) constituyendo, según Singer (1989), uno de los minerales arcillosos estables en condiciones de superficie más rico en sílice.

Los procesos de génesis comprenden desde la neoformación por precipitación a partir de soluciones salinas a la transformación a partir de otras estructuras, fundamentalmente filosilicatos del grupo de la esmectita, pasando por la herencia mecánica. Se encuentra tanto en medio marino como en distintos ambientes continentales, estando frecuentemente asociada a procesos de tipo edáfico. En cualquier caso las condiciones requeridas para su estabilidad son la alta alcalinidad y el pH básico, formándose bajo clima árido o semiárido, y pudiendo utilizarse como indicador paleoambiental (Singer,1984)

Las aplicaciones industriales de la palygorskita son muy variadas, y están basadas en sus propiedades de adsorción, y reológicas. Se emplea en la industria farmacéutica, cosmética, del petróleo, etc. Estas propiedades pueden ser mejoradas mediante tratamientos de laboratorio, denominándose a estos procesos "activación" y siendo los más comunes la activación ácida y la térmica. En el presente trabajo se realiza un estudio de las modificaciones producidas en una palygorskita por un tratamiento ácido progresivo.

MATERIALES Y METODOS

La palygorskita utilizada es la del yacimiento de Bercimuel, situado en la provincia de Segovia, y explotado en la actualidad por la empresa M.Y.T.A. Dicha palygorskita ha sido estudiada desde el punto de vista mineralógico y microtextural por Suarez et al., en 1991. Presenta impurezas de cuarzo e illita, fundamentalmente, junto con muy pequeñas cantidades de esmectita, feldespatos y trazas de caolinita. Para el presente trabajo se ha empleado la muestra en su estado natural previamente molida en molino de aspas, y la fracción menor de $2\mu\text{m}$ concentrada mediante centrifuga a partir de una suspensión acuosa. Ambas muestras se denominan, respectivamente, Cpa-3 y 2M.

Estas dos muestras de partida fueron sometidas a tratamiento ácido progresivo con ClH, en concentraciones de 1N, 3N, 5N y 7N. Se partió de 5g de muestra y 50cc de disolución de ClH para la Cpa-3 y 100cc de dicha disolución para la muestra denominada 2M, en las concentraciones anteriormente indicadas. La suspensión de la arcilla en la disolución ácida se llevó a ebullición en agitación, manteniéndose una hora en ebullición y dos más en agitación a temperatura ambiente. El enfriamiento se terminó en reposo durante 15 horas más, permaneciendo a reflujó para evitar la evaporación. Posteriormente se filtró y se lavó hasta eliminación de cloruros recogiendo estos lavados para su análisis. La muestra obtenida se secó en estufa a 65°C y se molió en mortero de ágata manteniéndose en desecador a humedad constante para poder comparar las pérdidas de peso de las diferentes muestras a lo largo del proceso.

El estudio de Difracción de Rayos-X sobre la muestra en polvo se realizó con un equipo Siemens, Modelo D-500, con radiación Cu K α , con monocromador de grafito, y con velocidad de barrido de 2° de 2θ por minuto.

Los análisis químicos fueron realizados por el "Servicio de Análisis Químico Aplicado" de la Universidad de Salamanca utilizando un equipo de Plasma II.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 1 y 2 están representados los diagramas de difracción correspondientes a las dos series de muestras Cpa-3 y 2M, respectivamente. Como se puede apreciar, los difractogramas de las dos muestras sin tratar son muy similares, diferenciándose únicamente en la mayor proporción de cuarzo existente en la Cpa-3 y evidenciándose la presencia de esmectitas en la 2M, al

concentrarse ésta en la fracción arcilla. También los efectos del tratamiento ácido son muy similares, apreciándose en ambos casos la disminución progresiva de los picos correspondientes a la palygorskita, así como la disolución de las esmectitas desde la menor concentración de ácido. El pico característico de la illita a 10 Å, enmascarado por el de 10.4 Å de la palygorskita se puede apreciar en los difractogramas de 7N cuando la palygorskita está disuelta casi por completo, de manera que este mineral resulta más estable bajo estas condiciones, si bien su grado de cristalinidad es muy bajo como lo demuestra la gran apertura de este pico hacia bajos valores de 2θ.

De manera paralela a la disolución de la palygorskita se produce la aparición de una ancha banda en la zona central del difractograma correspondiente a la sílice amorfa que no es extraíble por disolución en medio ácido. Así pues, en los difractogramas de las dos muestras tratadas con ClH 7N ya no son observables ninguno de los picos correspondientes a la palygorskita, estando caracterizados por la presencia de la banda de sílice amorfa sobre la que aparecen los picos correspondientes al cuarzo que, lógicamente no ha sido afectado (ya que su solubilidad en medio tan ácido es muy baja), y los pequeños vestigios de micas en diferentes zonas. El proceso de disolución de la palygorskita no parece estar acompañado por una importante pérdida de cristalinidad del mineral ya que la anchura del pico de 10.4 Å, así como la relación de intensidades de los diferentes picos varían muy poco a lo largo del proceso. En la tabla I se puede observar el pequeño aumento de la anchura a mitad de la altura y la disminución del área del pico principal de la palygorskita, parámetros en los que influye la presencia de la illita, si bien son indicativos de la variación estructural de la palygorskita.

	Cpa-3	Cpa-31N	Cpa33N	Cpa35N	2M	2M1N	2M3N	2M5N
Al/2H	0.70	0.75	0.86	0.89	0.72	0.74	0.81	1.00
Area	1149	952	725	229	1451	999	780	412

Tabla I: Anchura a mitad de la altura y área del pico de 10.4Å de la palygorskita.

Los resultados de los análisis químicos realizados tanto sobre las muestras tratadas, como sobre los extractos procedentes de los lavados confirman el proceso de disolución progresiva de la capa octaédrica de la palygorskita. Como puede observarse en la figura 3 la pérdida de peso se incrementa con la concentración de ácido utilizada en el tratamiento, llegando a suponer más del 30% sobre la cantidad inicial, aún cuando la sílice permanece en la muestra, lo cual indica que el grado de destrucción de la estructura es importante.

El carácter continuo y progresivo del proceso de disolución se puede observar en las figuras 4, 5 y 6, en las que están representadas las concentraciones de diferentes cationes en las aguas de lavado frente a la normalidad, siendo creciente en todos los casos el contenido de los distintos cationes, y pudiéndose destacar que este aumento también se produce para el Fe y el Ti con igual tendencia, de manera que estos cationes deben estar incluidos, al menos en parte, en la red del mineral y no sólo como impurezas de óxidos (que como en el caso del hierro tienen los materiales del yacimiento), ya que en caso contrario su concentración no debería variar tan significativamente con el grado de agresividad del ataque. Corma et al., 1987 estudian la influencia de la temperatura y la concentración de ácido en la extracción de cationes en dos palygorskitas, concluyendo que para las muestras por ellos estudiadas, Mg y Fe ocupan posiciones en los bordes de las capas octaédricas, ya que el Al no se

extrae sino al aumentar la agresividad del ataque . En nuestro caso no hemos encontrado una diferencia significativa en el comportamiento de estos cationes al incrementar el tratamiento, siguiendo la extracción del Al la misma pauta que el resto de los componentes.

Comparando entre sí estos datos en las dos muestras tratadas se observa que las concentraciones de cationes correspondientes a la muestra 2M son siempre ligeramente más altas, siendo explicable simplemente por el hecho de que está ligeramente enriquecida en palygorskita con respecto a la otra muestra. La disgregación de partículas producida en la dispersión previa a la separación de esta fracción, que habría llevado consigo una disminución del tamaño de partícula, y por tanto un incremento de la superficie aumentando también la accesibilidad del ataque, se produce también en el proceso del tratamiento ácido, no encontrándose entonces diferencias significativas entre ambas fracciones.

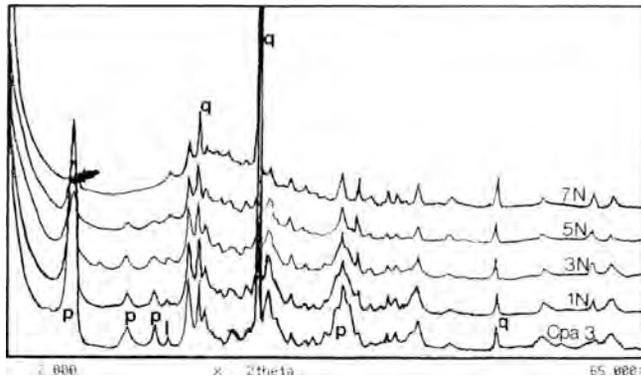


Figura 1: Difractogramas correspondientes a la muestra Cpa3, (original y tratamientos 1N a 7N). (p=palygorskita, I=illita, q=cuarzo)

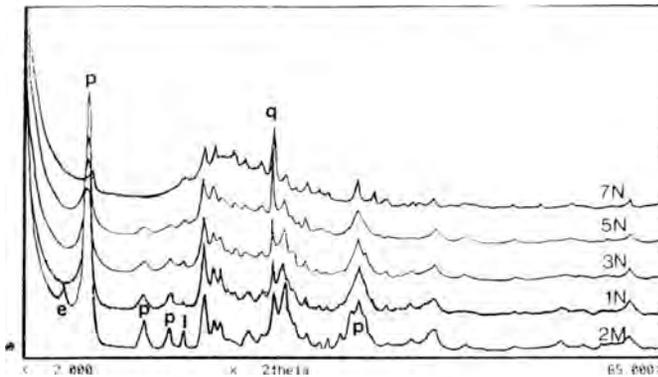


Figura 2: Difractogramas correspondientes a la muestra 2M, (original y tratamientos 1N a 7N). (e=esmeectita p=palygorskita I=illita, q= cuarzo)

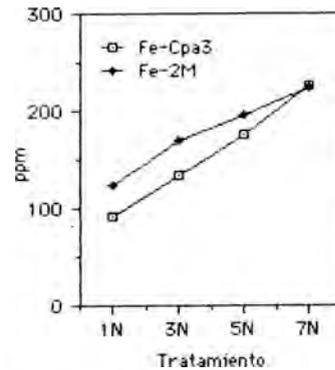
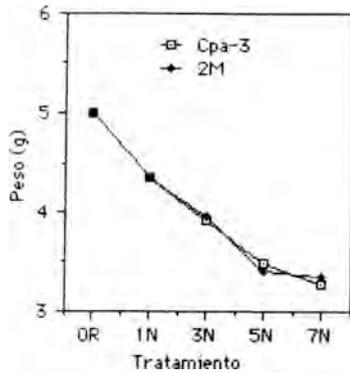


Figura 3: Variaciones de peso de las muestras a largo del tratamiento, Figura 4: Evolución del contenido en Fe.

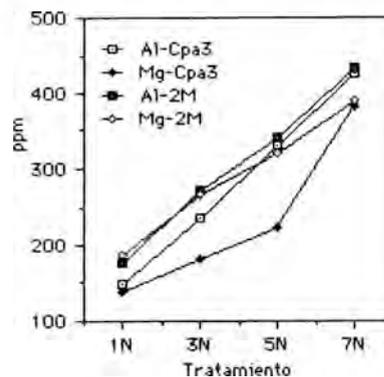
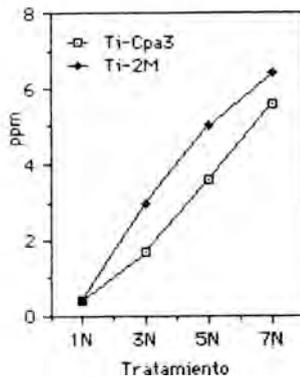


Figura 5: Variación del contenido en Ti. Figura 6: Variación del contenido en Al y Mg.

BIBLIOGRAFÍA

- Bradley, W.F.(1940): *Am. Mineral.*, 25, 405-411.
 Bailey, S.W.(1980); Ch.1 In "Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification" Ed. G.W. Brindley and G. Brown. *Mineral.Soc.* London.
 Corma, A., Mifsud, A., & Sanz, E. (1987): *Clay Miner.* 22, 225-232.
 Serna, C., Van Scoyoc, G.E., & Ahlrichs, J.L. (1977): *Am. Mineral.* 62, 784-792
 Singer, A. (1984): *Earth Sci.Rev.*, 21, 251-293.
 Singer, A. (1989): Ch: 17 In "Mineral in Soil Enviroments" 2d. Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. *Soil Sc. Soc. of Am.* Madison.
 Suarez, M., Flores, L., Añorbe, M., Díez, M., Navarrete, J., Martín Pozas, J.M. (1991): *Proc. 7th Euroclay Conf. Dresden.* 1019-1023.

PRECIPITACION DE CRISTALES DE FOSGENITA Y CERUSITA. HISTORIA DEL CRECIMIENTO

PINA C.M. (1), PRIETO, M. (2) y FERNANDEZ-DIAZ, L. (1)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

(2) Dpto. Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

ABSTRACT

Phosgenite ($Pb_2Cl_2CO_3$) and cerussite ($PbCO_3$) are common products of the weathering of galene deposits. Both phases crystallization in a diffusing-reacting system has been studied. This sort of systems shows a continuous change in its physicochemical conditions. The experimental testing of both mass-transfer and pH allows to understand the crystallization sequence and establish the relationship between the morphological evolution of the crystals and the system conditions changes.

Phosgenite, cerussite, crystal growth, growth morphology.

INTRODUCCION

Tanto la fosgenita ($Pb_2Cl_2CO_3$) como la cerusita ($PbCO_3$) son minerales que aparecen con frecuencia en zonas de alteración supergénica de depósitos primarios de galena. En estos ambientes la precipitación de una u otra fase está fuertemente controlada por las diferentes variables fisicoquímicas del medio, y de forma especialmente patente por el pH.

Durante el proceso de crecimiento es frecuente observar una evolución morfológica como respuesta del cristal a las condiciones cambiantes del medio de cristalización. Dicha respuesta puede implicar la actuación de diferentes mecanismos de crecimiento o, simplemente, la variación de las velocidades de crecimiento relativas de las distintas caras (Sunagawa, 1981).

En el presente trabajo se estudia la secuencia de cristalización y la evolución morfológica de los cristales de fosgenita en relación con la evolución fisicoquímica del medio. Las características específicas del crecimiento en geles convierten a esta técnica en especialmente adecuada para la simulación de medios naturales (García-Ruiz, 1982) y, en particular, para la simulación de los ambientes en los que cristalizan los minerales tratados. El dispositivo experimental empleado, consistente en un tubo en "U", confiere un carácter abierto y finito a este sistema difusión-reacción. Como resultado de ello existe un cambio continuo en las variables fisicoquímicas y, especialmente en la sobresaturación. Esto tiene una influencia directa sobre los mecanismos de crecimiento, las velocidades de crecimiento relativas de las distintas caras y, por tanto, sobre las morfologías resultantes. De este modo, la evolución morfológica de los cristales puede ser interpretada en función de la "historia" del medio de cristalización. (Prieto et al., 1991).

EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental empleado para la realización de este trabajo consiste en un tubo con forma de "U". Los reactivos utilizados han sido PbCl_2 y Na_2CO_3 , siendo las concentraciones de las soluciones madre de 0.009 M y 0.1 N respectivamente. Dichos reactivos contradifunden a través de una columna de gel de sílice de 280 mm. de largo y 9 mm. de diámetro, que se dispone en la rama horizontal del tubo en "U". El gel se preparó acidificando con HCl (1N) una solución de Na_2SiO_3 (Merck, densidad 1.059 g/cm^3 y pH 11.2) hasta obtener un pH inicial de 5.5. El volumen de reactivo colocado en los depósitos fuente fue de 7.5 cm^3 . Las experiencias se desarrollaron a 25°C .

Con el objeto de cuantificar la transferencia de masa se han determinado los perfiles de concentración de las especies químicas presentes en la solución intersticial del gel, siguiendo el protocolo descrito por Prieto et al. (1989). Los perfiles de pH, así como su evolución temporal, se han establecido utilizando columnas de gel a las que se ha añadido Indicador Universal de pH. La identificación de las diferentes fases se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Por último, las morfologías de los cristales y su evolución, tanto en el tiempo como en el espacio, se observaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

EVOLUCION FISICOQUIMICA DEL SISTEMA Y CONDUCTA DE NUCLEACION.

La difusión y los fenómenos de cristalización que tienen lugar en el interior de la columna de gel suponen una constante modificación de los perfiles de concentración total de las especies químicas. De forma paralela se observa un cambio continuo en las variables fisicoquímicas del medio, especialmente del pH, que condiciona la distribución de las especies de asociación en el interior del sistema de crecimiento. Consecuentemente, la sobresaturación sufrirá una evolución espacio-temporal, la cual controlará los procesos de nucleación y crecimiento de las fases estudiadas.

Pocas horas después de iniciada la difusión tiene lugar la nucleación de la fosgenita en la zona más próxima al depósito fuente de PbCl_2 . En este momento, el pH del medio tiene un valor cercano a 5, siendo la especie carbonatada más abundante el H_2CO_3 . El consumo de H_2CO_3 que implica la cristalización de la fosgenita trae consigo la liberación de H^+ y, por tanto, la acidificación del medio allí donde se produce el crecimiento de esta fase. Este crecimiento ocurre a lo largo de las 10 primeras rodajas de la columna, y hace descender el pH hasta un valor de 4.

El segundo fenómeno de nucleación, observado tras 912 horas de difusión, consiste en la aparición de cerusita entre las rodajas 12 y 13 de la columna de crecimiento. En esta zona de la columna se cumplen las dos condiciones que controlan la posición del primer precipitado de substancias débilmente solubles: se ha alcanzado la sobresaturación crítica y la igualdad de rango de la concentración de los reactivos (henisch y García-Ruiz, 1986). Así, la cerusita comienza su historia de crecimiento allí donde, una vez alcanzado

el valor de sobresaturación crítica, la relación $[Pb_2^+]/[CO_3^{=}]$ oscila entre 0.63 y 1.81 (valores próximos a la unidad). Posteriormente, y conforme avanza la difusión de $CO_3^{=}$, ambas condiciones se cumplen en una zona cada vez más extensa, desplazándose el frente de nucleación de la cerusita hacia el depósito fuente de $PbCl_2$. En la figura 1, y a modo de ejemplo, se muestran los perfiles de pH, de sobresaturación y la distribución de las especies carbonatadas en el momento de la nucleación de la cerusita.

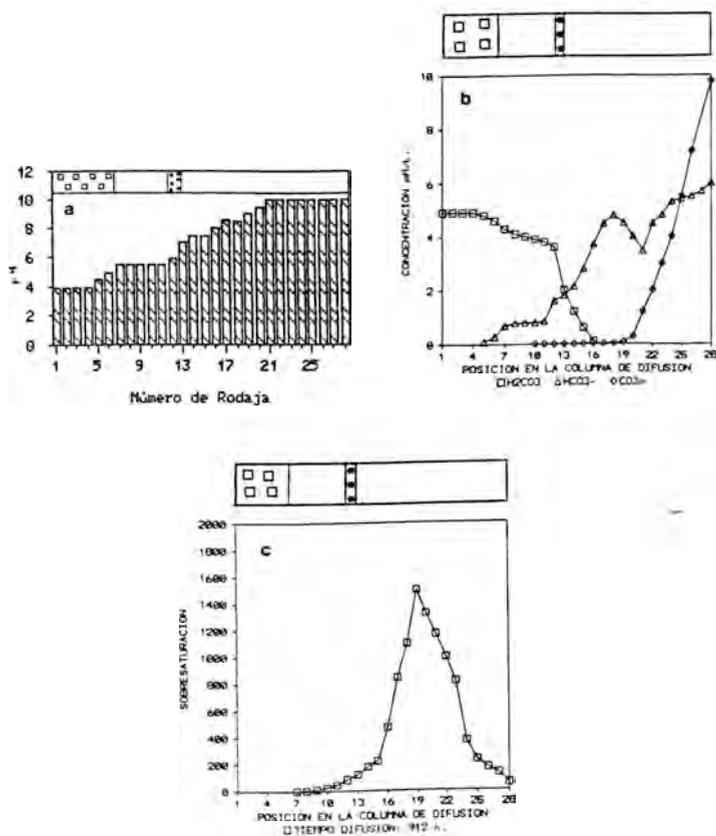


Figura 1. Perfiles en el momento de la nucleación de la cerusita. En la zona superior de los gráficos se representan las zonas de nucleación de fosgenita (□) y cerusita (●). (a) Distribución del pH; (b) Distribución de las especies carbonatadas; (c) Sobresaturación.

EVOLUCION MORFOLOGICA DE LOS CRISTALES DE FOSGENITA Y CERUSITA

Los cristales de fosgenita estudiados presentan una morfología constituida por la combinación de formas {001}, {100}, {120}, {110} y {111}, cuya importancia relativa varía a lo largo del proceso de crecimiento. La constante evolución espacio-temporal que sufre la sobresaturación en el interior del sistema de crecimiento tiene una repercusión directa, tanto sobre las velocidades de crecimiento de las caras del cristal, como sobre los mecanismos de crecimiento implicados. Debido a ello, los cristales de fosgenita muestran una variación morfológica que consiste, en términos generales, en una cada vez más compleja combinación de formas. Así, cada una de las morfologías observadas representará un momento concreto en la historia del crecimiento, reflejando el conjunto de ellas la evolución morfológica de la fosgenita. La sucesión de estas morfologías sectores del cristal.

La fosgenita inicia la historia de su crecimiento con la aparición de formas tabulares {001} en las que son frecuentes los desarrollos dendríticos según las direcciones $\langle 110 \rangle$. Estos desarrollos son una consecuencia de la elevada sobresaturación del medio en el momento de la nucleación y durante los primeros estadios del crecimiento. El crecimiento implica, no obstante, una caída de la sobresaturación. La conexión existente entre sobresaturación y rugosidad cinética permite relacionar este descenso con la transición a mecanismos de crecimiento que implican rugosidades de superficie menores. De este modo se alcanzará una morfología tabular, combinación de las formas {001} y {100}, y consecuencia de la actuación simultánea de dos mecanismos de crecimiento distintos: por nucleación bidimensional para las caras {100} y mediante dislocaciones helicoidales para las caras {001}. En el caso de las caras {100} el mecanismo de crecimiento queda reflejado por la presencia de desarrollos en tolva y morfologías huecas con macroescalones. Las caras {001} muestran, en cambio, espirales de crecimiento, cuyos contornos poligonales indican una velocidad de crecimiento relativamente lenta. El hecho de que para una misma sobresaturación las caras {001} y {100} crezcan mediante mecanismos distintos se puede relacionar con valores diferentes del factor α de Jackson para ambas caras. El posterior desarrollo de estos cristales tabulares implica una progresiva facetación de los mismos. Así, conforme avanza el tiempo, las formas {111}, {120}, y, en menor medida, las {110} adquieren una importancia creciente.

La secuencia de morfologías observadas se explica teniendo en cuenta la existencia de unos valores críticos de sobresaturación que delimitan los diferentes mecanismos de crecimiento (Sunagawa, 1981). Dichos valores son alcanzados como consecuencia del progresivo descenso de la sobresaturación, determinado, tanto por la evolución fisicoquímica del sistema, como por la propia cristalización. Así, los cristales de fosgenita muestran en un principio un crecimiento difuso o continuo debido a la elevada sobresaturación inicial. No obstante, conforme se produce el descenso de la sobresaturación, los mecanismos de crecimiento dominantes son, en primer lugar, la nucleación bidimensional y, finalmente, por dislocaciones helicoidales. La actuación de cada uno de estos mecanismos, así

como las transiciones en te ellos, tendrán claras respuestas morfológicas.

En comparación con la historia del crecimiento de la fosgenita, los cristales de cerusita muestran una variación morfológica relativamente pobre. Ello se debe a que la cristalización transcurre a elevadas sobresaturaciones, siendo en todo momento dominante un mecanismo de crecimiento de tipo difuso o continuo.

Los cristales de cerusita obtenidos presentan un hábito constituido por la combinación de formas {001} y {110}. Las terminaciones de estas morfologías son, sin embargo, de imposibles identificación debido a la imperfección de los cristales. En un principio, la cerusita desarrolla morfologías aciculares según la dirección [001] con evidencias de crecimiento cuarteado (split growth). Posteriormente, los cristales aciculares se asocian en grupos de dos o más individuos, originando unas características morfologías en aspa. El aumento del número de individuos que conforman estos agregados dará lugar a la generación de esferulitos cada vez más compactos.

REFERENCIAS

- García-Ruiz, J.M. (1982): Estudios geológicos, 38, 209-225.
Hensch, H.K.; García-Ruiz, J.M. (1986): J. Crystal Growth, 75, 203-211.
Prieto, M.; Fernández-Díaz, L.; López-Andrés, S. (1991): J. Crystal Growth, 108, 770-778.
Prieto, M.; Viedma, C.; López-Acevedo, V.; Martín-Vivaldi, J.L. y López-Andrés, S. (1988): J. Crystal Growth, 92, 61-68.
Sunagawa, I. (1981): Bulletin Mineralogie, 104, 81-87.

FENOMENOS DE ALTERACION Y TRANSFORMACION FOSGENITA-CERUSITA.

PINA C.M.(1), LOPEZ-ANDRES, S.(1), RULL,F.(2) PRIETO,C.(2)
FERNNADEZ-DIAZ,M.(1) PRIETO, M.(3).

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense.

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid.

(3) Dpto. Geología. Universidad de Oviedo.

ABSTRACT

The transformation of phosgenite into cerussite in a diffusing-reacting system has been studied. This transformation occurs in a narrow pH range. Mass-transfer and pH evolution in the system during the process was testified. The transformation development was monitored by Raman spectroscopy.

Phosgenite, cerussite, transformation, Raman spectroscopy

INTRODUCCION

Los fenómenos de alteración y transformación mineral evidencian cambios en las condiciones fisicoquímicas de los medios de cristalización. Dichos cambios son especialmente importantes en las zonas de alteración supergénica de depósitos primarios, siendo típicos de estas zonas los procesos de recristalización y transformación de fases metaestables.

La cerusita y la fosgenita son minerales característicos de los depósitos de alteración secundaria de yacimientos primarios de galena. Cuando la galena se ve acompañada de pirita, lo cual implica un medio ácido, domina la fosgenita. Por el contrario, en ausencia de pirita el mineral predominante es la cerusita. Esta dependencia con respecto a la acidez del medio, unido a ciertas condiciones de humedad y de presión de CO₂, hacen que la transformación fosgenita-cerusita sea un fenómeno frecuente en la Naturaleza. (Starkey, 1988).

Las transformaciones minerales requieren el reordenamiento interno de las moléculas o átomos que conforman las fases inicial y final. Este reordenamiento puede llevarse a cabo, si las condiciones son adecuadas, en estado sólido. Sin embargo, la existencia de un fluido que ponga en contacto las fases implicadas puede dar lugar a un mecanismo alternativo de transformación. En este sentido, Cardew y Davey (1985) proponen un modelo de transformación por solución interpuesta entre las fases metaestable y estable. La presencia de esta solución permite, por una parte, la disolución de la fase metaestable y, por otra, la nucleación y crecimiento de la fase estable de manera independiente.

En este trabajo se estudia la transformación fosgenita-cerusita ocurrida en el interior de un sistema difusión-reacción. Esta transformación es una consecuencia de la continua evolución fisicoquímica que sufre el medio de crecimiento. (Pina et al., 1992). Así,

decrystalización, dando paso al crecimiento de cerusita. El mecanismo de crecimiento por solución interpuesta, propuesto por Cardew y Davey para algunos cambios polimórficos, resulta adecuado para explicar el conjunto de los fenómenos de alteración y transformación observados.

Por otra parte, el empleo de espectroscopía Raman ha permitido deducir relaciones estructurales entre las fases estudiadas. Asimismo, los espectros Raman proporcionan valiosa información referente a los cambios en la estructura local durante la transformación fosgenita-cerusita.

EXPERIMENTAL

Los fenómenos de alteración y transformación fosgenita-cerusita han sido observados en el interior de un tubo en "U". La rama horizontal de dicho tubo se llenó con gel de sílice, el cual se preparó acidificando con HCl (1N) una solución de Na_2SiO_3 (Merck, densidad 1.059 g/cm^3 y pH 11.2) y ajustando el pH a 5. Los reactivos utilizados fueron PbCl_2 (0.009 M) y Na_2CO_3 (0.1 N) y se vertieron 7.5 cm^3 de cada uno de ellos en las ramas verticales del tubo. La columna de difusión empleada tiene unas dimensiones de 280 mm. de largo y 9 mm. de diámetro. La difusión de los reactivos a lo largo de la columna de gel tuvo lugar a 25°C .

El seguimiento de la evolución fisicoquímica del sistema se llevó a cabo mediante la obtención de los perfiles de concentración de los reactivos y de las curvas de pH. Los primeros fueron establecidos mediante testificación experimental y según el protocolo descrito por Prieto et al. (1988). Las curvas de pH se determinaron añadiendo un Indicador Universal de pH (Merck de 4 a 10) a la columna de gel. La identificación de las fases obtenidas se realizó mediante difracción de rayos X.

Con el propósito de estudiar el comportamiento de las diferentes especies iónicas en el interior de las fases sólidas, los cristales han sido analizados mediante espectroscopía Raman. La obtención de espectros Raman para distintos momentos de la transformación fosgenita-cerusita ha proporcionado información referente a los cambios estructurales ocurridos.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Poco tiempo después de comenzada la difusión el sistema se encuentra sobresaturado, tanto en fosgenita como en cerusita. Sin embargo, el predominio de los factores cinéticos sobre los termodinámicos favorece, en primer lugar, la cristalización metaestable de fosgenita. Esta cristalización supone una caída en el grado de sobresaturación, aproximándose la concentración de fosgenita en el medio a su solubilidad. Simultáneamente, y debido al avance de la difusión, la sobresaturación en cerusita aumenta drásticamente. Llegado cierto momento, la cerusita inicia su nucleación en un lugar próximo a los cristales de fosgenita crecidos previamente. Esta proximidad de la fase metaestable (fosgenita) y la estable (cerusita) da paso al desarrollo de un espectacular fenómeno de

transformación, el cual implica la disolución de fosgenita y el crecimiento de cerusita de forma simultánea.

Debido a que resulta energéticamente favorable la nucleación heterogénea sobre la homogénea, el crecimiento de la cerusita ocurre preferentemente sobre la superficie de la fosgenita. Entre las dos fases existe, no obstante, una delgada película de solución que permite, por una parte, la liberación de Cl^- de la estructura de la fosgenita y, por otra, la reorganización estructural necesaria. Ambos fenómenos serían difíciles de explicar si la transformación hubiera tenido lugar en estado sólido y a la temperatura a la que se han realizado las experiencias.

En las transformaciones minerales es frecuente la existencia de ciertas relaciones estructurales entre las fases implicadas. Estas relaciones pueden manifestarse macroscópicamente como agregados cristalinos orientados según direcciones cristalográficas de la fase inicial. En el caso de la transformación fosgenita-cerusita se observa una orientación de los ejes mayores de los cristales prismáticos de cerusita. Tal orientación está en relación con las direcciones que siguen los grupos $\text{CO}_3^{=}$ en la estructura de la fosgenita.

La comparación de los espectros Raman realizados en distintos momentos de la transformación fosgenita-cerusita aportan interesante información sobre los cambios estructurales ocurridos.

En la fig.1 se representa el espectro de la fosgenita, la cual muestra los modos de vibración propios de esta fase (Farmer, 1974). Las características más destacables de este espectro son la presencia del modo ν_3 en frecuencias relativamente bajas, la atenuación de una de las frecuencias degenerada de este modo y el desdoblamiento del modo ν_4 en dos componentes. Todo ello es una consecuencia de la disminución de simetría del entorno del $\text{CO}_3^{=}$ debida al "efecto pantalla" producido por el cloro.

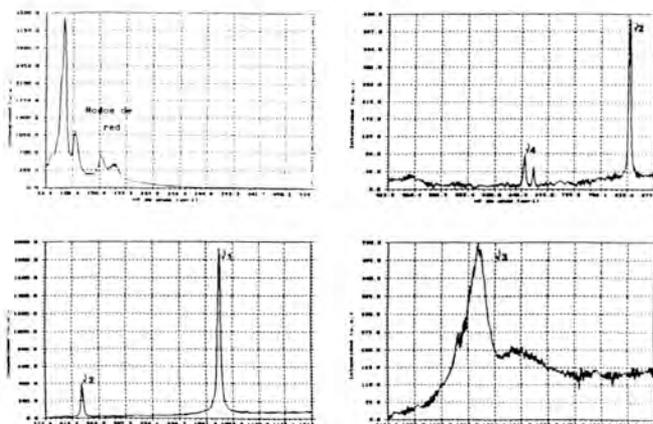


Fig. 1.- Espectro Raman de Fosgenita.

De forma análoga, en el espectro de la fig.2 quedan representados los modos característicos de la cerusita. Farmer, 1974). En él aparece, además, el modo ν_2 (teóricamente inactivo en Raman) debido a la asimetría que tiene el campo local del $\text{CO}_3^{=}$ en las estructuras tipo aragonito. Por otra parte es de destacar el típico desdoblamiento del modo ν_3 de la cerusita.

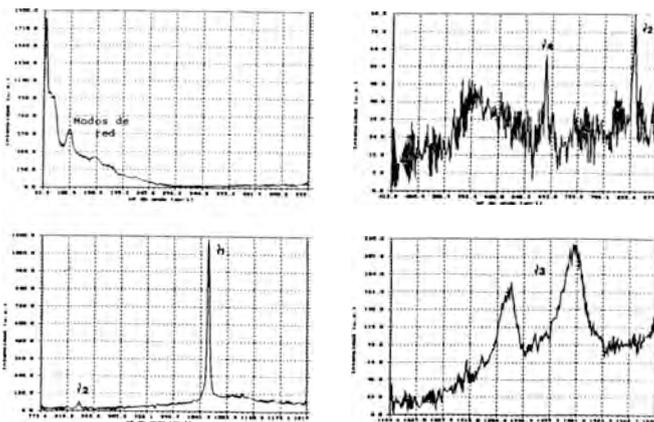


Fig. 2.- Espectro Raman de cerusita.

Como puede observarse, los modos de red de la fosgenita y de la cerusita son muy parecidos. Ello indica que el poliedro de coordinación del plomo apenas se ve modificado durante la transformación. No obstante, a medida que dicha transformación avanza, se aprecia cómo el modo ν_3 aparece cada vez más claramente desdoblado. Contrariamente, el doblete ν_4 sufre la atenuación de una de sus frecuencias. Esto último se encuentra relacionado con el aumento de simetría del entorno que supone la liberación de cloro de la estructura.

Finalmente, la comparación de los espectros pertenecientes a cerusita nucleada a partir del medio gel con los correspondientes a cerusita producto de la transformación muestran diferencias en todo el rango de frecuencias estudiadas. Este hecho se atribuye a que el reajuste definitivo de la estructura local no ha concluido, aun cuando la nueva fase (cerusita) pueda ser identificada por difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- Farmer, V.C. (1974). The infrared spectra of minerals. Ed. Min. Soc.
- PINA, C.M.; PRIETO, M.; FERNANDEZ-DIAZ, L. (1992): (En prensa).
- PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVEDO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. y LOPEZ-ANDRES, S. (1988): J. Crystal Growth, 92, 61-68
- STARKEY, M.E. (1988): Scottish Journal of Geology, 24(1), 15-19.

PRIMERA APARICION EN ESPAÑA DE CRONSTEDTITA. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.

LOPEZ GARCIA, J.A.(1); MANTECA, J.I.(2); PRIETO, A.C.(3) y CALVO, B.(3).

(1) Dpto. Cristalografía. Fac. C.C. Geológicas. U. Complutense 28040 Madrid.

(2) Escuela Universitaria Politécnica. C/ Alfonso XIII, Nº 34. 30203 Cartagena.

(3) Dpto. Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Prado de la Magdalena. 47011 Valladolid.

Abstract: Cronstedtite has been identified in the Fe-Pb-Zn ores of Sierra de Cartagena (S.E. Spain). This mineral has been studied by scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction and IR spectroscopy. The results confirm the sample as a 1T polytype of Cronstedtite, trioctahedral 1:1 layer silicate.

Key words: Cronstedtite, X-ray powder diffraction, Crystal Structure, Infrared spectroscopy.

Introducción

La cronstedtita es un filosilicato de hierro bilaminar trioctaédrico, que toma el nombre en honor del químico sueco A.F. Cronsted. Su fórmula ideal sería $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$. Está citada en diferentes localidades de Bohemia (Checoslovaquia), Rumanía, Nevada (U.S.A.) y Cornwall (Gran Bretaña). En todas estas mineralizaciones aparece en filones hidrotermales de baja temperatura, asociada a cuarzo, pirita, esfalerita y siderita (Frondel, 1962). También esta citada su presencia en condritas carbonáceas (Barber 1981).

Localización de la cronstedtita

Este mineral ha sido identificado por primera vez en España en la mina Brunita, en las mineralizaciones de Fe-Pb-Zn de la Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas). La mineralización es de tipo estratiforme, situada en el techo de la unidad estructural Nevado-Filábride Superior. Según Oen et al (1975) esta mineralización corresponde al tipo segundo manto, con paragénesis de sulfuros-carbonatos-clorita-sílice.

La mineralización esta formada por pirita como sulfuro mas abundante, siendo localmente componente casi exclusivo; otros sulfuros que acompañan en cantidades variables son esfalerita y galena. Como sulfuros accesorios se encuentran calcopirita y pirrotina. Los minerales principales de la ganga son cuarzo, clorita y siderita. La magnetita puede aparecer localmente asociada a pirita.

En esta paragénesis, la cronstedtita se ha formado en los

estadios mas tardios de la mineralización, a baja temperatura. Se encuentra localizada siempre en rellenos de cavidades, y en la zona inmediata al contacto con una zona oxidada compuesta por goethita y sulfatos; esto concuerda con las condiciones de formación de la mayoría de las mineralizaciones existentes de cronstedtita (Frondel, 1962; Bailey, 1988).

Morfología y análisis químico

Se presenta en agregados radiales esferulíticos muy característicos. Estas mismas texturas se pueden observar a nivel microscópico. Los cristales son pirámides muy agudas de base triangular, con exfoliación perfecta según (001). Color negro brillante (brillo vitreo azabache) aunque a veces se presenta en masas de color pardo mate. La morfología y microestructura ha sido observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM); la composición química cualitativa de las fases presentes, se ha determinado mediante el procesamiento de los datos de microanálisis de rayos X por dispersión de energías (EDX). El análisis químico cuantitativo de la cronstedtita, es concordante con los citados por Mackenzie y Berezowski (1981), aunque la cronstedtita analizada en este trabajo presenta unos contenidos en agua mayores que dichas muestras (Tabla 1).

Se han estudiado diversas preparaciones del material en masa, como polvo policristalino de alto grado de pureza y con microcristales de Pirita como impurezas, así como microcristales de Cronstedtita con buena calidad óptica y preparaciones de éstos en forma de agregados orientados respecto al plano basal (001).

Componentes	1	2	3	4	5
SiO ₂	14,27	16,42	20,81	22,21	15,40
Al ₂ O ₃	1,05	0,90	1,54	--	--
TiO ₂	0,05	--	--	--	0,04
Fe ₂ O ₃	33,70	29,72	33,12	37,49	33,10
FeO	39,22	41,86	29,58	25,28	35,10
MnO	--	--	--	1,20	0,03
MgO	0,64	--	5,40	5,23	0,48
CaO	0,06	1,32	--	--	--
H ₂ O(+)	10,36	10,17	8,28	8,27	16,04
H ₂ O(-)	--	--	0,63	--	--
Total	99,83	100,39	99,36	99,68	100,19

Tabla 1: Análisis químicos de diferentes cronstedtitas. Muestras 1 a 4 según MacKenzie y Berezowski (1981). La muestra 5 analizada en el presente trabajo, procedente de la Sierra de Cartagena.

Las diferentes morfologías observadas dependen fuertemente del tipo de preparación objeto de estudio, contrastando con la uniformidad de los datos analíticos obtenidos a partir de los espectros de rayos X procesados por microanálisis.

En las micrografías obtenidas se observan distintas morfologías prismáticas pseudoglobulares, junto con prismas rectangulares y laminillas características de los filosilicatos. El estudio de los espectros de rayos X, obtenidos mediante análisis cualitativo puntual EDX, ponen de manifiesto la presencia de dos únicos elementos: Si y Fe. En algunos puntos se ha detectado la presencia de trazas de S, Mg, Al, Ni, Cu y Zn.

Difracción de rayos X

La caracterización estructural de la cronstedtita se ha efectuado mediante difracción de rayos X, por el método del polvo cristalino. Para ello se ha utilizado un equipo de difracción PHILIPS PW-1710 con ánodo de Cu, monocromador de grafito y rendija de divergencia automática. Las experiencias se han efectuado sobre polvo policristalino (PPC) y agregados orientados (AO) según el plano basal (001). La indexación de los difractogramas obtenidos se puede observar en la tabla 2.

En los datos obtenidos se observa una perfecta correlación entre los espaciados interplanares en nuestro material y los presentados por Bailey (1988) de una cronstedtita indexada como hexagonal ($a=b= 5.486 \text{ \AA}$, $c= 7.095 \text{ \AA}$, $\Gamma=120^\circ$). Se constata la ausencia de numerosas reflexiones características de otros polítipos estudiados y recogidos por Bailey (1988).

Muestras Espaciados (hkl)	1 Polvo(PPC)		2 Politipo 1T		3 Ag.Or.(AO)		4 ASTM 17-470	
	$d_{hkl} \text{ \AA}$	I/I ₀						
001	7.08	93	7.09	100	7.08	93	7.09	100
100	4.74	5	4.75	20				
002	3.54	100	3.54	60	3.548	100	3.548	85
111,111	2.56	15	2.560	100				
003	2.366	35	2.362	10	2.363	5	2.358	6
112,112	2.174	10	2.170	60				
113,113	1.792	30	1.792	50				
004	1.773	15	1.773	2	1.775	3	1.770	6
300	1.585	10	1.582	40				
301	1.548	5	1.544	30				
114,114	1.489	15	1.489	45				
302	1.446	5	1.446	40				
005	1.420	10	1.419	10	1.418	5	1.416	6
221,221	1.350	3	1.348	40				

Tabla 2: Espaciados interplanares en Cronstedtita: (1) Polvo policristalino de la Sierra de Cartagena. (2) Datos obtenidos de una cronstedtita con politipo 1T (Bailey 1988). (3) Agregado orientado de la Sierra de Cartagena. (4) Espaciados (001) según las fichas ASTM.

Las diferencias entre las relaciones de intensidades relativas, observadas en las muestras de la Sierra de Cartagena, frente a las citadas anteriormente, radican en la lógicas diferencias experimentales propias del instrumental utilizado,

así como a la difícil desorientación del polvo procedente de cristales de alta calidad óptica. En la tabla 2 también se recoge la indexación de las muestras de AO. Se observa un difractograma exclusivo de reflexiones (001) (l=1 a 5) que es correlacionable tanto en espaciados como en intensidades con el presentado en la correspondiente ficha ASTM 14-470 de cronstedtita.

Por tanto y a falta de un cálculo mas profundo de sus propiedades estructurales, este mineral se corresponde con un politipo 1T. La estructura y parámetros reticulares de este politipo han sido parcialmente refinados por Steadman y Nuttall (1963, 1964), que asignaron a la cronstedtita 1T, el grupo espacial P31m.

Espectroscopia I.R.

La caracterización dinámico vibracional de la cronstedtita se ha efectuado mediante espectroscopia I.R. por transformada de Fourier (FTIR). Los registros experimentales FTIR se han realizado utilizando un equipo MATTSON CYGNUS-100, que cubre los registros espectrales 4000-50 cm^{-1} . Las diferentes bandas de los registros FTIR en el rango espectral de 4000-400 cm^{-1} pueden ser observados en la tabla 3. El espectro de absorción FTIR de la cronstedtita de la Sierra de Cartagena es similar al de otras muestras de este mismo mineral (Van der Marel y Beutelspacher, 1976; Mackenzie y Berezowski, 1981).

Frec.I	Atribución	Frec.I	Atribución
328 M	μ .Red	752 W	Vibrac. ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ O..OH)
455 M	($\text{E}_2^2, \text{V}(\text{T}_2\text{O}_5)$)	932 VS]	($\text{A}_1^1, \text{E}_1^1, \text{V}(\text{T}_2\text{O}_5)$)
476 S]	($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -O-Si)	1030 SH]	
559 M]		2950 SH]	V(OH) Fe, Fe(O..OH)
631 W	Vibrac. ($\text{Fe}^{3+}\text{O}..OH$)	3233 S]	
673	($\text{A}_1^2, \text{E}_2^1, \text{V}(\text{T}_2\text{O}_5)$)	3467 S	V(OH) R, Fe(O..OH)

Tabla 3: FTIR de Cronstedtita de la Sierra de Cartagena. VS= muy fuerte. S= fuerte. M= Media. W= Pequeña. SH= Hombro.

Las relativas bajas frecuencias de las vibraciones de tensión V(OH) hacen pensar en la presencia de interacoplamiento entre los osciladores OH de las láminas tetraédricas y octaédricas mediante fuertes enlaces de hidrógeno. Este desplazamiento hacia las bajas frecuencias de tensión esta avalado por las sustituciones Si-Fe en las capas tetraédricas y el incremento de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ en posiciones octaédricas, tal como sucede en cloritas trioctaédricas (Farmer, 1974; Prieto et al, 1990;1991). Las bandas de absorción V(OH) a 3467 y 3233 cm^{-1} son por tanto atribuibles a tensiones de los grupos interlaminares, enlazados por puentes de hidrógeno (R,Fe)O..OH y (Fe,Fe)O..OH con distancias de $2,88 \approx 2,67 \text{Å}$ aproximadamente. A su vez la presencia de enlaces de hidrógeno con menores distancias O..OH presentes en este tipo de estructuras, son los causantes del hombro que aparece en torno a 2950 cm^{-1} . La intensa banda a 932 cm^{-1} es atribuible a las tensiones (A_1^1)y (E_1^1) $\text{V}(\text{T}_2\text{O}_5)$, que se situa en esta frecuencia debido a las sustituciones $\text{Si}^{4+}\text{-Fe}^{3+}$, que incrementa el caracter

iónico del enlace (Si,Fe)-O y desplaza hacia las bajas frecuencias la tensión del grupo tetraédrico. El efecto contrario sucede en la banda de 673 cm^{-1} que aumenta su frecuencia a medida que el Si es sustituido por Fe. La banda de 455 cm^{-1} es atribuible a la deformación angular de los grupos tetraédricos. Las bandas de 476 y 559 cm^{-1} respectivamente son atribuibles a modos de tensión del esqueleto de interacoplamiento entre grupos tetraédricos y octaédricos. Las débiles absorciones situadas a 631 y 752 cm^{-1} han sido atribuidas a los acoplamientos del grupo hidroxilo con cationes Fe^{3+} en posiciones octaédricas. Por último la banda de intensidad media situada a 328 cm^{-1} es atribuible a los modos de la red provocados por interacciones y conexiones entre grupos tetraédricos, octaédricos e hidroxilos.

Conclusiones

Se ha identificado en las mineralizaciones de la Sierra de Cartagena una cronstedtita, formada a baja temperatura en los últimos estadios de la mineralización. Los estudios mediante microscopía, difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos han permitido la caracterización de este mineral y confirman que se trata de un filosilicato trioctaédrico 1:1 en el que parte de los Silicios están sustituidos por hierro trivalente. El mineral estudiado pertenece la politipo 1T dentro de los ocho polimorfos descritos en la literatura.

Agradecimientos

Agradecemos al laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid, las facilidades para los trabajos experimentales de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos.

Referencias

- BAILEY, S.W. (1988): En *Hydrous phyllosilicates*. Reviews in Mineralogy 18. Mineralogical Soc. America, pp 169-188.
- BARBER, D.J. (1981): *Geochim. cosmochim. Acta* 45, 945-970
- FARMER, V.C. (1974): *The infrared spectra of minerals*. Min. Soc London, 331-363.
- FRONDEL, C. (1962): *Am. Min.* vol 47, 781-783.
- MACKENZIE, K.J.D & BEREZOWSKI, R.M. (1981): *Thermochemica Acta* 44, 171-187.
- OEN, I.S.; FERNANDEZ, J.C. & MANTECA, J.I. (1975): *Econ. Geol.* 70, 1259-1278
- PRIETO, A.C.; DUBESSY, J. & CATHELINÉAU, M. (1990): *Bol. Soc. Miner.* 13, 25-34
- PRIETO, A.C.; DUBESSY, J. & CATHELINÉAU, M. (1991): *Clays Clay Miner.* 39, 531-539
- STEADMAN, R. & NUTTALL, P.M. (1963): *Acta Cryst* 16, 1-8.
- STEADMAN, R. & NUTTALL, P.M. (1964): *Acta Cryst* 17, 404-407.
- VAN DER MAREL, H.W. & BEUTELSPACHER, H. (1976): *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals*. Elsevier, Amsterdam, 108 p.

**ANÁLISIS TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE
CRONSTEDTITA DE SIERRA DE CARTAGENA.**

PRIETO, A.C. (1); RULL, F. (1); MEDINA, J. (1);
MARTIN, F. (1); MANTECA, J.I. (2) y LOPEZ, J.A. (3)

(1) Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Valladolid. 47071-Valladolid.

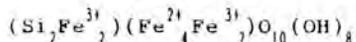
(2) Escuela Universitaria Politécnica. Alfonso XIII, 34. 34203-Cartagena.

(3) Dpto. de Cristalografía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad
Complutense. 28040-Madrid.

Abstract: A mineral of Cronstedtite has been identified, by the first time in Spain, in the Fe-Pb-Zn ore deposits of Sierra de Cartagena (Spain). Cationic composition was determined by Electron Microprobe analysis. Thermogravimetric, X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy were used to determine its thermal dehydroxylation process. A kinetic study of this process was also undertaken.

Key words: Cronstedtite, EMPA, TG, DTG, XRD, IR.

La cronstedtita es un filosilicato de hierro con estructura bilaminar (1:1) trioctaédrica, que presenta como fórmula ideal:



Este mineral ha sido identificado por vez primera en España en la mina Brunita, en mineralizaciones de Fe-Pb-Zn, de la Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas) (Lopez Garcia et al., 1992). Se presenta en forma de agregados radiales esferulíticos con cristales de forma piramidal y base triangular, con exfoliación perfecta según el plano basal (001). Son de color negro brillante, con brillo vítreo azabache, existiendo a veces variedades de color pardo mate.

Su composición química se ha determinado mediante Análisis Puntual por Microscopía Electrónica (EMPA), obteniendo la relación catiónica $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ por análisis de volumetría complexométrica. Los contenidos catiónicos son perfectamente concordantes con los determinados cuali- y cuantitativamente por EDX y métodos analíticos convencionales, respectivamente y que son recogidos por Lopez Garcia et al. (1992), en un trabajo de caracterización preliminar.

A partir de los datos de difracción de rayos-X, tanto en agregado orientado (AO) como en polvo policristalino (PPC), se han correlacionado las reflexiones de este material con las de una cronstedtita investigada por Bailey (1988) e indexada como hexagonal ($a = b = 5.486\text{Å}$, $c = 7.095\text{Å}$, $\gamma = 120^\circ$), con politipo 1T y grupo espacial P_{312} (Steadman and Nuttall, 1963, 1964).

En la Figura 1 se pueden observar dos proyecciones según las direcciones $\langle 010 \rangle$ y $\langle 001 \rangle$ de una estructura ideal de un filossilicato 1:1 trioctaédrico con politipo 1T.

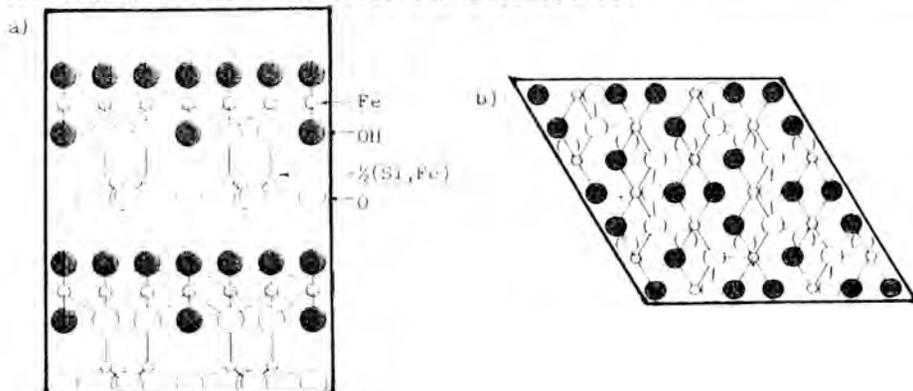


Figura 1.- Proyección de la estructura ideal del politipo 1T. a) según $\langle 010 \rangle$ b) según $\langle 001 \rangle$

En el presente estudio se analiza el proceso de deshidroxilación de este mineral usando termogravimetría dinámica (TG, DTG y ATD), complementándose con la determinación de los parámetros cinéticos de las diversas etapas de descomposición producidas por estimulación térmica.

El seguimiento de estos procesos se ha efectuado mediante la obtención y análisis de difractogramas de polvo de rayos-X y de espectros de absorción infrarroja del material, tanto a las temperaturas inicial como final del proceso térmico de deshidroxilación.

Finalmente, se pone de manifiesto la correlación existente entre el proceso macroscópico de la deshidroxilación de la cronstedtita y sus propiedades microscópicas tanto estáticas como dinámico-vibracionales obtenidas mediante difracción de rayos-X y espectroscopia infrarroja, respectivamente.

Referencias

- BAILEY, S.W. (1988): Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy 18. Mineralogical Soc. America. pp 169-188.
 LOPEZ GARCIA, J.A.; MANTECA, J.I.; PRIETO, A.C. y CALVO, B. (1992): III Congreso Geológico de España. Salamanca, 22-26/06/1992.
 STEADMAN, R. and NUTTALL, P.M. (1963): Acta Cryst. 16, 1-8.
 STEADMAN, R. and NUTTALL, P.M. (1964): Acta Cryst. 17, 404-407.

ESTUDIO Y CARACTERIZACION DE LA CLORITA PROCEDENTE DE HIENDELAENCINA (GUADALAJARA).

DEL VALLE, A. (1-2); PRIETO, C. (1); GONZALEZ, V. (2); MEDINA, J.L. (1); ALVAREZ, J.L. (1) y RULL, F. (1)

(1) Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid. 47071 Valladolid.

(2) Calcita. Grupo Mineralógico de Valladolid.

Abstract: We have studied a trioctahedric ferro-magnesian chlorite from Hiendelaencina (Guadalajara, Spain). The crystallochemical parameters d_{001} , b_0 and polytype were measured from the XRD analysis of the polycrystalline powder. The chemical composition was obtained by electron microprobe analysis (EMPA). The sample were studied by micro-Raman and IR spectroscopy. Thermogravimetric techniques and XRD and IR spectroscopy were used to determine the thermal dehydroxylation of this sample.

Key works: Chlorite, EMPA, XRD, TG, IR, Raman.

Se ha procedido a la caracterización de una clorita procedente de la zona de Hiendelaencina (Guadalajara). La morfología y aspecto que presentan estos materiales es la de agregados microlaminares de color verde oscuro, con brillo craso a nacarado (del Valle y González, 1992). Se encuentran asociados a cuarzo (masivo y microcristalino), biotita y minerales de hierro (siderita y goethita).

La presencia de cloritas en esta zona ya ha sido citada desde el siglo XIX por Fdez. Navarro (1899). Posteriormente, en sucesivos trabajos sobre los yacimientos de la zona, se han descrito estos materiales en numerosos puntos, entre los que pueden destacarse toda la zona comprendida entre Hiendelaencina y La Bodega y los términos de Gascuña de Bornova (zona de la antigua fundición de La Constante) y de Villares de Jadraque (Targueta, 1959). En esta última zona se han citado grandes vetas asociadas a cuarzos y gneiss micáceo, con ciertos síntomas de alteración.

En este estudio, se pretende efectuar una caracterización cristaloquímica del material, que al tiempo de aportar datos concretos sobre esta clorita ayude a mejorar los conocimientos sobre las soluciones sólidas minerales complejas. Esta caracterización comprende la determinación de su composición química, parámetros cristaloquímicos, estructura dinámico-vibracional y comportamiento del material frente a la estimulación térmica.

La composición química ha sido determinada mediante análisis puntual por microscopía electrónica (EMPA), salvando la

incertidumbre de la relación entre estados de oxidación del hierro (II/III) por volumetría complexométrica. Sus parámetros cristaloquímicos (d_{001} y b_0) han sido obtenidos a partir de los difractogramas de Rayos X, en agregado orientado (AO) y en polvo policristalino (PPC). A partir de estos parámetros y utilizando el formulismo clásico y la metodología propuesta por Nieto (1983) se ha estimado una fórmula mineralógica que contrastada con los datos obtenidos por EMPA permite estimar la bondad y grado de aproximación del formulismo aplicado.

Los datos obtenidos permiten catalogar esta clorita como trioctaédrica de politipo I1b con parámetros $d_{001}=14.12\text{\AA}$, $b_0=9.32\text{\AA}$ y composición ferromagnesiana.

El estudio dinámico-vibracional se ha efectuado mediante espectroscopia de absorción IR, FTIR y micro-Raman. Los espectros obtenidos permiten efectuar una atribución de los picos observados a diversos modos vibracionales del cristal y de sus unidades estructurales constituyentes. Para ello, se ha hecho uso de programas de descomposición, análisis y tratamiento de bandas que apoyados en los modelos de vibración de filosilicatos han sido de sobra contrastados en otras especies de este grupo mineral (Prieto et al. 1900, 1991a).

El estudio térmico se ha efectuado mediante termogravimetría dinámica (TG, DTG y ATD) en el rango 100 - 1000 °C, obteniéndose unos resultados totalmente comparables a los ofrecidos por otras cloritas ferro-magnesianas de procedencias diversas (Prieto et al. 1991b). El seguimiento de estos procesos de estimulación térmica ha sido efectuado mediante el análisis del material por DRX y espectroscopia de FTIR a diversas temperaturas consideradas como críticas en el proceso de descomposición.

Finalmente, se pone de manifiesto la importancia de correlacionar composición química, parámetros cristaloquímicos, propiedades dinámico-vibracionales y comportamiento térmico de estos materiales para su correcta caracterización.

Referencias

- DEL VALLE, A. y GONZALEZ, V. (1992): En Guía de minerales de España, IV. (en prensa).
- FDEZ. NAVARRO, L. (1899): Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. 28, 95-123.
- NIETO, F. (1983): Las cloritas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 399.
- PRIETO, A.C.; DUBESSY, J.; CATHELINÉAU, M. y RULL, F. (1990): Bol. Soc. Esp. Miner., 13, 25-34.
- PRIETO, A.C.; DUBESSY, J. and CATHELINÉAU, M. (1991a): Clays and Clay Minerals, 39(5), 531-539.
- PRIETO, A.C.; LOBON, J.M.; ALIA, J.M.; RULL, F. and MARTIN, F. (1991b): J. Thermal Anal., 37, 969-981.
- TARGHETTA, J.B. (1959): Estudios Geológicos. 15(41-42), 371-379.

ESTUDIO MINERALOGICO Y CRISTALOQUIMICO DE LA CASITERITA DEL YACIMIENTO DE LUMBRALES (SALAMANCA, ESPAÑA)

MURCIEGO, A(1); MARTIN POZAS, J.M.(1); GARCIA SANCHEZ, A(2). y GONZALO CORRAL, J.F.(3)

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca (España)

(2) IRNA.C.S.I.C. C/ Cordel de Merinas, s/n. 37008 Salamanca (España).

(3) MYTA. C/ Independencia, 21, 3º. 50001 Zaragoza (España).

ABSTRACT

Cassiterite from the Lumbrales deposit (Salamanca, Spain) is inhomogeneous: there are light-colored zones, relatively, pure and dark zones, enriched in Ti, Fe, Nb and Ta (the upper concentrations are 3.22%, 1.7%, 2.4% and 1.4%, respectively). Columbite-Tantalite and Ilmenorutile-Struverite microinclusions are located in the light-colored parts. The interpretation of the Fe+Mn/Nb+Ta interelement relationships and the EPR spectrometric results reveal that coupled substitutions of the type :1) $2\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$, 2) $\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ and 3) $3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ are dominant in this cassiterite.

Key words: Cassiterite, optical properties, chemical composition, EPR, substitutions, Lumbrales deposit.

INTRODUCCION

El yacimiento de Lumbrales (mina Mari Tere) está situado geográficamente al W de la provincia de Salamanca, en el término municipal del mismo nombre y, geológicamente, en la zona Centro-Ibérica del Macizo Hespérico, en una unidad de rocas migmatíticas situadas sobre el granito de Lumbrales, que forma un domo alargado de dirección E-W (Carnicero, 1980). Estas migmatitas son rocas metamórficas intruidas y parcialmente transformadas por el domo infrayacente del que en el entorno de la mina no se conoce su profundidad. Los filones portadores de la mineralización estannífera tienen una dirección muy constante, aproximadamente N 80° E, son subverticales y su potencia varía entre el milímetro y un metro. Se disponen agrupados en dos conjuntos de filones subparalelos, denominados filón Norte y filón Sur, cuya separación entre ejes es de 50 m y 35 m en la zona Este y Oeste, respectivamente. La potencia de las cajas filonianas, incluida la roca entre filones, oscila entre 3 y 6 m. Estas en profundidad se estrechan, a la vez que disminuye el número de filones y aumenta su potencia, siendo en algunos de ellos superior a un metro. Los filones presentan cambios de espesor llegando, en muchos casos, a desaparecer y ser reemplazados por otros filones, de tal manera que en las labores mineras llevadas a cabo no se han perdido. En la asociación mineral se distingue la ganga, formada por Cuarzo-Feldespatos potásico-Moscovita-Calcita-Fluorita-Clorita, en la que se halla inmersa la mena, la Casiterita, así como una variada asociación de sulfuros que bordean, corroen y reemplazan a esta última.

El objetivo de este trabajo es la caracterización mineralógica y cristaloquímica de la casiterita de este yacimiento en base a observaciones realizadas al microscopio petrográfico, a los análisis químicos por microsonda electrónica y al empleo de la Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica. A la luz de los resultados de estas dos últimas técnicas se discuten las diferentes sustituciones isomórficas, homovalentes y heterovalentes, mediante las que son incorporados los diferentes elementos menores y/o en traza en la red del citado mineral.

TECNICAS

Los análisis químicos se han efectuado en una microsonda Camebax MBX automatizada del Servicio Común de Microanálisis de la Universidad de Nancy I (Francia). El programa de corrección ZAF utilizado es el de Beamon & Isasi (1970), adaptado por Henoc & Tong (1978). Las condiciones físicas de análisis han sido: Diámetro del haz 1-3 μm , intensidad de la corriente, 20 nA, tensión de aceleración 20 kV, tiempo de conteo 20 s. Se han analizado, además del Sn, el Ti, Fe, Nb, Ta, Mn, W y Zr, todos ellos elementos susceptibles de entrar en la red de la casiterita. Los patrones y rayas utilizados para cada uno de estos elementos son: SnO_2 (Sn L α), MnTiO_3 (Ti K α), FeTiO_3 (Fe K α), LiNbO_3 (Nb L α), LiTaO_3 (Ta L α), MnTiO_3 (Mn K α), FeWO_4 (W L α) y ZrSiO_4 (Zr L α). Sus límites de detección, calculados de acuerdo con los métodos estadísticos de Ancy et al. (1978) son: 400 ppm para el Ti, 450 para el Fe, Nb y Ta, y 500 para el resto de los elementos.

Los espectros RPE se han realizado en el Servicio Común de Análisis RPE (banda C) de la Universidad de Nancy I en un espectrómetro BRUKER sobre muestras pulverizadas de casiterita, de las que ha sido tomada siempre la misma cantidad para, así, poder comparar los espectros obtenidos. La mayor parte de las condiciones de registro son constantes; sólo varían la fase y la escala. Esta última se ha variado con la finalidad de conseguir una mejor resolución de los espectros, y aparece indicada en cada uno de ellos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Descripción macroscópica y microscópica de la casiterita

La casiterita del yacimiento de Lumbrales constituye un bello ejemplar de museo, siendo muy apreciada por los coleccionistas. Se presenta en cristales prismáticos bipiramidados de color marrón con brillo adamantino y tamaño variable, incluso, centimétrico, en los que destacan las formas cristalográficas (100), (110), (120), (111), (101) y (121), morfología característica, de acuerdo con el esquema morfogenético de Cook (1977), de yacimientos hipotermales. Frecuentemente, están maclados con la típica macla del "pico del estaño". Se disponen, comúnmente, en las salbandas de los filones y, también en su interior, afectados, sobre todo en este último caso, por una intensa brechificación.

Microscópicamente, en luz transmitida, presenta una amplia gama de tonalidades, desde incolora a marrón oscura rojiza, es pleocroica y en numerosos cristales se observa una zonación muy bien definida que, a veces, aparece destruida. En luz reflejada es gris, pleocroica, con anisotropía visible salvo donde abundan las reflexiones internas. En su interior alberga numerosas microinclusiones de tamaños y formas muy diversos, desde algunas unidades de micra hasta centenas de micra y de irregulares a alargadas, respectivamente, y distribuidas tanto al azar como a lo largo de los planos de crecimiento y de macla. Se han identificado dos tipos de microinclusiones que aparecen, o bien aisladas o ligada una a la otra: Unas son de color gris, más reflectivas que la casiterita y anisótropas, minerales de la serie Ilmenorutilo-Estruverita, y otras, también grises pero con una débil tonalidad violácea en comparación con las anteriores, y anisótropas, minerales de la serie Columbo-Tantalita. A la microsonda se ha podido comprobar la existencia de inclusiones trifásicas formadas por Rutilo, Ilmenorutilo-Estruverita y Columbo-Tantalita. Se observa que la presencia de microinclusiones está ligada, asiduamente, a la decoloración de la casiterita, con la consecuente destrucción de la zonación existente. Esto induce a pensar que puedan haberse formado a partir del mineral que las engloba, con la eliminación de impurezas de la estructura de éste, ya que estas partes decoloradas son relativamente puras, y su posterior reconcentración para dar lugar a estas fases minerales en su interior. Su tamaño, forma, distribución y los fenómenos de decoloración son criterios que eliminan la posibilidad de que

se trate de inclusiones primarias abogando, ya sea por un proceso de exsolución y/o por la intervención de fluidos posteriormente a la cristalización de la casiterita; esta última se pone de relieve en las zonas de borde del mineral y en las adyacentes a las fracturas que lo atraviesan. Allí donde las microinclusiones están ausentes, la zonación está preservada.

Composición química de la casiterita y de las microinclusiones

De un total de 96 análisis puntuales efectuados sobre cinco cristales de casiterita, en ninguno de ellos se ha detectado el 100% de Sn, a pesar de corresponder algunos de ellos a zonas incoloras del mineral. El contenido de este elemento varía desde el 99.8% catiónico al 93%. Las principales impurezas responsables de esta variación son las ya, tradicionalmente, citadas: Ti, Fe, Nb y Ta. El Titanio ha sido detectado en todos los análisis, con un contenido mínimo del 0.13% y un máximo del 3.22%. Los contenidos en Fe, Nb y Ta oscilan entre inferiores al límite de detección (450 ppm) y 1.7%, 2.37% y 1.42%, respectivamente. Otros elementos como el Mn, W y Zr están en concentraciones inferiores al límite de detección en la mayoría de los análisis; sólo en una pequeña parte sus contenidos varían entre éste y 0.12% en los dos primeros y el 0.27% en el Zr. El contenido en Nb y Ta de estas casiteritas es menor que el de casiteritas de yacimientos pegmatíticos y de diseminación en granitos (Murciego et al., in litt.; Wang, 1988; Cerny et al., 1985).

La proyección de los diferentes análisis en el diagrama Ti/Fe+Mn+Nb+Ta (Fig.1) no permite confirmar, de forma general, que la entrada del Titanio en la red de la casiterita favorezca la entrada de los otros elementos (véase el bajo coeficiente de correlación). El carácter titanífero se pone de manifiesto en los análisis correspondientes a las zonas de tonalidades más claras, mientras que en las más oscuras el valor de la razón Ti/Fe+Mn+Nb+Ta es inferior a 1.

La proyección de los análisis químicos de las microinclusiones de la serie Columbo-Tantalita en el diagrama binario Mn/Fe+Mn-Ta/Nb+Ta (Fig.2A) muestra que se trata de Ferrocolumbitas. En ellas se ha detectado, además, la presencia de otros elementos, entre ellos, el Ti, cuya concentración varía entre el 7 y el 14%, el Sn, entre el 0.7 y el 4% y el W y el Zr, entre el 0.4 y 1.5%. La proyección en el mismo diagrama de las microinclusiones de Ilmenorutilo-Estruverita indica la presencia de términos Ilmenorutilo ($Ta/Nb+Ta < 0.5$) en la mayor parte de las muestras de casiterita, salvo en la muestra con mayores contenidos en Ta, en la que se trata de Estruveritas ($Ta/Nb+Ta > 0.5$). Los contenidos de Sn, W y Zr en ellas es menor que en las ferrocolumbitas, oscilando entre 0.6 y 2%, el primero, y entre el límite de detección y 0.X% los otros dos.

Además de la variabilidad de las razones Mn/Fe+Mn y Ta/Nb+Ta en los dos tipos de microinclusiones, existe un comportamiento diferencial de estos elementos, ya constatado en otros trabajos (Cerny et al., 1981): mientras que el Nb y el Mn se concentran, preferentemente, en los minerales de la serie Columbo-Tantalita, el Ta y el Fe lo hacen en los de la serie Ilmenorutilo-Estruverita. Este comportamiento se pone de manifiesto, también, en un conjunto de microinclusiones de ambos tipos que aparecen asociadas (Fig.2B).

Sustituciones isomórficas del Sn por Ti, Fe, Mn, Nb y Ta

La incorporación del Ti^{4+} en la red de la casiterita no precisa de la intervención de ningún otro ión dadas sus características cristalocómicas, llevándose a cabo mediante la sustitución homovalente: $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$. La discusión de los mecanismos de entrada del Fe, Mn, Nb y Ta se realiza en base al valor de la razón Fe+Mn/Nb+Ta y al coeficiente de correlación entre estos pares de elementos (Fig.3). Este último es 0.92, apoyando, por tanto, la entrada acoplada de estos cuatro elementos; sin embargo, el hecho de que este coeficiente se aparte del valor ideal indica que no siempre es así, siendo

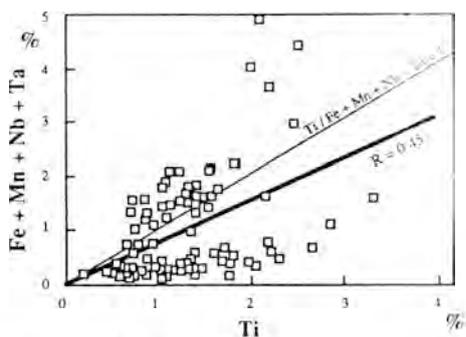


Fig. 1.-Proyección de los análisis de casiterita en el diagrama binario Ti/(Fe+Mn+Nb+Ta).

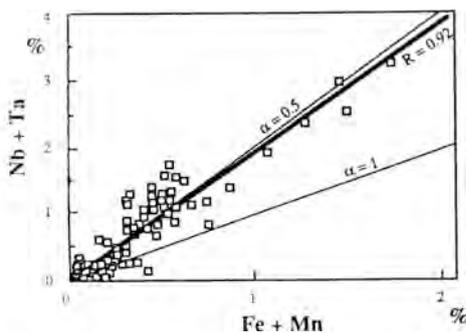


Fig. 3.-Variación de la razón Fe+Mn/Nb+Ta (α)

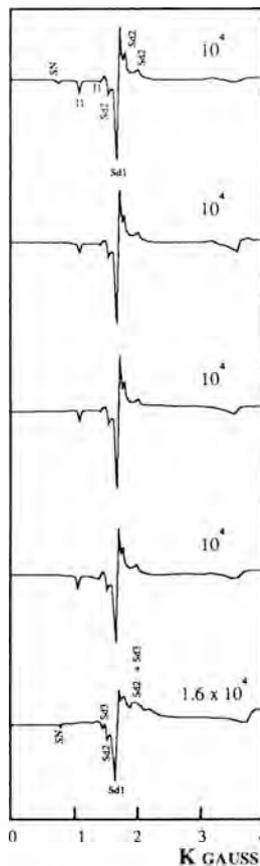


Fig. 4.- Espectros RPE del Fe³⁺ de la Casiterita.

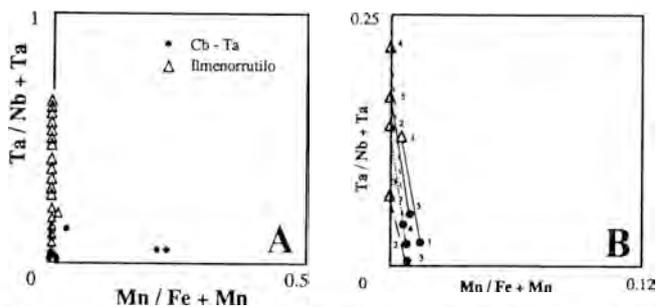


Fig. 2.-Variación de las razones Mn/Fe+Mn y Ta/Nb+Ta en las microinclusiones de Columbo-Tantalita e Ilmenorutilo-Estruverita aisladas (A) y asociadas (B).

necesaria la intervención de otros mecanismos, que se pueden proponer a partir del valor de la razón $Fe+Mn/Nb+Ta$:

* Valores de la razón $Fe+Mn/Nb+Ta=1$ y superiores a la unidad son compatibles con el mecanismo de compensación de cargas: (1) $2Sn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + (Nb,Ta)_5^{5+}$. Si $Fe+Mn/Nb+Ta > 1$, el $(Fe)_3^{3+}$ excedentario podría ser incorporado mediante una sustitución del tipo (2) $Sn^{4+} + O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$.

* Valores de $Fe+Mn/Nb+Ta=0.5$, correspondientes a las zonas más oscuras de las casiteritas, están de acuerdo con un mecanismo de compensación de cargas que implica la entrada de Fe divalente: (3) $3Sn^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + 2(Nb,Ta)_5^{5+}$.

* La combinación de los mecanismo (1) y (3) en diferentes proporciones explica la obtención de valores comprendidos entre 1 y 0.5, dependiendo del predominio del primer o segundo mecanismo, respectivamente.

* Cuando existe un exceso de (Nb,Ta) con respecto al (Fe,Mn) ($Fe+Mn/Nb+Ta$ inferior a 0.5), además del mecanismo (3), es necesaria la participación de otro mecanismo para la incorporación del (Nb,Ta) excedentario que podría ser del tipo : (4) $5Sn^{4+} \rightarrow 4(Nb,Ta)_5^{5+} + \text{laguna catiónica}$.

En los espectros RPE del Fe^{3+} de las muestras analizadas (Fig.4) aparecen las bandas derivadas de absorción de los centros paramagnéticos I, SN, Sd1, Sd2 y Sd3, ya citados en la bibliografía (Calas et Cottrant, 1982; Dusausoy et al., 1988; Ruck et al., 1989), lo que indica que este ión ocupa diferentes ambientes paramagnéticos y que su incorporación tiene lugar mediante los diferentes mecanismos de compensación de cargas asignados a estos centros y deducidos, anteriormente, a partir de la razón $Fe+Mn/Nb+Ta$; así la presencia de los centros I y Sd1 se relaciona con la sustitución (2), aunque para Sd1 aún no está claramente establecida (Dusausoy et al., 1988). A los centros Sd2 y Sd3 se les ha asignado la sustitución heterovalente (1) para la entrada del Nb^{5+} y del Ta^{5+} , respectivamente, acoplada al Fe^{3+} . Cuando están presentes estos dos centros paramagnéticos se produce la disminución de la intensidad de las bandas de los centros paramagnéticos I y Sd1 y un aumento de las de SN. El centro Sd3 aparece bien representado en el espectro de la muestra más rica en Ta, mientras que lo está débilmente o no aparece en aquellas en que el contenido de este elemento es inferior al límite de detección. Como puede observarse, la intensidad global de los espectros varía ligeramente de unas muestras a otras, probando la diferente tasa de incorporación del ión Fe^{3+} . Es de destacar que el espectro de menor intensidad corresponde a la muestra con el mayor contenido en Fe total, lo que pone de relieve la importante participación del Fe^{2+} .

BIBLIOGRAFIA

- Ancey, M.; Bastenaire, F y Tixier, R. (1978): *Microanalyse et microscope électronique à balayage*. Ecole d'Eté de St. Martin d'Hères, 11-16. Editions de Physique.
- Calas, G. y Cottrant, S.F. (1982): *Bull. Minéral.*, 105, 598-605.
- Carnicero, A. (1980): Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca (inédita).
- Cerny, P.; Paul, B.J.; Hawthorne, F.C. y Chapman, R. (1981): *Can. Mineralogist*, 19, 541-548.
- Cerny, P., Goad, E.B., Hawthorne, C.F y Chapman, R. (1986): *Amer. Mineral.*, 71, 501-517.
- Cook, R.B. (1977): *The Mineralogical Record*, Jan-Feb, 52-57
- Dusausoy, Y.; Ruck, R. y Gaité, J.M. (1988): *Phy. Chem. Minerals*, 15, 300-303.
- Murciego, A., Martín Pozas, J.M. y García Sánchez, A. (1992): *Boletín S.E.M.* (in litt.).
- Ruck, R.; Dusausoy, Y.; Nguyen Trung, C.; Gaité, J.M. y Murciego, A. (1989): *Eur. J. Mineral.*, 1, 343-352.
- Wang, R. (1988): *Thèse Doct. Université Paul Sabatier*. Toulouse, 204 pp.

ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROMETRIA INFRARROJA DE LA CASITERITA DE YACIMIENTOS DE CENTRO-OESTE DE ESPAÑA.

MURCIEGO, A.(1); MARTIN POZAS, J.M.(1); GARCIA SANCHEZ, A.(2); DUSAUSOY, Y.(3) y SUAREZ BARRIOS, M.(1).

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced, s/n. 37008 Salamanca.

(2) IRNA. C.S.I.C. C/Cordel de Merinas, s/n. 37008 Salamanca.

(3) Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie. Faculté des Sciences. Université de Nancy. 54506 Vandoeuvre-les-Nancy (Francia).

ABSTRACT

The study by FTIR of cassiterites samples of twelve hydrothermal and pegmatitic Spanish deposits shows, on the one hand, that besides the four models of normal vibrations still known in this mineral, there are another two new infrared active vibrations, $\nu_5 = 700-705$ y $\nu_6 = 430-440$ cm^{-1} , and on the other hand, that the FTIR spectra of cassiterite vary in form and intensity, but not at the positions of absorption peaks, in function of quantity of impurities, in relation to, at time, with its genesis.

Key words : Cassiterite, infrared spectra, impurities, Spanish deposits.

INTRODUCCION

La Casiterita es isoestructural del Rutilo, cuyo grupo espacial es D_{4h}^{14} - $P 4_2/mnm$ y $Z=2$. En ella, el Sn tiene una simetría local D_{2h} y el Oxígeno C_{2v} . Con los análisis de correlación de los grupos de posición, D_{2h} y C_{2v} y el grupo factor D_{4h} del Sn y O, respectivamente, y con el cálculo del número de vibraciones armónicas que pertenecen a las diferentes simetrías del grupo factor se obtienen los tipos simétricos del factor de grupo de las vibraciones armónicas de los dos átomos de Sn y los cuatro de Oxígeno en la red. De acuerdo con las normas de selección del espectro IR, en la casiterita existen cuatro modos normales de vibración, cuatro bandas de absorción intrínsecas, originadas por su estructura cristalina : Una vibración antisimétrica A_u , // al eje c, y tres vibraciones antisimétricas doblemente degeneradas, E_u , \perp al eje c.

El empleo de la espectroscopia infrarroja en el estudio de la casiterita proporciona información sobre su estructura cristalina, composición química y génesis (Grigor'yev et al., 1984; Minsheng y Shuangmei, 1985).

En este trabajo se estudian mediante FTIR casiteritas procedentes de doce yacimientos españoles del Centro-Oeste de España (Tabla 1), previamente caracterizadas mineralógica y químicamente con el fin de conocer cómo varía su espectro infrarrojo en función de su grado de impurificación. Dado que, por otra parte, parece existir una relación entre la composición química y el tipo genético de depósito al que pertenece la casiterita (Murciego, 1990), esta técnica podría constituir un medio rápido y preciso para proceder, dentro de ciertos límites, a la caracterización del citado mineral.

METODOLOGIA Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se ha utilizado un Espectrofotómetro FT Perkin-Elmer, modelo 1730 (4000-200 cm^{-1}) acoplado a una estación de datos Perkin-Elmer, modelo 3700. Las diferentes muestras de casiterita pulverizada se han mezclado de forma homogénea en un

mortero de ágata con KBr, en una proporción constante 1/100 (3 mg de casiterita+300 mg de KBr) y colocadas en una prensa hidráulica a una presión de 10Tm/m^2 , sometidas a vacío hasta conseguir pastillas transparentes y exentas de agua. El KBr en el dominio de frecuencias $4000-350\text{ cm}^{-1}$ es transparente a la radiación, sin embargo, entre 350 y 200 cm^{-1} se hace intrínsecamente absorbente, por lo que la resolución de los espectros en este intervalo es muy baja. Para tener un "espectro referencia" con el que comparar los de las casiteritas naturales en las que, además de SnO_2 , existen diferentes impurezas, hemos obtenido el espectro del SnO_2 sintético+KBr (Fig.1). En él se observan tres bandas de absorción bien definidas: V_1 , V_2 y V_3 , a valores de frecuencia $600-700$, 325 y $265-270\text{ cm}^{-1}$, respectivamente; la banda V_4 aparece débilmente marcada, como una suave flexión de la banda V_1 . La secuencia de absorción es : $V_1 > V_4 = V_2 > V_3$.

TIPOLOGIA	YACIMIENTOS
Filonos Pegmoaplíticos	Las Navas (Cáceres), Sta M ^a de Sando (Salamanca)
Filonos Q-Montebrasita	Golpejas (Salamanca)
Filonos Q-Feldespató-Casiterita- Moscovita	Penouta (Orense), La Fregeneda (Salamanca) El Serránito (Salamanca), S. Finx (La Coruña)
Filonos Q-Casiterita-Sulfuros	Sultana (Orense), El Gejo (Salamanca) Calabor (Zamora), Teba (Cáceres)
Filonos Q-Casiterita- Scheelita-Sulfuros	La Parrilla (Cáceres)

Tabla 1.-Tipo genético de yacimiento al que pertenecen las casiteritas.

RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con los cálculos teóricos, en los espectros de las casiteritas estudiadas se observan cuatro bandas intrínsecas de absorción principales. A estos diferentes modos de vibración corresponden las siguientes frecuencias : V_1 , V_2 y V_3 , atribuidas a tres modos doblemente degenerados, E_u^1 , E_u^2 y E_u^3 , respectivamente, perpendiculares al eje c; V_1 entre 633 y 662 cm^{-1} , V_2 entre 298 y 314 cm^{-1} y V_3 situada entre 250 y 265 cm^{-1} ; esta última banda es difícilmente apreciable dado que está en el dominio en el que la transparencia del KBr disminuye sensiblemente, y V_4 , atribuida al modo A_{2u} , paralelo al eje c, situado entre V_1 y V_2 , al que corresponden frecuencias entre 525 y 540 cm^{-1} . Estos son próximos a los obtenidos por Mingsheng y Shuangmei (1985), así como a los calculados por Luxon y Summit (1968). Además de estas bandas de absorción intrínsecas, en todos los espectros existen otras dos nuevas bandas más débiles: una a $700-705\text{ cm}^{-1}$ y otra a $430-440\text{ cm}^{-1}$, denominadas V_5 y V_6 , a la izquierda de V_1 y a la derecha de V_4 , respectivamente, no citadas hasta ahora en la bibliografía. Los espectros obtenidos se han incluido en tres grupos diferentes:

(A).- Espectros de mayor intensidad, correspondientes a las casiteritas de Calabor, Teba, El Gejo y La Parrilla (Fig.2) en los que las bandas V_5 y V_6 aparecen representadas por un débil hombro a la izquierda de V_1 y a la derecha

de V_4 , respectivamente. La absorción general de este conjunto de espectros disminuye progresivamente desde las cortas longitudes de onda (4000 cm^{-1}) hasta las más largas (900 cm^{-1}) antes de pasar por la ventana de absorción de los cuatro modos de vibración principales de la casiterita. Se asemejan al Tipo II de Mingsheng y Shuangmei (op. cit.), "espectros deformados", con buena simetría y se caracterizan por la secuencia de absorción: $V_1 > V_4 = V_2 > V_3$. Comparados con el "espectro de referencia" se constata una individualización de la banda V_4 y una ligera disminución de la intensidad del espectro. Corresponden a casiteritas con marcado carácter titanífero ($\text{Ti}/\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Nb}+\text{Ta} > 1$), con contenidos máximos en Ti en torno al 1% en las casiteritas de Calabor y El Gejo y al 4 y 5% en Teba y La Parrilla, respectivamente, bajos contenidos en Fe y Nb (< 1% de cada elemento) y más bajos en Tántalo, inferiores, por lo general, al límite de detección (500 ppm). La aparición de la banda a 700 cm^{-1} se ha atribuido a sustituciones del Sn^{4+} por el Ti^{4+} (Mingsheng y Shuangmei, op. cit.); si así fuera, en las casiteritas de La Parrilla y Teba esta banda tendría que estar bien representada, sin embargo, aparece en todos los espectros, incluso en los de aquellas casiteritas con contenidos mucho más bajos en Ti y, también, en aquellas con contenidos de este elemento inferiores al límite de detección (Las Navas y Golpejas). La entrada del Ti, Fe y Nb parece ser la responsable de la modificación (deformación) del espectro. Es importante citar la variación del coeficiente de absorción de la banda V_4 que significaría una variación de las longitudes de los enlaces en esa dirección, así como la introducción de otros modos de vibración aún no definidos.

(B) Espectros de menor intensidad y más deformados que los anteriores, pertenecientes a las casiteritas de S. Finx, El Serranito, La Fregeneda y Penouta (Fig.3), caracterizados por un ligero y progresivo aumento de la transmisión desde 4000 hasta 2400 cm^{-1} y una disminución desde este valor hasta 900 cm^{-1} , con una pendiente ligeramente inferior, exceptuando el espectro de S. Finx, en el que la transmisión aumenta desde 4000 hasta 900 cm^{-1} . La secuencia de absorción es: $V_1 > V_4 > V_2 > V_3$. Estos espectros son muy parecidos a los del Tipo III de Mingsheng y Shuangmei (op. cit.), denominados "espectros distorsionados". En ellos se aprecia un ensanchamiento de las cuatro bandas de absorción intrínsecas, así como de las dos nuevas bandas V_5 y V_6 . Corresponden a casiteritas con elevados contenidos en impurezas (máximos en Ti, Fe, Nb y Ta entre el 1 y el 3%).

(C) Espectros de muy baja intensidad (Fig.4), con la secuencia de absorción: $V_1 > V_4 > V_2$ (V_3 no se distingue). A este grupo pertenecen los espectros de Sta M^a de Sando, Las Navas y Golpejas, caracterizados por el ensanchamiento y aplanamiento de las diferentes bandas de absorción, apreciable, más claramente, en la banda V_4 . Las bandas V_5 y V_6 no se observan, se pueden incluir, también, en los "espectros distorsionados", con baja simetría, de Mingsheng y Shuangmei (op. cit.). Estas casiteritas presentan los contenidos más elevados en Fe (Mn), Nb y Ta (máximos: 2% para el Fe, entre 1.5 y 4% para el Nb y entre 2 y 6.5% para el Ta). La variación de la forma e intensidad de la banda V_4 y de las bandas correspondientes a las vibraciones E_u muestran que los octaedros estarían deformados paralela y perpendicularmente al eje c.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, es más evidente la variación de la forma e intensidad de los espectros infrarrojos de casiterita que la de las posiciones de las bandas de absorción. Es lógico pensar que esto sea debido a que el peso atómico del Titanio es menor que el del Estaño, originando un desplazamiento de las bandas hacia frecuencias más altas y, en cambio, los pesos atómicos del Fe, Nb y Ta, al ser mayores que el del Sn, producen desplazamientos a frecuencias más bajas. Dolomanova (1969) manifestó que los espectros infrarrojos no podían ser un reflejo del isomorfismo y de los cambios de color

de la casiterita, sin embargo espectros correspondientes a zonas claras y oscuras de la casiterita del yacimiento de Sultana (Fig.5) revelan lo contrario: El espectro de las zonas claras, con bajo contenido en impurezas, está ligeramente deformado en comparación con el "espectro referencia", mientras que el de las zonas oscuras, más impurificadas, está más deformado (las bandas de absorción experimentan un ensanchamiento) y su intensidad es mucho menor.

En los espectros infrarrojos obtenidos quedan patentes las modificaciones producidas por la presencia de impurezas tales como Fe (Mn), Nb, Ta cuya incorporación se ha propuesto en base al coeficiente de correlación entre los pares de elementos (Fe,Mn), (Nb,Ta), valor de la razón $Fe+Mn/Nb+Ta$ y a los espectros RPE del Fe^{3+} , de acuerdo con diferentes mecanismos de compensación de cargas : (1) $2Sn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + (Nb,Ta)^{5+}$; (2) $3Sn^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + 2(Nb,Ta)^{5+}$ y (3) $Sn^{4+} + O_2^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$. Los espectros con menor deformación corresponden a las casiteritas de tonalidades más claras que se encuentran en cristales prismáticos bipiramidados, tienen los contenidos más bajos en Fe, Nb y Ta y pertenecen a yacimientos filonianos con distintas paragénesis (Q+casiterita+sulfuros, Q+casiterita+Scheelita+sulfuros, ...). Los espectros más deformados son característicos de las casiteritas de color negro que se presentan, comúnmente, en cristales bipiramidales con corto desarrollo a lo largo del eje c, tienen los contenidos más elevados en impurezas (sobre todo, en Fe (Mn), Nb y Ta) y corresponden a los yacimientos pegmatíticos y a filones Q-feldespáticos y Q-Montebrazita: en ellas la proporción Fe^{2+}/Fe^{3+} es más elevada que en las anteriores.

Gotman et al (1963) ya pusieron de manifiesto el significado tipomórfico de los espectros infrarrojos de la casiterita. Por otro lado, Pudovkiya (en Misheng y Shuangmei, 1985) consideró la fuerte absorción a 632.9 cm^{-1} como un indicador del origen pegmatítico y las bandas 909, 632.9 y 555 cm^{-1} como indicadores de un origen hidrotermal, sin embargo, como hemos podido comprobar, las fuertes absorciones a 632.9 y 555 cm^{-1} asignadas a las bandas V_1 y V_4 , respectivamente, aparecen tanto en las casiteritas pegmatíticas como en las hidrotermales, con lo que la posición de estas bandas no sería indicativo del origen. Con respecto a la banda que aparece a 909 cm^{-1} no es una banda intrínseca, de ahí que, difícilmente, pueda estar relacionada con el origen del mineral.

Ya que los espectros infrarrojos de casiterita parecen estar relacionados con su grado de impurificación y teniendo en cuenta que éste varía con su procedencia genética, la espectroscopia infrarroja podría considerarse como un método de cierta utilidad en la caracterización geoquímica de casiteritas, en general, y, particularmente, las aluvionares. Debido a la absorción del KBr en el intervalo $400-200\text{ cm}^{-1}$ es preciso completar este estudio con medidas en el dominio de longitudes de onda más grandes (infrarrojo lejano). Asimismo, estudios de absorción sobre monocristal en luz polarizada y un estudio completo por reflexión sobre caras que contengan los ejes cristalográficos permitirán una mayor profundización en el tema.

BIBLIOGRAFIA

- Dolomanova, Ye. I. et al. (1969) : *Tipomorfizm mineralov (Mineral Types)*. Nauka Press, Moscow.
- Gotman, Ya.D.; Pudovkina, I.A. y Solntseva, L.S. (1963): *Voprosy magmatizma, metamorfizma i rudoobrazovaniya (Aspects of magmatism, metamorphism and Ore Formation)*. Gosgeoltekhizdat Press, Moscow.
- Grigor'yev, I.F.; Dolomanova, Y.I.; Podol'skiy, A.M.; Solntseva, L.S. y Solntsev, B.N. (1986): *Int. Geol. Rev.*, 28, 6, 662-669.
- Luxon, J.T. y Summitt, R. (1968): *J. Chem. Phys.*, 50, 3, 1366-1370.
- Mingsheng, P. y Shuangmei, H. (1985): *Kexue Tongbao*, 30, 12, 1655-1659.
- Murciego, A. (1990): *Tesis Doct. Univ. Salamanca (inédita)*, 613 pp.

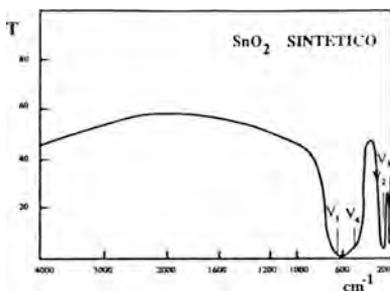


Fig.1.-Espectro FTIR del SnO₂ sintético, Espectro "stándard".

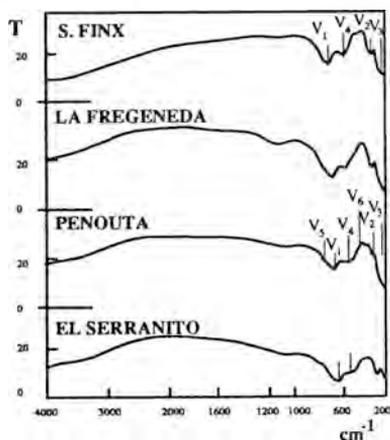


Fig.3.-Espectros FTIR de la Casiterita de los filones Q-Feldespato-Moscovita.

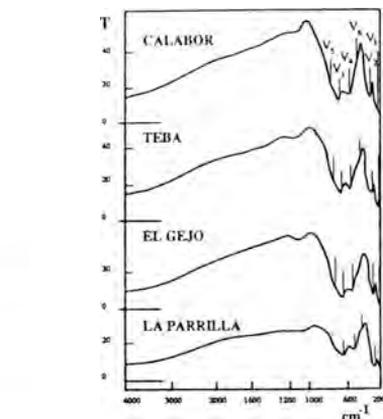
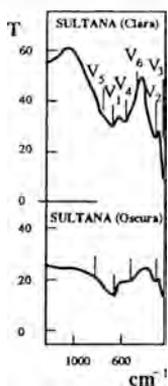


Fig.2.-Espectros FTIR de las Casiteritas de los filones Q-Casiterita-Sulfuros+Scheelita

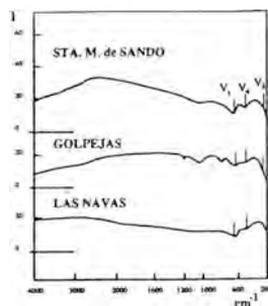


Fig.4.-Espectros FTIR de Casiteritas de yacimientos pegmoaplíticos y filones Q-Ambligonita.

Fig.5.-Espectros FTIR de zonas claras y oscuras de la Casiterita de Sultana (Orense)

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a D. Luis Flores del Dpto de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca la revisión y corrección de este manuscrito.

VARIACIONES EN LA COMPOSICION QUIMICA DE ALLANITAS ASOCIADAS A ROCAS METASOMATICAS.

ALVAREZ, M.A. (1); FELIU, M.J. (2) y DOMINGUEZ BELLA, S. (3).

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

(2) Dpto. Química Física. Universidad de Cadiz.

(3) Dpto. Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cadiz.

ABSTRACT

Composition of allanites from Nueva Vizcaya Mine (Burguillos del Cerro, Badajoz, Spain) was found to vary considerably from specimen to specimen and even within the same crystal. The allanite is twinned and shows evidence of zoning within individual crystals.

A mineralogical study by using SEM (SE, BS and EDS analysis); high-temperature X-Ray powder; I.R. and ATD-TG, has been carried out for any sample in order to gain a better understanding of the rather complex range both structurally and chemically of allanite.

We suggest that the metamictization of this allanite is due to the repeated expansion and quenching of the lattice, resulting in the formation of an aggregate of several phases.

RESUMEN

El estudio mineralógico de las allanitas localizadas en Skarns de Hedembergitas presentes en las zonas de contacto entre materiales carbonatados cámbricos y el batolito granítico de Burguillos del Cerro, Badajoz (Mina Nueva Vizcaya), pone de manifiesto importantes diferencias en la composición química de los cristales estudiados, e incluso dentro de un mismo cristal.

Se estudian y comparan los resultados obtenidos mediante SEM (SE, BSE y EDS); Difracción de Rayos-X; IR y ATD-TG, en un intento de justificar las modificaciones estructurales y químicas observadas en estas allanitas, zonadas y generalmente macladas.

El bajo grado de metamictización de estas muestras, se interpreta como el resultado de la repetida expansión y enfriamiento de la red, dando lugar a la formación de un agregado de diferentes fases.

SECUENCIAS DE CRISTALIZACION DE SULFATOS DE Fe(III), Zn Y Mg.

PEREZ SIRVENT, C.; GARRIDO MEDINA, M. y ARANA, R.

(1) Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

ABSTRACT In this paper, the behaviour of concentrated solutions of trivalent and divalent sulphates in a closed system is studied. The experimental conditions are chosen in such manner that they resemble those found in the acidic waters resulting from lixiviation processes in the Mazarrón (Murcia) district area. As this is a sulphide-rich zone submitted to extensive supergenic alteration, the *in vitro* experiments here reported provide interesting information on the mechanism and final products of such alteration processes.

KEYWORDS: Cristalización of sulphates, Mine waters, Supergenic alteration, Copiapites.

Se propone un modelo de comportamiento de disoluciones concentradas de sulfatos trivalentes y divalentes en el proceso de cristalización en un sistema cerrado, de gran interés para su aplicación al estudio de la dinámica de alteración supergénica de escombreras de mina de materiales sulfatados, así como de las aguas ácidas que lixivian por la acción de las aguas de lluvia sobre estos materiales (Ortiz González, 1991).

Se parte de disoluciones de $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$ y $ZnSO_4$, 1M, de pH 1; 5 y 6 respectivamente, preparándose mezclas con relaciones molares Fe(III)/catión divalente de 3, 2, 1, 0.5 y 0.33, hasta un total de doce experiencias con distintas composiciones, tal como se muestra en la Tabla. Estos sistemas se dejan evolucionar a temperatura ambiente (18°-20°C) y se muestrean periódicamente dos microfracciones, una para análisis por AAS y otra para DRX una vez cristalizada, con una duración media del proceso de 50 a 60 días. De esta manera, se obtiene una información bastante completa del comportamiento del proceso de cristalización de estos sulfatos, ya que se controla tanto la composición de la salmuera como las fases que pueden cristalizar para cada razón molar de los elementos estudiados.

Las fases terminales identificadas corresponden a copiapitas de Mg, Fe y Zn, romboclasa, hexahidrita, Zn-hexahidrita y gunningita. La hexahidrita puede perder o ganar una molécula de agua por lo que ocasionalmente se identifican epsomita y pentahidrita.

Se observa una relación entre el pH y el grado de hidratación, de forma que en sistemas con Zn (pH=5) aparece gunningita y por el contrario, en sistemas de Mg, no aparece kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), fase que sí está presente en otras experiencias realizadas a pH más bajos. (Pérez Sirvent et al., 1988). Otra especie relacionada con el pH es la romboclasa, que desaparece en los sistemas Fe/Mg con relación molar <1.

TABLA

Concentración* inicial			Relación final			Fases identifi- cadas
Fe(III)	Mg	Zn	Fe/Mg	Fe/Zn	Fe/Mg+Zn	
3	1	-	4.0	-	4.0	C, B, P, R
2	1	-	3.4	-	3.4	C, Ff, Am, B, R
1	1	-	1.4	-	1.4	C, Am, B, E, H, FF, P
1	2	-	1.1	-	1.1	C, B, E, H
1	3	-	1.2	-	1.2	C, E, B, H
3	-	1	-	2.5	2.5	C, Ff, R, Z, Zh
2	-	1	-	2.2	2.2	C, R, Z, Zh, Ff, G
1	-	1	-	1.5	1.5	C, R, G, Zh, Z
1	-	2	-	1.7	1.7	C, Ff, Z, Zh, R, G
1	-	3	-	1.7	1.7	C, R, Z, Zh, G
1	1	1	2.1	2.2	1.1	C, R, Z, Zh-H, G
2	1	1	4.2	4.2	2.1	C, R, Z, Zh-H, G

* moles/litro

C = copiapita ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$)

R = romboclasa ($\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

H = hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

Zh = Zn-hexahidrita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

G = gunningita ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Ff = fibroferrita ($\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Am = amarantita ($\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

P = paracoquimbita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

B = botriógono ($\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Z = Zn-botriógono ($\text{ZnFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

En los cristalizados intermedios se identifican las mismas fases terminales junto a otras tales como fibroferrita, amarantita, paracoquimbita, botriógono y Zn-botriógono.

En los casos en que es posible, se aíslan las fases puras y con los correspondientes diagramas monofásicos se efectúa un refinamiento de los parámetros de la celdilla y se cuantifican las fracciones cristalizadas en los portaobjetos, relacionando así, en cada muestra, la composición química con la mineralógica.

Se encuentra una relación entre el comportamiento de los cationes presentes y la secuencia de aparición de las fases cristalizadas, de forma que los primeros cristales obtenidos en un sistema en evolución corresponden a fases simples de cationes divalentes con alto grado de hidratación tales como hexahidrita o Zn-hexahidrita, siendo la cinética de este proceso lenta. Más tarde, cuando se alcanza una relación (catión trivalente/catión divalente) de 4, adecuada para la formación de los sulfatos dobles (grupo de las copiapitas), se produce en un corto espacio de tiempo un precipitado que engloba el resto del líquido entre sus partículas. Posteriormente, se observa una evolución de dos fases cristalinas diferenciadas por su color y aspecto, una verde amarillenta (copiapita), y otra blanca (romboclasa) que corresponde al exceso de Fe(III) que ha quedado en la formación de la copiapita.

El último proceso que tiene lugar es una deshidratación de la Zn-hexahidrita a gunningita en los sistemas de Zn, mientras que en los de Mg no se observa un proceso paralelo en los sistemas en las condiciones experimentales estudiadas en este trabajo.

Si la cristalización se produce en un portaobjetos, la evolución se detiene, se obtienen fases diferentes a las de los sistemas completos, como el botriógeno y el Zn-botriógeno, que son sales dobles de relación molar igual a la unidad y sulfatos neutros o básicos de Fe(III).

El estudio mediante DTA y DSC de las fracciones aisladas puras, comprobadas por DRX, nos informa sobre las reacciones de deshidratación y sobre el comportamiento térmico de estos sulfatos, permitiendo el cálculo de ΔH para estos procesos.

BIBLIOGRAFIA

Pérez Sirvent, C.; Ortiz González, R.; López-Aguayo, F. y Arana R. (1989) "Sistemas experimentales de sulfatos solubles: Fe(II), Fe(III), Al, Mg y Zn", Bol. Soc. Esp. Mineral., 12-1,6.

Ortiz González, R. (1991); "Químismo de los productos de alteración supergénica en el distrito minero de Mazarrón (Murcia)" Tesis Doctoral, Universidad de Murcia.

CARACTERIZACION DE ALUNITA ASOCIADA A LA ALTERACION DE PIZARRAS PALEOZOICAS. ALMURADIEL (CIUDAD REAL).

PARRAS, J.(1-2); SANCHEZ JIMENEZ, C.(1) y ACOSTA, A.(1).

(1) Lab. Edafología y Mineralogía.(Univ. Castilla La Mancha).

(2) Dpto. Ing. Geológica y Minera.(Univ. Castilla La Mancha).

ABSTRACT: This paper shows a characteritacion of alunite associated with alteration products of paleozoic shales in Almuradiel (Ciudad Real, Spain). Alunite is characterized by X-ray difraction, infrared spectroscopy and chemical analysis. The possible origin of the alunite is associated with acid solutions circulation produced by oxidation of sulphide contained in shales.

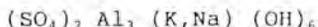
Key words: Alunite, shales, XRD, IR, acid solutions.

I.-INTRODUCCION

Se ha detectado la presencia de alunita en las cercanías de Almuradiel (prov.de Ciudad Real), asociada a un conjunto cuarcítico-pizarroso de edad Silúrico inferior (cuarcita de Criadero). Estas pizarras estan constituidas esencialmente por sericita, pirofilita, caolinita y feldespato potásico, y bajos contenidos en cuarzo, esmectita, pirita y óxidos de hierro (MESA J.M. 1986).

La alunita puede presentarse diseminada y en bajas proporciones cuando se asocia con pirofilita, caolinita y sericita; o bien en nódulos de color blanco y pulverulenta, donde constituye el único mineral existente.

Forma parte de la serie alunita - natroalunita, cuyos límites vienen determinados por el contenido en K y Na. La fórmula teórica es:



El origen de la alunita ha sido tradicionalmente relacionado con la circulación de soluciones ácidas, que provienen de la oxidación de sulfuros.

Su estudio se ha realizado sobre muestras obtenidas de los nódulos, caracterizándola mediante difracción de rayos X (radiación CuK α) y análisis químicos, mediante espectrofotometría de emisión de plasma (ICP).

II.- RESULTADOS OBTENIDOS

Los difractogramas obtenidos (fig.1) muestran unas reflexiones características a 2.98-1.90- 1.75 Å. En la tabla se recogen los espaciados principales y sus intensidades relativas de la muestra con alunita como constituyente mayoritario.

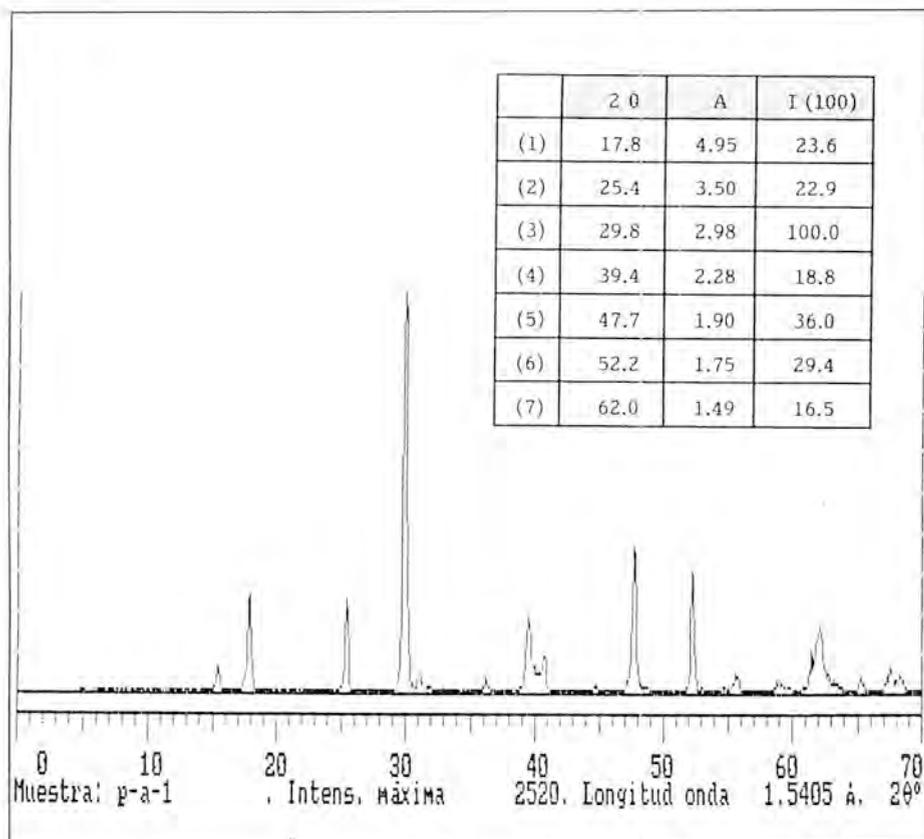


Fig.1.- Difractograma de rayos X para la alunita (radiación CuKα).

El análisis químico de la muestra de alunita presenta unos contenidos significativos de Al_2O_3 , y bajas proporciones de K_2O , Na_2O y Fe_2O_3 .

La caracterización por espectroscopía infrarroja (fig.2), pone de manifiesto la presencia de bandas correspondientes al ión SO_4^{2-} y a los grupos $(OH)^-$ características de esta especie mineral.

Al microscopio electrónico se ha observado la cristalización de la alunita y la morfología romboédrica de los cristales. En la fig.3 se muestra el microanálisis obtenido.

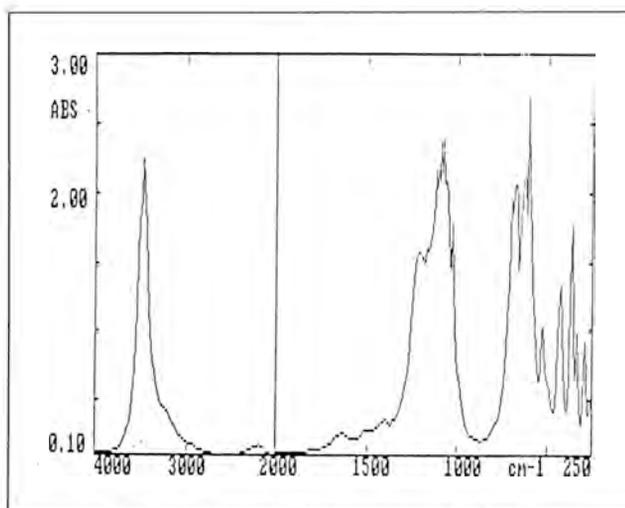


Fig.2.- Alunite: Espectro de infrarrojo

III.-DISCUSION Y CONCLUSIONES

De los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X y del análisis químico se deduce que se trata de una alunite muy pura con un discreto contenido en Na_2O .

La alunite se ha considerado basicamente como un depósito secundario, cuyo origen está ligado a la alteración de otras fases minerales preexistentes, tales como: caolinita, feldespato K. e illita, alteración debida a la circulación de soluciones ácidas ricas en iones SO_4^{2-} .

El origen de estas soluciones ácidas ha sido tradicionalmente relacionado con procesos hidrotermales y/o asociado a mecanismos volcánicos (CUNNINGHAM et al, 1984; KOLMER, 1975).

Otros autores (CABALLERO et al, 1974; GOLDBERY, 1978; KHALAF, 1990) proponen la actuación de mecanismos supergénicos para justificar el origen de estas soluciones ácidas, como formadas a partir de la oxidación de sulfuros.

Debido a que no existe un hidrotermalismo evidente en la zona, esta última hipótesis genética sería la más apropiada para explicar el depósito de alunite de Almuradiel.

Así, las soluciones ácidas se originarían por la oxidación de la pirita existente en las pizarras, coincidiendo con la formación de caolinita a partir de la alteración de la pirofilita (MESA, 1986).

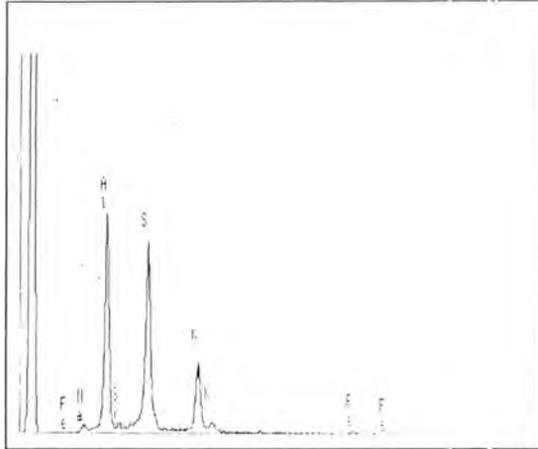


Fig.3.- Microanálisis EDAX.

De este modo, se puede concluir que la alunita representa uno de los productos resultantes de la alteración de los componentes minerales que constituyen las pizarras paleozóicas.

BIBLIOGRAFIA

CABALLERO M.A.; LOPEZ AGUAYO F.; MENENDEZ F. (1974). Estudio mineralógico y genético del yacimiento de alunita de EL Negrodo (Segovia). Est.Geol. XXX.179-184.

CUNNINGHAM C.G.; RYE O.R.; STEVEN T.A.; MEHNERT H. (1984). Origins and exploration significance of replacement and vein-type Alunite deposits in the Marysvale volcanic field, west central Utah. Econ. Geol. 79. 50-71.

GOLDBERY R. (1978). Early diagenetic, nonhydrothermal Na-alunite in Jurassic flint clays, Makhtest Raman, Israel. Geol. Soc. Am. Bul. V, 89. 1978, pp: 687-698.

KELLER W.D.; GENTILE R.J.; REESMAN, A.L. (1967). Allophane and Na-rich Alunite from Kaolinitic nodules in shale. J. Sed. Petrol. Vol 37 Nº 1, 1967, pp: 215-220.

KHALAF F.I. (1990). Diagenetic alunite in clastic secuencias. Kuwait, Arabian Gulf. Sedimentology, 37. 155-164.

KOLMER H. (1975). Geochemical aspect of genesis of kaolinite, alunite and silica minerals in the vicinity of the Trass-deposits near Gleichenberg, Styria. Min.Dep. 10. 249-253.

MESA LOPEZ-COLMENAR J.M. (1986). Contribución al estudio mineralógico de las pizarras aluminicas (tierras blancas) del paleozóico de la provincia de Badajoz. Tesis. Univ. de Sevilla. 318 pp.

CARACTERIZACION DE LA ARENISCA DE LA IGLESIA DE SAN ESTEBAN DE ABALOS (LA RIOJA) POR CATODOLUMINISCENCIA.

PAVIA, S. (1); CARO, S. (1); VALERO, B. (2); PEREZ-LORENTE, F. (1) y LOPEZ AGUAYO, F. (3).

(1) Colegio Universitario de la Rioja.

(2) Universidad de Zaragoza.

(3) Universidad de Cadiz.

ABSTRACT

Cathodoluminescence is an interesting technology in carbonate study. In this paper, the technology is applied to the carbonatic sandstones from the Continental Tertiary of the "Formación Haro". Carbonate is their main component and it appears in different shapes and compositions. The luminescence of the minerals in these sandstones has been described. Little introduction about methodology and material is included too.

KEY WORDS

Cathodoluminescence, sandstone, carbonate, quenchers, activators, petrography.

1- LA TECNICA DE CATODOLUMINISCENCIA

Fundamento: Se basa en la observación de la radiación visible (energía luminosa de varias longitudes de onda), que tienen los cristales de una muestra, cuando están en determinado estado de excitación atómica, porque han sido sometidos a bombardeo electrónico.

Método: Secciones pulidas de láminas delgadas limpias, sin cubrir, teñidas o no, se bombardean con electrones, usando una energía de 20 Kv., una intensidad de corriente de 200 a 300 microamperios y una presión de trabajo de 0.05 torrícellis.

Se utilizó un aparato de catodoluminiscencia marca Technosyn, modelo 8200 MKII, con cátodo frío, que lleva un microscopio petrográfico Nikon Labophot acoplado.

Se tomaron diapositivas en color con película Agfa Profesional de 400 ASA y objetivos $\times 3$ y $\times 4$. Los colores se describen de acuerdo con las observaciones visuales directas, en las fotografías, varían ligeramente pero se advertirá de que manera.

Aplicaciones/tendencias actuales: Se utiliza para localizar las áreas fuente de los mármoles de esculturas italianas y para detectar posibles falsificaciones. En sedimentología, para distinguir Unidades Tectosedimentarias y hacer correlaciones estratigráficas, (DECROUEZ y otros, 1990).

Suministra información adicional sobre diagénesis y metamorfismo, (BARBIN y otros, 1991). Sirve para conocer la evolución general de la porosidad por compactación y cementación durante la diagénesis, (HOUSEKNECHT, 1989).

También aporta datos sobre cementaciones: generaciones de cementos... (MILLER, 1989).

2- EL MATERIAL

Situación geográfica: Abalos es un municipio de La Rioja Alta. Se encuentra a 16 Km. de la ciudad de Logroño, en el límite con la provincia de Alava, al pié de la Sierra de Cantabria. Fig.1.

Situación geológica: Pertenece al Terciario continental del valle alto del Ebro, (O. RIBA, 1954). Está incluido en la Formación Haro, de edad Mioceno-Oligoceno (J.M. PORTERO y otros, 1979). Fig.2.

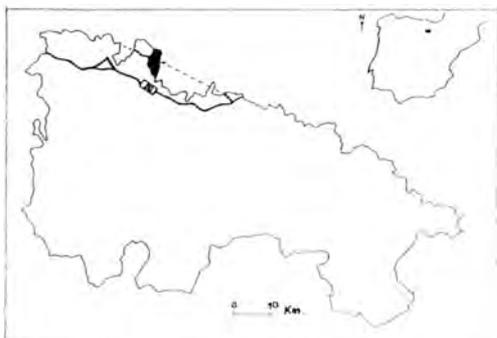


Fig.1: Situación geográfica.

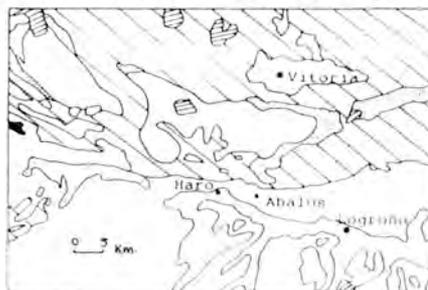


Fig.2: Situación geológica.

Características del edificio: Iglesia de sillería construida en el siglo XVI, sobre una antigua fortaleza medieval. De estilo gótico (Reyes Católicos). Con torre, tribuna, sacristía y capilla Norte adosadas en el siglo XVIII. Fig.3.



Fig.3: Alzado de fachada principal Sur.

Canteras: La piedra procede de la zona (término municipal de Abalos). Hay una serie de canteras y pequeños afloramientos, de los que el más importante es la cantera de "Los Hundidos", actualmente en explotación.

3- CATODOLUMINISCENCIA DEL MATERIAL

Todas las muestras son de arenisca calcárea. Esta roca está formada por granos de cuarzo, feldespatos, micas y fragmentos de roca carbonatada, incluidos en una matriz micrítica (S. CARO y otros 1992).

Catodoluminiscencia de los minerales: En la Fig.4, se encuentran los minerales y su luminiscencia. En cada muestra figura el mineral con luminiscencia mejor.

MUESTRA	MINERALOGIA	LUMINISCENCIA		
		Color	Intensidad	
			grado	distribución
ClA7	Feldespato	Azul	Brillante	Homogénea
ClS10	Plagioclasa	Verde	Mate a brillante	Ligera inhomogeneidad
ClA7	Cuarzo	Azul	Mate	Homogénea
ClA7	Cuarzo	N O L U M I N I S C E N T E		
ClA9	Micas	N O L U M I N I S C E N T E		
ClS9	Zircón	Blanco	Brillante	Homogénea
ClS3	Min. de la arcilla	N O L U M I N I S C E N T E		
ClS3	Yeso	N O L U M I N I S C E N T E		

Fig.4: Relación de los minerales de las areniscas (excepto carbonatos) y luminiscencia que presentan.

Catodoluminiscencia de los carbonatos: En general, se admite que el Mn divalente es el activador principal y que el Fe²⁺ es el inhibidor más importante. También actúan como inhibidores Ni²⁺ y Co²⁺ (D. J. MARSHALL, 1988).

Para que activadores e inhibidores sean efectivos, deben estar incorporados a la red de los minerales en cantidad suficiente (D. J. MARSHALL, 1988). La luminiscencia depende más de la relación activador/inhibidor, que de las cantidades absolutas de cada uno de ellos (B. VALERO, 1991).

En la calcita, parece ser que de 10 a 50 ppm de Mn son suficientes si no hay Fe. Si hay Fe, son necesarias 100 ó más ppm. En el supuesto de que halla 1% de Fe pero también mucho Mn, existe luminiscencia brillante (B. VALERO, 1991).

En la Fig.5, se encuentran los tipos de luminiscencia de los carbonatos de estas areniscas.

A veces, los carbonatos tienen zonaciones de luminiscencia con colores alternantes o intensidad heterogénea. Estas variacio-

nes, se relacionan con la composición química y el potencial de óxido-reducción del medio en el que cristalizaron. Fig. 6.

MUESTRA	MINERALOGIA	MORFOLOGIA Y TEXTURA	LUMINISCENCIA		
			Color	Intensidad	
				Grado	Distribución
CL9	Dolomita	Hábito romboédrico	Rojo	Mate a brillante	Heterogénea
CL9	Dolomita	Idem	Marrón	Mate	Heterogénea
CLH1	Dolomita	Hábito idiomorfo y anguloso.	Rojo	Brillante	Homogénea
CL10	Calcita	Idem	Marrón a naranja	Mate	Heterogénea
CL10	Calcita	Idem	N O L U M I N I S C E N T E		
CL3	Fragmento de roca carbonatada	Hábito hipidomorfo, redondeado	Naranja	Brillante	Homogénea
CL7	Calcita	Ooide fibroso-radial	Marrón y naranja	Mate	Heterogénea
CL9	Calcita	Ooide esparítico	Naranja	Brillante	Homogénea
CL3	Calcita micrítica	Matriz	Amarillo naranja	Brillante mate	Ligeras heterogeneidades
CL10	Calcita esparítica	Cemento granular	Naranja	Mate	Heterogénea
CLH1	Calcita	Cemento poiquilítico	Naranja	Mate a brillante	Ligeras heterogeneidades

Fig. 5: Relación de carbonatos y su luminiscencia.

Potencial de óxido-reducción de la solución de precipitación		(medio reductor)		(medio oxidante)	
Colores y composición química de la calcita					
[Solo Mn]	Mn ²⁺	Amarillo	Amarillo Naranja	Naranja	Cat. in- frínseca *
[Fe y Mn]	Fe ²⁺	Amarillo	Marrón amarillo	Marrón	Negro
					Fe ³⁺

Fig. 6: catodoluminiscencia de la calcita, relacionada con la composición química y el potencial de óxido-reducción del medio (P. AMIEUX, 1981).

* Es la catodoluminiscencia propia del material, sin inhibidores ó activadores que la modifiquen.

4- RESULTADOS

4.1- En general, en estas areniscas, la técnica aporta información petrográfica y petrogenética adicional al microscopio óptico de polarización (MOP).

4.2- Permite distinguir entre fases minerales que por su morfología y propiedades ópticas, se podrían confundir entre sí al MOP:

- a) Se diferencian perfectamente y al primer golpe de vista feldespatos potásicos de cuarzo.
- b) Pasa lo mismo entre feldespatos potásicos y plagioclasa.
- c) Idem entre plagioclasa y cuarzo.

4.3- Descubre discontinuidades en la estructura interna de los cristales, que no coinciden con las discontinuidades ópticas de los mismos.

4.4- La CL, es un medio para conocer la composición química de los carbonatos:

- a) Permite distinguir entre calcita y dolomita. En este caso, los datos se comprobaron con tinción mixta de láminas delgadas.
- b) También entre calcita de alto y bajo contenido en Mg.

4.5- La CL, sirve para averiguar la variación del potencial de óxido-reducción del medio en el que cristalizaron los carbonatos.

4.6- El color e intensidad de la luminiscencia, son elementos muy subjetivos en la descripción y caracterización de la luminiscencia del material.

4.7- El proceso de revelado modifica el color observado al microscopio. En general, con excepción del cuarzo, que en las fotografías aparece más azul que en la realidad, los colores se han mantenido aproximadamente igual en estas muestras.

5- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AMIEUX, P. (1981): Tesis de licenciatura. Univ. Claude Bernard. Lyon (inédita).
- BARBIN, V., RAMSEYER, K., BURNS, S. J., DECROUEZ, D., MAIER, J. L., CHAMAY, J. (1991): Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 185. Suisse.
- CARO, S., PAVIA, S., VALERO, B., PEREZ, F., LOPEZ, F. (1992): III Cong. geológico de España/VIII Congreso Latinoamericano de geología. Salamanca.
- DECROUEZ, D., BARBIN, V., RAMSEYER, K., HERB, R. (1990): Engineering Geol. of Ancient Works, Monuments and Historical Sites. Marinou and Koukis (eds.). Rotterdam.
- HOUSEKNECHT, D. W. (1989): BSRG, workshop meeting. Manchester.
- MARSHALL, D. J. (1988): Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman Ltd. London.
- MILLER, J. (1989): BSRG, workshop meeting. Manchester.
- PORTERO, J. M. (1979): Hoja nº70 (Haro) del Mapa geol. de España de escala 1/50000 (MAGNA). Ins. Geol. Min. Esp. Madrid.
- VALERO, B. (1991): Tesis de licenciatura. Universidad de Zaragoza.

TRABAJO SUBVENCIONADO POR LA CONSEJERIA DE CULTURA Y DEPORTES DE LA COMUNIDAD AUTONOMA DE LA RIOJA Y EL AYUNTAMIENTO DE LOGROÑO. GRACIAS AL INSTITUTO DE ESTUDIOS RIOJANOS QUE PROMUEVE ESTE TRABAJO.

CATODOLUMINISCENCIA DE LA ARENISCA ROJA UTILIZADA EN LA CONSTRUCCION DE LA "CATEDRAL DE SANTA MARIA" DE CALAHORRA (LA RIOJA BAJA).

CARO, S.(1); PAVIA, S.(1); VALERO, B. (2); PEREZ LLORENTE, F(1) y LOPEZ AGUAYO, F.(3).

(1) Colegio Universitario de La Rioja

(2) Universidad de Zaragoza.

(3) Universidad de Cadiz.

ABSTRACT

In the construction of the Calahorra Cathedral, several kinds of sandstone were used, all of them are included in "Formación Alfaro".

In this work, cathodoluminescence has been applied to the reed sandstone.

Methodology, characteristics of the material and cathodoluminescence of the minerals have been described.

KEY WORDS: cathodoluminescence, luminescence, sandstone, carbonates, feldspars.

INTRODUCCION

La Catedral de Santa María está situada en la zona más baja de la ciudad de Calahorra, junto al río Cidacos(fig. 1).

Se construyó en varias épocas que han quedado reflejadas por la forma y estilo de cada una de ellas: finales del s.XV al s.XVIII.

La fábrica de la Catedral es de piedra arenisca labrada en forma de sillar.

Desde el punto de vista geológico, la arenisca se extrae de capas depositadas en ambiente fluviolacustre que pertenecen a la Formación Alfaro del Terciario Continental del valle del Ebro. Su edad es Aquitaniense-Vindoboniense (Castiella et al.,1997). Aflo- ran con estructuras de canal.

La técnica de catodoluminiscencia ha servido para obtener más información del material y caracterizar adecuadamente estas areniscas.

MATERIALES Y METODO

Para el estudio de la catodoluminiscencia de esta arenisca roja, se han tomado un total de seis muestras de la fachada Norte de la Catedral (fig. 2).

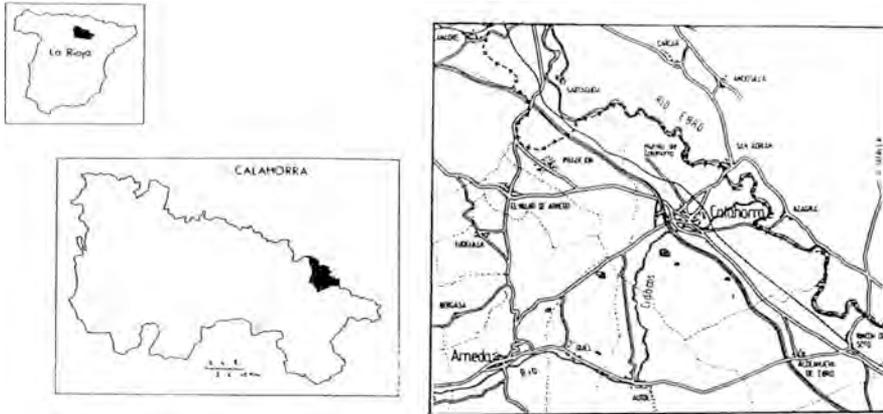


Fig.1. Situación geográfica.

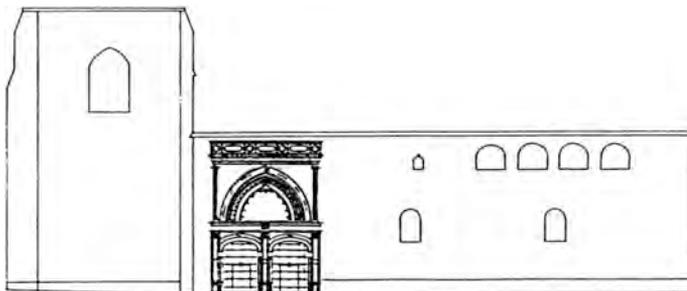


Fig.2. Alzado de la fachada Norte de la Catedral de Calahorra.

Se ha utilizado el aparato de catodoluminiscencia fría del Departamento de Geología de la Universidad de Zaragoza.

En la descripción de la metodología se han seguido los consejos de Marshall(1978). Se incluye la descripción del equipo, condiciones de trabajo y condiciones de preparación de las muestras(Valero,1991):

Equipo: modelo 8200 mk II de catodoluminiscencia fría diseñado por Technosyn.

Condiciones de trabajo: la fuente eléctrica es un cátodo frío. El gas residual es aire. La intensidad de corriente del haz electrónico con que se ha trabajado es de 200 a 300 microamperios.

Tipo de microscopio: microscopio petrográfico Nikon Labophot.

Condiciones de preparación de las muestras: se han estudiado muestras alteradas con intensa desagregación granular, por lo que previamente han sido impregnadas con resina. En la preparación de las láminas delgadas se ha seguido el procedimiento normal de elaboración de láminas petrográficas. Las observaciones se hacen con la lámina sin tapar y perfectamente limpia. Se ha tenido especial cuidado en reducir al máximo el tiempo de exposición del chorro de electrones en zonas concretas de la lámina, para evitar que la resina se altere(se quemé o hierva).

CARACTERISTICAS DE LA ARENISCA: MINERALOGIA Y TEXTURA

Arenisca calcárea de color roja, cuyo tamaño de grano varía de fino a medio.

Mineralógicamente está formada por: carbonatos(del 5% al 11%), cuarzo(del 60% al 31%), feldespatos(del 5% al 11%) y trazas de óxidos de hierro y minerales pesados.

Los granos de cuarzo, feldespatos, micas y fragmentos calcáreos están, o bien flotando en la matriz o con contactos puntuales. A veces se observan contactos largos.

El cemento es fundamentalmente calcáreo(esparita y microesparita). En menor proporción cemento ferruginoso y arcilloso.

CATODOLUMINISCENCIA DE LA ARENISCA

-Cl del cuarzo: no luminiscente o luminiscencia azul muy oscura.

-Cl de los feldespatos: se distinguen dos poblaciones de feldespato potásico. Una de grano grueso de luminiscencia azul brillante y otra de grano fino de luminiscencia azul mate.
En las plagioclasas también se distinguen dos generaciones: unas verde oscuro mate y la otra verde claro brillante.

-Cl de los carbonatos:

Ooides: hay de varios tipos:

- no luminiscentes
- luminiscencia marrón oscura mate
- interior de esparita naranja brillante y en el exterior un ribete de color marrón oscuro
- interior de luminiscencia marrón oscuro y en la periferia un ribete de luminiscencia naranja brillante
- núcleo no luminiscente. Rodeándolo un ribete naranja brillante y encima un ribete marrón oscuro
- núcleo marrón oscuro a negro y en la periferia un ribete de luminiscencia pardo mate.

Fragmentos fósiles: hay de varios tipos:

- cámaras con luminiscencia naranja-pardo mate
- cámaras con luminiscencia marrón muy oscuro y el contorno de luminiscencia pardo-mate
- zonado luminiscente: alternan bandas negras con bandas de luminiscencia amarillo brillante.

Fragmentos calcáreos: no luminiscentes o luminiscencia marrón muy oscuro.

Cemento: hay de varios tipos:

- zonado oscilatorio en el que alternan bandas negras y bandas naranja mate
- zonas con luminiscencia homogénea de color amarillo-naranja brillante
- zonado en el que alternan bandas de luminiscencia amarillo-naranja brillante y bandas naranja brillante
- romboedros de luminiscencia de color rojo brillante.

-Cl de micas y minerales de la arcilla: no luminiscentes.

El efecto activador e inhibidor está provocado fundamental-

mente por los iones Mn^{++} y Fe^{++} respectivamente (Pavía,1992).

RESULTADOS

La técnica de catodoluminiscencia ha permitido en estas muestras:

- distinguir minerales con características ópticamente similares: cuarzo no luminiscente o con débil luminiscencia de los feldespatos de luminiscencia brillante; feldespato potásico con luminiscencia azul de la plagioclasa con luminiscencia verde; y calcita que contrasta con los romboedros de luminiscencia roja de la dolomita,
- distinguir poblaciones de un mismo mineral. Así se han observado dos generaciones de feldespato potásico (una de grano grueso azul brillante y otra de grano fino azul mate), y dos generaciones de plagioclasas (una verde claro brillante y otra verde oscura mate),
- distinguir zonas en el cemento carbonatado, ópticamente homogéneo, y
- distinguir los cementos calcíticos de los dolomíticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Castiella, J.; Solé, J.; Villalobos, L. (1977). Mapa Geológico de España. E. 1:50000. Hoja nº243. Calahorra. I.G.M.E. Hoja y memoria.
- Pavía, S.; Caro, S.; Valero, B.; Pérez-Lorente, F. y López-Aguayo F. (1992). III Cong. Geol. Esp. Salamanca.
- Valero, B. (1991). Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. (no publicada).

TRABAJO SUBVENCIONADO POR EL AYUNTAMIENTO DE LOGROÑO Y LA CONSEJERIA DE CULTURA Y DEPORTES DE LA COMUNIDAD AUTONOMA DE LA RIOJA.

MICROESTRUCTURA DE LA ARENISCA DE LAS CATEDRALES DE SALAMANCA. ALTERACION DIFERENCIADA

MARTIN PATINO, M.T. (1); MADRUGA, F. (2) y SAAVEDRA, J. (3).

(1) C.S.I.C., Dpto. de Química Agrícola y Geología, Univ. Autónoma, Cantoblanco, 80049, Madrid.

(2) Consejería de Fomento. Junta de Castilla y León. Salamanca.

(3) Instituto de Recursos Naturales. C.S.I.C., Apdo.257. Salamanca.

ABSTRACT

The Villamayor sandstone, used as a building material for the cathedrals of Salamanca, presents different degrees of deterioration in areas where the conditions of location and environment are identical. There are no appreciable differences respect to mineral, chemical and physical-mechanical characteristics which justify this fact. The textural anisotropy and the internal microstructure of these stones give the answer to this question.

Key words: Villamayor sandstone, cathedrals of Salamanca, degrees of deterioration, anisotropy, internal microstructure.

Este estudio es parte del que se realiza sobre: " Areniscas como material de construcción, caracterización, alteración y conservación. El conjunto catedralicio de Salamanca como experiencia piloto".

La arenisca de Villamayor, utilizada como material de construcción en los monumentos de Salamanca, presenta un estado bueno de conservación junto a otros de deterioro intenso. Deterioro por descohesión superficial intergranular. Hecho no explicable cuando la incidencia de los agentes de alteración es la misma, como es el caso de bloques contiguos en un muro de fachada con condiciones ambientales idénticas, esto puede observarse en ambas catedrales. Aspecto de gran importancia en la intervención para la conservación y restauración de monumentos históricos, especialmente si es necesaria la sustitución de elementos.

Con el fin de encontrar la causa que origina esta alteración diferenciada, se seleccionaron para la toma de muestras zonas de las dos catedrales, donde las condiciones de situación y ambientales fueran diferentes; en cada una de estas zonas, expuestas a los mismos agentes de alteración, se eligieron dos bloques de piedra con la superficie deteriorada uno, y sin deterioro el otro. Testigos, de 10 a 20 cm. de longitud y 10 cm. de diámetro, se extrajeron de cada bloque.

Estas muestras han sido estudiadas por varios grupos de investigadores y con objetivos diferentes.

En otros trabajos caracterizamos estas piedras por su composición mineral y química, por la morfología de sus constituyentes, así como por sus propiedades físico-mecánicas y distribución de espacios vacíos, tanto en la parte interna como externa del bloque. Martín Patino et al., 1992, Cala et al., 1992. Los

resultados no muestran diferencias que justifiquen el grado diferente de deterioro.

Las características anisotrópicas y de la microestructura de la piedra es lo que estudiamos en este trabajo.

En cada una de las muestras hacemos una fractura con orientación horizontal y otra vertical a la superficie exterior, observandolas en el SEM, para la identificación química de las partículas utilizamos el microanálisis por energía dispersiva de Rayos-X. La anisotropía textural de la piedra la valoramos por los índices obtenidos en las medidas de velocidades ultrasónicas.

Los resultados coinciden en una microfábrica de la roca en la que determinadas orientaciones exponen una superficie más lábil a la desintegración física que otras. Consecuentemente ante los mismos agentes extrínsecos los efectos son diferentes, dando explicación a la alteración diferenciada.

Bibliografía

- Cala, V., Vigil de la Villa, R. y Martín Patino, M.T. (1992)
L'incidence de l'environnement sur les caractéristiques
chimiques des gres des cathedrales de Salamanca. International
Congress on Deterioration and Conservation of stone, Lisboa 1992,
(en prensa)
- Martín Patino, M.T., Madruga, F. y Saavedra J. (1992),
Characterization of the sandstone of the Salamanca cathedrals
Forms of Weathering. International Congress on Deterioration
and Conservation of Stone, Lisboa 1992, (en prensa)

INDICADORES VISUALES O FORMAS MACROSCOPICAS DE ALTERACION DE LA PIEDRA MONUMENTAL DE LA CIUDAD DE ZAMORA.

AÑORBE, M. (1); SAINZ DE CUETO, F.J. (1) y MARTIN POZAS, J.M. (2).

(1) Lab. Central de Estructuras y Materiales, CEDEX-MOPT, Alfonso XXII 3-5, 28014, Madrid.

(2) Dpto. Geología, Univ. Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008, Salamanca.

ABSTRACT: The ornamental stone common in monumental constructions in the city of Zamora (Spain) is made up of Paleogene silicified sandstone and conglomerate from the west edge of the Duero basin. This paper describes the macroscopic alteration forms that the stone develops under the agents and external aggressive factors.

KEY WORDS: Zamora, Paleogene, Silicified conglomerate, Alteration forms, Differential alteration.

INTRODUCCION

La piedra monumental de la Ciudad de Zamora son conglomerados y areniscas silicificados procedentes de los afloramientos del tramo superior de la Unidad Basal o Inferior del Paleógeno.

Dicha roca presenta un amplio intervalo granulométrico en los clastos que la componen y que están fundamentalmente constituidos por cuarzo mono y policristalino, y en menor proporción por fragmentos de cuarcitas y rocas ígneas, moscovitas, turmalinas, etc.

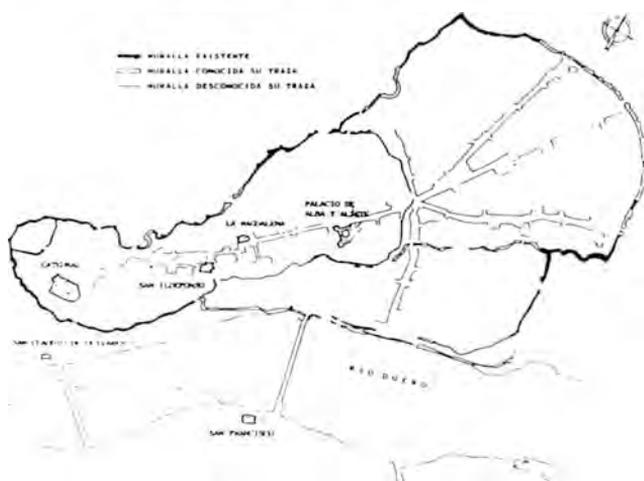
El cemento que engloba los clastos es silíceo, formado principalmente por ópalo A y ópalo CT, y en menor medida por calcedonita. En el seno de este cemento aparecen arcillas de tipo caolinita y esmectitas en mayor o menor proporción, jugando éstas un importante papel en la durabilidad de los sillares de los monumentos, siendo más resistentes a la agresión las variedades más intensamente silicificadas y con menor matriz arcillosa.

Aparece sobreimpuesto y en manchas irregulares un cemento ferruginoso de goethita y hematites que tiñe la roca de colores amarillos y/o rojos y malvas, respectivamente, típicos de la roca en los sillares de los monumentos (Añorbe et al., 1991-a-c)

En el estudio de las modificaciones que sufre la roca sometida al envejecimiento artificial acelerado se concluyó que es el agua del sistema poroso sometida a la acción cíclica del hielo el principal proceso de deterioro de la roca. Se consiguió reproducir en el laboratorio la erosión, desagregación, descementación, arenización y descamación en probetas de la roca de cantera (Añorbe et al., 1992).

En este trabajo se describen las principales morfologías macroscópicas de alteración superficial, o indicadores visuales, que se desarrollan en esta piedra de algunos de los monumentos más significativos de la Ciudad de Zamora (Añorbe et al., 1991-b).

Los edificios seleccionados están todos ellos construidos casi totalmente con las rocas silíceas del Paleógeno, aunque a veces aparecen acompañadas de granitos y de areniscas del tipo de la de Villamayor (Salamanca). La figura 1 muestra la situación de dichos monumentos en el casco urbano antiguo de la ciudad y sus diferentes orientaciones, proximidad al río, etc. que condicionan los factores de agresión externos causantes del deterioro.



METODOLOGIA

La evaluación de la incidencia de los indicadores visuales de alteración se realiza por apreciación cualitativa de cambios que se observan a simple vista sobre la superficie de la roca.

Se ha realizado un inventario de formas macroscópicas de alteración de los monumentos de la Ciudad de Zamora, estudiando el estado de degradación de sus fachadas y elementos constituyentes. Para su determinación y descripción se han tenido en cuenta los términos descritos por Ordaz y Esbert (1988), Alcalde (1989), Martín (1990) y la norma NORMAL 1/80: *Altrezioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico.*, con el fin de unificar nomenclaturas debido al confusiónismo existente entre los términos y la disparidad de criterios según países y autores.

RESULTADOS

Alcalde (1989) propone unas formas típicas de alteración para las areniscas con cemento silíceo, independientemente de los factores climáticos externos a los que se encuentran sometidas y de la orientación de la fábrica del material, siendo éstas: desagregaciones, descamaciones y disyunción en placas paralelas a la superficie de la roca, estos indicadores se pueden observar en la piedra monumental de la ciudad de Zamora, además de otros.

De la observación visual de los monumentos se ha obtenido la siguiente relación de **formas macroscópicas o indicadores visuales de alteración:**

A.- MODIFICACIONES SUPERFICIALES: afectan al aspecto exterior de la roca sin provocar modificaciones de importancia en profundidad. En general reciben el nombre de pátinas cuando se trata de capas o películas delgadas y superficiales con distintos orígenes, y costras cuando su espesor y efecto destructivo es más agresivo o está más desarrollado:

- **Pátina de envejecimiento:** no implica necesariamente un proceso de deterioro y provoca generalmente una alteración cromática causada por el paso del tiempo bajo la acción de agentes externos de tipo climático. En la roca de Zamora es de color dorado o amarillento que podría estar asociado a la alteración de minerales de hierro constituyentes de la piedra que se transforman en limonita y migran por el seno de la roca precipitando en la superficie exterior, o bien puede ser debida a la acción antrópica producida por medios artificiales, en cuyo caso se denominaría patinatura.

- **Pátina de enmugrecimiento o tizne:** se refiere a la acumulación en la superficie de la roca, en las fachadas de los monumentos, de suciedad procedente de la atmosfera que le rodea. El espesor puede ser variable y la naturaleza o el origen se debe a los contaminantes atmosféricos desprendidos de la utilización de combustibles naturales en las calefacciones y automóviles. Es de color oscuro o negro y está constituido fundamentalmente por partículas de combustión y por cristales de yeso precipitados a partir de los oxidos de azufre que desprenden los automoviles.

- **Pátina biológica o biocostra:** es una capa o película constituida por organismos o restos de organismos que producen tonalidades verdes o negras según las especies de musgos y algas desarrolladas.

B.- ELIMINACION O PERDIDA DE MATERIA: incluye todas las formas de alteración que implican pérdida de materia debido a diversos procesos físicos, mecánicos y químicos.

- **Erosión:** pérdida de materia que supone rebajamiento del relieve y redondeamiento de las formas. Puede producirse por la acción de agentes atmosféricos: viento, lluvia, etc. o incluso por efectos biológicos o antrópicos.

- **Desagregación:** cuando se produce la pérdida de la cohesión de una piedra dando lugar a caída de material.

- **Arenización:** estado muy avanzado de decohesión con gran pérdida de material.

- **Descementación:** pérdida del cemento y la matriz por diversas causas que dan lugar en estado avanzado a una desagregación granular.

C.- RUPTURAS Y DISYUNCIONES: Son las formas de alteración que presenta una roca por separación en partes paralelas a la superficie de los sillares o zonas ornamentadas en el caso de las disyunciones, y oblicuamente o perpendicularmente a la superficie en el caso de las rupturas.

- **Rupturas:**

• **fisuras:** discontinuidades planares o fracturas de la roca que se generan a consecuencia de esfuerzos mecánicos o tensiones derivados de la estructura del edificio.

• **grietas:** fisura o fractura abierta que suele ser de gran tamaño que separa frecuentemente dos zonas arquitectónicamente diferentes del edificio.

- **Disyunciones:**

• **descamación:** levantamiento y separación de escamas de la roca paralelamente a la superficie de la piedra. Se originan principalmente por los esfuerzos producidos por los cambios de temperatura y por la acción del hielo.

• **desplacación:** levantamiento y separación de láminas extensas de la roca de varios milímetros de grosor.

CONCLUSIONES

A partir del inventario realizado se comprueba que todas las alterologías observadas en los monumentos se repiten sistemáticamente en los sillares de todos ellos debido a la tipología rocosa similar con la que están contruidos. Sin embargo, hay que destacar que se produce una erosión diferencial de los sillares condicionada por la propia heterogeneidad de la roca que constituye un **factor intrínseco** de degradación.

Por la formas de alteración observadas y la abundancia de unas u otras podemos determinar que de los distintos **agentes de deterioro** el que causa los mayores daños en los edificios de Zamora es el agua. Además se detectan otros agentes o factores biológicos, antrópicos, climáticos, de tensión en los edificios, etc.

La erosión en las zonas elevadas o superiores se debe fundamentalmente a la acción del viento, produciendo un redondeamiento de los sillares por pérdida de material. Esto se observa claramente en el hastial de la iglesia de La Magdalena y en gran parte de las Murallas.

En general, las zonas de los edificios que se encuentran más deterioradas son las inferiores, lo que es notablemente visible en la fachada este de la Catedral y en la iglesia de San Ildefonso, y es en estas zonas donde se han desarrollado casi todas las formas macroscópicas descritas.

Se puede pues concluir que en la ciudad de Zamora el principal agente causante del deterioro es el agua presente en el sistema poroso de la roca. Debido a las condiciones climáticas de la ciudad, una parte importante del año la roca de las zonas inferiores de los edificios está saturada de agua procedente del subsuelo y que asciende por capilaridad, pero también de lluvia, nieblas, condensación en la superficie, etc.

Este agua, sometida a los cambios térmicos propios de este clima, circula por el sistema poroso y cambia de estado sólido-líquido dando lugar a tensiones internas que producen una decohesión progresiva de la roca que se manifiesta en el desarrollo de la mayor parte de las formas macroscópicas de alteración que se han descrito.

BIBLIOGRAFIA

- ALCALDE MORENO, M. (1989): Tesis Doctoral. *Universidad de Sevilla*.
AÑORBE, M.; DIEZ TORRES, J.A.; SUAREZ, M.; NAVARRETE, J. y MARTIN POZAS, J.M. (1991-a): *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14-1, 27-28.
AÑORBE, M.; SUAREZ, M.; DIEZ TORRES, J.A.; NAVARRETE, J. y MARTIN POZAS, J.M. (1991-b): *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14-1, 1-2.
AÑORBE, M.; DIEZ TORRES, J.A.; SUAREZ, M y MARTIN POZAS, J.M. (1991-c): *Bol. Soc. Esp. Min.* (en prensa).
AÑORBE, M.; SAINZ DE CUETO TORRES, F.J. y MARTIN POZAS, J.M. (1992): *Ing. Civil* (en prensa).
MARTIN, A. (1990): Ed. *Ramón Areces, Madrid*, 609p.
NORMAL 1/80 (CNR-ICR).
ORDAZ, J. y ESBERT, R.M. (1988). *Materiales de Construcción*, 38, 209, 39-45.

ESTUDIO DE ALTERACION EN TRAVERTINOS (IGLESIA DEL SALVADOR, GRANADA). PROPUESTA RESTAURADORA.

DURAN, J.A. (1); GARCIA-CASCO, A. (1); SANCHEZ-NAVAS, A. (1) y RODRIGUEZ-GORDILLO, J.F. (1).

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. Granada. Fuentenueva s/n, 18002, Granada.

ABSTRACT

Travertine pillars in the court of the Colegiata del Salvador (s. XVI) bear damaged surfaces that were recovered with concrete mortars. This material induced further mechanical and chemical damage in the travertine due to the enhanced capillarity rise resulting from the contrasting thermal behaviour and porosity. Synthetic mortars (epoxi and PMMA) yielded very low total porosity (2-5%). Thus, in addition to removing the concrete mortars and salts, cleaning, and consolidation (acrylic resins and alchil-aril-polisiloxanes), we propose recovering the eroded surfaces with mixed mortars with the appropriate porosity.

KEY WORDS: Travertine, damage, mortars, restoration.

INTRODUCCION

En el presente trabajo se aborda el estudio de seis pilares de travertino localizados en la fachada NW del patio de la Colegiata del Salvador (siglo XVI), construida sobre la antigua mezquita mayor del Albaycín. Estos pilares conforman una estructura de galería con arcos de herradura apuntados de influencia musulmana. La edad mínima de puesta en obra de estos pilares es 1543 (Gómez-Moreno, 1892; Gallego y Burín, 1982). La Colegiata fue construida casi en su totalidad con travertino y calcarenita bioclástica. Tras el incendio sufrido en 1936 se acometieron diversas obras de reforma, incluyendo posiblemente el saneamiento de parte de los pilares de travertino y recubrimiento de las zonas dañadas con hormigón de cemento portland.

MATERIALES

Se estudian mediante difracción de R-X, microscopía óptico-petrográfica la naturaleza y composición del material pétreo, (de cantera y monumento) mortero y hormigones de recubrimiento, y eflorescencias salinas.

Travertino.- Los seis pilares son de sección cuadrada (media de 50 cm de lado por 195 cm de alto) rematados por capiteles troncopiramidales (30 cm de largo) igualmente de travertino y sin decoración alguna.

La observación por microscopía óptica del travertino, indica que se trata claramente de una textura de precipitación química sobre restos vegetales, con un escaso componente detrítico muy fino. La calcita aparece esencialmente como esparita (0.02-0.15 mm), si bien se aprecian áreas de material criptocristalino de tipo micrita. Las paredes de algunos macroporos muestran tapizados de agregados de esparita. La macroporosidad observable bajo el microscopio óptico es muy heterogénea, oscilando entre las 100-150 µm, y más de 2 mm. La matriz carbonatada es aparentemente muy compacta y poco porosa.

En conjunto, el estado de conservación de los pilares se puede calificar

de medio, no presentando deterioros extremos excepto en las partes inferiores y medias de los pilares donde se observan arenizaciones y disoluciones resultantes del ataque químico de soluciones acuosas (en gran parte de riego), y fracturaciones subverticales. El progreso del deterioro en estas zonas de los pilares parece condicionado por la presencia de repellos de hormigón. Los pilares presentan además suciedad variada, incluyendo ennegrecimientos producidos posiblemente por el fuego, polvo, pinturas y "grafitti".

Morteros mixtos de cal y yeso. Rellenan parte de las estructuras cavernosas originales del travertino en las secciones superiores de los pilares con árido de barro cocido de tamaño de grano fino a medio. Su edad no está determinada; consideraciones relativas a su composición y disposición nos hacen suponer sea coetánea a los pilares. La matriz está compuesta esencialmente por carbonato cálcico, no habiéndose detectado portlandita, por lo que puede suponerse un buen grado de carbonatación. Ópticamente no se aprecia mezcla íntima entre carbonato y yeso, apareciendo este último formando grumos compuestos por cristales aciculares. En algunos casos se presenta tapizando huecos, y en forma de monocristales idiomorfos (0.1-0.5 mm). Hay que señalar también la presencia de pequeñas áreas rojizas constituidas por oxihidróxidos de hierro localizadas preferentemente en el contacto con el sustrato de travertino. Este material parece proceder de la descomposición del árido de tamaño de grano fino constituido por barro mal cocido. Presentan una gran homogeneidad en las proporciones relativas de carbonato cálcico y yeso, independientemente de la granulometría y naturaleza del árido. En todas las muestras se detecta la presencia de micas y/o minerales de las arcillas y cuarzo que proceden del árido.

Lechadas de cal. Aparecen formando varias capas que cubren parcialmente las superficies expuestas de travertino y en parte el estucado de morteros de cal y yeso, aunque son posiblemente muy posteriores.

Morteros de cemento portland. En las zonas inferiores de los pilares (<1.50 m de altura), donde el deterioro del travertino es mayor, se encuentran empastes de hormigones de cemento portland. Estos empastes de hormigón se encuentran además en la parte superior a la altura de la unión entre los pilares y los capiteles. Su espesor es variable, desde menos de 1 cm en empastes superficiales hasta 5-10 cm en las aristas y parte basal. La naturaleza del árido es grava de río, constituida por granos de cuarcitas, esquistos, y carbonatos (calcita y dolomita). El tamaño de grano del árido es grueso, (hasta más de 1 cm de diámetro en algunos granos). El estado de conservación de estos morteros de cemento es malo, particularmente en los localizados en las partes inferiores donde se encuentran fuertemente arenizados y fracturados. Asociadas a fracturas menores y a las superficies de contacto entre el travertino y el hormigón se encuentran eflorescencias salinas constituidas por yeso. Halita y nitró han sido detectadas en eflorescencias sobre los muros repellados con cemento que limitan el patio. El deterioro encontrado en el travertino es en gran parte el resultado de la presencia de estos morteros (ver más adelante).

DISTRIBUCION DE TEMPERATURAS Y HUMEDAD RELATIVA.

La Figura 1 muestra una distribución de temperaturas en la superficie de uno de los pilares (medida entre las 12.00 y 12.30 de Febrero 1992) mediante técnicas de emisividad infrarroja. A lo largo de los 2.2 m. del pilar, la temperatura aumenta gradualmente desde 9 °C en la base hasta valores superiores

a 27 °C en el capitel. Puede observarse un claro control de las curvas isotermas por los empastes de cemento. Así, tanto los máximos valores de temperatura, como los mayores gradientes en el aumento de las mismas se dan en las partes del pilar recubiertas. La deformación por fatiga térmica será por lo tanto mayor en estas zonas, justificando su mayor fracturación y la del travertino adyacente.

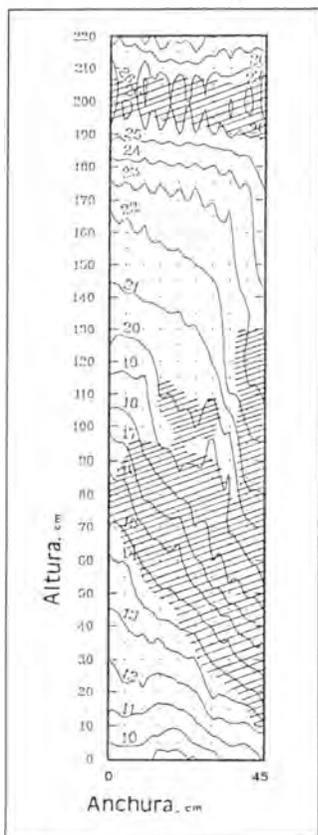


Figura 1.- Distribución de temperaturas en un pilar de travertino del patio de la Colegiata del Salvador (isotermas cada 1 °C). El entramado representa los empastes de cemento portland.

Por otra parte, las condiciones de temperaturas hasta unos 15 cm de profundidad dentro del travertino son similares a las del medio ambiente (Tabla 1). Sin embargo, la humedad relativa dentro del travertino es menor que la del medio ambiente durante las primeras horas de la mañana, tendiendo a homogeneizarse a medida que transcurre el día (Tabla 1). Este hecho es sorprendente si se tiene en cuenta que las medidas se hicieron en huecos mayores, claramente en contacto con la atmósfera exterior, como lo demuestran las temperaturas similares de ambos ambientes. La posible capacidad de adsorción de moléculas de agua de la calcita en las superficies de los macroporos puede justificar en parte este comportamiento, si bien puede concluirse una mala ventilación dentro del material y dificultad para el intercambio gaseoso, a pesar de la macroporosidad.

Tabla 1.- Medidas de temperatura y humedad relativa en el medio ambiente y en el interior de los pilares de travertino. (día 5 de Octubre de 1991).

	Hora	Prof.	T(°C)	H.R(%)
Ambiente	9.15 am	-	17.1	71.4
Pilar 4	9.25 am	13 cm	17.2	54.1
Pilar 2	9.35 am	10 cm	17.9	60.4
Ambiente	13.05 pm	-	20.5	58.5
Pilar 4	13.15 pm	13 cm	22.7	48.0

POROSIMETRIA.

Los datos de porosimetría (Tabla 2) han sido obtenidos mediante la técnica de porosimetría de inyección de mercurio. Puede apreciarse la heterogeneidad en la porosidad del travertino, que oscila entre 5 y 29 % de porosidad total (Pt), pudiendo explicarse esta dispersión de valores por la heterogeneidad de las fracciones ensayadas en cuanto a proporción de huecos y matriz carbonatada. Rossi-Doria (1985) ofrece valores en travertinos de Tivoli similares a los mínimos encontrados en este trabajo. Por otra parte, es de destacar la elevada porosidad del mortero de cal y yeso, que llega hasta 47 % en volumen, mientras que el de cemento portland presenta valores intermedios (18 %).

La distribución de la porosidad en función del tamaño de los poros es similar en todas las muestras, siendo los poros más abundantes los de tamaño entre 1 y 10 μm . Entre estos rangos de radio de poro, la ascensión capilar calculada según ecuación empírica de Kieslinger (1957) oscilaría entre 1.5 y 0.15 m. Estos valores concuerdan con los observados en el monumento, si bien la ascensión capilar en los distintos pilares está fuertemente controlada por la presencia de los empastes de cemento. Dado que la distribución de los tamaños de poros es similar en travertinos y cemento (i.e., superficie por gramo de muestra), el control de éste último sobre el ascenso capilar deber relacionarse con una geometría particular del sistema poroso accesible al ascenso capilar, posiblemente más regular en el caso del cemento. Además, en el caso de un relleno parcial del sistema poroso accesible al agua de capilaridad, puede especularse que en el travertino se dé una distribución discontinua de las burbujas de agua localizadas entre burbujas de aire, impidiendo el movimiento del agua, mientras que en el cemento el aire se concentraría en parte de los capilares permitiendo la interconexión entre las burbujas de agua.

Tabla 2.- Medidas de porosidad total, distribución de la misma en función del radio de poro (μm) y superficie específica (m^2/gr) en distintos materiales de la Colegiata del Salvador (Granada).

Muestra	Pt. (%)	<0.01	0.01-0.1	0.1-1	1-10	>10	Superf.
mort.cal+yeso	47	4.5	15.1	40.2	37.8	2.4	12.7
cemento	18	0.7	2.1	33.6	58.3	5.3	0.33
travertino-1	5	1.4	10.9	19.7	55.6	12.4	0.30
travertino-2	29	0.9	6.5	35.9	39.6	17.1	1.27

PROPUESTAS RESTAURADORAS

Dado que el problema general en la conservación de los pilares de travertino se encuentra en las intervenciones con morteros de cemento portland, las propuestas restauradoras se centran en la eliminación de dichos morteros y la posterior restitución de las faltas (NORMAL-1/88 1990), con el fin de integrarlas a su contexto.

Así mismo, se actuará sobre los morteros originales con distintos tratamientos para asegurar una eficaz conservación de estos. En resumen, los distintos pasos a seguir en la restauración y conservación de este conjunto de pilares de travertino, serán los siguientes:

Preconsolidación del material pétreo y/o morteros originales con bajas disoluciones de resinas acrílicas, ej. Paraloid B72 (Santori Merzagora, 1985). La forma de aplicación se realizará mediante impregnaciones (sobre papel japonés) y pulverizaciones.

Eliminación mecánica de morteros de cemento portland y lechadas de cal. Este tratamiento se hará con la ayuda de material de dentista, ej. microtornos y bisturíes. Finalmente, para los restos de mortero adherido con espesor muy fino, es conveniente la utilización de microchorros de arena de precisión en vía seca o húmeda (Rossi Manaresi, 1977).

Eliminación de sales mecánicamente y por disolución con empastes (Lazzarini y Laurenzi Tabasso, 1990).

Limpiezas mecánico-químicas, sobre manchas de hollín y grafittis, aplicadas mediante empastes de arcillas y disolventes orgánicos.

Sellado de fracturas y fisuras mediante inyección de adhesivos y consolidantes tipo epoxidicos.

Consolidaciones con alquil-aril-polisiloxanos sobre las zonas alteradas, sirviéndose de empastes de celulosa para asegurar una buena penetrabilidad y homogeneidad (Antonelli, 1979).

Reintegraciones con morteros. Se integrarán las faltas con un material aglomerado que reúna las características mas apropiadas en relación a la piedra original. Por ello, es indispensable que el mortero de reintegración presente una porosidad, resistencia mecánica y térmica análoga a la piedra original. Además, los morteros de restauración, deben de tener un bajo contenido en sales solubles, fácil trabajabilidad, poca contracción una vez aplicados, y amoldarse cromáticamente al entorno adyacente (Rossi-Doria, 1986). Los morteros sintéticos (árido+epoxi y árido-resina polivinilica) presentan buena trabajabilidad, escasa retracción y apropiada entonación cromática. Sin embargo, no son aptos como material de restauración en este contexto debido a que poseen una porosidad sensiblemente menor (Pt. 2.7-5.3%) a la del material original. Debido a que es recomendable conseguir una mayor porosidad en los morteros de restauración, sugerimos ensayar morteros mixtos (cal+resinas sintéticas+árido).

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Grupo de Investigación, 4065 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Antonelli, V. (1979) Il restauro della Porta della Carta in Venezia. 3^o Congresso Internazionale sul Deterioramento e la Conservazione della Pietra. Venezia.
- Gallego y Burín, A. (1982) Guía de Granada. Ed. Don Quijote, Madrid.
- Gómez-Moreno González, M. (1892) Guía de Granada. Imp. Indalecio Ventura, Granada.
- Kieslinger, A. (1957) Feuchtigkeitsschä den an Bauwerken. Zement und Beton, 9, 1-7.
- Lazzarini, L; Laurenzi Tabasso, M. (1990) The restoration of stone: cleaning. Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones. Pavia.
- NORMAL-1/88. (1990) Alterazioni Macroscopiche dei Materiali Lapidari: Lessico.
- Rossi Manaresi, R. (1977) Alterazioni delle pietre e interventi conservativi sui monumenti. INARCOS, Ingegneri Architetti Costruttori. 383.
- Rossi-Doria, P. (1985) Il problema della porosità in rapporto al degrado ed alla conservazione dei materiali lapidei. Bollettino d'Arte. Materiali Lapidari, I. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. Ed. Libreria dello Stato. Roma.
- Rossi-Doria, P. R. (1986) Mortars for restoration: basic requirements and quality control. Materiaux et Constructions. vol 19-n° 114.
- Santori Merzagora, A. (1985) Studio di Fattibilità per un'indagine sull'efficacia di interventi di consolidamento e pulitura di materiali lapidei: una proposta operativa. Bollettino d'Arte. Materiali Lapidari, I. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. Ed. Libreria dello Stato. Roma.

FORMACION DE SALES EN MATERIALES PETREOS (MONASTERIO DE SAN JERONIMO, GRANADA). ORIGEN Y PROCESOS DE DETERIORO ASOCIADOS.

CARDELL, C. (1) y RODRIGUEZ GORDILLO, F. J. (1).
(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Univ. Granada.

Abstrat: The chemical composition and morphology of salts present in the San Jerónimo Monastery, lead us to establish two different associations and formation processes: a) massive and pulverulent subefflorescences made up of Mg, Na and K sulphates and also by Na carbonate, produced by percolating water through decayed ashlar; b) crystalline subefflorescences of NaCl originated by capillary rise of ground moisture. Subefflorescences promote pression under wall painting and other decoratives constituents adjoined to the wall leading to their detachment, in some cases irreversible.

Key words: subefflorescences, conservation, wall painting, sculptures.

La relación entre el cambio o deterioro sufrido por distintos materiales (rocosos o no) y el fenómeno de la cristalización de sales, ha sido abordado en diferentes términos por diversos autores: Winkler et al (1970); Arnold & Zehnder (1985, 1991); Rossi Manaresi (1991).

Estudios preliminares sobre el estado de conservación del Monasterio Iglesia de San Jerónimo, relevante obra gótico-renacentista del siglo XVI (Colina Munguía, 1986), han puesto de manifiesto que el tipo de alteración más notable y dañina es la presencia sistemática de eflorescencias asociadas a la presencia de agua (en distinto estado u origen) y a defectos estructurales del edificio.

Se observa así mismo, una variación en la composición química y morfológica (costras salinas, eflorescencias y/o subeflorescencias) de estas sales según la naturaleza de los materiales pétreos constructivos asociados y los mecanismos de formación.

En el presente trabajo se estudian estos aspectos, estableciendo la composición, origen y mecanismos de formación para las diversas sales que se observan.

Se ha realizado el estudio composicional (mineralógico y químico) y textural de los materiales constructivos afectados por las eflorescencias, así como el análisis de éstas mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectrometría de absorción atómica, espectrometría de plasma, activación neutrónica, fluorescencia de rayos X, lupa binocular, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el material pétreo dominante en la construcción es una biocalcarenita (Rodríguez Navarro et al, 1991). En la parte inferior del edificio destaca la caliza (caliza de Sierra Elvira), morteros en abundancia, e intercaladas

alguna que otra turbidita. En cuanto a sales, las más abundantes son los sulfatos de magnesio y sodio, y el cloruro sódico.

Según las zonas donde aparecen estas formaciones podemos establecer las siguientes asociaciones y procesos:

A) Zona superior del retablo, en su parte derecha e izquierda, a una altura aproximadamente de 15 m. Las sales presentes son en su mayoría subeflorescencias, de aspecto pulverulento o masivo, constituidas principalmente por sulfatos de magnesio y en menor proporción de sodio y potasio (epsomita, thenardita...) y por carbonatos de sodio (nacolita, termonatrita...).

El ion Mg procede del material pétreo soporte, una calcarenita con un contenido en MgO del 0,3-0,5 % en cantera, proporción que se incrementa ligeramente en el monumento hasta un 0,4-0,6 % de MgO. La cantidad de Na es despreciable en el material de cantera, 0,00-0,06% Na₂O, aumentando en la puesta en obra hasta un 0,2%. La elevada proporción de sulfatos procede básicamente del yeso utilizado en la capa de preparación previa a la pintura mural.

Simultáneamente a la formación de subeflorescencias en las paredes, las soluciones acuosas cargadas de iones también afectan a las partes basales de las esculturas ubicadas en esta zona, provocando graves deterioros sobre las mismas (pulverización, a veces total del material constitutivo).

La aparición de las sales se da allí donde el agua percola a través de sillares y morteros en mal estado. Tales desperfectos vienen originados por una inadecuada evacuación de las aguas, a causa del precario estado de conservación de las gárgolas del cuerpo superior.

B) Parte baja de la Iglesia. Se tratan igualmente de subeflorescencias, pero se ha alcanzado tal grado de deterioro que la capa más externa de la pared se ha perdido y las sales aparecen tapizándola, formando costras endurecidas y a veces espesas (0.5-1 cm.), con aspecto más cristalino.

La fase más abundante es la halita, presentándose ocasionalmente epsomita. El material pétreo soporte de estas sales es de origen muy variado (diferentes variedades sedimentarias y metamórficas), ya que constituyen el muro de la parte baja del edificio, que llega a alcanzar el metro y medio de espesor. La gran demanda de volumen rocoso que esto supuso, hizo que se utilizara en aquel tiempo cualquier tipo de material disponible que fuera válido, predominado calizas, morteros y turbiditas.

En este caso al no existir pinturas murales tampoco hay capa previa de yeso, y en consecuencia las sales de sulfato son poco abundantes o no se presentan.

Del mismo modo, en el suelo, entre las juntas de las baldosas, la única fase salina presente es la halita.

Las paredes muestreadas presentan hasta 2 m. de altura de nivel de humedades, por lo que el mecanismo de formación de eflorescencias salinas en la parte baja de la Iglesia se atribuye al agua de ascensión capilar, que aporta los iones Cl y Na "lavados" del suelo y/o contenidos en aguas superficiales y subterráneas.

Finalmente, destacar que los deterioros asociados a la cristalización de sales son particularmente importantes y lesivos en aquellas zonas donde las sales se presentan como subeflorescencias en capas pictóricas y otros elementos decorativos que conforman el muro. Además del consecuente deterioro en el material soporte, provocan presiones bajo las capas pictóricas despegándolas del sustrato. En algunas esculturas y paredes el deterioro ocasionado es prácticamente irreversible.

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación nº 4065 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Winkler, E.M & Wilhelm, E.J. (1970), *Geol. Soc. of American Bull*, 81, 567-572.
- Arnold, A. & Zehnder, K. (1985), *5th Int. Congr. Deterior and Conserv. stone*, 255-267, 269-277.
- Arnold, A & Zehnder, K. (1991), *Analytical methodologies for the Investigation of damaged stone*.
- Rossi-Manaresi, R. & Tucci, A. (1991), *Studies in Conservation*, 36, 53-58.
- Colina Munguía, S. (1986), *Monasterio de San Jerónimo de Granada*, Ed. Everest.
- RODRIGUEZ NAVARRO, C et al. (1991), *Bol. Soc. Esp. de Min.*, 14-1, 25-26.

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LADRILLERIA EN LA ALHAMBRA (GRANADA).
MINERALOGIA, ANALISIS TEXTURAL Y TECNOLOGIA DE FABRICACION.**

DE LA TORRE, M.J. (1); RODRIGUEZ GORDILLO, J. (1) y SEBASTIAN (1), E.

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Univ. Granada.

Abstract: In this paper brick samples of different areas of Alhambra are studied. In spite of belonging to different times and constructions, data got up to now are fairly homogeneous as to point out that the raw material and manufacture should be very similar. The optical microscopy reveals a very rich matrix in illite, where we can see the beginning of formation of high temperature phases. Most of the temper is natural, however there is an addition of "chamotte" and limestone. The mineralogy obtained by XRD show that the bricks were cooked at a temperature between 800 and 850° C.

Key words: Alhambra, archaeometry, ceramic, building materials degradation.

Introducción

En las construcciones hispanomusulmanas en general y en especial en las nazaries, el ladrillo es un material profusamente utilizado, seguramente por su versatilidad, bajo coste y facilidad de obtención. El estudio de este tipo de materiales nos proporciona datos tanto desde el punto de vista histórico y arqueológico, como desde el de la conservación del Patrimonio histórico-monumental. Los estudios mineralógicos acerca del material cerámico han sido numerosos en los últimos años (Maggetti, 1981; Jornet, 1980; Heimann, 1982), aunque en general se ocupan de la cerámica globular y raramente de la cerámica de construcción (Biscontin et al., 1979; Fazio et al., 1983; Charola and Lazzarini, 1985). Sin embargo, la metodología de estudio puede ser común a ambos tipos.

En este trabajo hemos estudiado una serie de fragmentos de ladrillo procedentes de diversas zonas de la Alhambra. Se trata de muestras de la Alcazaba (s. XI-XIII), de la Rauda o cementerio real (s. XIV) y de los Albercones o sistema hidráulico para abastecer de agua a todo el recinto de la Alhambra. En todos los casos se trata de zonas parcialmente en ruinas y con una problemática arqueológica concreta (Bermudez López, 1987).

El estado de conservación de los ladrillos es, con excepciones, bastante bueno, a pesar de pertenecer a estructuras en parte derruidas, por lo que no parece que sean estos la causa de su ruina. Paralelamente, sería interesante conocer la procedencia de las materias primas y la tecnología de fabricación, con el fin de disponer de ladrillos de buena calidad, similares a los originales, para futuros trabajos de restauración.

Estudio mineralógico por DRX

La evaluación de las fases cristalinas se ha realizado mediante difracción de rayos X. Se ha utilizado el método de polvo sobre

muestra total y muestra descarbonatada, así como el agregado orientado de la fracción menor de 2 micras, con tratamientos de solvatación con líquidos orgánicos, para identificar los minerales de la arcilla relictos o bien neoformados por hidrólisis, en el lapso de tiempo transcurrido a partir de la cocción de las piezas. La realización de un difractograma tras la eliminación de los carbonatos se hace necesaria en este tipo de muestras en las que la proporción de minerales progradados de alta temperatura es muy pequeña y resulta difícil su identificación. Después de tratar las muestras con ácido acético 1 N desaparece la calcita y la mayor parte de la dolomita, cuyos picos diagnósticos están muy próximos a los de la wollastonita, diópsido y gehlenita. En la Tabla I se recogen los datos obtenidos del análisis semicuantitativo. Las siglas indican la procedencia de los ladrillos: A corresponde a los de la Alcazaba, R a los de la Rauda y Ab a aquellos muestreados en los Albercones.

Muestra	Q	Ca	Do	Fil	Fd	Hem	W	Ge	Dp	To	Y
A-1	45	15	5	20	6	< 5	-	-	< 5	-	-
A-2	45	15	< 5	25	5	< 5	-	-	< 5	-	-
A-3	30	25	< 5	35	< 5	< 5	< 5	-	-	-	-
A-4	25	25	5	35	5	< 5	-	-	< 5	-	-
A-5	35	20	< 5	35	5	< 5	-	-	-	-	< 5
A-6	40	20	10	20	< 5	< 5	< 5	< 5	-	-	-
R-1	35	20	5	35	< 5	< 5	< 5	< 5	-	-	-
R-2	35	15	10	30	5	< 5	< 5	< 5	-	-	-
R-3	40	20	< 5	25	5	< 5	< 5	-	-	-	-
Ab-1	30	30	< 5	25	10	< 5	< 5	< 5	-	-	-
Ab-2	30	10	25	25	5	< 5	< 5	-	< 5	< 5	-

Tabla I Mineralogía de las muestras expresada en %, obtenida por análisis semicuantitativo de rayos X. (Q: cuarzo; Ca: calcita; Do: dolomita; Fil: filosilicatos; Fd: feldespatos, incluyendo tanto plagioclasas como feldespato potásico; W: wollastonita; Dp: diópsido; Ge: gehlenita; To: tobermorita; Y: yeso.)

El único mineral de la arcilla que aparece en la fracción menor de 2 micras en todas las muestras es la illita. Tan solo en la muestra Ab-2, en deficiente estado de conservación encontramos un interestratificado de tipo esmectita-illita.

Estudio óptico-petrográfico

En cualquier material cerámico (Maggetti, 1982), podemos distinguir la matriz o pasta de fondo, el desgrasante o fase no plástica, que puede ser natural, presente en la arcilla de partida, o bien artificial, añadido intencionadamente por el artesano, y, por último, los poros, que pueden estar total o parcialmente rellenos de minerales de neoformación.

En nuestro caso, la pasta de fondo no presenta un aspecto

vítreo, sino que es bastante birrefringente. Podemos observar numerosos cristales elongados de illita, así como pequeños cristales de alto color de interferencia, no bien identificables por su tamaño, que deben corresponder a las fases de alta temperatura (wollastonita, diópsido y gehlenita). Algunas áreas de la matriz tienen un intenso color rojizo y presentan un aspecto algo más vítreo: son los denominados "bohnerz", zonas originalmente más ricas en Ca y Fe. El desgrasante está formado mayoritariamente por fragmentos de rocas metamórficas, en general, cuarcitas y esquistos. En menor proporción, el desgrasante está también formado por cerámica molida (chamota) y caliza micrítica. Los fragmentos de caliza habitualmente aparecen con un halo de reacción. La mayoría de los poros están total o parcialmente rellenos por calcita espática. Algunos de los poros de la muestra A-5 observamos que están tapizados por cristales aciculares de yeso.

Estudio porosimétrico

La porosimetría de inyección de mercurio indica que la porosidad abierta de estos ladrillos está en torno al 30%, con valores que oscilan entre 28 y 33%. Asimismo, observamos que se trata de materiales macroporosos, cuya máxima frecuencia de tamaño de poro oscila entre 200 y 500 nm.

Conclusiones

Podemos decir que la materia prima de partida es una arcilla íltica calcárea, según la clasificación utilizada por Maggetti (1982). El tipo de desgrasante que observamos parece corresponder al que está presente en la arcilla de partida (natural), aunque los fragmentos de cerámicas (chamota) y los granos de caliza micrítica han sido añadidos al material original (desgrasante artificial). Deducimos que el desgrasante de tipo metamórfico es natural ya que es petrográficamente muy similar a los cantos presentes en la Formación Alhambra (Von Drasche, 1879; Aguirre, 1961) cuya fracción fina fue probablemente utilizada como materia prima para la fabricación de estos ladrillos. Esta formación no contiene, sin embargo, cantos de naturaleza caliza.

La presencia de abundantes bohnerz parece indicar que la arcilla se utilizó poco después de su extracción de la cantera, sin un período de estacionamiento previo que hiciese desaparecer los geles de hierro presentes en el material de partida. Indica también que el proceso de mezcla y amasado de la pasta no fue excesivamente prolongado.

La presencia en pequeña cantidad de minerales progradados, tales como wollastonita, diópsido y en algún caso gehlenita, junto con el comienzo de la desaparición de la calcita primaria, nos indican que la temperatura de cocción fue de unos 800 a 850° C (Maggetti, 1981; Heimann, 1982), siendo la cocción lo suficientemente prolongada como para homogeneizar las zonas interna y externa de la pieza.

El color pardo-rojizo es relativamente uniforme en todas las muestras. No obstante, en algunas de ellas, este tono rojo es algo menos intenso en su zona interna. Ello es debido a que la atmósfera del horno era menos oxidante que la atmósfera en la que se produjo el enfriamiento.

La calcita se presenta bajo dos aspectos muy diferentes: por un lado como relicto, en granos de textura micrítica, con bordes de

reacción en la mayor parte de las ocasiones, y por otro, como mineral neoformado, bien cristalizada, rellenando fracturas y poros. En este último caso el origen puede ser totalmente autóctono, procedente de soluciones ricas en carbonatos resultado de la disolución parcial de los morteros, o bien parcialmente autóctono, procedente de la recarbonatación del óxido de calcio que se produce en la cocción por descomposición de la calcita original.

El yeso que aparece en la muestra A-5 parece probable que tenga su origen en la infiltración y precipitación de soluciones ricas en sulfato de calcio procedentes de los morteros de yeso que constituyen los enfoscados en esta zona del baño de la Alcazaba (de la Torre et al., 1992)

Los procesos de hidrólisis no están muy desarrollados en estos materiales cerámicos. Tan solo hemos encontrado evidencias de hidrólisis en la muestra A-2, con la presencia de tobermorita y de interstratificados (Nuñez et al., 1991). Debemos señalar que parece lógico que se haya dado este proceso ya que este ladrillo formaba parte del sistema hidráulico de los Albercones, es decir, desde su puesta en obra ha estado en un contexto de gran humedad.

Los datos de porosidad nuevamente inciden en poner de manifiesto la homogeneidad de estos materiales. El hecho de que la mayor parte de los poros estén en el rango de los macroporos puede ser la explicación del buen estado de conservación de estos ladrillos, en un clima como el de Granada, donde la helada es un fenómeno frecuente. La escasa microporosidad favorece la conservación de los materiales de construcción, ya que es en los microporos donde los procesos de cristalización de sales y de hielo-deshielo ejercen sus efectos más destructivos.

Referencias

- Aguirre, E. (1961) *Est. Geol.* vol XVII, 7-25.
- Bermudez López, J. (1987) *La Alhambra y el Generalife. ed. En Su Mano.*
- Biscontin, G.; Fassina, V.; Hreglich, S.; Lazzarini, L. & Verità, M. (1979) *Il mattone di Venecia, Stato delle conoscenze tecnico-scientifiche. Atti del Convegno.* 367-378.
- Charola, A.E. & Lazzarini, L. (1985) *Materials Degradation Caused by Acid Rain. 20th State-of-the-Art Symposium of the American Chemical Society.*
- de la Torre López, M.J.; Rodríguez Gordillo, J. & Sebastian Pardo, E. (1992) *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone.* (en prensa).
- Fazio, G.; Hreglich, S.; Lazzarini, L.; Pirredda, U. & Verità, M. (1983) *GP News Letter* 4, 20-26.
- Heimann, R.B. (1982) *Archaeological Ceramics*, ed. Jacqueline S. Olin & Alan D. Franklin. *Smithsonian Institution Press.* 89-96.
- Jornet, A. (1980) *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 60, 271-285.
- Maggetti, M. (1981) *British Museum Occasional Paper*, 19, 33-49.
- Maggetti, M. (1982) *Archaeological Ceramics*, ed. Jacqueline S. Olin & Alan D. Franklin. *Smithsonian Institution Press.* 121-133.
- Nuñez Gomez, R.; Capel Martínez, J. & Reyes Camacho, E. (1991) *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 14, 89-94.
- Von Drasche, R. (1879) *Bol. Com. Mapa Geológico de España*, vol VI, 353-388.

Agradecimiento: Trabajo financiado por el Grupo nº 4065 de la Junta de Andalucía

NUEVO METODO PARA LA DETERMINACION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION ALCALI-SILICE EN HORMIGONES.

FONTAO, I. (1); PRENDES, N. (1); LEIRO, A. (1) y MATEO, B. (1)
(1) Lab. Central de Estructuras y Materiales. CEDEX-MOPT. Madrid.

ABSTRACT.

This technique to identify Alkali-Silica Reaction (ASR) products in concrete is based on the identification of ASR product by staining them with uranyl ions, which have a characteristic fluorescence under short-wave ultraviolet light.

The AAR products are present as silica gel with adsorbed sodium ions. The uranyl ions can replace, by ionic exchange, the sodium ions on silica gel, and under ultraviolet light by fluorescence of uranyl ions identify the areas where silica gel is present.

Keywords: alcali-silica; concrete; uranyl ion; new products.

INTRODUCCION.

Uno de los problemas más comunes en determinados tipos de hormigones es la susceptibilidad que tienen algunos áridos a reaccionar, químicamente, frente a los álcalis del cemento.

A consecuencia de esta reacción se producen, en el seno del mismo, la formación e hidratación de un gel de sílice y silicatos alcalinos que provocan presiones disruptivas en el hormigón.

A consecuencia de ello, diversos autores han puesto a punto una serie de ensayos para comprobar este tipo de reactividad potencial en los áridos. Entre ellos podemos destacar el método de las barras de mortero (C-227 ASTM) y el método químico (MELC-4.11-A).

Posteriormente, Soriano et al (1983), presentan un trabajo en el que establecen la influencia de los factores mineralógicos y petrológicos en la reactividad potencial de las rocas opalinas.

El método aquí presentado consiste, básicamente, en introducir marcadores de ión uranilo (acetato de uranilo) en la red cristalográfica de los áridos para, posteriormente y mediante técnicas de radiación con luz ultravioleta de onda corta, detectar el intercambio iónico producido. La ventaja del mismo es su rapidez, sencillez, así como su alto grado de fiabilidad y seguridad, ya que no existe ninguna posibilidad de confusión con otras reacciones similares, como la formación de etringitas (de carácter, asimismo, expansivas).

FUNDAMENTOS.

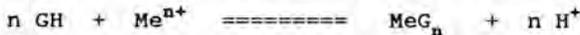
El gel de sílice es un ión intercambiador en medio ácido y básico. Para cationes monovalentes, en medio ácido, la reacción puede sintetizarse como sigue:



La cantidad de metal absorbido depende del pH de la solución.

Por otra parte, los hidróxidos pueden presentar estructuras en forma de redes en las que hay puentes de oxígeno entre los átomos del metal. Estos compuestos presentan propiedades de intercambio iónico y, dependiendo del pH, pueden actuar como aniones o cationes intercambiadores.

Este gel de sílice funciona como un ión ácido, débilmente intercambiador y la reacción que tiene lugar se puede describir como:



donde:

G = estructura no reactiva del gel.

H = estructura reactiva del gel.

Me = metal.

Por otra parte, la posición de dicho equilibrio depende de la basicidad de la estructura del gel, y de la afinidad por el ión metálico.

Con respecto al árido, la sílice de las rocas y minerales susceptibles de este tipo de reacción, interacciona con la sosa, produciendo, en primer lugar, una reacción ácido-base entre los grupos silanol Si-OH (figura nº 1) y los iones OH⁻, de la solución alcalina, después de la neutralización por un ión Na⁺ de la carga negativa formada (Dent Glasser y Kataoka, 1981). Posteriormente reaccionan los puentes siloxanos por iones OH⁻, desmoronando la estructura y pasando la sílice a SiO₄H₂.

Esto produce la formación de un gel de silicato sódico (figura nº 2), de carácter fuertemente expansivo. Dicho gel puede originar por intercambio iónico con iones uranilo UO₂²⁺ un nuevo producto (figura nº 3), silicato de uranilo.

Por consiguiente, de lo anterior se puede deducir que la formación de este tipo de gel dependerá de la proporción de sílice reactiva, así como de los álcalis disponibles (Lesage y Sierra, 1977). A su vez, esto apoyaría la idea de que la presencia de cuarzos con extinción ondulante es un criterio para pensar en la posibilidad de una reacción de este tipo.

Las figuras representadas corresponden a : grupos silanoles ácidos, gel de sílice formado en el transcurso de la reacción y el producto de intercambio iónico entre el gel de sílice y los iones uranilo.

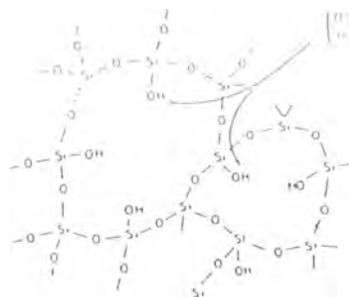


FIGURA N^o 1

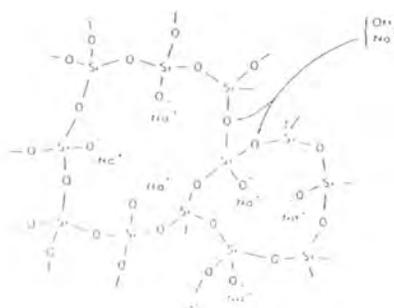


FIGURA N^o 2

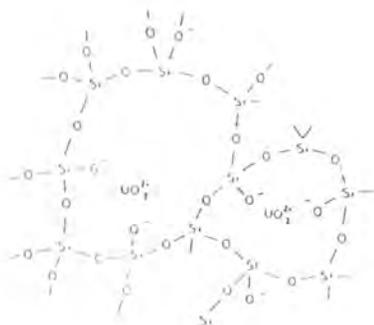


FIGURA N^o 3

EXPERIMENTACION.

Basados en los criterios teóricos, anteriormente esbozados, se ha preparado una solución de ácido acético, en la que se ha disuelto una sal de acetato de uranilo, y en la que, posteriormente, se sumerge el hormigón con este tipo de problemática. Al cabo de diez minutos, se extrae la muestra de la solución, eliminando, con agua bidestilada, los restos de la solución que no ha sido absorbida por la muestra, secándose posteriormente.

A continuación se expone aquella bajo la acción de la luz ultravioleta y, en caso de que la muestra presente reacción álcali-sílice se observará una clara fluorescencia amarillo-verdosa alrededor de las zonas donde se produjo el intercambio iónico con el gel de sílice. Hay que indicar, por otra parte, que el acetato de uranilo no es fluorescente bajo la acción de la luz ultravioleta, aunque la sal pura da un color verde oscuro, pudiendo distinguir el producto generado por el intercambio iónico del gel de sílice-acetato de uranilo, de la solución pura.

Todo ello llevó a la realización de láminas delgadas de las muestras ensayadas, estudiándolas por microscopía de fluorescencia, para analizar la distribución de este gel en el árido. De esta forma se contrasta la información recibida por esta técnica con el análisis petrográfico clásico. Con esto se ha comprobado que esta fluorescencia está asociada a los bordes del árido, microfisuraciones, debilidades reticulares (extinción ondulante), exfoliaciones, etc..., hecho que era congruente con el planteamiento esbozado en la parte teórica.

Por otra parte, las muestras tratadas con esta solución se han estudiado por Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.), aplicándoles las técnicas del mapping, o cartografía de elementos selectivos, lo que nos permitió ver la disposición de este gel a lo largo del árido, así como sus productos de neoformación.

CONCLUSIONES.

De los datos obtenidos por las distintas técnicas y su comparación se puede concluir que este método puede ser muy útil como indicador de la existencia de la reacción álcali-sílice en el seno del hormigón.

La microscopía óptica, tanto de fluorescencia como de transmisión, nos confirman que existe una total concordancia entre la estructura de la muestra y las zonas de reactividad generadas, encontrándose éstas asociadas, siempre, a alteraciones de la red cristalográfica (tanto de tipo mecánico como químico).

Esto significa que los iones uranilo están asociados con la fluorescencia y ésta se produce, únicamente, cuando aquellos han sido absorbidos durante el intercambio iónico entre el gel de sílice formado, debido a la existencia de áridos reactivos, y el acetato de uranilo.

AGRADECIMIENTOS.

Queremos agradecer al Profesor Doctor Wolfgang Wieker, del Instituto Central de Química Inorgánica de la Academia de Ciencias de Berlín de la República Federal de Alemania, sus indicaciones en la puesta a punto de dicha metodología.

BIBLIOGRAFIA

- AHRLAND, S; GREENTHE, I. y NOREN, B. (1960). - Acta Chem. Scand, 14, 1059-1076.
- BICZOK, I. (1965). - La corrosión del hormigón y su protección, Ed. Urmo.
- DENT GLASSER, L.S. y KATAOKA, N. (1981). - Cem. Concr. Res., 11, 1-9.
- LESAGE, R y SIERRA, R. (1977). - Bull. Liaison Labs. Pont et Chaussees, 90, 549-560.
- NATESAIYER, K. y HOVER, K.C. (1988). - Cem. Concr. Res., 18, 455-463.
- NATESAIYER, K. y HOVER, K.C. (1989). - Cem. Concr. Res., 19, 770-778.
- NATESAIYER, K; HOVER, K.C. y STARK, D. (1991). - Concrete International, 1, 25-28.
- NORMAS: C-227 ASTM y MELC-4. 11-A.
- SORIANO, J; BUSTILLO, M.A; BARBA, J; RIESGO, L; (1983). - Sociedad Española de Mineralogía, Boletín.

POTASIO ASIMILABLE Y MINERALOGÍA DE ARCILLAS EN FLUVISOLES CALCÁRICOS DEL SECTOR MERIDIONAL DE LA VEGA ALTA DEL SEGURA (MURCIA).

LINARES, P. (1); MARIN SANLEANDRO, P. (1) y ALIAS, L. J. (1).
(1) Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Univ. Murcia.

ABSTRACT

Available potassium content and clay mineralogical composition of calcaric fluvisols from a part of the Segura flooding plain (SE. Spain) are studied. Soils are low in available potassium and illite is their main clay component. There is a good correlation ($p < 0.001$) available potassium-illite content for the C horizons, while the long-continued anthropic practices seem to affect seriously soil potassium dynamics, in the Ap horizons.

Key words: Available potassium, illite, smectite, calcaric fluvisols.

Su implicación en muchos procesos metabólicos y las exigencias de las plantas de niveles elevados para su crecimiento óptimo (Mengel, 1986) y una satisfactoria resistencia a las enfermedades (Gupta, 1985) y a la sequía (Saxena, 1985) justifican el interés en conocer el estado del potasio en el suelo y, entre sus diversas formas (Wiklander, 1954), el contenido en potasio asimilable y su relación con la mineralogía (Sharpley, 1989).

Como quiera que los Fluvisoles calcáricos de la Vega del Segura (Murcia) se han formado a partir de sedimentos muy calizos, es de suponer presenten problemas de fertilidad potásica, a pesar de que en ocasiones son bastante arcillosos, por lo que se ha seleccionado para este estudio el sector meridional de la Vega Alta, en el que se han tomado 59 muestras (28 de subhorizontes Ap y 31 de subhorizontes C) correspondientes a 14 pedones estudiados con detalle por Marín (1992).

Son suelos con perfil de tipo Ap-C, pobres en materia orgánica (valor medio de 16.2 en Ap y 4.9 g kg⁻¹ en C) y sales solubles (C.E. = 1.43 en Ap y 1.12 dS m⁻¹ en C), con un contenido en N total proporcionalmente alto (1.24 en Ap y 0.57 g kg⁻¹ en C), una C.C.C. media (12.54 en Ap y 9.65 cmol kg⁻¹ en C), abundante CaCO₃ equivalente (445.6 en Ap y 438.5 g kg⁻¹ en los C), esencialmente distribuido en el limo y la arena fina, así como CaCO₃ activo (103.8 en Ap y 93.9 g kg⁻¹ en C), y pH ligeramente básico; predominantemente presentan textura franca y están poco o moderadamente estructurados.

Los Fluvisoles calcáricos estudiados poseen un bajo contenido en potasio total, Tabla 1, (9.02 en Ap y 8.61 g kg⁻¹ en C) sin que la diferencia sea estadísticamente significativa ($p > 0.1$). También puede calificarse de bajo el de potasio asimilable ($K_a \cdot 10^2 = 28.48$ en Ap y 12.60 g kg⁻¹ en C) y sólo en algunos subhorizontes Ap alcanza el valor crítico de 0.90 · 10² meq g⁻¹ (Carpena, 1974); es evidente la tendencia a que K_a disminuya en profundidad y la diferencia entre Ap y C es muy significativa ($p < 0.001$).

La proporción de potasio asimilable con respecto al total ($K_a \cdot 10^2 / K_t$) (3.15 en Ap y 1.47 en C) disminuye muy significativamente ($p < 0.001$) en profundidad e indica que casi el 98 % del total se encuentra en posiciones reticulares no accesibles a las plantas.

Tabla 1.- Estadística descriptiva del contenido en potasio total y asimilable ($g\ kg^{-1}$)

Variable	Media	D.S.	Mediana	Mínimo	Máximo
Horizontes Ap:					
K total	9.02	1.36	9.06	6.74	1.20
$K_a \cdot 10^2$	28.42	14.69	23.74	9.80	60.65
$K_a \cdot 10^2 / K_t$	3.15	1.62	2.74	1.36	8.10
Horizontes C:					
K total	8.61	1.60	8.32	6.53	1.16
$K_a \cdot 10^2$	12.60	5.29	12.50	4.92	26.90
$K_a \cdot 10^2 / K_t$	1.47	4.44	1.44	6.84	2.63

La composición mineralógica de la fracción arcilla deducida a partir de los diagramas de difracción de rayos X de polvo y de agregado orientado de arcilla sometida a diversos tratamientos previos (saturación en magnesio, en potasio; solvatación en etilén-glicol y glicerina; calentamiento a 500°C y ataque ácido), Fig.1, y teniendo en cuenta los poderes reflectantes dados por Schultz (1964) y Martín Pozas (1969) resulta bastante compleja (Tabla 2): muestra un neto predominio de filosilicatos y, entre ellos de illita, con cantidades menores de esmectitas, caolinita y clorita; el cuarzo, los feldespatos alcalinos y las plagioclasas son componentes minoritarios, así como, puntualmente, la paligorskita. De los diagramas

Tabla 2.- Estadística descriptiva de la mineralogía de arcillas (%)

Variable	Media	D.S.	Mediana	Mínimo	Máximo
Horizontes Ap:					
Cuarzo	3.22	1.34	2.90	1.40	7.00
Feldespatos	1.22	0.45	1.10	0.70	2.50
Esmectitas	18.35	5.85	17.50	8.90	33.20
Cloritas	2.68	1.34	2.35	0.70	7.00
Illita	64.34	8.47	66.15	43.70	83.90
Caolinita	9.72	3.41	9.40	2.60	17.80
Filosil.	95.51	1.53	95.70	91.90	97.70

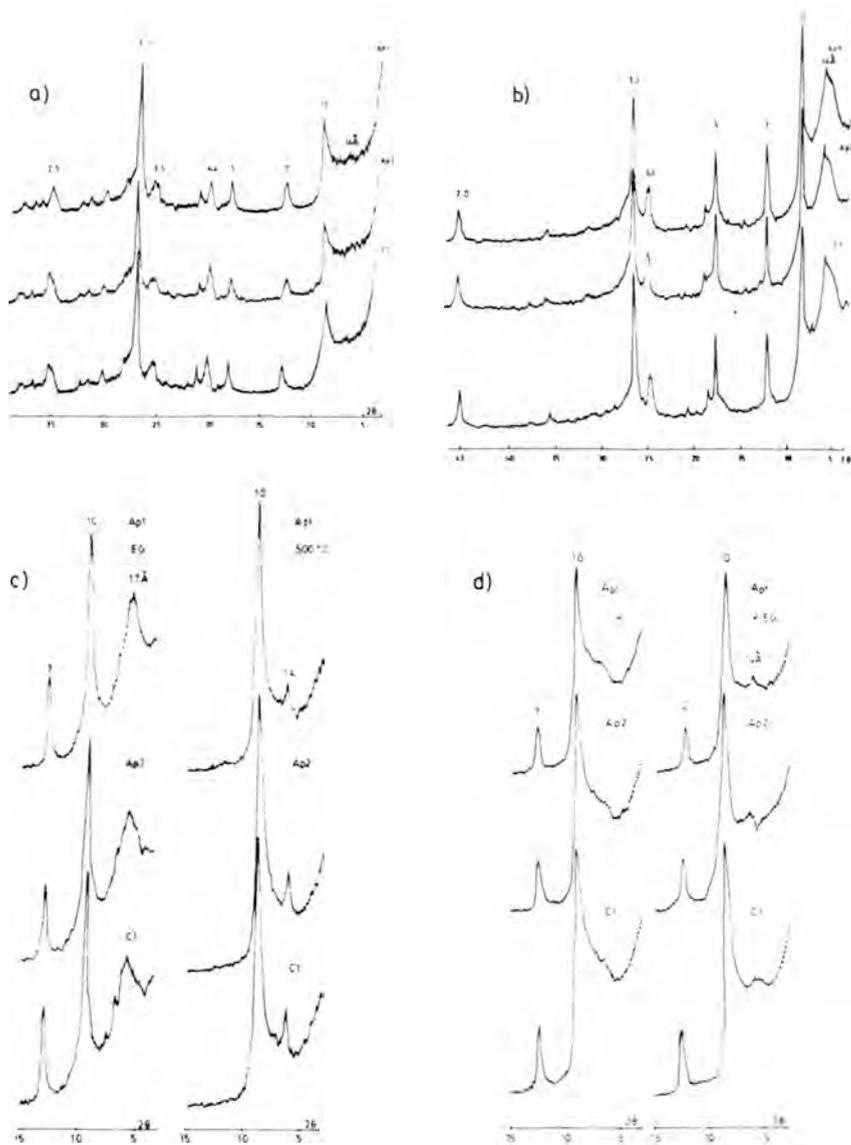


Fig. 1.- Difractogramas de polvo (a) y A.O. de arcilla-Mg (b) y sometida a diversos tratamientos (c y d) de un Fluvisol calcárico (perfil 6)

Tabla 2. (continuación)

Horizontes C:					
Cuarzo	3.50	0.89	3.50	2.00	5.70
Feldespatos	1.23	0.38	1.20	0.50	2.60
Esmectitas	20.86	7.23	20.60	7.90	38.10
Cloritas	2.99	1.30	3.00	0.60	6.70
Illita	61.14	7.29	61.30	48.70	76.30
Caolinita	10.07	3.66	9.90	3.40	18.80
Filosil.	95.27	1.02	95.30	93.00	97.20

obtenidos puede deducirse que las illitas son dioctaédricas y parece que las esmectitas son de alta y baja carga (Weaver, 1958; Quaker-naat, 1968 y Thorez, 1975).

La correlación del potasio asimilable con los filosilicatos se ajusta a las expresiones:

$$K_a (Ap) = 0.19 - 3.69 \cdot 10^{-2} Sm. + 7.38 \cdot 10^{-3} I + 1.05 \cdot 10^{-2} C + 5.50 \cdot 10^{-2} K$$

$$r = 0.5481 \quad p = 0.0626$$

$$K_a (C) = 5.29 \cdot 10^{-2} - 1.88 \cdot 10^{-3} Sm. + 7.15 \cdot 10^{-3} I + 6.22 \cdot 10^{-3} C - 6.96 \cdot 10^{-4} K$$

$$r = 0.8868 \quad p = 0.0000$$

es decir, que resulta muy significativa en los horizontes C y no en los Ap, y las esmectitas parecen actuar más bien como fijadoras de potasio. Las illitas son los filosilicatos de la arcilla que más contribuyen al contenido en potasio asimilable, de tal manera que la correlación simple es del tipo:

$$K_a (Ap) = 0.15 + 8.99 \cdot 10^{-3} I$$

$$r = 0.3370 \quad p = 0.0514$$

$$K_a (C) = 5.22 \cdot 10^{-2} + 6.74 \cdot 10^{-3} I$$

$$r = 0.8838 \quad p = 0.0000$$

resultando muy significativa de nuevo en los horizontes C, pero no en los Ap, horizontes en los que las labores de un cultivo intensivo, el aporte de fertilizantes, la quema de restos vegetales, etc. parecen afectar seriamente a la dinámica del potasio.

CONCLUSIONES

1a.- El contenido en potasio asimilable de los Fluvisoles calcáricos estudiados es bajo ($K_a \cdot 10^2 = 28.48$ en Ap y 12.60 g kg^{-1} en C), siendo muy significativa ($p < 0.001$) la diferencia entre Ap y C.

2a.- La proporción de potasio asimilable con respecto al total disminuye en profundidad e indica que casi el 98 % del total se encuentra en posiciones reticulares no accesibles a las plantas.

3a.- La fracción arcilla está esencialmente constituida por illita, con cantidades menores de esmectitas, caolinita, clorita, cuarzo, feldespatos y, puntualmente paligorskita.

4a.- Es muy significativa la correlación entre K_a y el contenido en illita en los horizontes C.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Carpaena, O., Fernández, F.G., Caro, M. y Guillén, M.G. (1974):
Trans. 10th Int. Congress of Soil Sci. Moscú. 334-340.
- Gupta, D.S. (1985):. *Revista de la Potasa*, secc.3, nº6, 1 (1987).
- Marín, P. (1992): Tesis Doctoral (en redacción). Universidad de Murcia.
- Martín Pozas, J.M., Martín Vivaldi, J.L. y Rodríguez Gallego, M. (1969): *An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím. Serie B.L.V.* 109-112.
- Mengel, K. y Kirkby, A. (1987): *Principles of plant nutrition. 4th Edition International Potash Institute. Bern. Switzerland.* 687 págs.
- Quakernaat, J.(1968): *Publ. Fys. Geogr. Lab. Univ. Amsterdam.* 12.
- Saxena, N.P. (1985): *Revista de la potasa*, secc.2 nº6, 1-2 (1987).
- Sharpley, A.N. (1989): *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1023-1028.
- Shultz, L.G. (1964): *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391-C; C1-C31.
- Thorez, J. (1975): *Phyllosilicates and clay minerals. Ed. G. Lelotte. Dison. Bélgica.* 90 págs.
- Weaver, C.E. (1968): *Amer. Min.*, 43, 839-861.
- Wiklander, L.D. (1954): *Potassium Symposium.* 109-121.

ANOMALIAS GEOQUIMICAS Y EFECTOS TEXTOSSEDIMENTARIOS ASOCIADOS AL ACCIDENTE DE NEGRATIN (DEPRESION DE GUADIX), GRANADA.

GARCIA AGUILAR, J.M. (1)

(1) Instituto Mar de Cadiz. El Puerto de Santa Maria.

ABSTRACT. The Guadix basin (Southern of Spain), shows the activity of an important fault-band of regional scale in miocene-pliocene lacustrine sediments. Most important effects of this activity are the appearing of Sr⁺⁺ and F⁻ geochemistry anomalies, detached like a Celestine-Fluorine mineralogyc association.

Key-words: Guadix. Neogene. Tectonic. Geochemistry. Anomalies.

INTRODUCCION. La depresión de Guadix, con sus 2500 Kms. cuadrados de superficie, constituye un notable ejemplo de cuenca sedimentaria neógena. Sus caracteres principales podemos definirlos en base a una completa serie estratigráfica entre el tortoniense y el pleistoceno, así como una importante actividad tectónica sin- y postsedimentaria. Esta actividad aparece en buena parte marcada a través del accidente Cádiz-Alicante, cuyas lineaciones N-60-E atraviesan el Norte de la depresión en la llamada "falla del Negratín" (Fig.1).

Se han citado numerosos efectos de este accidente en los materiales neógenos que afecta (Estevez *et al.* 1976; Sebastian, 1979; García Aguilar, 1986; etc.) aunque uno de los más importantes quizás sean las implicaciones mineralógicas que el concurso de esta falla produce en las facies post-miocenas. Será este en último extremo, el tema analizado en el presente trabajo.

GEOLOGIA REGIONAL Y ESTRATIGRAFIA.

La cuenca de Guadix se sitúa en un sector central de las Cordilleras béticas, limitando el contacto entre las zonas externas al Norte (Dominios sedimentarios subbéticos y prebéticos), y las zonas internas al Sur (Dominios metamórficos alpujarrides y nevado-filábrides). Al Este, conecta con otra importante depresión terciaria (Cuenca de Baza). La continuidad sedimentaria entre ambas se realiza de modo parcial, debido a su distinto significado paleogeográfico.

Desde el punto de vista estratigráfico, el sector de estudio se estructura en diversas unidades de tipo tectosedimentario (García Aguilar, 1986), tal y como indica la Figura 2.

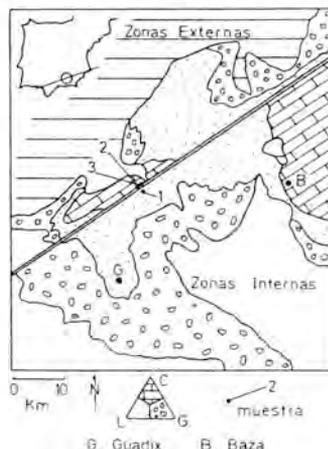


Fig.1 SITUACION GEOLOGICA

INFLUENCIA TECTONICA. Distintas

observaciones de campo llevadas a cabo, demuestran una notoria influencia del accidente del Negratín en los depósitos marino-marginales y lacustres del mioceno terminal y plioceno respectivamente.

EFFECTOS PRESEDIMENTARIOS: 1-Creación de un depocentro tipo "pull-apart", constitutivo del lago generador de la Formación Gorafe-Huélago (Vera,1970; García Aguilar, 1986). Este surco se habría formado en el límite mioceno-plioceno como resultado de un balance tectónico distensivo en el sector según una morfología romboidal, cuyos ejes mayor y menor habrían ocupado unas dimensiones aproximadas de 25 y 5 Kms. respectivamente.

EFFECTOS SINSEDIMENTARIOS: 1-Diferenciación mecánica e isocrona de facies según el siguiente esquema: lutitas--falla--carbonatos, dentro de la dinámica lacustre, debido a la formación de Dos niveles topográficos (García Aguilar,1986). 2-Puesta en juego de fluidos termales ricos en Sr⁺⁺, F⁻ y SO₄⁻, los cuales se habrían incorporado al sedimento como fracción mineral definida (Celestina y Fluorita). Esta concentración iónica, forma una de las mayores anomalías geoquímicas regionales detectadas.

EFFECTOS POSTSEDIMENTARIOS: 1-Presencia de cantos estriados cuyas lineaciones concuerdan con las directrices N-60-E. 2-Saltos de falla de componente gravitacional en la zona de la banda tectónica y que afecta a toda la serie plio-pleistocena. En este sentido se han llegado a medir saltos de hasta 5 metros. 3-Presencia de importantes anomalías geofísicas en el sector como el incremento del gradiente geotérmico y la aparición de fenómenos termales a 2 Kms. del sector de estudio (Balneario de Alicún de las Torres).

MINERALOGIA. Diversos análisis mineralógicos llevados a cabo, ponen de manifiesto una serie de diferencias cuantitativas y cualitativas según esté localizada la muestra en una zona dentro ó fuera de la banda tectónica. En las Figuras 1 y 2, tenemos la situación de las muestras analizadas. Hemos de tener en cuenta que las anomalías presentes han de ser explicadas en base a fenómenos tecto-termales, ya que tanto el nivel estratigráfico, como el área fuente y litofacies permanecen constantes.

Los métodos de análisis usados en las Tres muestras (Dos incluidas en la banda tectónica y una representativa del análisis "normal" situada 200 m. al Sur de la falla), son por difracción de rayos-X tanto en muestra total (método de polvo), como fracciones de 2 a 20 micras y menor de 2 micras (agregado orientado). Una vez interpretados los difractogramas, se obtuvieron una serie de datos

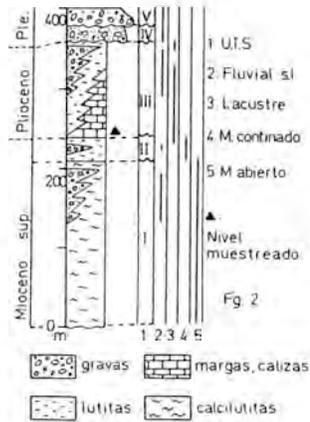


Fig.2 ESTRATIGRAFIA

cuantitativos sintetizados en la siguiente tabla (valores numéricos en %), y las gráficas de la Figura 3, donde observamos la evolución porcentual de las especies minerales más características en las Tres muestras estudiadas.

MUESTRA	1	2	3
SITUACION	200 m. Sur Falla	Zona de Falla	Zona de Falla
FACIES	Plioceno. Lutitas lacustres.	Plioceno. Calcilutitas lacustres.	Plioceno. Calcilutitas lacustres.
***** MUESTRA TOTAL *****			
CALCITA	10	85	67
CUARZO	10	02	05
ARCILLAS	75	05	20
DOLOMITA	02	tr	tr
FELDESPATOS	03	tr	05
YESO	00	tr	02
CELESTINA	00	07	00
***** FRACCION 2-20 MICRAS *****			
CUARZO	24	10	30
CELESTINA	00	85	45
FLUORITA	00	03	11
ESMECTITAS	07	00	00
PARAGONITA	02	00	01
CAOLINITA	17	00	00
ILLITA	50	02	13
***** FRACCION MENOR 2 MICRAS *****			
ILLITA	60	45	23
ESMECTITAS	27	27	30
CAOLINITA	13	10	05
CELESTINA	00	16	22
FLUORITA	00	00	tr
CUARZO	00	00	15
PARAGONITA	00	tr	tr
CLORITA	00	02	05

INDICE DE BISCAYE	0.57	0.76	0.70

A la vista de los datos anteriores, podemos deducir una serie de consideraciones: 1-Las diferencias cuantitativas observadas en los valores totales de filosilicatos y calcita se deben exclusivamente al tipo de litofacies que aparece en cada caso. Así, contenidos mayores en carbonatos (calcilutitas para las muestras 2 y 3), se reflejan de modo lógico en una mayor proporción de calcita y menor de filosilicatos. 2-Especies minoritarias como el cuarzo, caolinita y feldespatos; así como las proporciones de illita y esmectitas, no parecen presentar diferencias notorias entre las Tres muestras. Ello es lógico debido a la continuidad del sistema deposicional dentro del intervalo de las muestras. 3-Las muestras incluidas en la banda tectónica incluyen una cantidad considerable

de celestina y fluorita (en menor medida), atribuibles de modo exclusivo a la fuerte anomalía geoquímica de Sr⁺⁺ y F- asociada a la banda tectónica. Ambas especies minerales parecen concentrarse en la fracción 2-20 micras. Particularmente llamativo resulta el contenido en celestina de la muestra 2.

CONCLUSIONES. A la vista de los datos anteriores, podemos concluir que el accidente del Negratín a su paso por los materiales lacustres de la depresión de Guadix, produce una anomalía positiva de Estroncio y Fluor, manifestada en una asociación mineral isogénica celestina-fluorita dentro de las facies calcilutíticas de orla y cuenca lacustre.

Especialmente importante resulta el contenido en celestina, cifrado en un 85% de la fracción 2-20 micras.

Los efectos geoquímicos no són, sin embargo, los únicos manifestados por este accidente tectónico, ya que se constatan desde el punto de vista deposicional diversos efectos pre-, sin- y postsedimentarios.

REFERENCIAS: Estevez, A. et al. (1976): *Reun. Geodín. Cord. Béticas y Mar de alborán*, 163- 191.

García Aguilar, J.M(1986): *Tesis de Lic. Fac. Ciencias. Univ. Granada*.

Sebastián Pardo, E(1979): *Tesis doct. Univ. Granada*.

Vera, J. (1970): *Bol. IGME*, 81: 429-462.

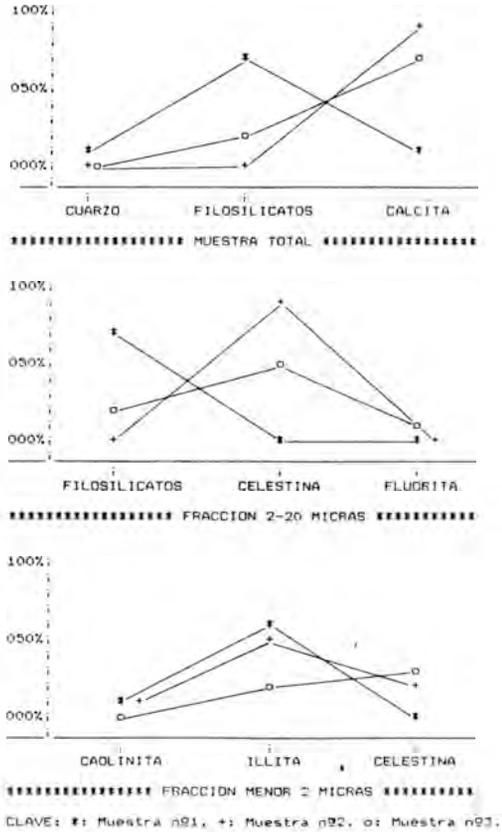


Fig. 3 GRAFICAS DE COMPOSICION MINERAL RELATIVA

MODIFICACIONES PRODUCIDAS EN EL SISTEMA POROSO DE UNA CALCARENITA POR ALTERACION Y TRATAMIENTO DE COSERVACION

GALAN, E. (1); FITZNR, B. (2); CARRETERO, M.I. (1) y MAYORAL, E. (3).

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Fac. Química. Univ. Sevilla. Sevilla.

(2) Geologisches Institut. RWTH. Aachen.

(3) Dpto. Geología y Minería. Fac. Ciencias Experimentales. Univ. Sevilla. La Rábida, Huelva.

ABSTRACT

Calcarenite from Puerto de Santa María, a stone widely used in historic monuments of Western Andalucía, does not show important porosity variations after five hundred years of weathering in the Cartuja of Seville. However, its macroporosity (ϕ 10-300 μ) falls from 14% to 10% after a treatment with Tegovakon, an ethyl silicate harder, because of amorphous silica is deposited into the big pores, and also the surface area of micropores encreases due to the silica gel presence, but the porosity of the stone treated with Tegosivin, a water repellent, does not vary. Nevertheless, both treatments lead to an abruptly decreasing of water absorption.

In order to improve the technical characteristics of the Puerto stone as building material, a previous protection treatment with a harder followed of a water repellent is suggested.

Key words: Stone decay, calcarenite, porosity, protection treatments.

La alteración de una piedra modifica su sistema poroso y su capacidad de absorción de agua, entre otras propiedades físicas. Asimismo los tratamientos de conservación (consolidantes e hidrofugos) también modifican ambas propiedades.

En este trabajo se hace un estudio comparativo del sistema poroso de la calcarenita del Puerto de Santa María (Cádiz), piedra ampliamente utilizada en monumentos de Andalucía Occidental, sobre muestras de canteras, en muestras alteradas de la Cartuja de Sevilla, y en muestras tratadas con Tegovakón V (consolidante) y con Tegosivín HL 100 (hidrófugo).

La piedra del Puerto es una calcarenita de textura

heterogranuda inequigranular, con tamaño de grano medio-grueso y cemento esparítico, que contiene hasta un 40% de cuarzo. Presenta una alta porosidad ($\approx 30\%$, porosimetría de Hg) y es especialmente rica en macroporos ($\approx 14\% \phi 10-300\mu$). La capacidad de absorción de agua por capilaridad es de 2.5g/cm^2 .

Esta piedra aparece alterada en los monumentos andaluces presentando como formas más frecuentes e importantes: pérdidas de relieve, disgregación granular, pérdida de material y rupturas. En La Cartuja de Sevilla la piedra del Puerto, tras cinco siglos de exposición, aparece macroscópicamente muy degradada, pero su porosidad total es prácticamente igual a la original, con solo un ligero aumento de la macroporosidad.

El sistema poroso de las piedras tratadas con Tegovakón V se modifica (Fig. 1), reduciéndose el volumen de macroporos (hasta un 4%), porque como se observa al microscopio, la sílice amorfa, subproducto de la reacción del silicato de etilo (Tegovakón) con la piedra, se deposita preferentemente en las paredes de los macroporos, disminuyendo el tamaño medio de poro y cementando los granos que lo rodean. Al mismo tiempo la presencia de gel de sílice da como resultado un aumento de la superficie específica BET de los microporos. Como consecuencia de estos cambios del sistema poroso, la absorción de agua disminuye drásticamente.

En las muestras tratadas con Tegosivín apenas se modifica el sistema poroso, pero su efecto hidrófugo produce también una fuerte disminución de la absorción de agua.

Al microscopio electrónico se observa que las muestras tratadas con ambos protectores presentan un recubrimiento general y un relleno de las paredes de los poros inicialmente existentes. Sin embargo la película del consolidante está bastante fisurada, mientras que la del hidrófugo es muy uniforme y no presenta fisuras aparentes.

Debido a este comportamiento, la piedra del Puerto tratada con Tegovakón puede fácilmente alterarse al penetrar el agua por las fisuras, y, en su caso, precipitar sales en el interior destruyendo la capa protectora de sílice. Este efecto es probablemente mucho menos acusado cuando se trata con Tegosivín.

Como **conclusión**, se puede indicar que la piedra del Puerto,

de escasa calidad técnica, puede mejorar su resistencia a la alteración meteórica con un tratamiento de consolidación que disminuya la macroporosidad y aumente la resistencia mecánica de la piedra, seguido de un tratamiento hidrófugo que elimine la capacidad de absorción de agua.

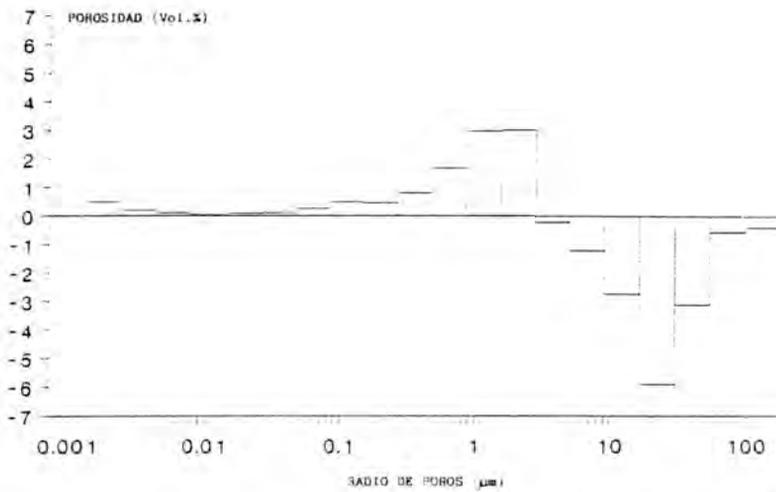


FIGURA 1.- Diferencia entre los histogramas de distribución de radios de poros correspondientes a una muestra de cantera después y antes de tratada con Tegovakón V.

MODIFICAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURAIS DE CAOLINETES SUBMETIDAS A TRATAMENTOS COM ULTRASSONS.

VELHO, J.L.(1) y GOMES, C(1).

(1) Dpto. de Geociências, Univ. de Aveiro, 3800 Aveiro, Portugal.

ABSTRACT:

In the preparation of kaolin-water suspensions, the use of mechanical treatments is widespread. The action of ultrasounds of variable intensity in association or not to the effect of an intercalation agent is evaluated in kaolin suspensions with different solids concentration through the modification of kaolinite structure as well as of several physical properties of technological interest.

Palavras-chave: Kaolinite, ultrasounds, structure, properties.

INTRODUÇÃO:

Os tratamentos mecânicos que utilizam ultrassons são usualmente utilizados na preparação de suspensões de caulinos. Até agora, não tem havido preocupação em avaliar das consequências de tratamentos prolongados de ultrassons nas propriedades físicas e estruturais das caulinites.

Tendo em vista a averiguação dos possíveis efeitos realizaram-se estudos em caulinites de diferentes caulinos (tanto em termos de génese como de jazida).

O objectivo deste trabalho é o de evidenciar através de alguns resultados experimentais, como as propriedades físicas e estruturais de caulinites são modificadas pela acção de ultrassons.

MATERIAIS:

O trabalho experimental incidiu sobre cinco caulinos, três de origem residual e dois de origem sedimentar. No quadro I encontram-se indicadas as principais propriedades.

QUADRO I

Amostra	Densidade	pH	Sup. Espec (m ² /g)	L*	a*	b*	Grav de Branco	Tom Amarelado	Ind. Crist HincK	Parâ. Abert. Granul.
S2	2,52	4,65	9,2	84,5	5,9	14,5	83,5	5,1	1,00	0,62
R2	2,61	6,15	8,9	82,1	6,6	15,1	81,5	7,0	0,83	0,57
R38	2,77	5,25	6,9	82,3	7,8	15,8	78,3	7,8	0,90	0,75
D2	2,38	5,45	12,5	85,4	5,5	15,5	79,7	8,3	0,23	1,23
P2	2,35	5,65	14,1	75,1	10,9	16,6	71,6	12,3	0,65	1,52

S2-Separado <2μ do caulino residual EPS (Reino Unido); R2-Separado <2μ do caulino residual Alvarães Residual (Portugal); R38-Separado <38μ do caulino residual Alvarães Residual (Portugal); D2-Separado <2μ do caulino sedimentar Alvarães Sedimentar (Portugal); P2-Separado <2μ do caulino sedimentar FUSU (Tanzânia).

MÉTODOS:

Suspensões dos caulinos com diferentes concentrações em sólidos foram submetidas a tratamentos ultrassônicos com diferentes intensidades e tempos de actuação. Também foram realizados tratamentos com o efeito combinado da intercalação de hidrato de hidrazina (que modifica a energia das ligações de coesão intercamadas estruturais nos cristais de caulinite) com o tratamento ultrassónico, facilitando-se rotações e translações aleatórias entre camadas ou grupos de camadas estruturais, resultando disso a diminuição da energia entre camadas estruturais. Tais tratamentos promovem a clivagem basal (delaminação) dos cristais de caulinite. No quadro II encontram-se referidas as preparações efectuadas.

QUADRO II

Tratamentos	Descrição dos tratamentos
A	Suspensão de caulino (76% de sólidos)+hidrato de hidrazina+agitação ultrassônica (200W até 3 horas)
B	Suspensão de caulino (76% de sólidos)+agitação ultrassônica (200W até 3 horas)
C	Suspensão de caulino (38% de sólidos)+hidrato de hidrazina+agitação ultrassônica (200W até 3 horas)
D	Suspensão de caulino (38% de sólidos)+hidrato de hidrazina+agitação ultrassônica (100W até 3 horas)

Nas preparações correspondentes aos tratamentos referidos no quadro II foram determinadas as propriedades seguintes:

Cor: Foi determinada utilizando um espectrofotômetro e os resultados são expressos em termos de CIE L*,a*,b*, onde L* representa o brilho, variando entre zero (preto) e 100 (branco); a* representa o tom vermelho, quando (+), verde, quando (-), sendo zero quando cinzento; b* representa amarelo quando (+), azul quando (-), sendo zero quando cinzento.

Grau de brancura: Foi avaliada por meio de um fotômetro de reflexão, sendo a reflectância determinada a um comprimento de onda efectivo de 457nm e dá uma ideia relativa da brancura do pigmento mineral. Juntamente com esta propriedade determina-se o tom amarelo (amarelidade), o qual mede o incremento de luminosidade que se produz na medição da reflectância ao comprimento de onda do amarelo (570nm) e dá uma ideia se o branco é azulado ou amarelado.

Densidade: Foi determinada utilizando um picnômetro e água destilada.

pH: Foi determinado em suspensões aquosas com 10% de sólidos, sendo o resultado obtido por meio de um medidor de pH de electrodo de vidro.

Superfície específica: Esta propriedade foi medida pelo método do azul de metileno.

Cristalinidade: O grau de cristalinidade das caulinites foi avaliado através do índice de cristalinidade de Hinckley (HCI).

Distribuição dimensional do grão: Foi determinada utilizando um analisador de partículas laser. Esta técnica dá a distribuição dimensional das partículas em termos de diâmetro esférico equivalente embora se saiba que as partículas de caulinite são achatadas com diferentes relações diâmetro/espessura.

RESULTADOS:

COR

Os resultados obtidos para os parâmetros definidores de cor (L*,a*,b*) são, de certo modo, semelhantes aos verificados com o grau de brancura e o tom amarelo. O tratamento A é, entre todos os tratamentos a que foram submetidos os caulinos, aquele em que se obtém melhorias sensíveis, em contraste com o ensaio B onde as amostras parece tenderem para uma coloração acinzentada, daí a redução evidente dos tons amarelo e azul. No quadro III estão indicados os valores dos parâmetros L*,a*,b* referentes aos diferentes tratamentos realizados.

QUADRO III

Amostra	Inicial	Tr.				Inicial	Tr.				Inicial	Tr.			
		A	B	C	D		A	B	C	D		A	B	C	D
S2	84,5	86,1	83,8	85,1	85,2	5,9	5,2	4,9	4,7	4,5	14,5	10,8	12,1	12,5	11,9
R2	82,1	84,3	80,6	82,8	82,2	6,6	5,9	7,6	5,8	5,2	15,1	13,1	15,1	10,6	13,0
R38	82,3	83,6	79,5	82,5	82,7	7,8	5,4	6,1	6,4	5,9	15,8	14,0	10,1	14,2	11,9
D2	85,4	86,5	83,9	84,9	85,9	6,6	4,8	4,9	5,6	5,5	15,5	12,8	10,2	13,9	14,1
P2	75,1	75,4	70,4	73,8	74,7	10,9	9,1	7,9	7,6	10,5	18,6	16,1	12,5	17,1	16,5

GRAU DE BRANCURA E TOM AMARELO

Com a formação de novos planos basais devido à delaminação que resulta da acção combinada do hidrato de hidrazina (agente intercalante) e dos ultrassons, há uma melhoria nítida do grau de brancura especialmente no tratamento A. Nos outros tratamentos, devido a factores ainda não esclarecidos, não se conseguiu melhorar o grau de brancura, apesar dos valores obtidos serem muito semelhantes às das amostras iniciais. No entanto, o tom amarelo, em todos os tratamentos realizados, mostra uma clara redução. No quadro IV dá-se conta das modificações do grau de brancura e do tom amarelo.

QUADRO IV

Grau de Brancura					Tom Amarelo						
Amos- tras	Ini- cial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D	Amos- tras	Ini- cial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D
S2	83,5	85,1	83,0	83,4	81,9	S2	5,1	4,4	4,8	4,5	4,6
R2	81,5	83,4	80,1	81,6	81,1	R2	7,0	6,2	5,6	6,5	6,4
R38	78,9	80,8	77,3	78,0	78,0	R38	7,8	5,1	4,4	6,6	6,9
D2	79,7	81,9	77,8	77,8	79,9	D2	9,3	6,4	5,1	5,8	6,1
P2	71,8	73,4	69,5	70,9	70,8	P2	12,8	10,4	7,0	9,4	9,1

DENSIDADE

Embora seja uma propriedade importante ao mostrar as variações estruturais na caulinite, a densidade só é importante, em termos comerciais, quando é relacionada com o poder de dispersão da luz por unidade de peso do pigmento. Com o ensaio A verificaram-se as maiores variações de densidade, sendo curioso verificar que, nalgumas amostras, o ensaio D origina valores baixos de densidade e, em certos casos, verifica-se que as variações das condições dos ensaios parece não terem um reflexo assinalável na densidade. Os resultados obtidos em relação a esta propriedade estão indicados no quadro V.

QUADRO V

Amostras	Inicial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D
S2	2,52	2,38	2,43	2,40	2,48
R2	2,61	2,33	2,46	2,40	2,40
R38	2,77	2,49	2,57	2,66	2,54
D2	2,38	2,25	2,31	2,30	2,35
P2	2,35	2,13	2,12	2,20	2,24

pH

Do ponto de vista comercial o pH é importante porque afecta a floculação e a dispersão das suspensões de caulino correspondentes de formulações utilizadas no fabrico do papel. O caulino vem sendo usado, cada vez mais, em formulações com valores de pH neutro ou ligeiramente alcalino. Os valores de pH das amostras iniciais é um pouco baixo, à excepção da amostra R2 devido à utilização de soluções ácidas usadas como floculantes. Devido ao valor de pH elevado do hidrato de hidrazina (12,6), todos os tratamentos em que este é utilizado verifica-se uma evidente subida dos valores de pH das amostras, com destaque para o tratamento C com os valores mais elevados, apesar da menor concentração de sólidos e menor intensidade de ultrassons. Verifica-se que, em todos os ensaios, há uma subida nítida dos valores de pH para valores ligeiramente ácidos. No quadro VI encontram-se indicados os valores de pH obtidos.

QUADRO VI

Amostras	Inicial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D
S2	4,65	6,30	5,35	6,65	5,90
R2	6,15	6,75	6,25	5,45	5,88
R38	6,75	6,40	6,50	6,80	5,75
D2	5,45	6,15	6,10	6,55	6,35
P2	5,65	6,00	5,45	5,20	6,15

SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Esta propriedade é de grande importância porque, caulinos com elevada superfície específica, podem levar ao aumento da viscosidade e à necessidade de mais ligante quando utilizados no revestimento do papel. Quando utilizados como carga, caulinos com elevada superfície específica necessitarão de mais agente de retenção. O quadro VII mostra os dados da superfície específica em função do tipo de tratamento e das amostras ensaiadas. Em todos os tratamentos verifica-se um aumento, mais ou menos assinalável, da superfície específica, de acordo com as condições dos tratamentos. O tratamento A é o mais eficiente em termos de aumento da superfície específica, provocando um aumento desta propriedade entre 29% e 74%.

QUADRO VII

Amostra	Inicial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D
S2	11,2	17,8	14,2	13,5	13,2
R2	10,9	17,2	14,8	13,3	12,9
R38	8,9	14,0	10,9	10,2	9,7
D2	14,5	18,1	17,8	17,1	16,9
P2	16,1	20,2	18,3	18,1	19,5

CRISTALINIDADE

O tratamento A induz a maior redução da cristalinidade. Os caulinos residuais, com valores elevados de HCI, sofrem redução drástica do HCI. Em cerca de 3 horas de ensaio, a cristalinidade da caulinite pode ser reduzida de cerca de 1 até perto de zero. A elevada concentração de sólidos favorece um maior número de choques inter-partículas e a transmissão das vibrações. A intensidade dos ultrassons é também influente. As variações da intensidade dos ultrassons e a concentração de sólidos exercem uma grande influência na cristalinidade (quadro VIII).

QUADRO VIII

Amostra	Inicial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D
S2	1,05	0,33	0,90	0,79	0,90
R2	0,83	0,05	0,52	0,65	0,75
R38	0,90	0,15	0,58	0,52	0,78
D2	0,23	0,00	0,12	0,00	0,00

DISTRIBUIÇÃO DIMENSIONAL DO GRÃO

Uma das propriedades mais importantes dos caulinos é a sua distribuição dimensional do grão, porque, em muitas situações e especialmente para se obter papel com revestimento com elevado lustro, é necessário que o caulino possua partículas muito finas. No quadro IX, apresentam-se os resultados relativos a um parâmetro que dá boa ideia da presença de finos, que é o parâmetro da abertura da distribuição, representado pela fórmula $(D75-D25)/2 \cdot D50$. Quanto mais elevado for o parâmetro, maior será o número de partículas finas.

QUADRO IX

Amostra	Inicial	Trat. A	Trat. B	Trat. C	Trat. D
S2	0,62	0,82	0,77	0,80	0,79
R2	0,57	0,59	0,60	0,63	0,62
R38	0,76	0,86	0,80	0,84	0,81
D2	1,23	1,39	1,24	1,26	1,27
P2	1,52	1,59	1,53	1,56	1,55

CONCLUSÕES:

As propriedades físicas dos caulinos tratados e ensaiados são fortemente influenciadas pela acção dos ultrassons (intensidade), pela concentração de sólidos e pelo efeito do hidrato de hidrazina como agente intercalante. O tratamento A é aquele onde se obtém o melhor compromisso entre as propriedades avaliadas.

EL PROCESO DE ALTERACION ACIDA EN MODELOS EXPERIMENTALES DE ARGILIZACION AVANZADA.

QUERALT, I. (1); PLANA, F. (2) y KANAZIRSKI, M. (2).

(1) Institute Earth Sciences "Jaume Almera". CSIC. Av. Martí Franques. s/n.08028 Barcelona.

(2) Geological Institute "Strachimir Dimitrov" Bulgarian Academy of Sciences. Ac.Georgi Boncev, Bl 24 1113 Sofia, Bulgaria.

ABSTRACT

Rock alteration with alunite and pyrophyllite formation have been described in natural systems in epithermal ore deposits where acid solutions are affecting the rocks. This has induced us to carry out experiments in order to establish the effect of reacting agents and the temperature on intermediate rocks alteration.

Natural alunite and pyrophyllite formation in advanced argillic alteration, wich commonly takes place by reaction of a solution with a source rock, was simulated in experiments using propylitized granodiorite rocks from Assarel ore deposit (Bulgaria) using hydrochloric and sulfuric acids as reacting solutions. Experiments were performed at two temperatures (250°C, 350°C) in autoclave vessels.

Reaction products were identified by X-ray diffraction (XRD) procedures using powder to identify the minerals in the whole rock and oriented aggregates to characterize the clay fraction. Alunite appears in the sulfuric acid reactions at both temperatures whilst pyrophyllite only appears at high temperature associated with mixed-layer I/SM clays.

KEYWORDS: Experimental mineralogy, alunite, pyrophyllite, advanced argillic alteration.

INTRODUCCION

Mientras que los diversos procesos de alteración mediante soluciones salinas o alcalinas sobre rocas de tipo básico ha sido ampliamente estudiada en sistemas experimentales, sobre todo en los aspectos referentes a la génesis de zeolitas (Barth-Wirsching & Höller, 1989; Zhdanov et al., 1990), no sucede lo mismo en el caso de la alteración ácida sobre rocas de tipo intermedio donde existe una relativa escasez de estudios, a pesar del notorio interés por su posible aplicación en exploración geoquímica.

Las investigaciones sistemáticas sobre la modelización experimental del metasomatismo ácido han sido realizadas por Zaraiski et al. (1981) y Zaraiski (1989). Los resultados obtenidos son importantes para la investigación de las condiciones físico-químicas de la formación de los minerales metasomáticos así como para la obtención de las paragénesis minerales características y la zonación en los extremos de argilización intensiva. En sus experimentos excluyen soluciones de ac. sulfúrico, para investigar las condiciones de la formación de las paragénesis que contienen alunitas, que son características de los yacimientos epitermales tipo "high sulfidation" (White & Hedenquist, 1990).

Los experimentos para modelización de columnas metasomáticas de difusión de la argilización y de la alunitización de granito y diorita con uso o aplicación de soluciones 0.3N H₂SO₄ están realizados por Chernoruk et al. (1970) a temperatura de 280°C y presión de 65 Kg/cm² y en ellos aparece una zona de alunitización inmediatamente anterior a la zona de caolinitización. En la parte inferior de la zona de alunitización no aparece caolinita, que según los autores confirma la existencia del equilibrio entre los dos minerales (caolinita-alunite) en la temperatura de 280°C.

En los ensayos de modelización (Kazhkaii, 1972) de la génesis de alunite en rocas volcánicas de composición andesítica, con la participación de soluciones de ac. sulfúrico+sulfato potásico, a temperaturas de 200°C y 300°C y presiones de 60

y 87 atmósferas correspondientes a dichas temperaturas, aparece una columna metamórfica con zona alunitica exterior y zona de caolinita intermedia. Como resultado destacable se debe citar que la existencia paragenética alunita-caolinita tiene lugar cuando el pH es igual a 3.7, mientras que a pH superior la alunitización pasa a caolinitización. Rodríguez-Clemente & Hidalgo (1985) realizan trabajos de síntesis de alunita, así como trabajos de alteración ácida experimental sobre rocas volcánicas del SE español, en el que se utilizan rocas originalmente alteradas, en similares condiciones a las del presente estudio.

En este trabajo se presentan los primeros resultados del estudio del proceso de argilización avanzada en modelos experimentales con soluciones ácidas, con el propósito de enriquecer la información básica de los campos de estabilidad durante el proceso y resaltar algunas particularidades características. Habida cuenta de que la alteración conduce a la formación de fases con tamaños en el rango micro y submicrométrico con dominancia de minerales de la arcilla, el estudio mineral se ha realizado de un modo principal, por métodos de difracción de Rayos X.

MATERIALES

Como materia prima para la realización de las experiencias de alteración ácida se utilizaron rocas encajantes de la mineralización epitermal del yacimiento de Assarel, Bulgaria, estudiado previamente por Angelkov et al. (1980). Las alteraciones hidrotermales caracterizan el yacimiento de Assarel donde aparece uno de los tipos de alteraciones extremas de yacimientos epitermales: el tipo "acid-sulfated" según Heald et al. (1987); "high sulfidation" según Bonham (1986) o "caolinitico-alunitica" (Berger and Henley, 1989), todos ellos definidos en contraposición al tipo "adularia-sericita" o "low sulfidation", en yacimientos epitermales según la terminología de los mismos autores.

En el yacimiento de Assarel no se encuentran rocas inalteradas o con poco desarrollo de la alteración. Por esta razón como roca inicial en la realización de los experimentos se usó una roca propilitizada de la aureola exterior relativamente menos alterada, con relictos parcialmente conservados de la roca primaria, la roca es un pórfido granodiorítico propilitizado de los stocks del yacimiento.

Al microscopio óptico, se presentan fenocristales de plagioclasa (1-2 mm.), particularmente sustituidos por sericita y, en pequeñas cantidades, epidota. Los minerales máficos están pseudomorfizados por clorita. La matriz está compuesta por cuarzo, sericita, feldespato potásico, clorita y minerales de la arcilla. Se encuentran granos aislados de mineral de mena.

Por difracción de Rayos X, se identifican como minerales constituyentes, feldespato potásico, cuarzo y plagioclasa. En los minerales arcillosos, predomina caolinita, se encuentra clorita y, en cantidad menor, una mica no hidratada o suavemente hidratada que corresponde a moscovita 1M (según Omelyanenko (1982), "sericita" $\delta = 0.02 \text{ \AA}$). La asociación mineral no nos permite determinar el grado de cristalinidad de kaolinita.

Los datos del análisis químico (XRF) son: $\text{SiO}_2 = 58.90$, $\text{TiO}_2 = 0.62$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.59$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t}) = 5.14$, $\text{MgO} = 2.41$, $\text{CaO} = 0.12$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.10$, $\text{K}_2\text{O} = 3.31$, Pérd. calc. = 7.67.

DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental de los ensayos de alteración ácida se realizó conforme a las trabajos desarrollados por Zaraiskii et al. (1981). Las experiencias fueron realizadas en el Laboratorio de modelización experimental de yacimientos metálicos del Instituto de Mineralogía Experimental de la Academia de Ciencias Soviética (Chernogolovka, Rusia).

Las condiciones de los ensayos, establecidas en base a los trabajos citados en el capítulo introductorio, para la modelización del metasomatismo ácido se presentan en la Tabla 1.

Las condiciones del ensayo configuran un sistema abierto con componentes totalmente móviles según los criterios de Korzhinskii (1969), porque se utiliza un

volumen grande de la solución que afecta a la roca con una elevada relación solución/roca (desde de 100.9/0.8 hasta 130/0.8) condición característica de los sistemas metamórficos naturales.

Tabla 1. Condiciones experimentales

Muestra	Temp. (°C)	Presión (Kbar)	Solución (Conc.)	Tiempo (h.)	pH	
					inicial	final
A-1	250	1	0.1N HCl	288	1.25	1.29
A-2	350	1	0.1N HCl	288	1.25	1.44
A-3	250	1	0.1N H ₂ SO ₄	288	1.30	1.46
A-4	350	1	0.1N H ₂ SO ₄	288	1.13	1.72

Otra particularidad es el uso de rocas molturadas, con un propósito de acrecentar la intensidad, efectividad y uniformidad del ataque metamórfico.

El diseño del equipo utilizado para la experimentación consiste básicamente, en una modificación del equipo descrito por Zaraiskii (1989). Las rocas trituradas se introdujeron con presión manual en crisoles abiertos de platino con un diámetro de 5 mm. y longitud de 50 mm. con un volumen exterior de 0.8 cc. y grosor de pared de 0.2 mm.

Los tubos de ensayo se introdujeron verticalmente en un reactor autoclávico de aleación de titanio resistente a la corrosión con un volumen de 150 cc. Para saturación de la solución con SiO₂ se adicionó cuarzo triturado, añadido en el interior del contenedor hermético.

Durante la realización de los experimentos, la solución reacciona por mecanismos difusivos, interaccionando con el pórfido granodiorítico propilitizado, penetrando en la parte abierta del crisol. En dirección inversa, se realiza un aporte difusional de componentes de la roca hacia el fluido. Se usan autoclaves con un volumen alrededor de 300 cc., de aleación termoresistente, con presión hidrotermal compensatoria. Los reactores se calientan en hornos de resistencia vertical, sin gradiente de temperatura. Después de los ensayos pueden observarse dos o tres zonas de alteración de las rocas iniciales, en la columna metamórfica obtenida.

Finalmente, las probetas de ensayo obtenidas fueron seccionadas de acuerdo con las observaciones ópticas para obtener diferentes muestras donde realizar los ensayos de caracterización mineral.

En cada una de las muestras obtenidas a partir de los distintos ensayos se ha realizado el difractograma mediante el método de polvo cristalino, con previa disgregación en mortero manual de ágata. Igualmente se procedió, siguiendo las técnicas clásicas de separación de arcillas por sedimentación, a la obtención de las fracciones inferiores, donde es previsible se desarrollen las principales fases de neoformación.

Los estudios de la fracción arcilla se realizaron mediante la deposición de agregados orientados sobre soporte de vidrio, a los que posteriormente se sometió a tratamientos con etilen-glicol (para la determinación de minerales expandibles) y calentamiento a 550°C (usualmente utilizado para determinar con claridad la influencia del pico de 7Å de clorita sobre el máximo de difracción de caolinita).

La identificación de las fases minerales en el análisis cualitativo se realizó por comparación con los standards (sets 1-40) del JCPDF. La caracterización de los minerales arcillosos se realizó conforme a los esquemas y modelos propuestos por Thorez (1975, 1976).

RESULTADOS Y DISCUSION

Tras los ensayos de alteración ácida, sólo permanecen presentes en todas las muestras, cuarzo y pirita, ésta última en baja proporción. Los resultados obtenidos para cada tratamiento se describen a continuación.

Alteración con HCl.-

En el ensayo a la temperatura de 250°C, los difractogramas de las muestras (roca total) de la zona de ataque ácido directo presenta trazas de jarosita y la desaparición de feldespatos y de los espaciados de 14Å de cloritas, permaneciendo constante la presencia del resto de minerales detectados por DRX (cuarzo, illita, caolinita y pirita). En el ensayo a temperatura superior (350°C), todas las muestras presentan indicios de jarosita y la desaparición generalizada de feldespatos.

La extracción de la fracción inferior a 2 micras, así como los tratamientos específicos, permiten identificar como minerales de la arcilla, en las zonas más alejadas del ataque ácido, illita, caolinita, clorita y esmectita. En el presente trabajo el término esmectita se utiliza como forma de designar el conjunto de minerales de la arcilla con espaciados entre 12Å-15Å con desplazamiento de los máximos de difracción hacia los ángulos más bajos tras el tratamiento con etilenglicol. El estudio de las muestras glicoladas presenta el carácter expandible de las mismas hacia reflexiones entre 14Å- 18 Å.

Mientras que illita y caolinita permanecen casi constantes y clorita desaparece en la zona inmediata al ataque directo, la distribución de esmectitas se encuentra estrechamente relacionada con las diferentes condiciones fisico-químicas en el interior de la probeta de ensayo. En la alteración a 250°C, desaparecen en la zona sometida a ataque directo, su contenido aumenta de forma progresiva hacia el interior y presentan muy bajos contenidos en la zona más alejada del ataque ácido. En las experiencias a 350°C, su contenido es más elevado que en la temperatura inferior con parecida distribución zonal.

Alteración con H₂SO₄.-

En la experiencia a 250°C se constata la práctica desaparición de illita, clorita y feldespato en la zona de ataque ácido directo, zona en la que se identifica la presencia de alunita de neoformación. La cantidad de alunita disminuye rápidamente en zonas alejadas del ataque directo.

En el ensayo a 350°C, la desaparición de feldespato es un hecho evidente en todas las muestras, reflejando un comportamiento idéntico al ataque con HCl. En la zona de ataque directo, desaparecen asimismo illita, kaolinita y clorita, apareciendo alunita y pirofilita. En todas las muestras existen trazas de jarosita.

Los análisis efectuados sobre la fracción arcillosa permiten apreciar que la presencia y distribución de esmectitas a 250°C sigue la misma pauta que en los ensayos con ácido clorhídrico, pero a la temperatura de 350°C no se presentan esmectitas apareciendo, de forma notoria, disimetrías en los picos de difracción de 10 Å aspecto característico de los interestratificados de tipo I/SM. La pirofilita puede considerarse como el filosilicato más característico de la alteración por ac. sulfúrico, y sólo aparece en la temperatura superior. Su distribución queda restringida a la zona de ataque ácido intenso y desaparece rápidamente en favor de caolinita e illita. El espaciado característico a 9.2 Å se transforma hacia espaciados de 9.6 Å con la solvatación con etilen glicol, fácilmente diferenciables en las muestras donde coexiste con illita

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del personal del Laboratorio de Modelización de yacimientos metálicos del Instituto de Mineralogía Experimental de la Academia de Ciencias Soviética, en Chernogolovka, donde se desarrolló gran parte del trabajo experimental, y en especial a los Drs. G.P. Zaráiskii y I.P. Ivanov.

Este trabajo ha sido desarrollado dentro del marco del Convenio de

Cooperación C.S.I.C. (España)-Academia de Ciencias de Bulgaria y del Proyecto "Alteraciones de tipo ácido sulfático y adularia-sericitico en yacimientos epitermales" del Fondo de Investigaciones Cientificas del Ministerio de Ciencia y Educación Superior de Bulgaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Angelkov, K. y Parvanov, B. (1980): *The Assarel porphyry copper deposit, Bulgaria*. En: European Congress on Copper Deposits. Belgrad, 59-62.
- Barth-Wirsching, U. y Holler, H. (1989): *Eur. J. Mineral.*, 1,489-506.
- Berger, B.R. y Henley, R.W. (1989): *Advances in the understanding of epithermal gold-silver deposits - With special reference to deposits of the western United States*. En: *The Geology of Gold Deposits: The prospective in 1988*. (R.Keays, R.Ramsay and D.Groves Eds.) Econ. Geol. Mon. 6.
- Bonham, H.F.Jr. (1986): *Models for volcanic-hosted epithermal precious metal deposits: A review*. International Volcanological Congress, New Zealand, Proc. Symposium, 5, 13-17.
- Chernoruk, S.; Kazitsyn, Y.; Dubik, O. y Nechiporenko, G. (1970): *Experimental investigations of hydrothermal argillization of granitoid rocks*. En: *Problems of metasomatism*. Nedra Ed. Moscu, 351-361 p.
- Heald, P.; Hayba, D.O; y Foley, N.K. (1987): *Econ. Geol.*, 82, 1-26.
- Kazhkai, Ch. (1972): *Physicochemical conditions of alunite formation*. (en Ruso). Ed. Elm. Baku, Azerbaijan. 67 pp.
- Korzhinskii, D.S. (1969): *Metasomatic zoning theory*. (en Ruso). Ed. Nauka. Moscu, 111 pp.
- Omelyanenko, B.I.; Valovikova, M.; Dritz, B.; Zvyagin, B.; Andreeva, S. y Sajarov, B. (1982): *Izvestia Acad. Sci. USSR. Ser. Geologiskaya*, 5, 69-87. Moscow.
- Rodriguez-Clemente, R. and Hidalgo, A. (1985): *Physical conditions in alunite precipitation as a secondary mineral*. En: *The Chemistry of weathering*. J.I.Drever (Ed.). Nato Sci Series. vol. C49. p. 121-142. D. Reidel Publish. Dordrecht, 324 p.
- Thorez, J. (1975): *Phyllosilicates and clay minerals. A laboratory handbook for their X-Ray Analysis*. G.Lelotte Ed., Dison, Belgium, 579 p.
- Thorez, J. (1976): *Practical identification of Clay Minerals*. G.Lelotte Ed., Dison, Belgium, 90 p.
- White, N.C. and Hedemquist, J.W. (1990): *J. Geochem. Exploration*, 36, 444-474.
- Zaraiskii, G.P. (1989): *Zoning and formation conditions of metasomatic rocks*. (en Ruso). Ed Nauka. Moscú. 341 pp.
- Zaraiskii, G.P.; Shapovalov, Y.B. y Belyaevskaya, O.N. (1981): *Experimental investigations of acid metasomatism*. Ed. Nauka, Moscu. 218 pp.
- Zhdanov, S.P.; Khovshchev, S.S. y Feoktistova, N.N. (1990): *Synthetic zeolites. Vol.I: Crystallization*. Gordon and Breach Science Publishers. New York. 296 p.
- Zharikov, V.A. (1982): *Geochimiya*, 12,1754-1779.
- Zharikov, V.A. y Omelyanenko, B.I. (1978): *Classification of metasomatites*. En: *Metasomatism and ore formation*. Ed. Nauka, Moscu, 9-28 (en Ruso).

LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN LOS AMBIENTES DEPOSICIONALES DE LA Fm. ESCUCHA (ALBIENSE MEDIO, SISTEMA IBERICO).

PLANA, F.(1); QUERALT, I.(1); QUEXOL, X.(1); FERNANDEZ TURIEL, J.L.(1) y SANFELIU, T.(2).

(1) Institute Earth Sciences "Jaume Almerà". CSIC. Av. Martí Franques. s/n.08028 Barcelona.

(2) Universitat "Jaume I". Ctra. Borriol s/n. 12006 Castelló de la Plana.

ABSTRACT

The Escucha Fm. (Middle Albian, Iberian Range, NE Spain) consists of alternating coal bearing and fine siliciclastic deposits up to 550 m thick. During Albian times fluvio-deltaic, swamp and marine environments prevailed in this area. Paleoenvironmental modelization were realized from sedimentology data in an earlier study (Querol, 1990) and allow us to distinguish five depositional zones (a/fluvio-deltaic plain, b/peat bog flat, c/brackish water swamp belt, d/delta front, e/prodelta) in order to recognize different mineral assemblages.

Mineralogical analysis in the whole rock and the clay fraction from 49 samples of sediments interbedded in coal sequences were performed by X-ray diffraction means. A semiquantitative estimation of mineral contents in the whole rock and of the clay minerals in fine fraction was obtained following the criterion of Chung (1974) and Inglés & Anadón (1991).

The mineral assemblages in the rocks studied are formed mainly by quartz and kaolinite. Substantial amounts of illite and mixed layer illite/smectite are present, and it is also possible occasionally to identify feldspars, calcite, gypsum, jarosite, hematite and pyrite. There is no correlation between the mineral features of assemblages and the location of the samples in the vertical profiles. The obtained results show a relationship between mineral distribution and the different depositional zones. In this sense, it can be regarded that the amount of the mixed layer illite/smectite -increases to the prodelta sediments-, the ranges of quartz distribution, illite crystallinity -spreading to the fluvio-deltaic deposits- and the kaolinite/illite ratio -lower in prodeltaic environment- are reflecting the changes in the physico-chemical conditions of deposition.

KEYWORDS: Clays, clay minerals, Albian, deltaic sediments.

INTRODUCCION

Los minerales de la arcilla han sido utilizados en estudios paleoambientales por su tendencia a alcanzar estados de equilibrio con las condiciones del medio y por ello, variaciones composicionales o estructurales de los mismos reflejarán cambios en el medio deposicional. Sin embargo, la aplicación general de este criterio no siempre es posible, ya que se encuentran en juego otros aspectos tales como la diagénesis (Srodon 1984, Walker et al. 1990) o el tiempo de residencia (Waples 1980, Ramseyer et al. 1986). Es por ello que la relación arcillas-condiciones ambientales de depósito ha sido utilizado principalmente en estudios de sedimentos cenozoicos y cuaternarios. En sedimentos precenozoicos, existen muy pocos trabajos en este sentido y la mayor parte de estudios han sido orientados hacia la determinación del grado de diagénesis, en base a la transformación esmectita-illita (Srodon 1987) y la determinación de las condiciones térmicas de dicha transición (Freed et al. 1989, Mathieu et al. 1989).

En el caso de la Península Ibérica y en secuencias precenozoicas se han realizado trabajos en el dominio bético (Ortega et al. 1985, Nieto et al. 1989) estudiando los factores evolutivos, paleoambientales y las características del medio deposicional durante el Jurásico y el Cretácico. Recientemente se han realizado estudios similares en el Albiense inferior a medio del Anticlinorio de Bilbao y en el Cretácico Superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Arostegui et al. 1991, Zuluaga et al. 1991) para dilucidar los mecanismos diagenéticos y la

influencia del tiempo de residencia sobre la evolución diagenética. No se conocen antecedentes de trabajos en este sentido en el Cretácico de la Cordillera Ibérica. Con criterio de proximidad geográfica, cabe destacar los trabajos de Inglés et al. (1991) en el Terciario inferior de la Cuenca del Ebro donde se establece una marcada relación entre la presencia de diversos minerales de la arcilla y los distintos ambientes deposicionales.

En el presente estudio se pretende reflejar la distribución de minerales de la arcilla en la formación Escucha en función de los subambientes de depósito y de la evolución vertical del sistema de depósito deltaico del Albiense medio. Con este fin se han muestreado los niveles arcillosos en perfiles de la Fm. Escucha en siete áreas seleccionadas para obtener muestras representativas de todos los subambientes diferenciados. El muestreo se ha realizado siguiendo la evolución del sistema deltaico en la vertical y en el sentido de progradación deltaica.

MARCO GEOLOGICO

La formación Escucha se sitúa en la Zona de Enlace entre la Rama Oriental de la Cordillera Ibérica y el extremo suroccidental de las Cordilleras Costeras Catalanas. Esta unidad fué definida inicialmente por Aguilar et al. (1971) y redefinida, dividida en miembros, por Cervera et al. (1976) y Pardo (1979) y modelizada por Querol (1990). En ella se presentan importantes depósitos de carbón y de arcillas. El primero es explotado para su utilización con fines energéticos y las segundas para su incorporación al ciclo productivo, preferentemente como materias primas en la industria cerámica de las regiones colindantes. Las actividades extractivas facilitan la realización de muestreos sistemáticos en todos sus niveles.

La formación Escucha es la única unidad estratigráfica componente de la Secuencia Depositional de Traiguera (Albiense medio) y presenta un registro sedimentario compartimentado en seis cubetas separadas por umbrales de sedimentación: 1) cubeta de Utrillas, 2) cubeta de Castellote, 3) cubeta de Calanda, 4) cubeta de Oliete, 5) cubeta de Traiguera, y 6) Cubeta de Santa Bárbara. En el presente estudio se han muestreado las facies arcillosas en las cubetas de Oliete, Utrillas, Castellote y Traiguera.

Sedimentológicamente Querol (1990) y Querol et al. (1991) han interpretado la formación estudiada como el registro de la sedimentación en un delta - estuario cuya evolución se refleja en la existencia de tres sucesiones sedimentarias (de progradación, retrogradación y progradación deltaica respectivamente). En este sistema deltaico se han distinguido facies pertenecientes a los subambientes de: 1) prodelta, 2) frente deltaico, 3) llanura mareal, 4) cinturón de marismas, 5) llanura pantanosa, y 6) llanura deltaica fluvial.

MUESTREO

El estudio se ha llevado a cabo con un total de 49 muestras procedentes de ocho afloramientos de la formación Escucha en las provincias de Teruel y Castellón, estudiados con anterioridad por Querol (1990), (secciones estratigráficas de Utrillas, Tronchón-Olocou, Castellote, Traiguera, Estercuel, Corta Barrabasa, Convent Benifassar y Bordón). Todas las muestras han sido tomadas en perfiles situados en canteras actualmente en explotación para obviar en la medida de lo posible la influencia de procesos de alteración meteórica y supérgénica que pueden mediatizar los resultados obtenidos dada la labilidad de minerales arcillosos en el medio edafogénico (Thorez, 1989, Rai et al. 1989).

El muestreo ha sido realizado distinguiendo cinco tipos generales de litofacies arcillosas:

A) Arcillas negruzcas ricas en materia orgánica con frecuentes concreciones de sulfuros y/o bioclastos calcíticos. Generalmente situadas en la base de la Fm. Escucha.

B) Arcillas oscuras ricas en cuarzo y moscovita con limos varvados claros del tramo intermedio.

C) Arcillas plásticas rojizas y grises de la base de la Fm. Escucha en los sectores de Utrillas y Estercuel.

- D) Arcillas plásticas grisáceas o versicolores del tramo superior.
- E) Arcillas compactas grisáceas, blancas, ocres, violáceas o versicolores del techo de la Fm. Escucha.

Asimismo el muestreo se ha efectuado con el criterio de recoger materiales de los diversos subambientes de depósito, basados en el estudio de Querol (1990). Atendiendo a la situación de las arcillas muestreadas, y con criterios puramente sedimentológicos, se han clasificado las muestras en cinco grupos según el medio de depósito donde se sedimentaron: 1) arcillas y margas de prodelta, con litofacies de arcillas A, 2) arcillas y margas de frente deltaico con litofacies A y B, 3) arcillas y margas de llanura mareal y del cinturón de marismas, litofacies A y B, 4) arcillas de llanura pantanosa, litofacies B, D y A, y 5) arcillas de llanura deltaica fluvial, litofacies B, C, D y E.

METODOLOGIA DE ESTUDIO

En cada una de las muestras se ha realizado el análisis mediante difracción de Rayos X de la muestra total, previa disgregación en mortero manual de ágata. Igualmente se procedió, siguiendo las técnicas clásicas de separación de arcillas por sedimentación, a la obtención de la fracción inferior a 2 μm ., para el posterior análisis difractométrico de los minerales de la arcilla.

En el primer caso los difractogramas se obtuvieron mediante la técnica de polvo cristalino, realizando el espectro entre 4 y 70 grados para la identificación de todas las fases minerales presentes en la muestra.

Los estudios de la fracción arcilla se realizaron mediante la deposición de agregados orientados sobre soporte de vidrio, a los que posteriormente se sometió a glicolación y tratamiento térmico a 550°C. Los tres tipos de preparación se sometieron al análisis difractométrico. La primera de ellas entre 2 y 32 grados, para comprobar la ausencia o presencia de otros minerales no arcillosos. Las otras dos (muestras glicoladas y tratadas térmicamente) se sometieron a barridos más cortos, en la región donde aparecen los máximos característicos de los filosilicatos entre 2 y 18 grados.

Las estimaciones cuantitativas de las fases minerales identificadas se realizaron mediante el método de Chung (1974), para establecer las variaciones de las fases entre muestras y respecto a los diversos subambientes. Igualmente, en la fracción arcilla, se ha medido el índice Kubler de cristalinidad de illita siguiendo los criterios expuestos por Eberl y Velde (1989), para establecer posibles relaciones con los mecanismos diagenéticos.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la mineralogía de la fracción total se distinguen cuarzo y filosilicatos como componentes mayoritarios, que frecuentemente superan, en conjunto, porcentajes del 75%. Igualmente se detectan calcita (con porcentaje elevado en una única muestra), hematites, feldespatos, pirita, yeso y jarosita. Como minerales de la arcilla se detectan las reflexiones a 10 Å características de illitas y reflexiones a 7 Å asignadas a caolinita. En algunas muestras es posible observar amplias bandas difusas en la región de 11 a 14 Å, atribuibles a pequeñas cantidades de esmectitas. Es destacable la total ausencia de espaciados de 14 Å correspondientes a cloritas en la práctica totalidad de las muestras estudiadas.

Los análisis de la fracción inferior a 2 μm . efectuados sobre las muestras de agregados orientados permiten observar la presencia de espaciados de 7 Å característicos de caolinita y máximos de difracción en la región de 10 Å típicos de illita. La marcada disimetría de la reflexión 001 de la illita hacia ángulos más bajos, en muchas de las muestras, permite reconocer la presencia de interestratificados del tipo I/SM. El estudio de las muestras glicoladas presenta el carácter expandible de los mismos desplazando sus máximos hacia reflexiones entre 14 y 18 Å. En la mayor parte de las muestras el predominio de caolinita (generalmente 50-85 %) es notable sobre el resto de minerales de la arcilla.

En el aspecto deposicional cabe destacar el incremento de los porcentajes de

interestratificados I/S (fracción arcilla) en las facies de carácter más distal, independientemente de la posición de las muestras en el registro estratigráfico, indicando que su presencia viene más condicionada, en la zona de estudio, por los procesos estrictamente sedimentarios, que por su relación con mecanismos diagenéticos, tal como sucede con claridad en otras regiones.

Los porcentajes de cuarzo se mueven en un rango de distribución mucho más estrecho (17-38 %) en facies distales que en los niveles de carácter fluvial (18-65 %), aspecto lógico a causa de una mayor diversidad de los aportes detríticos. Este hecho queda reflejado de forma idéntica en el índice de cristalinidad de la illita, y en la relación caolinita/interestratificados, lo que refuerza la hipótesis de un marcado control sedimentario sobre la distribución mineral en los niveles pelíticos.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar, M.J.; Ramirez del Pozo, J. y Riba, O. (1971): *Estudios Geológicos*. 27, 497-512.
- Arostegui, J. y Uriarte, J.A. (1991): *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*. 14(1), 15-16.
- Cervera A., Pardo G. y Villena J. (1976): *Tecniterrae*. 4, 25-33.
- Chung, F. (1974): *J. Applied Crystallography*. 7, 526-531.
- Eberl, D.D. y Velde, B. (1989): *Clay Minerals*. 24, 571-577.
- Freed, R.L. y Peacor, D.R. (1989): *Clay Minerals*. 24, 171-180.
- Inglés, M. y Anadón, P. (1991): *Jour. Sed. Petrology*. 61(6), 926-939.
- Mathieu, Y. y Velde, B. (1989): *Clay Minerals*. 24, 591-602.
- Nieto, F.; Ortega Huertas, M., y Velilla, N. (1989): *Clay minerals*. 24, 603-616.
- Ortega Huertas, M.; Nieto, F.; Rodríguez, J. y López Garrido, A.C. (1985): *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*. 8, 307-318.
- Pardo, G. (1979): *Estratigrafía y sedimentología de las formaciones detríticas del Cretácico inferior terminal en el Bajo Aragón turolense*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 470 pp.
- Querol, X. (1990): *Distribución de materia mineral y azufre en los carbones de la Formación Escucha. Relación con los factores geológicos: sedimentológicos y diagenéticos*. Tesis doctoral. Univ. Barcelona. 522 pp.
- Querol, X.; Salas, R.; Pardo, G. y Ardevol, L. (1991): *Albian Coal - bearing Deposits of the Iberian Range in NE Spain*. En: *The Controls on Distribution and Quality of Cretaceous Coals*. Editores: McCabe, P. y Parrish, J., Geol. Soc. America Spec. Paper (en prensa).
- Rai, D.y Kitterick, J.A. (1989): *Mineral equilibria and the soil system*. In: *Minerals in Soil Environments*. SSSA Book Series n.1, 161-198.
- Ramseyer, K. y Boles, J.R. (1986): *Clays and clay minerals*. 34, 115-124.
- Srodon, J. (1984): *Clay Minerals*. 19, 205-215.
- Srodon, J. (1987): *Proc. of the VI Meeting of the European Clay Groups*. Sevilla (Spain). 48-51.
- Thorez, J. (1989): *Between the crystal and the solutions. A graphical overview of the passage to, from, and of the clay minerals in the lithosphere during weathering*. In: *Weathering: Its products and deposits*. Teophrastus Pub. Athens, Greece.
- Walker, J.R. y Thompson, G.R. (1990): *Clays and Clay Minerals*. 38(3), 315-321.
- Waples, D.W. (1980): *Amer. Assoc. of Petrol. Geol. Bull.* 64, 916-926.
- Zuluaga, M.C.; Arostegui, J.; García-Garmilla, F. y Velasco, F. (1991): *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*. 14-1, 120-121.

MINERALOGIA Y GENESIS DE LOS TRAMOS ARCILLOSOS EN LA CUENCA DE CARRION DE CALATRAVA (CIUDAD REAL).

SANCHEZ JIMENEZ, C.(1); PARRAS, J.(1,2) y ACOSTA, A.(1).

(1) Lab. Edafología y Mineralogía (Univ. Castilla la Mancha).

(2) Dpto. Ing. Geológica y Minera. (Univ. Castilla la Mancha).

ABSTRACT: The palygorskite enriched levels of Carrion Basin (Ciudad Real, Spain) are located in the neighbourhood of the town of the same name, enclaved in the so called Calatrava Zone. This palygorskite is associated with neogene sequences, that are the refill of the isolated lacustrine basins. This paper deals with the mineralogical study of this sequences. It proposes that palygorskitic clays are formed by transformation mechanisms from others inherited filosilicates (illite-smectite), in a process of early diagenesis (SUAREZ et al, 1989).

Key words: palygorskite, Carrión, transformation, filosilicates.

I. INTRODUCCION

La Cuenca de Carrión se localiza entre las localidades de Ciudad Real y Carrión de Calatrava, en el borde nororiental del Campo de Calatrava. Constituye una Cuenca lacustre, nutrida en su mayor parte por el aporte de los productos de alteración de los materiales que forman los relieves circundantes, de naturaleza cuarcítica y pizarrosa. En ella se han distinguido tres conjuntos litoestratigráficos: El sustrato hercínico, los depósitos neógeno-cuaternarios y los materiales volcánicos. Los materiales que constituyen el sustrato de la cuenca están formados principalmente por cuarcitas (Arenigiense) y las facies púrpura (Tremadociense), constituidas por unas alternancias de cuarcitas, pizarras y areniscas. La configuración estructural del sustrato, formado a partir de las distintas fases orogénicas hercínicas, juega un importante papel en la génesis y desarrollo de las cuencas neógeno-cuaternarias, determinando en la Cuenca de Carrión su configuración estructural entre el sinclinal de la Atalaya y el anticlinal de Sierra Lucia, con una dirección generalizada E-O.

El vulcanismo queda restringido a restos de antiguos edificios volcánicos muy erosionados, que ponen de manifiesto su actividad en la cuenca mediante esporádicos depósitos piroclásticos (cenizas y lapillis). Los depósitos neógeno-cuaternarios que rellenan la cuenca (Fig.1) ofrecen unas secuencias generalizadas para el resto de las cuencas del Campo de Calatrava. En términos generales corresponden a facies de abanico aluvial, en zonas marginales, que pasan lateralmente a fluvio-lacustres y lagunares. De muro a techo se distinguen las siguientes unidades y conjuntos litológicos:

<i>Unidad conglomerática basal</i>
<i>Conjunto arcilloso</i>
<i>Unidad carbonática superior</i>
<i>Depósitos cuaternarios</i>

II. MATERIALES DE ESTUDIO

El presente trabajo se ha centrado en el estudio del conjunto arcilloso a fin de determinar su composición mineralógica y la génesis de sus materiales. Dicha composición se ha determinado por difracción de rayos X, usando un difractómetro Philips PW-1710 y radiación $\text{CuK}\alpha$. La cuantificación de las distintas especies se ha realizado mediante el procedimiento de los poderes reflectantes.

III. RESULTADOS OBTENIDOS

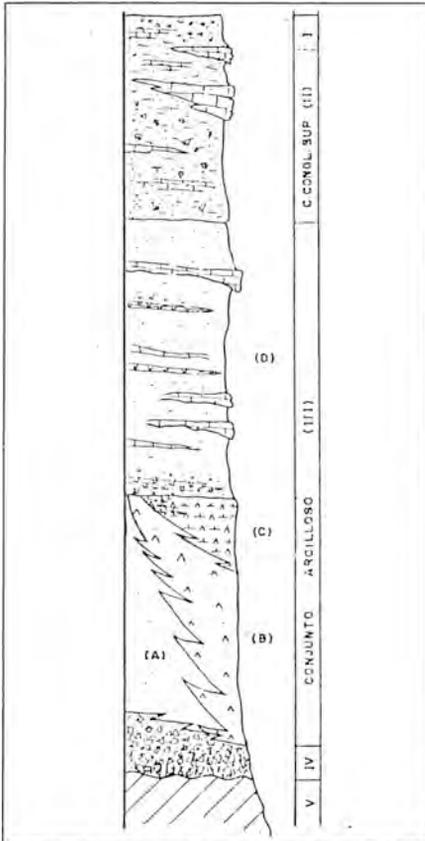


Fig.1.- Secuencia litoestratigráfica

En función de la litología y mineralología, el conjunto arcilloso se divide en las siguientes Unidades:

UN. ARCILLOSA INFERIOR (IIIA): Esta Unidad presenta un contenido en filosilicatos superior al 75%, constituido en su mayor parte por paligorskita, y en menor proporción illita y esmectita. Esta unidad queda restringida a zonas marginales de la cuenca, pasando progresivamente a la Unidad de arcillas con yeso.

UN. DE ARCILLAS CON YESO (III B-C): Esta unidad presenta un contenido en filosilicatos en torno al 50%, en su mayoría esmectita e illita, y en menor proporción paligorskita y caolinita. A diferencia de la unidad anterior, esta unidad destaca por la presencia de yeso cuyo contenido aumenta progresivamente a techo, llegando aquí a ser prácticamente mayoritario, asociado a margas calcodolomíticas (III C).

UN. ARCILLOSA SUPERIOR (III D): Está constituida por arcillas de tipo fibroso (paligorskita y sepiolita) y esmectitas. Hacia muro de esta unidad se observan depósitos piroclásticos sindeposicionales con los niveles arcillosos.

El conjunto arcilloso queda sellado bajo la Unidad carbonática superior, formada por una secuencia caliza con alternancias de margocalizas de tonos claros y de carácter lacustre.

IV. EVOLUCION Y GENESIS DE LAS ARCILLAS

Con los datos mineralógicos obtenidos se ha realizado una matriz de correlación para cada una de las unidades descritas anteriormente. De ellas se deduce que existe una marcada correlación (inversa) entre los pares de variables paligorskita-esmectita y paligorskita-ilita, con coeficientes que oscilan entre -0.5 y -0.8. Esta correlación de carácter inverso se traduce en una cierta relación genética de la paligorskita con respecto a la esmectita e ilita.

Partiendo del hecho de que esmectita e ilita provienen de la alteración de las pizarras paleozóicas (arcillas detríticas) la génesis de la paligorskita queda pues vinculada a mecanismos de transformación a partir de arcillas detríticas (TRAUTH 1977; JONES y GALAN, 1988; DIEZ et al. 1989; SUAREZ et al. 1989).

Esta transformación puede realizarse mediante una fase intermedia, kerolita-estevensita, o bien mediante una fase de gel silicatado (rico en aluminio y magnesio). La ausencia en las muestras estudiadas del interestratificado hace pensar que el origen de la paligorskita está relacionado con mecanismos de transformación a partir de un gel silicatado, que implicaría la transformación previa de la esmectita (aluminico férrica) hacia términos más magnésicos, seguida de una etapa de recristalización y crecimiento de las fibras de paligorskita.

Las observaciones realizadas por microscopía electrónica (SEM) ponen de manifiesto la existencia de éste precursor geliforme a partir del cual crecen las fibras de paligorskita.

Este mecanismo de transformación lleva implícito una serie de condicionantes físico-químicos del medio. Así, el ambiente en que se genera la paligorskita presentaría unas elevadas concentraciones de sílice y magnesio, además de un pH marcadamente alcalino (en torno a 8.5).

Aunque tradicionalmente la paligorskita se ha relacionado con la presencia de calcita (MILLOT 1964; SINGER y GALAN 1984; JONES y GALAN 1988), y asociada a ambientes ricos en magnesio, invocando procesos de dedolomitización (POZO y MARTIN DE VIDALES, 1989; DIEZ et al. 1989; SUAREZ et al. 1989) en las secuencias estudiadas se encuentra asociada a dolomita, y localmente a calcita, por lo que este mecanismo resulta poco probable, siendo aplicable tan solo en zonas puntuales de la cuenca.

Por otra parte, la génesis de los niveles sepiolíticos está relacionada con procesos de neoformación, que se ve favorecido por la circulación de soluciones ricas en sílice y magnesio originadas bajo la influencia hidrotermal (ANCOCHEA 1982-83) y de la degradación de otras arcillas (esmectitas aluminico-magnésicas). Este mecanismo puede explicar la distinta morfología de las fibras de sepiolita, donde no se aprecia su crecimiento a partir de otro precursor.

En la figura 2 se representa la secuencia evolutiva de las arcillas estudiadas, y en particular la paligorskita y sepiolita.

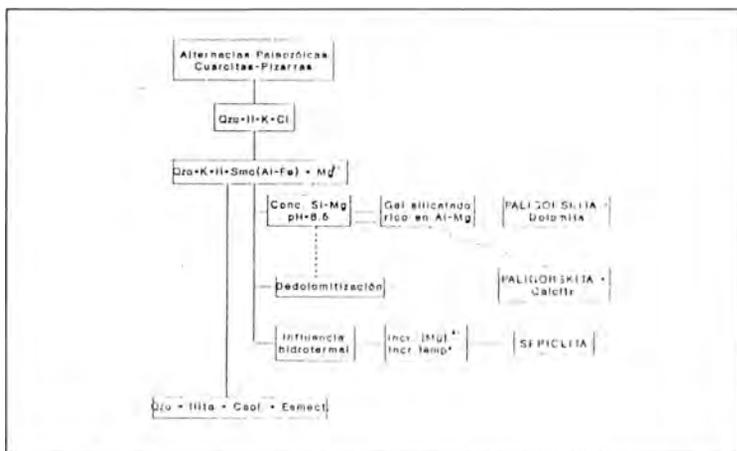


Fig.2.- Secuencia evolutiva de los minerales de la arcilla

BIBLIOGRAFIA

- ANCOCHEA E., IBARROLA E. (1982). Caracterización geoquímica del vulcanismo de la Región volcánica Central Española. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.)* nº 80, pp. 57-88.
- ANCOCHEA E. (1983). Evolución espacial y temporal del vulcanismo reciente de España Central. *Tes.doct. Univ.Compl.Madrid*. 675 pp.
- DIEZ J.A., AÑORBE M., SUAREZ M., NAVARRETE J. y MARTIN POZAS J.M. (1989). Presencia y génesis de los minerales fibrosos de la arcilla en las proximidades de Villamuriel de Cerrato, prov.de Palencia. *Studia Geol. Salm.* 26. pp. 7-25.
- JONES B.F. y GALAN E. (1988). Sepiolite and palygorskite. *En: S.W. Bailey Ed. Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. Min. Soc. of Am.* 19. pp. 631-674.
- MILLOT G.(1964). *Geologie des Argilles. Masson & Cie.Paris*, 498 pp.
- POZO RODRIGUEZ M. y MARTIN DE VIDALES J.L. (1989). Condiciones de formación de paligorskita-sepiolita en litofacies dolomíticas de la cubeta de Piedrabuena. Campo de Calatrava. *Estud. Geológicos*, 45 pp.177-193.
- SINGER A., GALAN E.-ed-(1984). Paligorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology*, 37. Elsevier. 352 pp.
- SUAREZ M., ARMENTEROS I., MARTIN POZAS J.M. y NAVARRETE J. (1989). El yacimiento de paligorskita de Bercimuel (Segovia): Génesis y propiedades tecnológicas. *Studia.Geol. Salm.* 26. pp.27-46.
- TRAUTH N. (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. *Sci. Géol.* 49. 195 pp.

MINERALOGÍA Y GENESIS DE LOS FILOSILICATOS DEL "TRIAS MANCHEGO" BAJO LA CORTEZA NEOGENA.

CORDOBA, A. (1) y ACOSTA, A. (1).

(1) Fac. C. Químicas. Univ. Castilla la Mancha.

ABSTRACT.- In this paper a mineralogical and genetic study of clay minerals of Triassic sediments covered by Neogen rocks at La Mancha (Ciudad Real) is being carried out. Most minerals (illite, kaolinite, smectite and interstratified) are part of the sediment as detritic products, another one mineral (paligorskite) is neoformed, and the rest of them (interstratified and clorite) are originated by transformation.

Key Words: Triassic sediments, clay minerals, La Mancha

INTRODUCCIÓN

En 1988 Torres y Leyva realizan un estudio litoestratigráfico de los materiales triásicos existentes bajo la cobertura neógena de La Mancha (Ciudad Real) a partir de los datos obtenidos en una serie de sondeos. Parte del material utilizado por estos autores nos ha servido para llevar a cabo el estudio mineralógico de estos sedimentos. Estudiamos, por tanto, la mineralogía de la fracción fina de diez series (sondeos) triásicas (figura 1) que estratigráficamente presentan la siguiente sucesión (Torres y Leyva, op. cit.): Gravas de la base (T1), Lutitas de la base (T2), Areniscas (T3), Lutitas superiores (T4) y Lutitas abigarradas (T5).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica de la muestra total (figura 2A) está constituida fundamentalmente por filosilicatos, cuarzo, carbonatos (calcita y dolomita) feldespatos y yeso. También aparecen óxidos de hierro, aunque de manera poco abundante. Estos se presentan en forma de hematitas en la mayoría de las series y de goetita a veces.

Los materiales son, en general, muy arcillosos y los filosilicatos pueden constituir hasta el 70% de la muestra íntegra. El contenido en cuarzo oscila entre 5% y 32%, y los

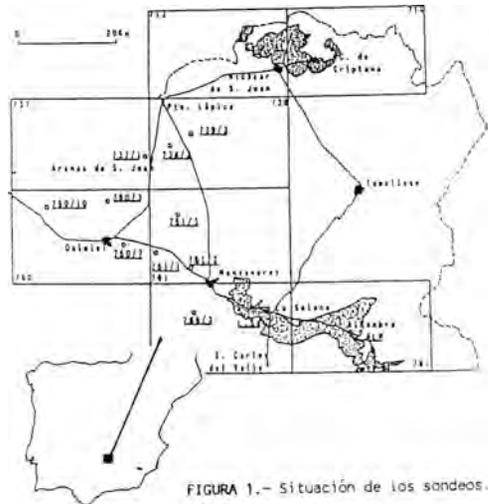


FIGURA 1.- Situación de los sondeos.

feldespatos raramente superan el 5%. El carbonato más frecuente es la dolomita. La calcita sólo se encuentra en dos secuencias. El yeso aparece en los tramos altos de las series, donde los contenidos en cuarzo son bajos.

La distribución vertical de estos minerales permite establecer dos unidades diferentes en algunas series. La composición media de cada unidad en los distintos sondeos se puede ver representada en la figura 2A.

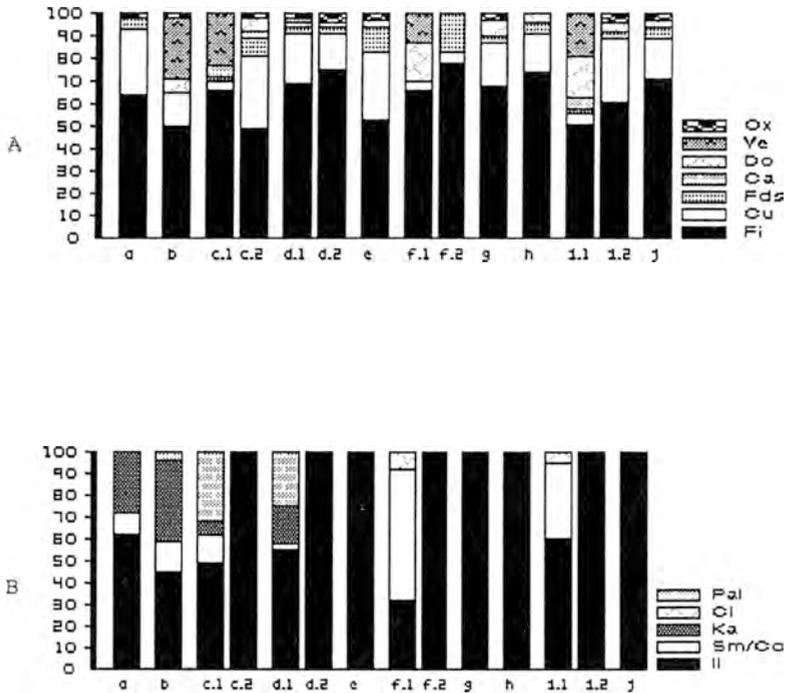


FIGURA 2.- Composición mineralógica media de la muestra total (A) y de la fracción menor de $2\mu\text{m}$. Los sondeos están representados por a: 760/10; b:760/3; c:760/7; d:737/1; e:761/1, f:738/2; g:761/3; h:761/2; i:738/3; j:786/3. El subíndice 1 hace referencia a la unidad superior y el 2 a la inferior.

Las fracciones arcilla y limo tienen una mineralogía similar en lo que a filosilicatos se refiere. Los contenidos, representados en la figura 2B muestran que todas las sucesiones tienen illita como componente arcilloso principal. No obstante se pueden diferenciar series que contienen más del 90% de illita y las que presentan proporciones importantes de minerales esmectíticos. En estas últimas, en general, se distinguen dos unidades: en la inferior, la illita es el componente mayoritario y suele ir acompañada de pequeñas cantidades de caolinita, mientras que en la unidad superior, además de illita, se ha encontrado caolinita, esmectitas, interestratificados 14_c-14_m más o menos regulares, paligorskita y clorita.

La cristalinidad de la illita (Tabla 1) es baja, pero aumenta con el tamaño de partícula, por lo tanto las micas peor cristalizadas son las de la fracción menor de dos micras, que son las más afectadas por la degradación durante el transporte. Generalmente, las micas procedentes de niveles muy arcillosos están muy degradadas, tienen baja cristalinidad y bajos contenidos en aluminio y potasio.

Tabla 1: Valores medios de los parámetros cristaloquímicos de las illitas

Serie	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
760/10	9.010	9.979	0.43	0.18	0.62
760/3	8.997	9.986	0.55	0.17	0.46
760/7	9.011	9.986	0.52	0.28	0.30
737/1	9.012	9.974	0.53	0.32	0.34
761/1	9.015	9.973	0.55	0.38	0.24
738/2	9.024	9.975	0.73	0.56	0.28
761/3	9.016	9.979	0.55	0.38	0.30
761/2	9.016	9.981	0.61	0.42	0.28
738/3	9.018	9.982	0.67	0.45	0.32
786/3	9.018	9.994	0.53	0.43	0.29

(1) = $\frac{b_0}{a_0}$ (2) = $\frac{b_0}{a_0}$ (3) = $\frac{b_0}{a_0}$
 (4) = $\frac{b_0}{a_0}$ (5) = $\frac{b_0}{a_0}$
 (6) = $\frac{b_0}{a_0}$

Los análisis efectuados por microscopía electrónica con EDX incorporado, así como la relación de intensidades y las medidas del parámetro b_0 corroboran la falta de aluminio y de potasio en la mayoría de las illitas. Por otro lado, muestras que en difracción de rayos x dan difractogramas con reflexiones próximas a los 9° (2θ) (aproximadamente 10Å) revelan un contenido en potasio más típico de una esmectita que de una mica, aumentando, a veces, ligeramente el espaciado al tratarlas con etilenglicol, lo que demuestra que en estos casos existen interestratificados desordenados illita-esmectita.

Dada la baja cristalinidad de la illita y la poca variación que muestran los valores de los demás parámetros, desde el área fuente situada al W hasta las secuencias más alejadas, es lógico suponer que tanto las micas como los interestratificados se han heredado de suelos donde previamente habían sufrido una degradación.

Los contenidos de caolinita, en la mayor parte de las series, son muy bajos, inferiores al 5%; sin embargo, en algunas alcanza valores importantes en el tramo superior, llegando a ser el mineral mayoritario de las fracciones arcilla y limo, sobre todo en sondeos que muestran tener una mayor influencia detrítica (737/1, 760/3, 760/7 y 760/10). La mayor abundancia de este mineral en la fracción limo y en las secuencias más próximas al continente evidencian su origen detrítico.

La clorita, cuyo contenido suele ser inferior al 10%, se ha encontrado junto con caolinita e illita en los tramos inferiores de

las series. En este caso suelen dar difractogramas con reflexiones anchas y asimétricas. También suele asociarse con interestratificados 14_c - 14_w en las partes altas de algunas secuencias. Según estas asociaciones, la clorita de los tramos inferiores podría tener un origen detrítico, en tanto que la de tramos superiores podría ser el resultado de transformaciones similares a las indicadas por Lucas (1962).

En la zona de borde donde se han depositado los materiales estudiados, los efectos de la diagénesis no han debido ser importantes, pero ha de tenerse en cuenta que este tipo de clorita se da en las dos secuencias que han alcanzado mayor potencia (738/2 y 738/3) y donde ha habido una actividad de magnesio elevada, puesta de manifiesto por las altas proporciones de este elemento detectadas en los análisis químicos.

En general, la esmectita es un mineral poco frecuente en las series triásicas. Concretamente, en los sedimentos que hemos estudiado sólo aparece en cuatro sondeos; y en estos esporádica y muy irregularmente, puesto que en muestras sucesivas y relativamente próximas se puede pasar de no encontrar nada de esmectitas a tener hasta el 52%. Su presencia está limitada a la parte alta de algunas series, que son precisamente aquellas más ricas en caolinita y con mayor influencia detrítica (760/10, 760/7, 760/3, y 737/1). Dado el conjunto de minerales con los que se asocia, se puede suponer que en la mayor parte de los casos se trata de un mineral heredado. La génesis por neoformación a partir de procesos diagenéticos (Dunoyer de Segonzac, 1969) no parece probable en estos sedimentos, puesto que las esmectitas sólo aparecen en las series más cercanas al continente, donde la diagénesis ha debido ser menor.

La paligorskita solamente se ha encontrado en los sondeos 760/3, 760/7 y 737/1. La falta de minerales fibrosos en la secuencia con mayor influencia detrítica (sondeo 760/10) y más cercana al continente podría descartar el posible origen detrítico (Chamley et al. 1980) de este mineral. Por otro lado si, en nuestro caso, la paligorskita procede de la esmectita por transformación diagenética, (Weaver y Beck, 1977) sería difícil explicar su ausencia en los materiales del sondeo 760/10 que también contienen esmectitas. Sin embargo, las características de las series donde aparece (poca potencia, presencia de carbonatos -esencialmente dolomita- y de yeso), hacen pensar que los materiales que contienen paligorskita se depositaron en una zona de borde de cuenca que presentaba las condiciones idóneas para la precipitación de minerales fibrosos.

En la parte superior del Triás, en las secuencias 738/2 y 738/3, son frecuentes los interestratificados clorita-esmectita más o menos ordenados. En muchos casos son los componentes mayoritarios de la fracción más fina y suelen encontrarse también en la fracción limo. Frecuentemente aparecen asociados con clorita. Su situación en la serie, la asociación mineral con la que aparecen y la falta de esmectitas avalan la hipótesis de que estos interestratificados

minerales heredados, principalmente esmectitas, dando clorita como producto final. Esta transformación se puede producir en la sedimentación o durante la diagénesis precoz.

CONSIDERACIONES FINALES

A partir de los resultados obtenidos y como síntesis final se pueden hacer las siguientes consideraciones:

Durante el Triás inferior los principales aportes que llegan a la cuenca están constituidos mayoritariamente por ilitas que, en ocasiones, están tan degradadas que pueden estar interstratificadas con algunas láminas de esmectitas. Estas ilitas suelen ir asociadas a pequeñas cantidades de caolinita y se distribuyen de forma bastante uniforme por toda la cuenca. El límite más occidental de dicha cuenca, durante esta época, debía estar cerca de la línea dibujada por los sondeos 737/1 y 760/7, ya que más al oeste los materiales triásicos no presentan asociaciones minerales de este tipo.

La ilita va a seguir siendo el mineral casi exclusivo en los materiales que forman los tramos inferiores de la serie, pero la composición cambia claramente en los depósitos del tramo superior (T5), haciéndose más variada y menos uniforme su distribución. Los depósitos se hacen expansivos hacia el oeste y en el límite occidental de la cuenca los aportes están formados principalmente por minerales heredados de un continente donde las acciones pedogénicas a finales del Buntsandstein debieron ser profundas, por lo que, junto con ilita, se deposita gran cantidad de caolinita y esmectitas. La cristalinidad de la caolinita, en estos casos es buena, ya que se trata de aportes que se han producido desde un área muy cercana. Por otro lado los iones lavados en el continente aumentan la concentración iónica de la cuenca y se pueden producir procesos de neoformación y agradaciones. Así, en las áreas más superficiales (zona de los sondeos 760/7, 760/3 y 737/1), donde las concentraciones de sílice y magnesio son suficientes, se puede formar paligorskita y en zonas más profundas (738/2 y 738/3), si la cantidad de sílice no es suficiente y la de magnesio es alta, se producirá la agradación de los interstratificados 14_c - 14_w y su posterior transformación en clorita.

BIBLIOGRAFÍA

- CHAMLEY, H.; DEBRABANT, P.; FOULON, J. y LEROY, P. (1980).- Bull. Soc. Géol. France, 7, XXII, nº 5, 745-755.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1969).- Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 29, 320pp.
- LUCAS, J. (1962).- Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 23, 202pp.
- TORRES, T. Y LEYVA, F. (1988).- II Congreso Geológico de España. Vol.1, pp. 217-220.
- WEAVER, C.E. y BECK, K.C. (1977).- Sed. Geol., 17, 1-24.

CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES FIBROSOS ASOCIADOS A LAS PIZARRAS SILURICAS DEL SINCLINAL DE SERRACIN Y ESTUDIO DE SU MECANISMO DE FORMACION.

BARRENECHEA, J.F.(1); DOMINGUEZ, I.(1); ALONSO, J.(1) y RODAS, M.(1).

(1) Fac. C. Geológicas. Univ. Complutense Madrid. 28040, Madrid.

Abstract:

In the Early Silurian carbonaceous slates of the Serracin syncline there is a series of veins filled by strained fibrous quartz and low-K muscovite. Two types of veins have been distinguished: 1.- veins with antitaxial growth fibers and 2.- veins with sintaxial growth fibers. Fibers in these veins were formed by a "crack-seal" mechanism, produced by successive development of microfissures followed by periods of cementation.

Key words: Silurian, black shales, quartz-veins, muscovite, "crack-seal".

INTRODUCCION.

Los materiales objeto de este estudio se encuentran el Sur de El Muyo, NE de la provincia de Segovia. Este área pertenece a la Sierra de Ayllón, en la parte Oriental de la Sierra de Guadarrama.

La zona está situada dentro del Dominio Oriental del Sistema Central (Bellido et al., 1981), al E de la falla de la Berzosa (Figura 1a). En él predominan rocas metasedimentarias de edad Ordovícica y las formaciones postordovícicas que van hasta el Devónico Inferior (Fernández Casals y Gutiérrez Marco, 1984).

En el área de estudio están representadas tres formaciones: Formación "Pizarras de Rodada", Formación "Cuarcitas de Santibáñez" (Schäfer, 1969) y Formación "Pizarras de Cañamares" (Bultynck y Soers, 1971), equivalentes a las "Pizarras de Serracín" (Bischoff, 1974).

Estos materiales fueron afectados por un metamorfismo de bajo grado (Fuster et al., 1974; Aparicio y Galán, 1980). En la área de estudio, el metamorfismo alcanzó la zona de la clorita, con una temperatura de formación de $300 \pm 20^\circ\text{C}$, y una presión de aproximadamente 2Kb (Fernández et al., 1991). Así mismo, estas pizarras fueron afectadas por las distintas fases de deformación durante la Orogenia Hercínica, y por una etapa de fracturación tardía, que dió lugar a la aparición de una serie de venas rellenas fundamentalmente por cuarzo y objeto de este estudio.

En el presente trabajo se pretende caracterizar las mineralizaciones fibrosas relacionadas con las pizarras Silúricas del Sinclinal de Serracín, y establecer el mecanismo de formación que las generó.

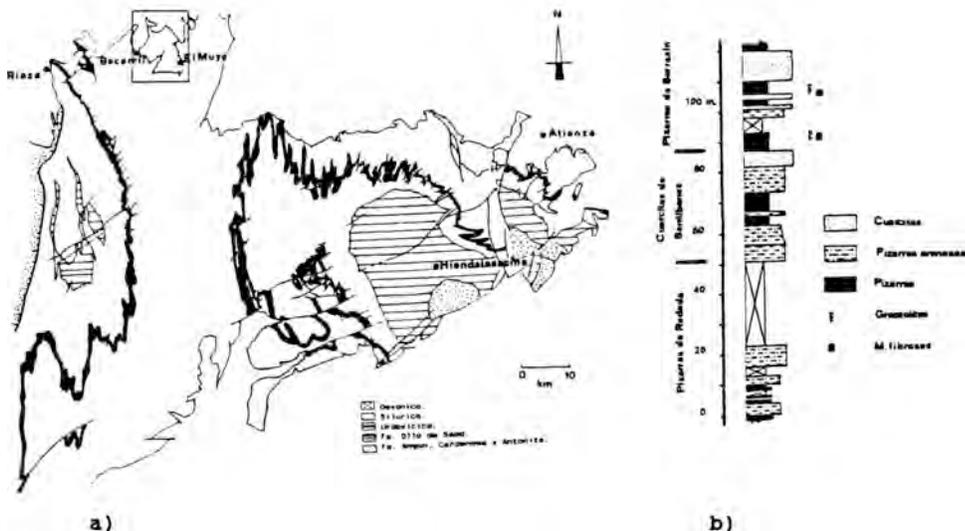


Fig. 1a) Esquema geológico simplificado y ligeramente modificado del área de estudio. (González Lodeiro, 1983).
 1b) Columna estratigráfica de los materiales del área de estudio modificada de Fernández et al. (1991).

METODOLOGIA.

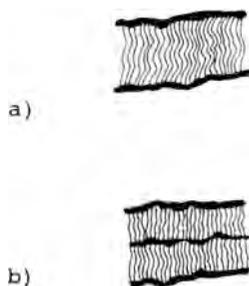
Las muestras estudiadas corresponden a una serie de venas que aparecen en los tramos basales de la Formación "Pizarras de Serracín" (Fig. 1b). Se han seleccionado preferentemente dos tipos de venas en las que se ha efectuado un muestreo de detalle.

El análisis mineralógico de todas las muestras se efectuó mediante un estudio óptico (Zeiss Axiophot), difracción de rayos X (Phillips modelo 1729) y microscopía electrónica de barrido (JMS modelo 6400), utilizando las condiciones habituales en este tipo de estudio. Así mismo la caracterización química de las fases minerales mayoritarias se realizó mediante microsonda electrónica ("CAMEBAX Microbeam" Automática).

RESULTADOS Y DISCUSION.

Estas venas tienen un espesor que oscila entre 3 mm y 10 cm, y longitud variable. En ocasiones debido a la deformación tienen apariencia de nódulos.

Se han distinguido dos tipos de venas en función de la disposición de las fibras:



1.- Fibras perpendiculares a las paredes, que en todos los casos están ligeramente curvadas: venas con fibras de crecimiento antitaxial (Fig 2a).

2.- Fibras que en el centro están separadas por una sutura central, formada por restos de las paredes o por material producido durante la afluencia de fluido en la iniciación de la fractura. Normalmente se encuentran en venas de menor tamaño: venas con fibracrecimiento syntaxial (Fig 2b).

Figura 2a) Fibras de crecimiento antitaxial. 2b) Fibras de crecimiento syntaxial.

Por último se han encontrado venas en las que se mezclan los dos tipos descritos anteriormente.

El análisis mineralógico indica que estas venas están constituidas principalmente por cuarzo, moscovita, o proporciones variables de ambos minerales. En todas ellas encontramos piritita como mineral accesorio. No se ha encontrado una relación clara entre los tipos de venas antes descritos y su composición mineralógica.

De los análisis químicos realizados mediante microsonda electrónica, se puede deducir que los bajos totales relativos que aparecen en los cuarzos analizados se debe a la presencia de SiO₂ amorfa algo hidratada.

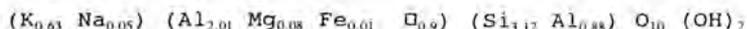
Las micas analizadas son illitas dioctaédricas con K+Na=(0.60-0.70).

Las composiciones se acercan a las de una moscovita con bajo contenido en F. El grado de fengitización es reducido, como indica el valor de (Mg+Fe_T)<0.07 átomos por celdilla unidad, y el contenido en Si en muy poco superior a 3 (Tabla 1).

MICAS			CUARZO		
Si	0.4780	0.5345	0.4700	0.91702	0.96553
Fe	0.0031	0.0022	0.0013	0.00011	0.00048
Na	0.0028	0.0030	0.0037	0.00000	0.00025
K	0.0704	0.0680	0.0744	0.00388	0.00000
Al	0.3660	0.3139	0.3708	0.02088	0.00015
Mn	0.0002	0.0000	0.0000	0.00075	0.00000
Mg	0.0079	0.0056	0.0072	0.00027	0.00006
Ca	0.0000	0.0003	0.0000	0.00000	0.00000
Ti	0.0013	0.0015	0.0016	0.00032	0.00000
F	0.0044	0.0037	0.0000	---	---
OH	0.0433	0.0441	0.0453	---	---
F=O	-0.0019	-0.0015	--	---	---

Tabla 1: análisis químicos (%) en peso mediante microsonda electrónica.

Podríamos establecer como fórmula tipo de las illitas presentes la siguiente:



Estas composiciones son similares a las encontradas por Srodon y Eberl (1984) para illitas formadas a temperaturas inferiores a 300°C.

Las muestras de cuarzo seleccionadas se han estudiado al microscopio electrónico de barrido pudiéndose distinguir dos tipos de muestras; unas de mayor tamaño (50µm) y claramente poligonales y otro grupo de sección más fina y morfología laminar (5µm). Las micas estudiadas presentan intercrecimientos con cuarzo en unos casos y en otros se concentran en las terminaciones, dando como resultado zonaciones composicionales dentro de las propias venas.

Aunque a partir del estudio de campo se han encontrado dos tipos de venas no existe diferenciación química ni mineralógica entre ambas, distinguiéndose únicamente por su diferente mecanismo de formación.

Se ha encontrado una relación directa entre el color que presentan las venas y la mineralogía estando el color verde relacionado con el mayor contenido en illitas y el grado de fengitización.

Del estudio óptico se puede deducir que las venas aparecen curvadas, y dicha curvatura se debe en algunos casos al proceso de crecimiento y en otros a la deformación posterior, según que las fibras estén en continuidad óptica o no.

MECANISMO DE FORMACION.

Las pizarras grafitosas Silúricas en las que se encuentran estas venas de materiales fibrosos presentan un gran desarrollo de fisuras de extensión, siendo el resultado de una ruptura mecánica debida a la fuerte deformación sufrida.

La progresiva apertura de las fisuras se rellena con materiales cristalinos, las especies mas comunes son cuarzo y micas dioctaedricas deficitarias en K⁺.

Todas las características y rasgos geométricos que muestran las fibras señalan un crecimiento por el mecanismo de crack-seal (Ramsay, 1980), por el cual se produce el relleno de venas por sucesivo desarrollo de microgrietas, seguidos de períodos de cementación.

Los procesos de crecimiento serían: desarrollo de fibras de centro a borde (crecimiento antitaxial) y nucleación y crecimiento desde las paredes de la vena hacia el centro (crecimiento sintaxial),

La presión es el factor que determina el crecimiento unidireccional, ya que estas fracturas de distensión se crean en un entorno compresivo, determinando esta dirección de menor presión la dirección de crecimiento de estos minerales.

BIBLIOGRAFIA.

- Aparicio, A., Galán, E. (1980). Estudios Geológicos, 36, p. 75-84.
- Bellido, F., Capote, R., Casquet, C., Fuster, J.M., Navidad, M., Peinado, M., Villaseca, C. (1981). Cuadernos de Geología Ibérica 7, p. 15-52.
- Bischoff, L. (1974). N. Jb. Geol. Paläont. Abh., 147, 2, p. 218-235.
- Bultynck, P., Soers, E. (1971). Bull. Inst. R. Sci. Nat. Belg., 47.1, p. 1-21.
- Fernández, J., Rodas, M., Arche, A. (1991). Geogaceta 9, p. 102-105.
- Fernández-Casals, M. J., Gutiérrez Marco, J. C. (1985). Rev. Real Acad. C. Exac. Fis. Nat. Madrid. Vol. 79, p. 487-509.
- Fuster, J.M., Aparicio, A., Casquet, C., García Cacho, L., Mora, A., Peinado, M. (1974). Bol. Geol. Min. LXXXV, p. 83-88.
- González Lodeiro, F. (1983). En: Geología de España. Libro Jubilar J.M. Ríos. I.G.M.E. p. 408-420.
- Ramsay, J. (1980). Reprinted from Nature, Vol. 284, p. 135-139. Münster Forsch. Geol. Paläont. 10, 1-207.
- Schäfer, G. (1969). Münster Forsch. Geol. Paläont., 10, 1-207.
- Srodon, J., Eberl, D. (1984). En: Reviews in Mineralogy, Vol. 13. Min. Soc. Am., Bailey eds., p. 495-539.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO MINERALOGICO DE LA DEPRESION DE CAMPO ARAÑUELO (CACERES-TOLEDO)

MUÑOZ, I.(1); ANDRES, A. DE (2) y VICENTE, R.(1).

(1) Dpto. Geología. Univ. Alcala. 28871, Madrid.

(2) Inst. Ciencia Materiales, Sede D. (CSIC) 28006, Madrid.

ABSTRACT

We can deduce from the spatial distribution of the global mineralogy and the clay mineralogy, that the basin seems to be an homogeneous and uniform one; with a general predominance of quartz, feldspars and clays, and a high quantity of carbonates in the southward areas of the basin. The clay fraction is represented by caolinite, illite and smectite. This mineralogical association corresponds with the proximal facies of continental basins.

Key words: Mineralogy, clay minerals, continental basin, Campo Arañuelo.

Introducción.

Este trabajo está incluido dentro de una investigación más concreta que pretende establecer los procesos geoquímicos entre las arcosas y las aguas subterráneas de Campo Arañuelo. Dicha investigación se centra en el estudio de diversos perfiles hidrogeológicos, siendo preciso conocer detalladamente la mineralogía de los sedimentos por los que circula el agua y que son responsables, en buena medida, de las variaciones químicas que sufre en su recorrido. La inexistencia de trabajos mineralógicos sobre la depresión de Campo Arañuelo ha obligado a establecer la mineralogía, a grandes rasgos, de la región, en vez de abordar directamente los perfiles objeto del estudio, a fin de tener un conocimiento previo de la tendencia de los procesos a analizar. Este trabajo no pretende ser un ensayo exhaustivo de la mineralogía de Campo Arañuelo, sino establecer de forma general la distribución de los minerales y especialmente de los minerales de la arcilla presentes en la cuenca sedimentaria, por ser los más capaces de transformarse e influir en el contenido iónico del agua.

Situación geográfica y geológica.

Campo Arañuelo es una comarca natural de unos 2.000 km² de extensión situada en el extremo noroccidental de la provincia de Toledo y nororiental de Cáceres (Fig. 1). Desde el punto de vista geológico, Campo Arañuelo constituye el límite occidental de la Fosa del Tajo. Se trata de una pequeña depresión cuyas dimensiones máximas son del orden de 35 y 70 km. Dicha depresión está limitada por el Macizo de Gredos y los Montes de Toledo. Estas unidades están

formadas fundamentalmente por rocas ígneas (Gredos) y rocas ígneas y metamórficas (Montes de Toledo) que constituyen el zócalo impermeable de la misma.

Esta fosa tectónica fue colmatada durante el Cenozoico por sedimentos detríticos de tipo arcósico depositados en régimen de abanicos aluviales. El espesor máximo de sedimentos es del orden de 600 m. en las zonas centrales de la cuenca, y la mayor parte de los aportes proceden de Gredos (J.E.N., 1980). Sólo en la parte oriental, al sur de la alineación Oropesa-Velada, parece que los aportes procedentes de los Montes de Toledo adquieren cierta importancia.

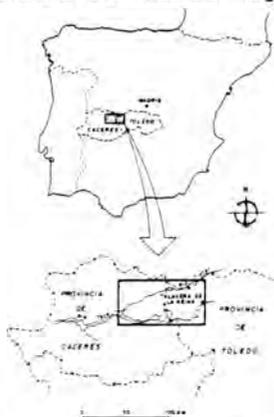


Fig. 1.- Situación de Campo Arañuelo (VICENTE, 1986).

Metodología.

La zona estudiada abarca la totalidad de Campo Arañuelo. La selección de puntos de muestreo para determinar la mineralogía global, se ha realizado siguiendo direcciones norte-sur y este-oeste, con objeto de cortar de la forma más representativa posible toda la cuenca y comprobar si existen distintas formaciones.

Debido a la topografía plana de la región y la ausencia de buenos cortes naturales, las muestras tomadas corresponden en su mayoría a sedimentos próximos a la superficie, es decir, la mineralogía estudiada es la que aparece en superficie. Solo en algunos casos aislados en que las recientes obras de infraestructura de carreteras han dejado al exterior un talud, se ha podido realizar una columna litológica. El total de muestras recogidas ha sido de 65, distribuidas en 47 puntos. De ellos, 18 puntos de muestreo corresponden a afloramientos que presentaban alternancia de materiales con distinto contenido en lutitas y arenas.

La fracción elegida para realizar la difracción de rayos X (DRX) ha sido la menor de 0,125 mm, con el fin de obtener una mejor identificación de los minerales de la arcilla (HANSEN & LINDGREEN, 1989).

El procedimiento de estimación semicuantitativa que se propone, está basado en la medida de las intensidades de ciertas reflexiones típicas de los distintos minerales, corregidas por los poderes reflectantes de dichas reflexiones. Estos datos proceden de los trabajos por Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego (1964), Galán y Espinosa (1974), González Martínez *et al.*, (1984) y García Romero (1988).

Composición y distribución de la mineralogía.

Para realizar el estudio de la mineralogía de la depresión de Campo Arañuelo se han representado en diagramas circulares los porcentajes correspondientes a la mineralogía global de la fracción <0,125 mm, calculados en base a los poderes reflectantes, y se ha procedido a su localización en el mapa de la zona (Fig. 2). Asimismo, se han representado espacialmente los porcentajes de los minerales de la arcilla (Fig. 3).

Respecto a la composición global, si bien hay que tener en cuenta que al haber elegido la fracción menor de 0,125 mm, el porcentaje en cuarzo y feldespatos-plagioclasas está disminuido y el tanto por cien de filosilicatos aumentado respecto a la realidad, se observa que la zona, cualitativamente, es bastante homogénea, presentando en su composición porcentajes de cuarzo que varían entre 3,8 y 45,5%, pero con una media del 25%, en la que están prácticamente el conjunto de las muestras; feldespatos-plagioclasas, entre 2,9 y 64,1%, con una media del 35% para casi todas ellas, y filosilicatos, que oscila entre 2 y 84,8%, siendo especialmente significativo su porcentaje en los sectores sur y oriental donde llegan a representar el 75% de la mineralogía total. En dichos sectores se ha observado puntualmente yeso (muestras 37 y 41). A pesar de estas variaciones cuantitativas, la cuenca se puede considerar bastante homogénea, ya que en la zona sur de la misma existe un alto porcentaje de carbonatos (calcita, 2,9-74% y dolomita, 0,3-17,1%) que enmascara y disminuye el contenido del resto de los componentes. Igualmente ocurre en el centro del sector suroriental en la zona en que se suponen aportes de los Montes de Toledo, donde aparecen un conjunto de muestras también con un alto contenido en carbonatos, relacionadas con la existencia de caliches observados en el campo.

En cuanto a los filosilicatos (Fig. 3), se ha detectado caolinita (de 0 a 34,8%), illita (de 1,5 a 73,3%) y esmectita (de 5,7 a 94,6%), de tal manera, que en el sector occidental, norte y central de la cuenca, sectores más próximos al borde de la misma, predomina la illita, en consonancia con su carácter más detrítico, mientras que en el sector sur y oriental, más alejados del área madre, los materiales son de naturaleza lutítica con un alto contenido en esmectita. En dichos sectores, las condiciones alcalinas dominantes, según se deduce de los datos de EDX disponibles para el conjunto de las muestras, y el elevado contenido en lutita junto a un drenaje impedido, hacen que los procesos de formación de esmectitas se vean favorecidos (HOYOS & GONZALEZ GARCIA, 1949; LEGUEY *et al.*, 1984; DIEZ TORRES *et al.*, 1989).

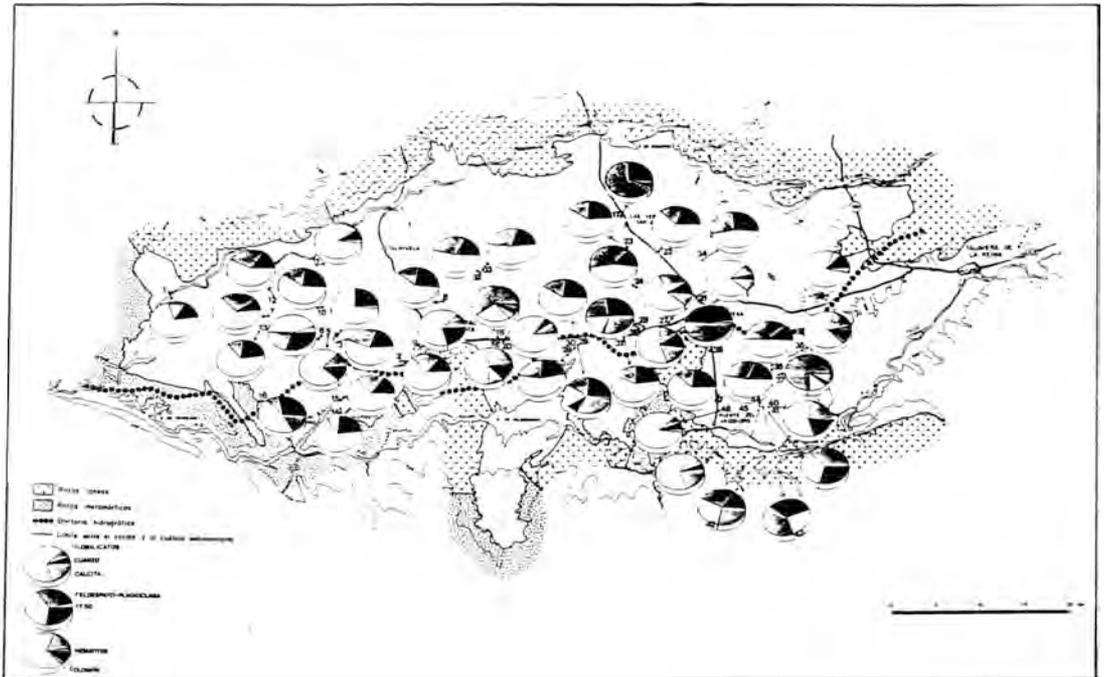


Fig. 2.- Distribución espacial del porcentaje de la mineralogía global de Campo Arañuelo.

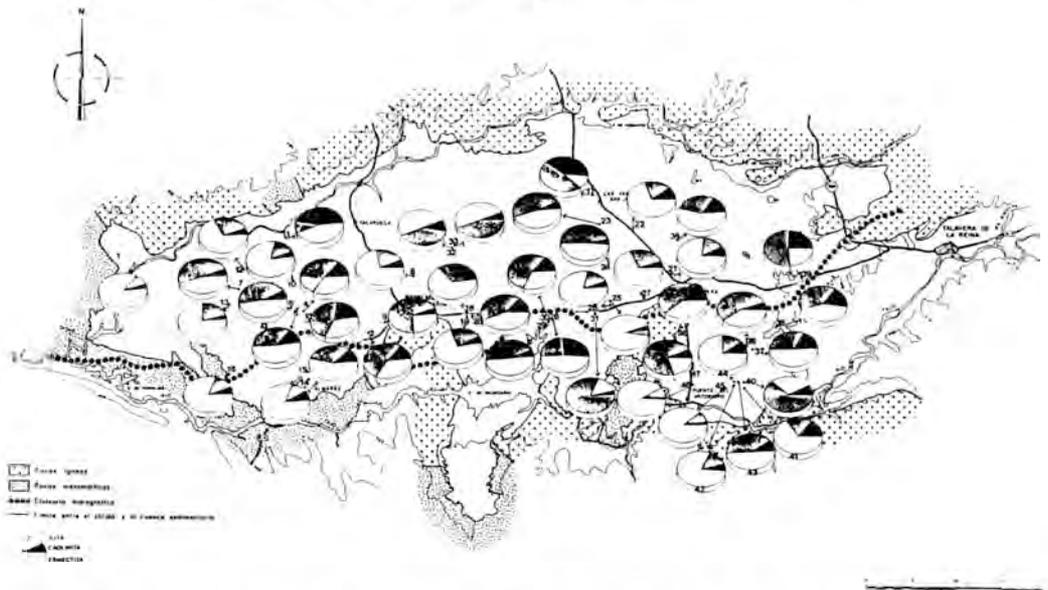


Fig. 3.- Distribución espacial del porcentaje de minerales de la arcilla de Campo Arañuelo.

En resumen, y a la vista de estos primeros resultados, se puede decir que los sedimentos de Campo Arañuelo se corresponden con las facies más próximas a los macizos montañosos en la secuencia de evolución de cuencas continentales definida por Millot. La tendencia observada hacia un enriquecimiento en esmectitas y una disminución de illita a medida que nos alejamos del área madre, podría indicar el cambio hacia el siguiente estado evolutivo (esmectita-paligorskita) (MILLOT, 1964, opus citada). Esta posibilidad no llega a materializarse porque las condiciones de la cuenca impiden que la relación silicio/magnesio sea lo suficientemente elevada como para que la formación de minerales de arcilla ricos en magnesio se realice (TRAUTH, 1977; JONES, 1985). Por otra parte, la composición del área madre, fundamentalmente granítica, tampoco favorece las condiciones para crear un medio rico en magnesio. En la contigua cuenca de Madrid, donde las condiciones de sedimentación debieron ser muy similares, la gran extensión de la depresión unida a los aportes magnésicos procedentes de las rocas metamórficas de los Montes de Toledo, posibilitaron la formación de los últimos términos de la secuencia ya comentada (HUERTAS et al., 1971; BRELL et al., 1984; DOVAL, 1990).

Bibliografía.

- BRELL, J.; DOVAL, M.; CARAMES, M. (1984): "Clay mineral distribution in the evaporitic Miocene sediments of the Tajo basin." I Italian-Spanish Congress of Clay and Clay Minerals. Abst., pp. 73-75. Napoli.
- DIEZ TORRES, J.A.; AÑORBE, M.; SUAREZ, M.; NAVARRETE, J.; MARTIN POZAS, J.M. (1989): "Presencia y génesis de los minerales de la arcilla en las proximidades de Villamuriel de Cerrato, provincia de Valencia." Studia Geol. Salmanticensia, XXVI, pp. 7-25.
- DOVAL, M. (1990): "Estudio de los sedimentos miocenos de la cuenca de Madrid. Evolución mineralógica." Conferencias IX y X Reuniones de la Soc. Esp. de Arcillas. Madrid, 1987 y 1988. Pp. 17-32.
- GALAN, E. & ESPINOSA, J. (1974): "El caolín en España." Soc. Esp. Ceram. y Vidr. Arganda del Rey, Madrid.
- GARCIA ROMERO, E. (1988): "Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del Neogeno del borde sur de la cuenca del Tajo." Tesis Doctoral. U.C.M.
- GONZALEZ MARTINEZ, J.; FERNANDEZ-NIETO, C; GONZALEZ LOPEZ, J.M. (1984): "Los minerales de la arcilla de la laguna de Gallocanta (Zaragoza y Teruel). I Congreso Español de Geología. Tomo II, pp. 234-254.
- HANSEN, P.L. & LINDGREEN, H. (1989): "Mixed-layer illite/smectite diagenesis in upper Jurassic claystones from the North Sea and Onshore Denmark." Clay Minerals, 24, pp. 197-213.

- HOYOS, A. & GONZALEZ GARCIA, F. (1949): "Génesis de la arcilla". Monografías del C.S.I.C., 127 pp.
- HUERTAS, F.; LINARES, J.; MARTIN-VIVALDI, J.L. (1971): "Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. Cuenca del Tajo." Bol. Geol. y Min. 82, pp. 534-642.
- J.E.N. (1980): "Proyecto 0116. Cuenca del Tiétar." J.E.N., Min. Ind. y Energía, Madrid.
- JONES, F. (1985): "Clay minerals diagenesis in lacustrine sediments." Proc. Diagenesis Workshop. U.S. Geol. Survey Bulletin.
- MARTIN VIVALDI, J.L. & RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1964): "Estudio mineralógico de la fracción arcilla de los suelos de la vega de Granada". Anales de Edafología y Agrobiología. Tomo XXIII, 7, 8, pp. 485-497.
- MILLOT, G. (1964): Géologie des Argiles. Masson et Cie. Paris.
- TRAUTH, N. (1977): Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et epicontinentales tertiaire. Sciences Geologiques. Memorie 49.
- VICENTE, R. (1986): "Hidrogeología regional de la depresión del Campo Arañuelo". Tesis Doctoral. Univ. Alcalá. Madrid.

ANÁLISIS MINERALÓGICO DEL PERMOTRIÁSICO DEL COMPLEJO MALAGUIDE EN LOS ALREDEDORES DE MÁLAGA.

RUIZ, M.D. (1) y PUGA, E. (2).

(1) Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias, Málaga.

(2) Inst. Andaluz de Geología Mediterránea. CSIC, Univ. Granada.

Abstract

The mineralogy of a Permian series from the Maláguide Cover has been studied by optical microscopy, X-ray diffraction and electron microscopy.

According to petrological and mineralogical data, two spans have been distinguished in the detritic members: a) In lower span, lithic wackes dominate, with a scarce content in feldspar and carbonate. Dickite and quartz are the most abundant cements, developed under acidic pH and high pressure conditions. b) In upper span, feldspathic arenites are dominant, with a variable content in calcareous cement. Illite is the main clay mineral present. Diagenesis is dominated by the development of Fe-dolomite, K-feldspar and Fe-illite, developed under alkaline pH.

Key words: Diagenesis, Dickite, K-Feldspar, Kaolinite, Illite, Maláguide Cover.

INTRODUCCION

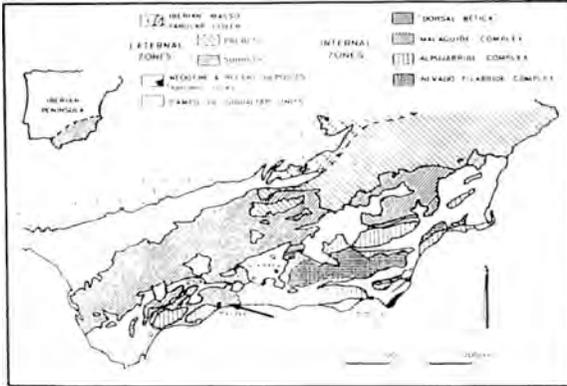


Fig. 1. Mapa geológico de las Cordilleras Béticas y situación del afloramiento estudiado.

El análisis mineralógico del Triás en las Cordilleras Béticas se ha realizado hasta ahora fundamentalmente en el Triás "germano-andaluz", que constituye la base estratigráfica de las Unidades Subbéticas. Por el contrario, los datos relativos al Permian Maláguide son muy escasos, especialmente en lo que se refiere a la mineralogía de las arcillas. Lucas (1962) describe brevemente las características de las arcillas permianas en la zona de Málaga, señalando su gran homogeneidad composicional así como su naturaleza fundamentalmente ilítica.

Los materiales permianos maláguides (Fig. 1) aparecen

desigualmente repartidos a lo largo de las Cordilleras Béticas, encontrándose bien representados en las zonas de Sierra de Espuña (Murcia), Velez Rubio (Almería) y en los alrededores de Málaga. El Permian aparece constituido por conglomerados, areniscas, lutitas y dolomías, con presencia local de rocas subvolcánicas básicas (Azema, 1960). A escala regional suelen distinguirse una serie de miembros con representación muy desigual: a) Un miembro detrítico inferior, constituido por conglomerados basales y areniscas, con contenidos variables de niveles lutíticos en su parte superior; b) Un conjunto dolomítico con representación muy desigual en los diferentes afloramientos; c) Un miembro detrítico superior, constituido por lutitas, con niveles de areniscas y d) Un miembro superior dolomítico-margoso. Las características sedimentológicas de estos materiales han sido brevemente descritas por Mäkel (1985); se trata de depósitos fluviales o marinos de poca profundidad depositados en una zona con clima árido. Las condiciones tectónicas debieron ser de gran estabilidad, dada la uniformidad litológica de esta formación a lo largo de toda

la cordillera. Las medidas de paleocorrientes (Mäkel, 1985) indican una procedencia meridional de los aportes.

El perfil descrito en este trabajo está localizado a unos 10 Km al este de Málaga coincidiendo en cierta medida con el corte nº 4 descrito por Azema (1960). Las condiciones de afloramiento han hecho necesario realizar dos cortes paralelos a partir de los cuales se ha establecido la columna litológica representada en la figura 2a. El tramo inferior de la columna (A) aparece constituido por conglomerados basales, areniscas conglomeráticas y areniscas de colores rojo-violáceos, con intercalaciones muy escasas de niveles lutíticos. Los conglomerados aparecen constituidos por cantos heterométricos de cuarzo, cuarcita y sílex, con gran redondeamiento y tamaños mas frecuentes entre 0,5 y 2 mm. Las areniscas presentan tamaños de grano variables, siendo frecuente la granoselección y la estratificación cruzada. Los niveles lutíticos corresponden a limos, con escasa proporción de partículas inferiores a 2 μ m.

El tramo superior de la columna (B) aparece constituido por lutitas y margas dolomíticas rojas bastante deformadas, con estratificación muy fina e intercalaciones de areniscas dolomíticas en bancos de potencia muy variable, frecuentemente laminadas. La parte más alta de la columna (C) está constituida por un tramo de margas dolomíticas grises y dolomias brechoides.

METODOS

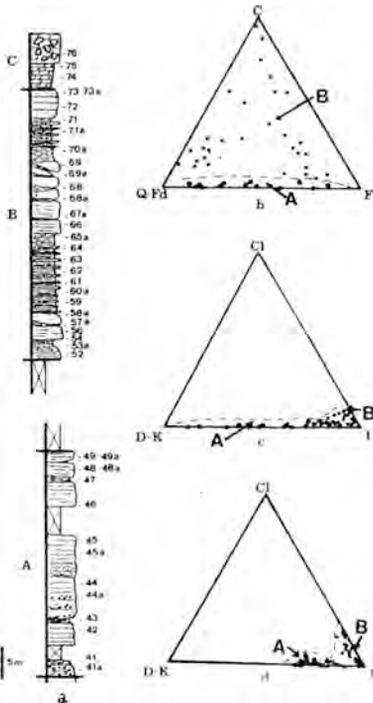


Fig. 2.a) Litología y posición de las muestras analizadas. b) Composición mineralógica de las muestras totales. c) y d) Composición mineralógica de las fracciones 2-20 μ m y < 2 μ m.

Se han utilizado como técnicas básicas la difracción de rayos X (DRX), microscopía de polarización (MP), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB) y (MET).

La DRX se ha utilizado especialmente en la identificación y cuantificación de fases mineralógicas en la roca global y en las diferentes fracciones de tamaño analizadas (20-5 μ m, 5-2 μ m, 2-1 μ m y <1 μ m). Se ha utilizado un difractor Siemens, mod. D-501, con ánodo de Cu y monocromador de grafito. Para la estimación semicuantitativa se han utilizado los poderes reflectantes de Schultz (1964), en las rocas globales, y de Islam y Lotzse (1976) en las fracciones finas.

Al MP se ha llevado a cabo el estudio petrográfico de los niveles de areniscas. Por contaje de puntos se ha determinado el contenido en granos detríticos, matriz, cemento y porosidad.

La morfología, composición y distribución de los diferentes minerales autigénicos se determinaron mediante MEB y MET, equipados con analizador por energía dispersiva de rayos X.

RESULTADOS

a) Mineralogía global

La composición mineralógica determinada mediante DRX se ha representado en la figura 2b, en base a los constituyente fundamentales: cuarzo+feldespatos, carbonatos y filosilicatos. La distribución de puntos es muy amplia, si bien pueden diferenciarse dos de los tramos de la

columna. Las muestras del tramo inferior, caracterizadas por la escasez de carbonatos, se sitúan

paralelas a la base del diagrama y abarcan una zona amplia en el campo de las areniscas y de las lutitas. El tramo superior, muestra en cambio una amplia variación composicional, siendo los tipos litológicos más frecuentes las areniscas. Las muestras más carbonatadas corresponden al tramo C de la columna.

Mediante DRX ha sido posible determinar con bastante exactitud el tipo y proporción de feldespatos presentes: En los niveles más carbonatados los feldespatos son muy escasos (<2%) y comprenden exclusivamente plagioclasa (3,22A). En los niveles lutíticos los feldespatos son también escasos (<7%) y comprenden albita (3,19Å) y feldespatos potásicos (3,23-3,24Å), mucho más escasos. En los niveles de areniscas y conglomerados el contenido en feldespato varía notablemente en función de la posición en la columna, desde <1% para el tramo A hasta el 16% en el tramo B, predominando ampliamente el feldespato potásico (3,23Å).

El tipo y proporción de carbonatos muestra también ciertas diferencias en función de la posición estratigráfica y del tamaño de grano: El tramo inferior de la columna se caracteriza por la escasez de carbonatos. En el tramo superior los niveles lutítico-margosos contienen únicamente dolomita mientras en las areniscas la relación calcita/dolomita es variable y contienen frecuentemente una pequeña proporción de siderita.

b) Petrología de las areniscas

Los análisis modales realizados a las areniscas (Tabla I) permiten clasificar la mayor parte de los niveles del tramo superior como grauvacas feldespáticas o grauvacas litíficas (Fig. 3), utilizando la clasificación de Pettijohn et al. (1972). Las areniscas del tramo inferior son, en su mayoría, grauvacas litíficas.

El cuarzo detrítico es el constituyente más abundante, comprendiendo casi en iguales proporciones granos con extinción recta y ondulante. En el tramo inferior la proporción de granos con extinción ondulante muy marcada es notablemente más abundante. La forma y tamaño de los granos es variable en función de la posición estratigráfica. En el tramo A el tamaño varía de arena gruesa a arena fina, con grados de redondeamiento y selección muy variables. En el tramo B dominan los tamaños de arena fina; la selección es moderada y los granos son generalmente subangulosos, con formas frecuentemente prismáticas, apareciendo ampliamente reemplazados por el cemento carbonatado. En las rocas del tramo A abundan los contactos suturados y en las del tramo B los contactos puntuales. La solución por presión entre los granos ha sido importante, siendo muy comunes los recrecimientos de cuarzo y el cemento de cuarzo microcristalino y calcedonita.

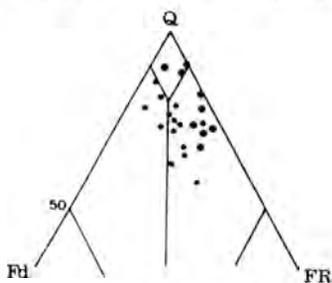


Fig. 3. Posición de las areniscas en el diagrama de Pettijohn et al. (1972).

Tabla I. Análisis modales

	Qz	Fd	Otros	FR	Matriz	Con CO ₂	Con SO ₂	P
42	54.1	0.6	4.2	13.3	15.5		11.2	1.2
43	43.1		7.8	18.2	21.1		8.8	
44	48.3	0.7	5.8	12.2	20.3	1.1	10.1	1.7
45	58.5		1.2	17.3	5.6	7.2	8.8	1.3
46	43.5	4.5	2.4	20.1	23.8		1.8	
47	42.8	7.3	3.8	15.5	20.2	2.3	5.6	2.7
48	50.2		4.8	15.3	18.0	3.1	7.4	1.1
49	42.8	5.9	3.2	12.9	15.2	2.8	10.2	2.0
51	40.8	11.4	3.3	0.9	12.9	24.7	7.3	3.9
54	44.0	10.9	20.7	1.8		18.8	2.1	3.6
58	46.8	8.4	10.5	1.7		23.2	2.5	6.8
59	17.4	1.4	2.8		5.6	67.9	8.3	3.5
61	43.5	7.9	4.8	1.9	12.2	20.3	0.8	8.8
62	38.8	8.0	3.5	2.3	17.2	22.4	0.6	9.8
64	27.9	4.2	1.1	1.1	5.3	59.9	0.5	
66	49.4	6.3	6.9	4.2	3.7	21.6	1.6	5.8
68	59.8	7.9	6.2	0.4		13.4	7.1	9.2
88	53.5	8.1	4.8	9.1	0.6	15.2	1.5	9.4
71	52.8	8.6	1.9	1.8	0.9	30.2	1.9	3.8
12	40.5	5.8	3.1	7.7	8.8	37.5	0.3	4.1
73	51.1	14.7	3.9	1.9	10.8	13.0	7.2	2.9

Los feldespatos detríticos, en su mayoría ortosa y microclina, ligeramente alterados a caolinita, muestran, en el tramo B, intensos recrecimientos que originan morfologías rómbicas o bien aparecen en forma de cristales del orden de 30 μm que cierran la porosidad.

Las características texturales indican que los recrecimientos de feldespato postdatan la etapa principal de cementación de las areniscas. Por otra parte, estos feldespatos autigénicos muestran en ciertos casos una avanzada disolución. Los análisis químicos realizados a algunos de los cristales de feldespato autigénico corresponden a feldespato potásico.

Constituyentes detríticos importantes son también los fragmentos de rocas metamórficas (fundamentalmente esquistos micáceos y cuarcitas), los ferromagnesianos, totalmente transformados en illita y clorita y los clastos volcánicos, que aparecen también intensamente alterados.

El contenido en matriz detrítica (1-17% en niveles de areniscas), el tamaño de grano y la granoselección sugieren la existencia de medios de depósito variados: abanicos aluviales, llanura de inundación y depósitos marinos de poca profundidad.

Al MP han podido diferenciarse varias generaciones de carbonatos, con diferente composición y características morfológicas: C-1: Nódulos de dolomita, que pueden interpretarse como concreciones de caliche precipitadas en condiciones áridas. C-2: La fase principal de cementación carbonatada corresponde según los niveles a calcita o dolomita, que forman un cemento reemplazante. C-3: Dolomita ferrosa, en cristales de morfología rómbica, desarrollados a partir del cemento C-2 o dispersos en la matriz. El contenido en Fe es variable, siendo muy frecuente la zonación de los romboedros. En las fracciones más finas los análisis químicos realizados indican la existencia de dolomita con alto contenido en Fe y siderita.

Por último, hay que señalar la presencia local y siempre en bajas proporciones, de zeolitas y silicatos cálcicos (posibles prehnita y pumpeyita).

c) Mineralogía de las fracciones finas

La composición mineralógica de las fracciones 2-20 μm y <2 μm , representadas en la figura 2c y 2d muestran de nuevo una diferencia notable entre los dos tramos de la columna. El tramo inferior aparece caracterizado por la asociación illita-dickita (I-D) y el tramo superior por la asociación illita-clorita (I-Ch), llegando la illita a alcanzar frecuentemente el 100% de la fracción 2 μm .

Los diagramas de polvo realizados a las fracciones finas de las muestras correspondientes al tramo inferior de la columna evidencian diferencias importantes en la naturaleza de los minerales a 7 \AA , en función de la litología y del tamaño analizado. En los niveles lutíticos los diagramas corresponden en líneas generales a fases aparentemente desordenadas (índice de Hinckley = 0,17-0,30) y en los niveles de areniscas a mezclas de caolinita y dickita, concentrándose esta última fase en la fracción 2-20 μm .

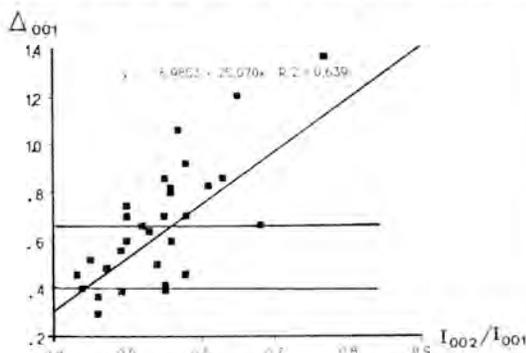


Fig. 4. Relación entre cristalinidad de illitas (anchura de la línea a 10 \AA , a mitad de su altura, en grados 2 θ) y composición, deducida de la relación de intensidades basales.

La illita aparece en las areniscas formando parte de la matriz detrítica, reemplazando a los ferromagnesianos o bien constituyendo un "pore-lining", frecuentemente asociada a óxidos de Fe. A partir de DRX se han determinado una serie de parámetros cristalquímicos: El índice de cristalinidad (anchura de la reflexión a 10 \AA , medida a mitad de la altura, en grados 2 θ) muestra una variación importante (0,3-1,3) en los niveles analizados. La relación de intensidades I_{002}/I_{001} , oscila entre 0,42 y 0,80. Esta relación así como los valores de b_0 (8,96-9,02 \AA) ponen de manifiesto la naturaleza eminentemente aluminica de las illitas. La representación de los

valores de la cristalinidad en función de la relación de intensidades basales (Fig. 4) ofrece una clara correlación positiva para niveles de areniscas y niveles carbonatados. Este tipo de correlación es muy rara en las illitas sedimentarias y reflejan probablemente diferencias litológicas en el área fuente junto con un enriquecimiento en Fe de las illitas autigénicas. En los niveles lutíticos no existe en cambio relación aparente entre ambos parámetros, lo que podría indicar que la recristalización diagenética no ha sido importante en estos niveles. Los análisis químicos realizados a las illitas autigénicas indican un ligero déficit en K y contenidos en Fe del orden de 3 átomos por fórmula unidad.

La clorita aparece siempre en escasa proporción (0-19%) y concentrada en los niveles de areniscas. Las características texturales indican que en ciertos casos es un mineral diagenético tardío.

DISCUSION

Existen una serie de diferencias mineralógicas entre los tramos A y B de la columna así como los niveles de granulometría gruesa y los niveles lutíticos en cada uno de ellos. Las más significativas se refieren a la proporción y tipo de feldespatos, a la composición y cristalinidad de las ilitas y a la naturaleza de los minerales a 7Å.

La escasez de feldespatos y carbonatos en el tramo inferior de la columna puede relacionarse con la acción de fluidos agresivos procedentes de la compactación de pizarras paleozoicas infrayacentes que, de acuerdo con el modelo propuesto por Curtis (1983) habrían conducido a la disolución de carbonatos y feldespatos en este tramo inferior, originando importantes cantidades de caolinita, especialmente en los niveles de granulometría gruesa. Estos procesos de disolución originarían un cambio gradual en las características químicas de las soluciones, que progresivamente se harían más alcalinas. La migración de estas soluciones ricas en K hacia niveles más altos daría lugar a la precipitación de feldespato potásico e illita en el tramo B de la secuencia.

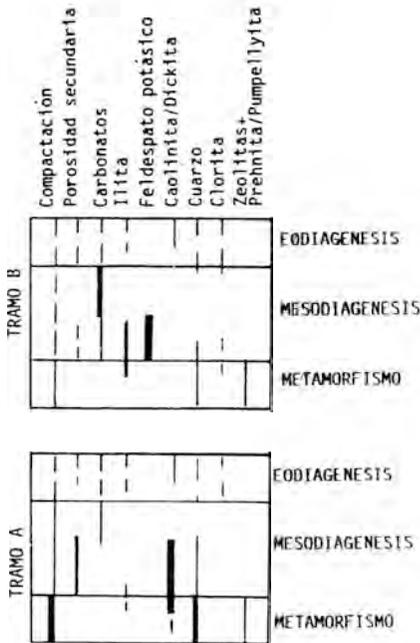


Fig. 5. Esquema de la historia diagenética de los sedimentos permotriásicos.

Las diferencias en composición y cristalinidad de las ilitas (Fig. 4) permiten suponer que las ilitas detríticas, comunes a los niveles de diferente granulometría, abarcarían una amplia gama composicional; las ilitas desarrolladas durante la diagénesis y metamorfismo de bajo grado ofrecen, en cambio, una mayor uniformidad composicional y una cristalinidad más elevada. Este proceso se pone de manifiesto especialmente en las areniscas con mayor tamaño de grano y menor contenido en cemento carbonatado, es decir, en el tramo inferior de la columna.

La historia diagenética de estos sedimentos (Fig. 5) puede describirse, de acuerdo con Choquette y Pray (1970) diferenciando los procesos que tienen lugar en una etapa próxima al depósito (eodiagenesis) y aquellos que tienen lugar durante el enterramiento progresivo de los sedimentos (mesodiagénesis).

Los procesos más tempranos que pueden ponerse de manifiesto a partir del análisis textural corresponden a la caolinización ligera de los feldespatos potásicos (especialmente de la ortosa) y a la alteración y disolución de los ferromagnesianos a illita y clorita, con liberación de Fe que, en las condiciones oxidantes superficiales origina abundantes óxidos de Fe que forman un recubrimiento sobre los granos. El desarrollo del primer cemento carbonatado se llevó a cabo también en una etapa muy temprana de la diagénesis. La fase de cementación principal, en cambio, parece ser bastante más tardía.

Durante la mesodiagénesis la evolución en los dos tramos de la secuencia es claramente diferente. En el tramo inferior, los procesos de disolución en condiciones ácidas conducen al

desarrollo de importantes cantidades de caolinita y en el tramo superior, bajo condiciones alcalinas, se produce la precipitación de feldespato potásico, illita y, probablemente, carbonatos de hierro (C-3), que postdatan la etapa de desarrollo de feldespatos.

En una etapa más tardía y coincidiendo probablemente con la primera fase del metamorfismo alpino de las Cordilleras Béticas (Puga y Díaz de Federico, 1976; Díaz de Federico et al., 1980) tiene lugar una importante fase de recristalización, especialmente en el tramo A, desprovisto de cemento calcáreo. Como consecuencia se originan importantes recrecimientos de cuarzo, se desarrollan cristales y agregados de dickita de hasta 0,1 mm y se produce un aumento notable del tamaño y la cristalinidad de las illitas. Simultáneamente, en ciertos niveles de areniscas, se produce el desarrollo de prehnita y pumpellyita. En el tramo B, esta fase viene señalada por el desarrollo de zeolitas (especialmente laumontita).

CONCLUSIONES

1.- Mineralógicamente es posible diferenciar con claridad los dos tramos detríticos del Permotrias Maláguide, siendo las diferencias mineralógicas entre ambos el resultado de diferentes condiciones físicoquímicas durante los procesos diagenéticos.

2.- Los procesos diagenéticos vienen señalados, en el tramo inferior, por el desarrollo de cemento silíceo y caolinita (+dickita), en condiciones ácidas y, en el tramo superior, por el desarrollo de feldespatos potásicos, illitas ricas en Fe y carbonatos ferrosos, en condiciones claramente alcalinas.

3.- Tanto los valores de la cristalinidad de las illitas como la presencia local de zeolitas y silicatos cálcicos típicos de un metamorfismo de bajo grado, indican que, como mínimo, la presión a que estuvieron sometidos estos materiales fué de 2 Kb y la temperatura inferior a 300°C.

BIBLIOGRAFIA

- AZEMA, J. (1960) Sur la structure du Secondaire et du Nummulitique des environs de Málaga (Espagne). *Extr. Bull. Soc. Géol. Fr.* 7^o serie, II, 340-344.
- BRINDLEY, G.W. & ROBINSON, K. (1946) The structure of kaolinite. *Mineral. Mag.*, 27, 242-253.
- CHOQUETTE, P.W. & PRAY, L.C. (1970) Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 54, 207-250.
- CURTIS, C.D. (1983) Possible link between aluminium mobility and destruction of secondary porosity: *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 67, 380-384.
- DÍAZ DE FEDERICO, A., PUGA, E., TORRES-ROLDAN, R.L. & VERA, J.A. (1980). Correlation of the phases of deformation, metamorphism and magmatism in the Betic Ranges. *Mém. BRGM. París*, 291-293.
- ISLAM, A.K.M.E. & LOTSE, E.G. (1976) Quantitative mineralogical analysis of some Bangladesh soils with X-ray, ion-exchange and selective dissolution techniques. *Clay Miner.*, 21, 31-42.
- LUCAS, J. (1962) La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du Trias. *Mém. Serv. Géol. Als. Lorr.*, 23, 202 pp.
- MAKEL, G. H. (1985) The geology of Maláguide Complex and its bearing on the geodynamic evolution of the Betic-Rif Orogen (Southern Spain and Northern Morocco), *Gud Papers of Geology*, 1, 22, 1-263.
- MARTÍN ALGARRA, A. (1987) *Evaluación geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y Externas de las Cordilleras Béticas (Sector central y occidental)*. Tesis doctoral. Univ. de Granada, 1271 pp.
- PETTIJOHN, F.J.; POTTER, P.E. & SIEVER, R. (1972) *Sand and sandstones*. Springer-Verlag, New York, 218 pp.
- PUGA, E. & DÍAZ DE FEDERICO, A. (1976) Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética): Implicaciones geodinámicas. In: *Reunión Geodinámica Cordilleras Béticas y Mar de Alborán*. Universidad de Granada, 79-11.
- SCHULTZ, L.G. (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 391-C, 31 pp.
- SMIDT, V. & MCDONALD, D.A. (1979) The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis *SEPM Special Publication*, 26, 175-250.

MINERALOGIA DE LAS ARCILLAS DE JIMENA. UNIDADES DEL CAMPO DE GIBRALTAR, SUR DE ESPAÑA.

RODRIGUEZ JIMENEZ, P. (1)

(1) Dpto. de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias, Univ. Málaga.

ABSTRACT.

In this paper is considered the mineralogy of four sequences of the Arcillas de Jimena Formation. The mineralogical composition of the fine fraction is characterized by the association: Kaolinite - illite - smectite - palygorskite - chlorite.

The smectites predominate in this formation and in the richest levels there is a growth of authigenic Mg-smectite and fibrous palygorskite, while the detritic minerals (kaolinite, illite) decrease or disappear. The chlorite is concentrated in the carbonate levels and it is an authigenic mineral.

KEY WORDS: Authigenic minerals, smectite, palygorskite, Campo de Gibraltar.

I. INTRODUCCION.

Las Unidades del Campo de Gibraltar, con una posición tectónica intermedia entre las Zonas Internas y Externas de las Cordilleras Béticas, están constituidas por mantos de corrimiento superpuestos que comprenden materiales que se extienden desde el Cretácico inferior al Mioceno inferior en su mayor parte con características turbidíticas (Didón, 1969).

Las características estratigráficas de estas unidades permiten diferenciar varios grupos, uno de los cuales, el conjunto Numidiense ocupa la posición tectónica más elevada. Este conjunto está constituido por las Areniscas del Aljibe (Gavala, 1924) y la "serie de base" de las mismas (Chauve, 1968).

Las Arcillas de Jimena fueron definidas por Didón (op. cit.) como la parte inferior de la Formación Benaiza, perteneciente a la "serie de base" de la Unidad del Aljibe. Posteriormente este mismo autor separó estos materiales de la Unidad del Aljibe para incluirlas en las "arcillas escamosas" cuya edad sería Cretácico Superior-Aquitaniense. Bourgois (1978), incluye las Arcillas de Jimena en la formación "arcillas con bloques" cuya edad sería Burdigaliense y Martín Algarra (1987) en su formación de "arcillas variegadas".

Las Arcillas de Jimena están constituidas por arcillas versicolores, en las que se intercalan niveles calcareníticos, sobre todo hacia el techo de la formación y niveles areniscosos delgados con restos piríticos en su parte basal. Generalmente se encuentran muy replegadas por lo que es difícil reconocer su espesor.

2. MATERIAL Y METODOS.

Se han estudiado cuatro secuencias pertenecientes a esta formación, las tres primeras situadas en las inmediaciones de Jimena de la Frontera (hoja topográfica 1071) y la cuarta al Sur de El Colmenar (hoja topográfica 1064).

Litológicamente están constituidas por arcillas grises y rojas que presentan intercalados bancos delgados de calcarenitas grises y finos niveles ferromanganesíferos.

La secuencia I, se sitúa en un barranco inmediatamente al Sur de Jimena de la Frontera, se encuentra muy replegada e intercalada tectónicamente entre la Unidad de Algeciras y la Formación Benaiza. Se han estudiado 23 muestras.

La secuencia II, se encuentra a 2 Km al Norte de la anterior, con la que está en continuidad cartográfica. Se han estudiado 20 muestras.

La secuencia III, está situada a unos 3 Km al Sur de la primera. Está representada por 8 muestras de un tramo fundamentalmente arcilloso de unos 60 m. de potencia sin apenas niveles calcareníticos y tan solo con un nivel ferromanganesífero.

En la secuencia IV se han recogido 12 muestras en un tramo de 55 m. de espesor de arcillas rojas y grises con niveles calcareníticos, mas abundantes hacia la base.

Los métodos utilizados han sido, la difracción de rayos X (D.R.X.) y el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.).

3. RESULTADOS OBTENIDOS.

3.1. ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X.

La composición mineralógica de las muestras totales analizadas se ha representado en el diagrama triangular de composición (fig. 1 A). Un primer conjunto, bien definido, se encuentra próximo al vértice de los filosilicatos, corresponde a las arcillas s.s. las cuales presentan un escaso o nulo contenido en carbonatos. Otro conjunto de muestras se sitúa próximo al vértice de los carbonatos, corresponden a las calcarenitas y a los niveles ferromanganesíferos (sideríticos) y ankeríticos, las muestras de estos dos últimos se sitúan en la línea exterior del diagrama debido a la ausencia de filosilicatos. Por último algunas muestras dispersas por el centro del diagrama son de composición intermedia y corresponden a margas y areniscas carbonáticas.

Los resultados del análisis semicuantitativo realizado a la fracción menor de 2 micras también se han representado en el diagrama de composición (fig.1 B), en donde se pone de manifiesto la gran variedad que presentan las muestras estudiadas ya que abarcan una amplia gama de composiciones, no obstante, pueden diferenciarse dos conjuntos, uno de ellos situado próximo al vértice esmectita-paligorskita, y el otro alrededor del centro del triángulo. La asociación mineralógica es la siguiente:

Caolínita - illita - esmectita - paligorskita - clorita

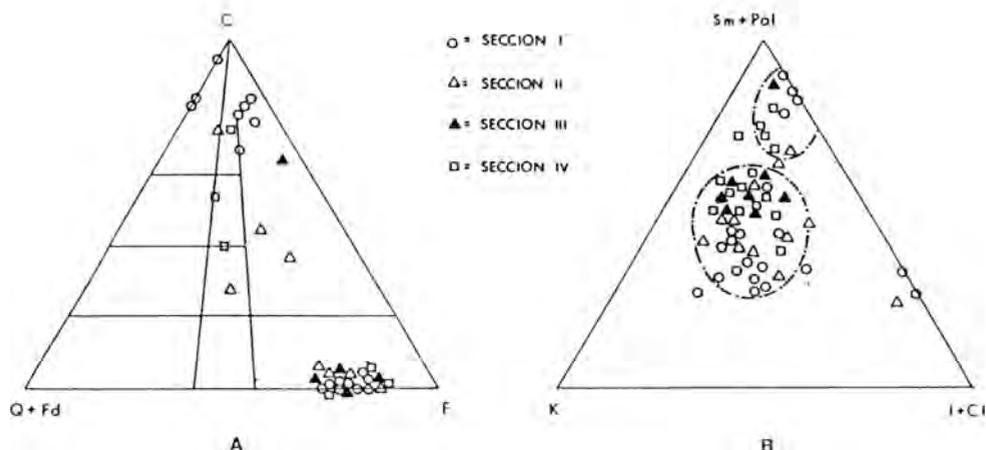


Fig. 1. DIAGRAMAS TRIANGULARES DE COMPOSICION. A) MUESTRAS TOTALES B) FRACCION MENOR DE 2 MICRAS. (C = Carbonatos, Q = Cuarzo, Fd =Feldespatos, F = Filosilicatos, Sm = Esmectitas, Pal = Paligorskita, K = Caolinita, I = Ilita, Cl = Clorita.

La caolinita aparece bien representada y con una media aproximada al 20%. El bajo contenido en caolinita está relacionado probablemente con la litología, correspondiendo los valores mínimos con los niveles carbonatados. En general se trata de caolinitas con valores bajos del índice de cristalinidad de Hinckley, con una reflexión 001 ancha y mal definida, que corresponden a politipos desordenados e incluso en las secuencias III y IV aparece un doblete a 7,01 y 7,13 Å que indica la posible presencia de haloisita.

La illita presenta una distribución mas heterogénea. La presencia constante de esmectitas en unos casos y en otros su baja concentración dificulta la determinación de los parámetros cristaloquímicos de este mineral. Solo se ha podido medir la relación I(002)/I(001) y salvo ligeras desviaciones, se sitúan en el campo de las fengitas y moscovitas en el esquema de Esquevín (1969).

La esmectita es el mineral mas representativo. Su porcentaje, que alcanza un valor medio del 45% en las secuencias I y II, se incrementa en las dos restantes, coincidiendo, en algunos casos, el mayor contenido con el desarrollo simultáneo de paligorskita.

Las reflexiones que presentan las muestras naturales van de 13,5 a 14,7 Å y en las glicoladas de 16,6 a 17,3 Å. En las muestras calentadas a 550 °C el espaciado desciende a 9,6 - 9,9 Å. Solo en las muestras naturales de la secuencia I, el espaciado basal es menor, del orden de 12,5 Å.

Los valores del índice de Biscaye, comprendidos entre 0,50 y 0,90, indican que, en general, se trata de términos de alta cristalinidad.

Los valores determinados para los más frecuentes están comprendidos entre 8,97 y 9,01 Å que

corresponden a un contenido de Fe + Mg de 0,22 - 0,58, según Despraires (1983), lo que indica el predominio de términos aluminicos, tipo montmorillonita s.s. (solo en la secuencia IV es ligeramente superior). En gran número de diagramas aparece una pequeña reflexión a 1,52 Å, que puede asimilarse según este mismo autor a términos magnesianos, tipo saponita, lo cual se ha comprobado analizando con EDAX.

La paligorskita, debido a la composición de la fracción fina de estas muestras, se detecta mejor en los difractogramas de las muestras totales en los que son visibles las reflexiones a 10,3 - 10,6 Å y a 6,3 - 6,4 Å, debido a la menor intensidad de las reflexiones de la esmectita. En los agregados orientados de las muestras naturales y glicoladas no aparece la segunda reflexión. Está asociada a los niveles mas ricos de esmectitas y en relación con el desarrollo de esmectitas magnesianas. Este mineral no se detecta con claridad en la secuencia IV.

La clorita aparece con frecuencia y en baja proporción. Se desarrolla en relación con los niveles carbonatados. El hecho de que la primera reflexión de este mineral coincida con la esmectita y la segunda con la caolinita dificulta la deducción de los parámetros cristaloquímicos.

3.2. ESTUDIO AL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

En la mayor parte de las muestras analizadas la esmectita es el mineral dominante, el cual suele aparecer en forma de láminas con espesor variable y bordes alabeados. En los niveles mas ricos de este mineral existe un desarrollo de esmectitas autigénicas en láminas planas y delgadas de textura muy delicada y de fibras de paligorskita creciendo conjuntamente (Ruiz Cruz et al. 1988).

En las calcarenitas es frecuente observar el desarrollo de cloritas autigénicas. En las secuencias I y II es visible un proceso intenso de disolución de los carbonatos detríticos y desarrollo posterior de cloritas con textura "en panal" que rellenan los huecos de disolución e incluso el interior de las cámaras de los fósiles; mientras que en la secuencia IV es frecuente observar un desarrollo incipiente de cloritas autigénicas en relación con el cemento silíceo.

4. CONCLUSIONES.

Las secuencias estudiadas están constituidas por materiales con predominio de niveles lutíticos que presentan intercalados niveles carbonatados de composición mas variada. Entre estos hay que destacar la presencia constante de niveles sideríticos y ankeríticos.

La escasez de carbonatos en las rocas lutíticas y la presencia de huecos de disolución en los carbonatos detríticos, indican que el depósito se realizó por debajo del nivel de compensación de la calcita (CCD) con excepción de los materiales de la secuencia IV.

Se pueden diferenciar, en base a la mineralogía de la fracción fina dos tipos de niveles diferentes. Uno de ellos caracterizado por el predominio de minerales detríticos como caolinita e ilita y el segundo por el desarrollo de minerales autigénicos como esmectita y paligorskita. El desarrollo de estos últimos parece estar relacionado con cambios en las condiciones físico-químicas del medio, en el sentido de hacerse mas rico en cationes y con caracter básico.

En cambio el desarrollo de clorita autigénica en ciertos niveles y en especial en las calcarenitas, indica la existencia de un medio diagenético de caracter reductor, rico en hierro. Así lo confirma la presencia de niveles de ankerita.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Bourgeois, J. (1978). La transversale de Ronda. Cordillères Bétiques, Espagne. Données géologiques pour un modèle d'évolution de l'Arc de Gibraltar. Ann. Sc. Univ. Besancon, 30, 445 pp

Chauve, P. (1968). Etude géologique du Nort de la province de Cádiz (Espagne méridionale). Mem. I.G.M.E., 69, 377 pp.

Despraires, A. (1983). Relation entre le paramètre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application a l'etude des sédiments. Clay Miner., 18, 165-175.

Didon, J. (1969). Etude géologique de Campo de Gibraltar (Espagne méridionale). Thèse Fac. Sc. Paris. 539 pp.

Esquevin, J. (1969). Influence de la composition chimique des illites sur la cristallinité. Bull. Centre Rech. Pau S.N.P.A., 3, 147-154.

Gavala, J. (1924). Mapa geológico de la provincia de Cadiz. I.G.M.E., Madrid.

Martin Algarra, A. (1987). Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética. Tesis Doc. Univ. Granada, 1270 pp.

Ruiz Cruz, M.D.; Rodriguez Jimenez, P. y Carrasco F. (1988). Génesis de paligorskita en sedimentos turbidíticos del Campo de Gibraltar (SW de España). Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 11-12, 46-47.

OCCURRENCE OF FERRIFEROUS IN THE GABRO QUARRY FROM RIBAMAR (ERICEIRA, PORTUGAL).

GOMES, C.S.F. (1).

(1) Dpto. de Geociências, Univ. Aveiro. 3800 Aveiro, Portugal.

Resumen:

La sepiolita ferrífera ha sido identificada como el componente principal superficial que aparece rellenando algunas fracturas del gabro, de la cantera Ribamar (Ericeira-Portugal). La caracterización mineralógica y morfológica se ha llevado a cabo por difracción y fluorescencia de Rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Se propone un mecanismo para la génesis de la sepiolita, que consiste en procesos de disolución precipitación. El gabro presenta alguna alteración caracterizada por esmectita, illita trioctaédrica y calcita, derivada de la labradorita y pigeonita.

Palabras clave: Sepiolita ferrífera, supergénesis, alteración, gabro.

INTRODUCTION

Sepiolite and palygorskite are fibrous clay minerals whose occurrences according to Velde (1985) can take place in four main geologic environments : 1- sedimentary deposits in saline lakes and shallow seas ; 2- deep-sea sediments situated near the spreading edge of lithosphere plates ; 3- soils of arid and semi-arid areas associated to caliches, calcretes and silcretes ; 4- hydrothermal veins.

However, in the literature there are references to weathering crusts of material flexible and with asbestiform habit as well as crack infillings with the same facies, which occur particularly in basic rocks. Such materials with those peculiar textures have been called " mountain leather", "mountain paper", " mountain wood", "mountain cork" (Cavallo, 1989). In Portugal, they occur as white or brown crusts or as diaclases and fissures infillings in basalts and tuffs from the Complexo Basáltico de Lisboa and are formed solely by palygorskite. This clay mineral, in Portugal, occurs also in soils as well as in sediments dated, in general, from the Paleogene and Neogene (Gomes, 1966; Carvalho, 1967, 1969 ; Meyer and Reis, 1985 ; Rocha and Gomes, 1990, 1991). However, no deposits with economic value have been found so far.

Palygorskite and sepiolite, being essentially neoformed minerals related with dissolution-precipitation mechanisms (Callen, 1984), are considered as good paleogeographic and paleoclimatic indicators. Both minerals have been formed particularly during the upper Cretaceous and Tertiary and are found in deposits both terrestrial and marine located at present in zones of latitude 30-40° north or south.

Sepiolite occurrences appear to be much more scarce than palygorskite occurrences. In part, this may be due to the fact that the x-ray diffraction maximum more characteristic of sepiolite coincides with the diffraction maximum more characteristic of Na-smectite. This species is commonly associated to palygorskite and the x-ray diffraction maximum characteristic of palygorskite, whenever this species is abundant, overlaps the x-ray diffraction maximum of sepiolite, if present.

Only one occurrence of sepiolite in Portugal has been referred to. In fact, Rocha and Gomes (1991), report the existence of sepiolite in Hettangian and Paleogene sediments of the Aveiro sedimentary basin formed in perieaporitic or evaporitic environments. Nevertheless, many sepiolite occurrences are known in Spain, as are the cases of Neogene deposits found in Madrid, Toledo

and Cáceres regions, some having important commercial value and being under exploitation (Galan and Castillo, 1984; Jones and Galan, 1988).

Sediments where sepiolite and palygorskite do occur are significantly distinctive. Sepiolite, higher in magnesia, appears associated to trioctahedral magnesian smectites and dolomite what is proper of basic environments ($pH > 8$), (Wollast et al., 1968; Isphording, 1973), whereas palygorskite, higher in silica and alumina, appears associated to dioctahedral smectites and dioctahedral Al-illite in sandstones where silicification, expressed by opal C and C-T is an usual feature. Sepiolite is unstable under $pH = 8$ and its formation requires abundance of silica and magnesia. Alkaline zeolites as well as some species of carbonates, phosphates and sulfates are frequently associated to sepiolite and palygorskite.

MATERIALS AND METHODS

Relatively large "mountain leather" like brown plates up to 3 cm thick fill some of the near-vertical diachases in the gabbro upper layers from the Ribamar quarry. The gabbro after being divided in small cubes (edges measuring approximately 15 cm) is used for paving streets of villages and towns of the region.

Thin sections of the gabbro and of the "mountain leather" plates were observed in the polarizing microscope. X-ray diffraction studies were carried out in oriented and non-oriented specimens in order to identify the mineral components of the gabbro alteration products as well as of the minerals forming the "mountain leather". Oriented specimens in K and Mg forms, glycerolated and heated at 300°C and 500°C have been prepared according to standard techniques.

Chemical analyses were carried out on fused disks by x-ray fluorescence for determination of Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg and Ca. Na and K were determined by flame spectrophotometry. H_2O^+ and H_2O^- contents were determined in specimens stabilized at 250°C and 25°C.

Morphological studies of sepiolite particles were carried out by transmission electron-microscopy. Diluted water dispersed specimens deposited and dried on carbon films have been prepared.

RESULTS AND DISCUSSION

Observed in thin section in the polarizing microscope the Ribamar gabbro is composed by labradorite (showing zoning), pigeonite (with augite lamella) and biotite. Olivine, magnetite and apatite are accessories. Alteration is noticeable, both in labradorite and pigeonite, displayed in the form of a clay mineral not identifiable. Abundant calcite grains could be identified inside the feldspar or occupying intergranular spaces.

Still under the polarizing microscope transversal thin sections of the "mountain leather" plates have been observed. Sepiolite fibers are preferentially oriented parallelly to the sharply defined contact planes with wallrock. The sepiolite infillings exhibit foliated structure and in places the fibers surround globular and drop shaped calcite crystals.

Fig. 1a and Fig. 1b show up the morphological features of the Ribamar sepiolite fibers observed in the transmission electron-microscope. Sepiolite hair-like fibers in spite of the grinding effects due to preparation, are quite long (some can attain 1 mm) and form imbricated bundles. There is a striking similarity between Ribamar sepiolite fibers and the fibers of palygorskite from the Complexo Basáltico de Lisboa (Fig. 1c). On the other hand no evidence was detected of any other clay mineral associated to sepiolite, all particles displaying fibrous habits.

X-ray diffraction traces of Ribamar sepiolite, either of oriented or of non-oriented specimens do not deviate significantly from those of common magnesium sepiolite. Diffraction maxima are relatively sharp pointing out for a medium to high crystallinity. Nevertheless, as a striking feature, the shape of (110) reflection is asymmetric due to a sort of shoulder which appears on the high angles (2θ) side. The peak of this shoulder, corresponds to 10.5Å approximately, and both from the results of heat treatments and from electron-microscope observations it can be solely attributed to palygorskite.



Fig.1a



Fig.1b

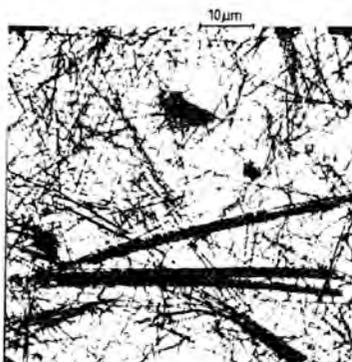


Fig.1c

Fig.1a and Fig.1b - TEM of Fe-sepiolite from Ribamar

Fig.1c - TEM of palygorskite from Complexo basáltico de Lisboa

Also, x-ray diffraction allowed the identification of smectite in the clayey alteration product of the Ribamar gabbro characterized as stevensite by chemical analysis.

Table I contains the chemical analyses data correspondent to the less than 2 μm fraction from both Ribamar sepiolite and Vallecas (Spain) sepiolite. Ribamar sepiolite was previously treated with HCl 0.1 N in order to eliminate carbonate impurities.

	RIBAMAR Sepiolite	VALLECAS Sepiolite
SiO ₂	52.80%	52.23%
Al ₂ O ₃	2.63	1.38
TiO ₂	0.07	0.02
Fe ₂ O ₃	11.22	0.12
MnO	0.08	0.02
MgO	10.15	24.22
CaO	0.45	0.08
Na ₂ O	0.10	0.04
K ₂ O	0.12	0.14
H ₂ O+	10.80	
H ₂ O-	11.40	21.94
TOTAL	99.82	100.19

The ionic formula of the Ribamar sepiolite, calculated on the basis of O₃₀ (OH)₄ (OH₂)₂ shows that the total number of octahedral cations is about 6, 1-2 units lower than the average octahedral content of sepiolite, and intermediate between sepiolite and palygorskite octahedral contents.

The high Al_2O_3 content shown by Ribamar sepiolite may be related with palygorskite associated to it. Palygorskite content has been estimated as less than 20 %.

Some Fe_2O_3 may be attributed to iron hydroxides sparsely disseminated in places of the sepiolite masses.

CONCLUSIONS

The ferriferous sepiolite occurring in the Ribamar quarry is associated to palygorskite, possibly in a sort of intergrowth. Concerning its origin, since there is no evidence of hydrothermal activity, the fibrous clay minerals could be supergene resulting from a dissolution-precipitation mechanism involving meteoric weathering of the gabbro and descending meteoric waters charged with chemicals in solution, such as: silica, magnesium and iron. They could result also from diagenesis of the smectite derived from the gabbro weathering and that would infill some diachases. However, first hypothesis looks to be more plausible.

REFERENCES

- Callen, R.A. (1984) - Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age and distribution. In: Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, genesis and uses. Developments in Sedimentology, 37 (A. Singer and E. Galan, eds.), Elsevier, Amsterdam.
- Cavallo, G.J. (1989) - X-ray investigation of "mountain leather". Canadian Mineralogist, 27, 237-239.
- Carvalho, A.M.G. (1967) - Atapulgitite em depósitos sedimentares portugueses. Considerações estratigráficas e morfoclimáticas. Finisterra, Revista Portuguesa de Geografia, v. II, 4, Lisboa.
- Carvalho, A.M.G. (1969) - Sobre a existência de atapulgitite em Portugal. Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. de Fomento Mineiro, v. XVIII, 3-4, Porto.
- Galan, E. and Castillo, A. (1984) - Sepiolite-palygorskite in Spanish sedimentary basins: general patterns in continental environments. In: Palygorskite-Sepiolite: occurrences, genesis and uses. Developments in Sedimentology, 37 (A. Singer and E. Galan, eds.), Elsevier, Amsterdam.
- Gomes, C.S.F. (1967) - Ocorrência de palygorskite na Ganda (Mortágua). Memórias e Notícias, Mus. Lab. Min. Geol. Univ. de Coimbra, nº 64.
- Isphording, W.C. (1973) - Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits. Clays and Clay Minerals, 21, 391-401.
- Jones, B.F. and Galan, E. (1988) - Sepiolite and Palygorskite. In: Reviews in Mineralogy, v. 19, 631-674 (S.W. Bailey, editor).
- Meyer, R. and Reis, R.B.P. (1985) - Paleosoils and alunite silcretes in continental Cenozoic of western Portugal. J. Sedimentary Petrology, 55, 76-85.
- Rocha, F.J.F.T. and Gomes, C.S.F. (1991) - Clay mineralogy used for the definition of paleosurfaces in the Tertiary and Quaternary of the Aveiro sedimentary basin. IGCP 317-Paleoweathering Records and Paleosurfaces. First Meeting and Workshop, Fontainebleau.
- Velde, B. (1985) - Clay Minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. Developments in Sedimentology, 40. Elsevier, Amsterdam.
- Wollast, R. et al. (1968) - Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth surface conditions. American Mineralogist, 53, 1645-1662.

ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS EN LA MINERALIZACION DE BARIO Y COBRE DEL ALT. BERGUEDA (BARCELONA).

LLORENTE CASAS, J.A. (1).

(1) Rajadell, 11. Manresa.

ABSTRACT.-

The mineralization consists of the filling of metric cavities with karst morphology in Devonian dolomite. The mineralization is situated closely under an erosive surface covered by a sequence of Buntsandstein. Most of the filling in the cavities was precipitated from high brine solutions at low temperature.

KARST, BRINE, EROSION SURFACE.

MARCO GEOLOGICO

Los yacimientos de bario y cobre estudiados se hallan situados en el término municipal de Bagà en la comarca del Berguedà, enclavados preferentemente en niveles de calizas grises dolomitizadas pertenecientes al Frasnense, Devónico superior.

Los materiales tardihercínicos están representados por ignimbritas y riolitas de Greixer. El Triásico está presente con las facies Buntsandstein depositadas discordantemente sobre los materiales paleozoicos.

El Cretácico superior está constituido por calizas grises nodulosas, discordantes con las facies triásicas. La serie geológica finaliza con materiales carbonatados con intercalaciones detríticas tipo areniscas y lutitas de facies Garumniense.

Las mineralizaciones se enmarcan dentro de la unidad tectónica de la Tossa d'Alp, la mayor parte de esta unidad esta constituida por materiales calizos devónicos. La zona de emplazamiento pertenece a una subunidad tectónica denominada Collat Roig, corresponde a una rampa de bloque superior afectada posteriormente por una falla subvertical. (Domingo, 1985).

Estos afloramientos están situados próximos a un área con afinidades metalogenéticas muy concretas que es Toloriu, con mineralizaciones de bario, cobre y hierro, posiblemente relacionadas a una paleosuperficie Permotriásica.

Las mineralizaciones consisten en el relleno de cavidades cársticas de dimensiones variables, que no sobrepasan valores métricos. Las cavidades están recubiertas de una aureola de dolomía férrica y rellenas de baritina, como mineral más abundante.

Los sulfuros, pirita y calcopirita, se sitúan preferentemente en la zona de contacto entre la dolomía férrica y la baritina. El cuarzo es escaso, se presenta en forma masiva o en cristales translúcidos portadores de inclusiones fluidas, situado preferentemente entre la dolomía y la baritina.

ANÁLISIS DE INCLUSIONES FLUIDAS

Las muestras más susceptibles para el estudio de las inclusiones fluidas son los cuarzos. Las inclusiones estudiadas son las que se han considerado primarias o pseudosecundarias, de acuerdo con los criterios dados por Roedder (1981).

Estos han sido principalmente: A) inclusiones en bandas de crecimiento paralelas a las caras del cristal de cuarzo. B) inclusiones aisladas y de tamaño muy superior a la media. C) inclusiones paralelas con direcciones secantes al crecimiento pero fosilizadas por este (pseudosecundarias), (Foto 1).

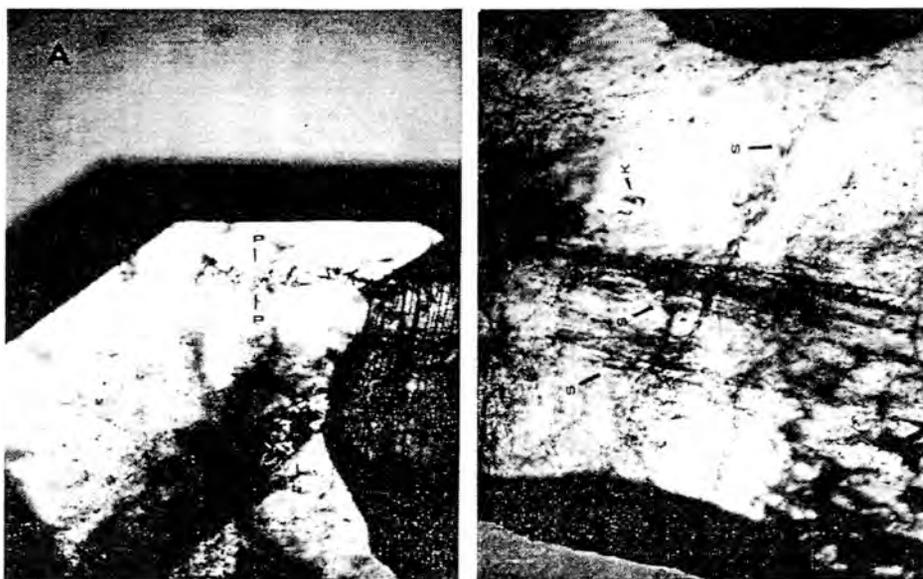


Foto 1.- Aspecto de las inclusiones presentes en los cristales translúcidos de cuarzo vistas al microscopio petrográfico.

En todos los casos se trata de inclusiones bifásicas (solución acuosa + vapor), las formas más frecuentes de inclusiones, con un 80%, son las irregulares. El tamaño de la burbuja ocupa el 30% del volumen total de la inclusión.

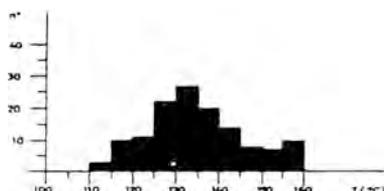
Las determinaciones microtermométricas se han realizado mediante una platina calentable/enfriable Chaixmecca, (Poty et al., 1976).

QUIMICA DE LAS SOLUCIONES CONTENIDAS EN LAS INCLUSIONES

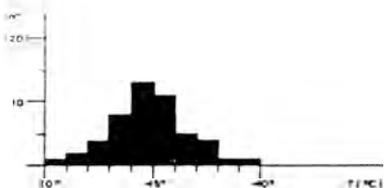
Para interpretar temperaturas de primera fusión inferiores a -52°C y teniendo en cuenta cuales son las especies cloruradas que forman las soluciones mineralizantes debe recurrirse al sistema $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Este sistema puede representarse (Crawford et al., 1979) mediante dos diagramas ternarios, uno para determinar las proporciones relativas de las tres especies cloruradas y el otro para determinar la salinidad total de la solución.

Alrededor de -60°C fundiría la composición eutéctica del sistema, restaría como sólido el compuesto $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ que iría fundiéndose, hasta desaparecer totalmente alrededor de los -30°C . La proporción de especies cloruradas en el líquido de las inclusiones, presentan un contenido significativo de CaCl_2 , estimando valores de 75% CaCl_2 , 20% NaCl y 5% MgCl_2 , siendo el ión calcio por tanto, más abundante que el ión sodio.



A



B

Lámina 1.- Diagramas representativos de las mediciones obtenidas de temperaturas de homogeneización (Th), y temperaturas de congelación (Tc).

Las temperaturas de congelación en las mineralizaciones se pueden ver en la Lámina 1, (Fig.B) y corresponden a temperaturas que oscilaron entre valores de -10°C y -20°C . Las temperaturas de homogeneización (Fig.A), oscilan entre 110°C y 160°C , apreciando como valor más frecuente los 135°C . El valor de salinidad total aproximada es de 19.6% en peso equivalente de NaCl (4.1 M).

CONCLUSIONES

Los valores de temperaturas y salinidades encontradas en las estas mineralizaciones, difieren poco de otros depósitos de características geológicas y mineralógicas parecidas estudiados por otros autores, Font(1983), Boni(1986), Canals et al.,(1988).

Los yacimientos minerales del Alt Berguedà pertenecen a una tipología extendida en el Paleozoico del Pirineo Oriental emplazadas en el Devónico. Relacionadas a la paleosuperficie Permotriásica, este período metalogénico ha sido reconocido ampliamente en el contexto geológico de las cadenas costero catalanas.

BIBLIOGRAFIA

- BONI, M. (1986), *Mineralium Deposita*, vol. 21, 1, pp. 53-59.
CANALS, A. et al. (1988), *Acta Geol. Hisp.*, 23, n23, pp. 155-170.
CRAWFORD, M. L. et al. (1979), *Ame. Jour. Sci.*, 9, pp. 1135-1159.
DOMINGO, F. (1985), *Mem. Licen. Univ. Barcelona*.
FONT, X. (1983), *Mem. Tesis Doctoral. Univ. Barcelona*.
POTY, B. et al. (1976), *Bull. Soc. Fra. Min. Cris.* 99, pp. 182-186.
ROEDDER, E. (1981), *Applications to petrology*, 6, pp. 101-137.
SOLER, A. et al. (1985), *Acta Geol. Hisp.*, 20, n22, pp. 107-122.

INCLUSIONES FLUIDAS Y DISTRIBUCION DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS FLUORITAS DEL YACIMIENTO DE PARZAN (BIELSA, HUESCA).

FANLO, I. (1); SUBIAS, I. (1) y FERNANDEZ-NIETO, C. (1).

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. Pz. S. Francisco s/n. 50009, Zaragoza.

ABSTRACT

It can be deduced from fluid inclusion data that the ore forming fluid is polysaline with homogenization temperatures between 111 and 156°C and 16.3 %wt eq NaCl average salinity. On the other hand, REE distribution patterns are very similar suggesting the same source as well as fluorite deposition in an open environment. Preferential concentration of LREE implies a primary REE normalization patterns.

Key words:

Bielsa, fluorite vein, fluid inclusions, rare earth elements.

1. INTRODUCCION

Dentro del complejo minero Bielsa-Parzán, las minas de galena y fluorita de Parzán, objeto de nuestro estudio, son las de mayor importancia. Han sido explotadas con intensidad durante las primeras décadas del presente siglo y se ha estimado que sus reservas tienen un gran volumen.

El área de estudio está localizada en la zona axial pirenaica, Pirineos Centrales, limitada al norte por la falla norpirenaica y al sur por la zona surpirenaica, que está caracterizada por cabalgamientos y grandes mantos de corrimiento de la cobertera, desplazados hacia el sur y despegados del zócalo. La mayoría de los afloramientos de la zona corresponden a materiales paleozoicos, tanto sedimentarios (Devónicos y Permo-Triásicos) como ígneos (granito de Bielsa), que han sido afectados por las Orogenias Hercínica y Alpina.

El yacimiento consiste en un filón de unos 2m. de potencia y dirección N-S, con buzamiento de 60-70° NE, que encaja en unas calizas devónicas que afloran en una pequeña ventana tectónica, sellada por materiales permo-triásicos. En las proximidades de la mineralización se puede detectar la presencia de la falla de Liena, que pone en contacto estos últimos materiales con las facies graníticas (fig. 1).

La asociación mineralógica está formada fundamentalmente por galena y fluorita, apareciendo como fases minoritarias esfalerita, calcopirita y pirita.

Con el objeto de avanzar en el conocimiento de las condiciones de formación del yacimiento, se han estudiado las inclusiones fluidas de la fluorita y el contenido en elementos de las Tierras Raras que presenta dicho mineral.

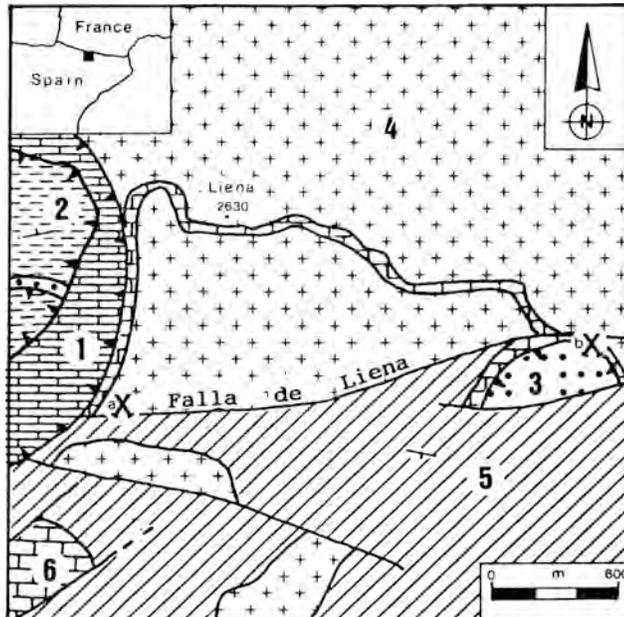


Figura 1: Esquema geológico del complejo minero de Bielsa: 1= Devónico inferior, 2= Devónico medio, 3= Devónico superior, 4= granito de Bielsa, 5= Permo-Triásico, 6= Cretácico superior; a= mina de Ruego, b= minas de Parrán.

2. METODOLOGIA Y RESULTADOS

Las medidas microtermométricas se han realizado sobre un total de 80 inclusiones fluidas que se han identificado como primarias siguiendo los criterios de Roedder (1984). Son inclusiones bifásicas, con un grado de relleno pequeño (10%) que se presentan como cristales negativos siguiendo planos de crecimiento. También se observan inclusiones con claros síntomas de haber sufrido fenómenos de estrangulamiento.

Las temperaturas eutécticas, de fusión y de homogeneización se determinaron usando una platina calentadora-refrigeradora CHAIXMECA. Con estos datos, se calcularon la presión de homogeneización, densidad, volumen molar, molalidad y salinidad usando el programa HALWAT (Nicholls & Crawford, 1985). Las temperaturas eutécticas tienen un valor siempre inferior a -21.6°C , lo que indica que la solución era polisalina. Por otra parte, las temperaturas de fusión del hielo, han permitido calcular la salinidad del fluido que oscila entre 14.83 y 22.50% eq. NaCl. Todas las inclusiones homogeneizan en

estado líquido en un rango de temperatura que oscila entre 111.1 y 156.4°C (fig. 2).

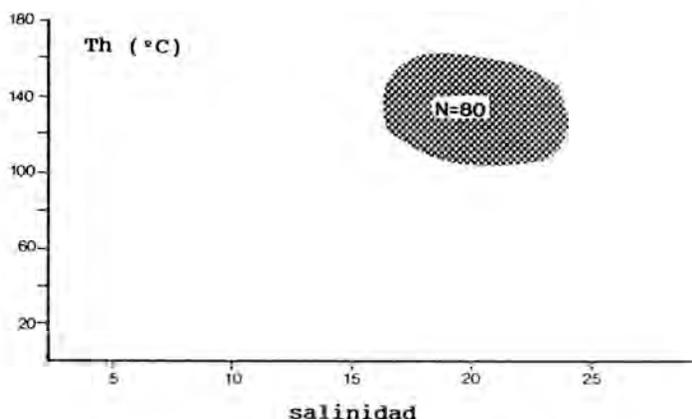


Figura 2: Diagrama Th - salinidad para las fluoritas de Parzán.

Usando el ábaco de Haas (1971) para deducir la mínima profundidad de depósito del mineral, se obtiene un rango de profundidad entre 10 y 20m. para la formación de la fluorita de Parzán.

El contenido en REE de la fluorita se analizó en cinco muestras de fluorita de borde y centro, en el Royal Holloway and Bedform New College de la Universidad de Londres, siguiendo el método propuesto por Walsh et al. (1981). En la figura 3 se presenta el diagrama normalizado para la condrita de Boynton (in Henderson, 1984); se observa un alto contenido en lantánidos ligeros, que origina un espectro decreciente con el número atómico. Esta pauta de normalización indica la posibilidad de que la fluorita precipitara en una etapa temprana en la evolución del fluido mineralizador, como sugiere Möller (1991). Así mismo, la similitud manifiesta entre los espectros de las diferentes muestras, hace suponer que el depósito de la fluorita se produjo en un medio abierto (Marchand et al., 1976). Por otra parte, todas las muestras presentan una anomalía positiva en Eu (2.26 ± 0.29) y negativa en Ce (0.52 ± 0.07). La anomalía en Ce indica una alta fugacidad de oxígeno en el medio y por lo tanto la oxidación del Ce trivalente a Ce tetravalente, menos móvil (Möller y Morteani, 1983). En estas condiciones, el Eu se encuentra en estado trivalente predominantemente, por lo que la temperatura no debe superar los 200°C (Sverjensky, 1984). La existencia de una correlación negativa significativa entre ambas anomalías sugiere que éstas son propias de la solución mineralizadora.

Al representar los datos de REE en el gráfico de Möller et

al.(1976), se sitúan todos en el campo pegmatítico, a pesar de que todos los estudios realizados (campo, inclusiones fluidas, etc.) apuntan a un origen hidrotermal. Este hecho podría explicarse, tal y como indican Alderton et al. (1980) por procesos de sericitización y argilitización que habrían alterado el granito y que provocarían una incorporación de LREE al fluido.

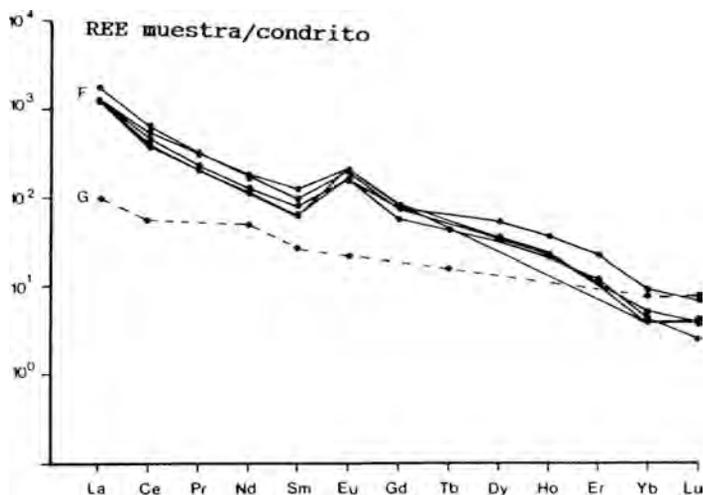


Figura 3: Espectros de distribución de REE: F= fluorita; G= granito (valores medios).

3. REFERENCIAS

- Alderton, D.H.M., Perace, J.A., Potts, P.J. (1980): Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49: 149-165.
- Boynton, W.M. (1984): Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteoric studies. In: *Rare Earth Elements Geochemistry*, (Henderson, P. (Ed.), Elsevier, 67-107.
- Haas, J.L (1971): The effect of salinity on the maximum thermal gradient of hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Econ. Geol.*, 66:940-946.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C. (1976): Cryteres d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides-application au ite de Maine (71-Cordesse, France). *Min. Dep.*, 11: 357-379.
- Möller, P. (1991): REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: *Source, Transport and Deposition of metals*. Procc. of 25th years S.G.A. anniversary meeting, 17-20.
- Möller, P., Parekh, P.P., Schneider, H.J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluospar genesis.

- Mineral. Deposita*, 11: 111-116.
- Möller, P. y Morteani, G. (1983): On the geochemical fractionation of REE during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In: *The significance of trace elements in solving petrogenetics problems and controversies* (Prof. S.S. Augusthitis, ed.). Theophrastus pub., S.A., Athens, Greece.
- Nicholls, J. y Crawford, M.L. (1985): Fortram programs for calculations of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geosciences*, 11: 619-645
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusions. In: Ribbe, P.H. (Ed.) *Mineral. Soc. Am.*, 12: 664 p.
- Sverjensky, D.A. (1984): Europium redox equilibria in aqueous solutions. *Earth & Planetary Sci. Lett.*, 67: 70-78.
- Walsh, J.N., Buckley, F., Barker, J. (1981): The simultaneous determination of the rare earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.*, 33: 141-153.

PIEMONTITAS DE LAS LITOLOGIAS RICAS EN Mn DEL MACIZO DE ARACENA (MACIZO IBERICO MERIDIONAL, SW DE ESPAÑA).

JIMENEZ MILLAN, J. (1) y VELILLA, N. (1).

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. e I.A.G.M. Univ. Granada y CSIC.

Abstract: Piemontites from the Aracena belt (Iberian Massif, SW Spain) appear in silicate rocks (RS) and carbonate rocks (RC). There are chemical differences among piemontites from these lithologies; Fe/Ca ratio is ordered as follows: RS < RC and Mn³⁺ content varies in the opposite sense. These differences are due to the effect of fO₂, Xco₂, bulk composition, fluids composition and mineral assemblage. Temperature conditions has been estimated at 400-485 °C. Fe³⁺ content in piemontite composition indicates higher fO₂ in RS than in RC.

Key words: piemontite, manganese rocks, metamorphism, Aracena belt.

Introducción

La piemontita [Ca₂(Al, Mn³⁺, Fe³⁺)₃Si₃O₁₂(OH)] es el término rico en Mn del grupo de las epidotas. Las litologías frecuentemente descritas como portadoras de piemontita son de carácter silicatado: metapelitas, metatobas y metacherts. Sin embargo, la aparición de piemontita en asociaciones carbonáticas sólo se ha descrito por Reinecke (1986) en Andros (Grecia) y Fukuoka et al. (1990) en Sausar Group (India). En el área de Aracena aparecen piemontitas de composición diversa en rocas carbonáticas (RC) y silicatadas (RS). Este trabajo pone de manifiesto en que medida afecta el tipo litológico a la composición de la piemontita y como esta permite deducir diferencias en las condiciones físico-químicas de sistemas metamórficos.

Contexto Geológico

Las rocas manganíferas con epidotas aparecen dentro de la unidad de facies de esquistos verdes del cinturón metamórfico de Aracena (Macizo Ibérico Meridional). La secuencia estratigráfica en la que se incluyen las rocas con piemontitas es de carácter vulcanosedimentario y está compuesta por metatobas, metabasitas, metacineritas y rocas carbonáticas. En las proximidades de las rocas manganíferas aflora una pequeña intrusión diorítica.

Petrografía

El estudio petrográfico y los análisis de microsonda electrónica de los minerales de muestras ricas en Mn de Aracena revelan notables diferencias composicionales entre las epidotas de los tipos litológicos. La nomenclatura aquí adoptada (siguiendo las recomendaciones de la I.M.A.) para los miembros del grupo de la epidota se basa en la ocupación de las posiciones octaédricas. Las epidotas que tienen Mn³⁺ < 0.5 y Fe³⁺ < 0.5 son llamadas clinzoisitas. Los miembros con Fe³⁺ > 0.5 y Fe³⁺ > Mn³⁺ se han denominado epidotas. Cuando el contenido en Mn³⁺ excede 0.1 se añade el sufijo mangánico al nombre del mineral. Piemontita se reserva para los casos en los que Mn³⁺ > 0.5 y Mn³⁺ > Fe³⁺. La composición de los miembros del grupo de la epidota se ha expresado en términos de Czo (Al³⁺), Ps (Fe³⁺) y Pm (Mn³⁺).

Las epidotas estudiadas aparecen en: 1) rocas silicatadas ricas en cuarzo y hematites (RS); 2) rocas carbonáticas que incluyen lechos pelíticos desmembrados ricos en hematites (RCH) y 3) rocas carbonáticas que presentan nódulos de braunita (RCB).

Las RS contienen cristales subidiomorfos de piemontita que, en algunas ocasiones, incluyen en su núcleo relictos de epidota. La relación textural entre piemontita y epidota, así como el recrecimiento de diópsido por egririna-augita y flogopita manganesa revelan la existencia de dos etapas de cristalización en condiciones diferentes. Espesartina, winchita y albita también forman parte de la asociación mineral de estas rocas.

Las RCB presentan piemontitas en tres disposiciones texturales: cristales idiomorfos dispersos en la matriz carbonática; cristales xenomorfos que recrecen tremolitas manganosas; formando lechos monominerálicos con textura en mosaico. También se diferencian cristales dispersos de espesartina y de epidota mangánica.

Tanto en la matriz carbonática de RCH como en el contacto con los lechos pelíticos, aparecen cristales subidiomorfos de epidotas mangánicas con colores mucho más pálidos que los que presentan las epidotas con Mn de RS y RCB. Otros minerales que aparecen en RCH son titanita, tremolita, clorita y albita.

Características composicionales

Ocupación de las posiciones octaédricas

La estructura de las epidotas presenta tres posiciones octaédricas independientes (M1, M2, M3) que son ocupadas, generalmente, por cationes trivalentes (Al, Fe³⁺, Mn³⁺). Restricciones estructurales impiden que la sustitución Al \rightleftharpoons (Fe³⁺Mn³⁺) sea tal que la suma de los términos Pm+Ps sobrepase el 66 %. En las epidotas de los tres tipos de litologías estudiadas el intervalo de variación de (Ps+Pm) oscila desde los valores más altos que corresponden a las piemontitas de los lechos monominerálicos de RCB (47 %) hasta el 30 % de las epidotas mangánicas de RCH (Tabla 1). En las epidotas de Aracena, el Mn³⁺ nunca llega a completar ninguna posición estructural ya que la proporción de Pm es siempre inferior al 33 %. Hay que destacar el amplio intervalo de variación que presenta este término en las epidotas de los distintos tipos litológicos. Las piemontitas de

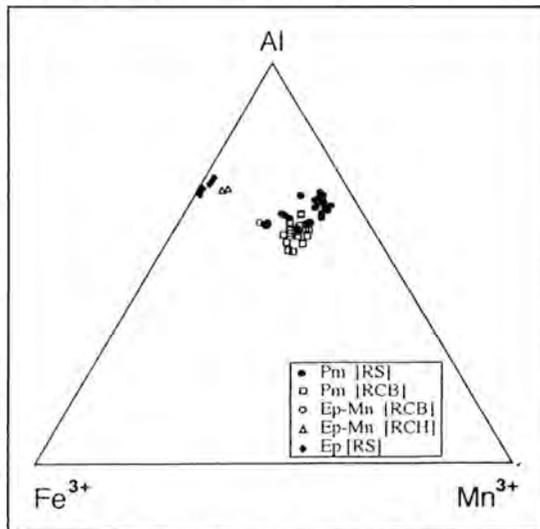


Figura 1.- Composición de las epidotas de Aracena.

RS y RCB presentan los contenidos más altos (próximos al 30 %) y un intervalo de variación similar en ambas. En las epidotas mangánicas las proporciones de Pm disminuyen notablemente hasta llegar al 5 % de las que aparecen en RCH. Parece lógico relacionar los colores más pálidos del esquema de pleocroismo de estas epidotas con su notable empobrecimiento en Mn^{2+} .

La variación del contenido en Fe^{3+} de las epidotas estudiadas está relacionada con el tipo litológico en el que aparecen (Fig. 1). Las mayores proporciones de Ps se encuentran en las epidotas mangánicas de RCH (25 %) mientras que las más bajas pertenecen a las piemontitas de las rocas silicatadas (6 %). Esta tendencia es, lógicamente, contraria a la que ofrece el contenido en Mn^{3+} , lo que motiva la gradación de la variación de la razón Mn^{3+}/Fe^{3+} desde valores superiores a 5 en RS hasta valores inferiores a 0.2 en las epidotas mangánicas de RCH. Los contenidos en Fe^{3+} , Mn^{3+} y $(Fe^{3+}+Mn^{3+})$ de las epidotas con manganeso de Aracena se encuentran dentro del intervalo composicional común de las piemontitas descritas en la literatura (véase Akasaka et al., 1988).

Tabla 1

	Rocas Silicatadas (RS)	Rocas Carbonáticas		
		Con braunita (RCB)		Con hematites (RCH)
		Piemontitas	Epidota Mn	Epidota Mn
Czo	58.1 - 68.2	53.0 - 62.7	59.9 - 60.4	69.4 - 70.0
Ps	5.90 - 16.7	13.1 - 20.2	21.3 - 22.9	24.1 - 25.7
Pm	20.5 - 29.6	23.3 - 28.6	16.7 - 18.6	4.94 - 5.91
Ps+Pm	31.8 - 41.9	37.3 - 47.0	39.6 - 40.1	30.0 - 30.6
Mn^{3+}/Fe^{3+}	1.23 - 5.06	1.21 - 2.01	0.73 - 0.87	0.19 - 0.24
Mn^{3+}/Al	0.33 - 0.47	0.38 - 0.52	0.28 - 0.31	0.07 - 0.08

Ocupación de las posiciones A

En la estructura de la epidota se diferencian dos posiciones de mayor tamaño (A1 y A2) que son ocupadas principalmente por Ca, el cual puede ser sustituido por otros elementos divalentes, especialmente Sr y Mn^{2+} .

El contenido en Mn^{2+} varía significativamente en las epidotas de las distintas litologías. La tabla 2 refleja el orden que sigue la variación de este contenido (en porcentaje de ocupación) en las epidotas de los tres tipos litológicos (RCH>RCB>RS). Este intervalo de composición es común en otras epidotas con Mn de diversas localidades (Reinecke, 1986; Fukuoka et al., 1990).

El contenido en Sr no sobrepasa nunca el 3.3 % (piemontitas de RS), contenido claramente inferior al de las Sr-piemontitas de S. Marcel (Mottana y Griffin, 1986). El contenido en Sr de las piemontitas está relacionado con el del total de la roca. Así, las rocas silicatadas con piemontita son las más ricas en Sr, con contenidos (1240-1550 ppm) que son más de tres veces superiores al de RCB y RCH.

Relación entre la ocupación de las posiciones M y A

Hay que destacar la relación inversa que presentan los contenidos en Fe^{3+} y Ca. Además, la concentración de estos elementos

Tabla 2

	Rocas Silicatadas (RS)	Rocas Carbonáticas		
		Con braunita (RCB)		Con hematites (RCH)
	Piemontitas	Piemontitas	Epidotas Mn	Epidotas Mn
Mn ²⁺	0	0 - 6.8	2.0 - 4.8	6.6 - 8.9
Sr	0.8 - 3.3	0.3 - 0.9	0.6 - 1.0	0.9 - 1.5
Fe ³⁺ /Ca	0.09 - 0.27	0.14 - 0.35	0.34 - 0.37	0.41 - 0.42

en las epidotas depende del tipo litológico en el que aparecen, existiendo una variación de la razón Fe³⁺/Ca de las epidotas según las litologías de acuerdo con el siguiente orden: RS < RCB < RCH (Tabla 2).

Por otra parte, en las piemontitas y epidotas mangánicas de Aracena puede observarse que los cristales más ricos en Sr están empobrecidos en (Fe³⁺+Mn³⁺).

Discusión y conclusiones

La presencia de espesartina y titanita fija el intervalo de temperatura del metamorfismo entre 400 y 485 °C (Fig. 2).

La variación del contenido en Fe³⁺ y Mn²⁺ de las epidotas indica diferencias en el estado de oxidación de las litologías que las contienen. Las piemontitas de las rocas silicatadas, caracterizadas por la ausencia de Mn²⁺ y contenidos en Fe³⁺ inferiores al 17 % de Ps, cristalizaron en las condiciones de máxima fO₂ entre las curvas de desestabilización de Pm₃₃ y Pm₁₇Ps₁₇ (Fig. 2). Los mayores contenidos en Mn²⁺ y Fe³⁺ de las epidotas mangánicas de las rocas carbonáticas sugieren unas condiciones de formación menos oxidantes, incluso por debajo de la curva de desestabilización de Pm₁₇Ps₁₇, aunque por encima del "buffer" hematites-magnetita.

Las variaciones composicionales de las piemontitas son el resultado de la acción combinada de distintos factores físico-químicos: fO₂, X_{CO₂}, composición global de la roca, composición de los fluidos metamórficos y asociación mineral. Así se explica la variación de la razón Fe³⁺/Ca en las piemontitas de las distintas litologías.

En las rocas silicatadas, la existencia de un fluido metamórfico oxidante rico en Mn inhibe la presencia de Mn²⁺ y restringe la entrada de Fe³⁺ en la piemontita al existir en el sistema una alta disponibilidad de Mn³⁺. Este ión se incorpora preferentemente a la piemontita ya que la ausencia de braunita hace que sea la epidota la única fase capaz de incluir una alta proporción de Mn³⁺. Asimismo, la elevada razón Fe/Mn de la roca permite la cristalización de grandes cantidades de hematites que fracciona fuertemente el Fe e imposibilita un enriquecimiento de este elemento en la piemontita. Además, esta epidota es la fase que mejor acomoda el Ca en la asociación, como lo demuestran los bajísimos valores de K_{Pm-GC}^{Fe-Ca} (0.35). Estos hechos justifican los valores tan bajos de la razón Fe³⁺/Ca característicos de las piemontitas de las rocas silicatadas.

Las piemontitas y epidotas mangánicas de RC cristalizaron en condiciones menos elevadas de fO₂ que las de RS. Este hecho implica

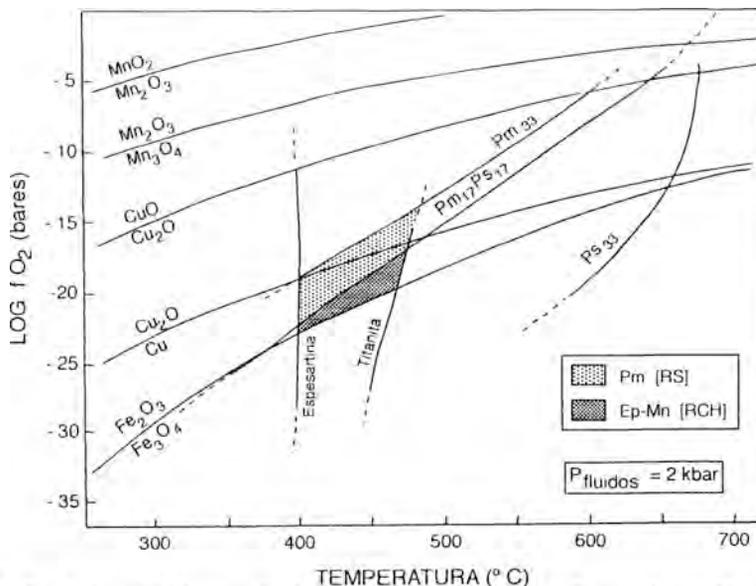


Figura 2.- Condiciones de formación de las epidotas de Aracena. Curvas de equilibrio a partir de Hsu (1968), Liou (1973), Keskinen y Liou (1979), Moody et al. (1983) y Keskinen y Liou (1987).

la existencia de más Mn^{2+} que puede entrar a formar parte de las epidotas mangánicas sustituyendo al Ca. La alta X_{CO_2} permite la cristalización de calcita que fracciona fuertemente el Ca y favorece la sustitución de este elemento en la epidota. La menor disponibilidad de Mn^{3+} redundará en una mayor entrada de Fe^{3+} en las posiciones octaédricas ya que, además, la hematites es poco abundante o no existe y, por ello, no puede competir con la epidota por este elemento. Por tanto, contrariamente a lo que ocurre con las piemontitas de RS, estos factores tienden a aumentar el contenido en Fe y a disminuir la cantidad de Ca de las epidotas mangánicas y piemontitas de RC, aumentando así la razón Fe^{3+}/Ca .

Agradecimiento. Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación nº 4065 de la Junta de Andalucía.

Referencias

- Akasaka, M.; Sakakibara, M. y Togari, K. (1988), *Mineral. Petrol.*, 38, 105-116.
 Fukuoka, M.; Mondal, A.; Guha, D. y Chattopadhyay, G. (1990), *J. Geol. Soc. India*, 36, 403-412.
 Hsu, L.C. (1968), *J. Petrol.*, 9, 40-83.
 Keskinen, M. y Liou, J.G. (1979), *Amer. Mineral.*, 64, 317-328.
 Keskinen, M. y Liou, J.G. (1987), *J. Metam. Geol.*, 5, 495-507.
 Liou, J.G. (1973), *J. Petrol.*, 14, 381-413.
 Moody, J.B.; Meyer, D. y Jenkins, J.E. (1983), *Am.J.Sci.*, 283, 48-92.
 Mottana, A y Griffin, W.L. (1986), *Rep. 13th-IMA Meeting Varna*.
 Reinecke, T. (1986), *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 56-76.

GEOQUIMICA DE LAS MINERALIZACIONES DE BARITINA DE LA UNIDAD DE HERRERA (CORDILLERA IBERICA ORIENTAL).

OSACAR SORIANO, M.C. (1); BESTEIRO, J. (1) y GONZALEZ MARTINEZ, J. (1).

(1) Dpto. Ciencias de la Tierra (Cristalografía y Mineralogía). Fac. Ciencias, Univ. Zaragoza. 50009, Zaragoza. España.

ABSTRACT: Trace elements of barite veins of the hercynian basement of the Unidad de Herrera (Eastern Iberian Chain) have been analysed. The results show the influence of the basement materials on the mineralizing fluids. The barite Sr-content shows the deposit evolution. Barite Sr^{87}/Sr^{86} ratio ranges from 0.713 to 0.717, far from the seawater or evaporite values; this points to a crustal source for the barite veins Sr, more likely from sedimentary rocks of the hercynian basement.

Key words: baritine, strontium, isotopes, trace elements, geochemistry.

La Unidad de Herrera constituye la parte más oriental del zócalo hercínico de la Cordillera Ibérica, en contacto con la Depresión del Ebro por el NE y cabalgada por la Unidad de Badules por el SO. Está formada por materiales paleozoicos, detríticos mayoritariamente, desde el Cámbrico superior al Devónico, y presenta gran número de manifestaciones ígneas de pequeño volumen y carácter calcoalcalino.

A semejanza de otros macizos hercínicos, existen también en esta Unidad, numerosas mineralizaciones, en su mayoría filonianas, de composición sulfurada (sulfuros y sulfosales de Pb, Zn, Cu, Sb, Fe) y sulfatada (baritina). Los filones de baritina encajan indiscriminadamente en los materiales sedimentarios del zócalo hercínico, hasta la parte inferior de la cobertera triásica, donde se ha encontrado baritina con las mismas características que la del zócalo hercínico. Estas mineralizaciones presentan una serie de rasgos diferenciales respecto a otros filones de entorno geológico semejante:

* relación con procesos de deformación mecánica acaecidos durante el depósito, caracterizados por una fase de extensión uniaxial relacionada con las etapas iniciales del ciclo alpino, con compresión casi vertical, posiblemente ligada a la presión de confinamiento de sedimentos suprayacentes;

* composición mineralógica pobre, compuesta casi exclusivamente por baritina, cuarzo y óxidos e hidróxidos de Fe, con gran escasez de sulfuros metálicos incluidos en la baritina y ausencia de fluorita directamente ligada con ella (Osácar, 1989).

Esta ausencia de fases minerales distintas asociadas condiciona que el estudio geoquímico haya debido realizarse a partir del

contenido en elementos traza en la baritina. El análisis de los elementos traza de la baritina se ha realizado mediante fluorescencia de rayos X, sobre aquellos elementos que correspondían a los sulfuros metálicos presentes en la Unidad. Los resultados mostraron la presencia en la baritina de contenidos más elevados en los elementos que correspondían a las mineralizaciones sulfuradas geográficamente más próximas a ella, de forma que cada mineralización presentaba anomalías positivas en dichos elementos respecto a los valores promedio de la Unidad. Esto pone de manifiesto la existencia de una relación entre la baritina y los sulfuros metálicos, al menos a escala geoquímica, que se puede interpretar por la influencia en el depósito de cada filón de soluciones mineralizantes que aportarían substancias procedentes del lixiviado del entorno más próximo del mismo.

El análisis de Sr se realizó por un procedimiento difractométrico, que proporcionaba el %SrSO₄ en la baritina (Osácar et al., 1990). Los resultados de estos análisis, tanto a escala de filón como de muestra de mano, mostraban una tendencia creciente en este valor conforme progresaba la precipitación de la baritina; esta tendencia se interrumpe cuando en el filón se superponen varias etapas de relleno, cada una de las cuales comienza a partir de contenidos de Sr menores. Según estos datos, la baritina de la Unidad de Herrera sería el resultado de una precipitación sin influencia de descenso de temperatura, en un entorno cerrado, a partir de una solución de la cual, debido al coeficiente de fraccionamiento, el Ba es extraído selectivamente al precipitar la baritina, de forma que aumenta progresivamente la relación Sr/Ba de los fluidos mineralizantes. El relleno de algunos filones se produce de forma pulsante dando entrada cada vez a soluciones mineralizantes de las que no se ha extraído el Ba, cuya relación Sr/Ba es capaz de depositar baritina con un contenido en SrSO₄ próximo al 2.5%, valor bastante constante en toda la Unidad. Los valores menores de SrSO₄ corresponden probablemente a soluciones con influencia de baritina redisuelta por presión, la cual rebaja la relación Sr/Ba de la solución.

El análisis isotópico de Sr en la baritina muestra una oscilación de la relación Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ entre 0.713 y 0.717 (Fig. 1). Estos valores son más altos que los de las baritinas filonianas en el zócalo hercínico y sedimentos Triásicos de las Cordilleras Costeras Catalanas (Canals & Cardellach, en prensa) o los del zócalo del NE de Baviera (Dill & Carl, 1987). Para ambos se propone un modelo de mezcla de aportes de Sr de procedencia marina o evaporítica, que contribuyen a rebajar la relación Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ de la otra solución que suministra Sr de los sedimentos hercínicos.

En los filones de la Unidad de Herrera los valores son demasiado altos para suponer una procedencia marina para el Sr de la baritina, según la evolución de Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ supuesta para las aguas marinas en los últimos 600 m.a.; tampoco resultan muy probables las evaporitas suprayacentes, si se comparan los valores obtenidos para las baritinas con el de los yesos del Keuper o de los carbonatos del Muschelkalk (Fig. 1) de los alrededores de los filones. Esta ausencia de soluciones procedentes de la superficie estaría de acuerdo con el

régimen de confinamiento que se propone para la época de formación de las baritinas, deducido del análisis estructural.

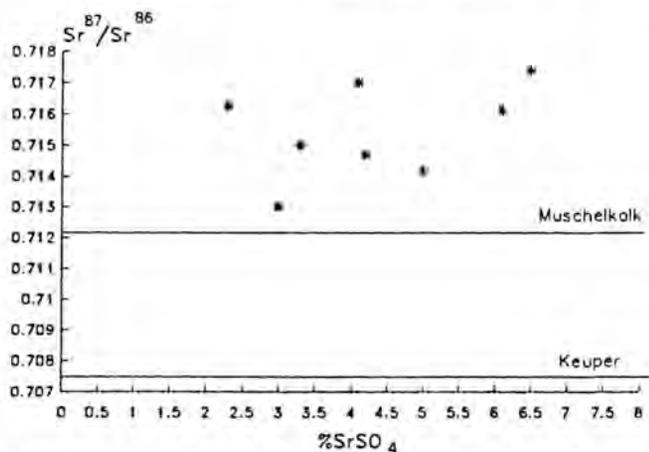


Fig. 1. Relación isotópica del Sr frente a %SrSO₄, en las baritinas de la Unidad de Herrera. Las líneas corresponden a la composición isotópica de rocas próximas a las mineralizaciones.

Esta relación isotópica sugiere que el origen del Sr debe buscarse en la corteza continental (Fig. 2). Gehlen (1987) propone para baritinas del SO de Alemania, con una composición isotópica semejante, un origen de Sr por lixiviado de gneisses y granitos hercínicos y sedimentos no evaporíticos, capaces de suministrar una relación isotópica semejante.

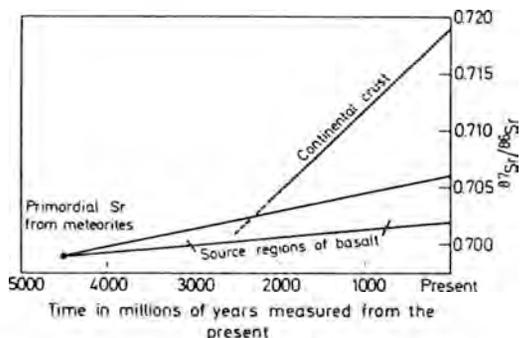


Fig. 2. Relación isotópica del Sr en el manto y la corteza (Faure, G. & Powell, J.L. (1972).

En el caso de la Unidad de Herrera, la ausencia de granitos próximos deja como únicas fuentes posibles de Sr, y otros elementos, las rocas sedimentarias paleozoicas, principalmente las pizarras, abundantes en este área. No se puede tampoco descartar a priori la influencia de las rocas calcoalcalinas asociadas, que son de procedencia continental. La variación en la relación Sr^{87}/Sr^{86} de la baritina se atribuye a la mezcla de la solución que suministra el principal aporte de Sr con las soluciones circulantes por el zócalo en las proximidades del filón, responsables de las anomalías geoquímicas mencionadas. La variabilidad de la proporción de mezcla determina la irregularidad de la relación Sr^{87}/Sr^{86} en la baritina.

REFERENCIAS

- Canals, A. & Cardellach, E. (en prensa). Chem. Geol. Isotope Geoscience.
- Dill, H. & Carl, C. (1987). Min. & Petrol., 36, 27-39.
- Faure, G. & Powell, J.L. (1972). Strontium Isotope Geology. Springer Verlag, Berlin.
- Gehlen, K. von (1987). Fortschr. Miner., 65 (1), 87-113.
- Osácar, M.C. (1989) Las mineralizaciones de baritina de la Unidad de Herrera (rama aragonesa de la Cordillera Ibérica). Tesis doctoral, inédita.
- Osácar, M.C., Besteiro, J. & González, J. (1991) Powder Diffraction, 6, 70-73.

Este trabajo ha sido financiado por dos proyectos del programa de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, de 1988 y 1990.

COMPOSICION ISOTOPICA DE POLIMORFOS DE SILICE HIDROTHERMAL EN LA REGION VOLCANICA DE CABO DE GATA (ALMERIA).

DELGADO, A. (1); NUÑEZ, R. (1) y REYES, E. (1).

(1) Estación Experimental del Zaidín (CSIC). Profesor Alvareda, 1, 18008, Granada.

ABSTRACT

Oxygen isotope ratios were measured for hidrothermal silica from Cabo de Gata region. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the ten analyzed silica (quartz, tridimite-cristobalite) range from 21,04 to 29,77 ‰. Processes caused by low-temperature fluids of meteoric origin could account for the stable isotopic contents. The differences in $\delta^{18}\text{O}$ values are attributed to variation in hidrothermal temperature, but some variability in oxygen isotopic composition of the water is possible.

KEY WORDS: Silica, Hydrothermal, Isotope.

INTRODUCCIÓN

En la región volcánica de Cabo de Gata se encuentran importantes yacimientos de bentonita cuya formación requiere importantes acumulaciones de roca de elevada porosidad (tobas, aglomerados, conglomerados, etc) y grandes cantidades de agua a temperaturas superiores a la ambiental (Reyes et al., 1978; Caballero et al., 1985; Linares, 1985). Leone et al. (1983) determinaron que las temperaturas de formación de estas bentonitas oscilaba entre 40°C y 70°C.

Estos procesos de bentonitización son altamente destructivos provocando una pérdida de sílice que puede llegar en algunos casos hasta el 50% del contenido total de la roca madre (Caballero et al., 1992). A esta sílice habría que añadir la que se libera en los procesos de hidrólisis y destrucción parcial de la bentonita ya formada (Caballero et al., 1992).

Para eliminar toda esta sílice sobrante en solución se requieren elevadas cantidades de agua. Teniendo en cuenta la solubilidad del SiO_2 a 60 °C, que es la temperatura media de formación de bentonita en esta región (Leone et al., 1983), es posible calcular, usando datos de Fournier y Rowe (1977), que para lixiviar una tonelada de SiO_2 son necesarios mas de 4600 m³ de agua. Así, la formación de un yacimiento de bentonita como el de Los Trancos, cuya roca original debió ser una riolita (Reyes et al., 1978) provocaría la eliminación de un millón de toneladas de SiO_2 disuelto en $46 \cdot 10^8$ m³ de agua.

Estas enormes cantidades de sílice en solución dieron lugar, durante el enfriamiento de las aguas, a la formación de abundantes

depósitos de polimorfos de SiO₂, que se encuentran rellenando la extensa red de fracturas de la región.

El presente trabajo pretende dar a conocer los primeros resultados obtenidos sobre la composición isotópica de estos rellenos silíceos así como su temperatura de formación.

MATERIAL Y METODOS

Se han analizado un total de 10 muestras. Dos de ellas (SN-1 y SN-2) son cuarzos que rellenaban fisuras en materiales vitrofídicos al noroeste del yacimiento de bentonita Cortijo de Archidona, en la Serrata de Níjar. Las ocho restantes (SG-1 a SG-8) se recogieron en la Sierra de Gata. La SG-1 pertenece al yacimiento de los Trancos mientras que la SG-2 rellenaba pequeñas fracturas en sus proximidades. Al sur, en la zona comprendida entre el Cerro de La Amatista y la carretera de San José se tomaron las muestras SG-3, SG-4, SG-5, SG-6 y SG-7. La SG-8 se tomó al sur de Los Frailes.

La mineralogía de estas muestras se determinó por difracción de Rayos-X, mediante un difractómetro Philips PW 1730, con radiación CuK α y monocromador de grafito. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Los análisis isotópicos se realizaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (Granada). Las muestras se molieron en un mortero metálico hasta un tamaño menor de 200 μ m. Una alícuota de unos 10 mg se introdujo en cámaras de níquel y tras una desgasificación a 200 °C (vacío inferior a 10⁻⁴ mb) durante 2 h se trató con F₂Cl a 650 °C durante 5 horas, el oxígeno así liberado se convirtió en CO₂ que posteriormente fue analizado en un Espectrómetro de Masas Finnigan Mat 251. Los valores δ se dan en tanto por mil frente a el estándar internacional V-SMOW. En cada tanda de 6 muestras se introdujo un estándar internacional NBS-30 (biotita) para el que se obtuvo un valor de $\delta^{18}\text{O} = 5,15 \text{‰} \pm 0,1$. El método y la línea usados han sido descritos mas ampliamente por Núñez et al. (1990) y son similares al descrito por Borthwick y Harmom (1982) y Vennemann y Smith (1990).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 queda reflejada la mineralogía, la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) y la temperatura calculada para cada una de las muestras. Para el calculo de esta temperatura se ha supuesto que la precipitación de la sílice se produjo en equilibrio isotópico con las aguas termales, que el factor de fraccionamiento cristobalita-agua es el mismo que el determinado experimentalmente para cuarzo-agua (Clayton et al., 1972) y que no ha habido intercambio posterior a su formación. Así mismo, se ha considerado que el agua a partir de la cual precipitaron las muestras poseía un valor $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$. El elegir este valor se debe a las siguientes causas: a) la composición isotópica de una muestra actual de agua de lluvia de la zona (Isleta

del Moro) es de $\delta^{18}\text{O} = -4,63 \text{ ‰}$. b) el agua de una surgencia en el yacimiento de Los Trancos tenía un $\delta^{18}\text{O} = -4,7 \text{ ‰}$ (Leone et al., 1983). c) calculando teóricamente la composición isotópica media del agua de lluvia del Cabo de Gata a partir de datos de Gibraltar (Anon, 1991) obtendríamos un valor de $-4,8 \text{ ‰}$. Por tanto, si consideramos que el agua hidrotermal tenía una composición isotópica similar a las aguas superficiales actuales, el valor elegido ($\delta^{18}\text{O} = -5 \text{ ‰}$) puede ser correcto.

TABLA 1

MUESTRA	CUARZO	CRISTOBALITA	TRIDIMITA	$\delta^{18}\text{O}$	T °C
SN-1	100	-	-	29,74	27
SN-2	100	T	-	29,77	27
SG-1	T	14	86	28,14	33
SG-2	100	-	-	27,13	38
SG-3	100	-	-	22,82	59
SG-4	100	-	-	24,15	52
SG-5	100	23	76	27,50	36
SG-6	-	35	65	28,79	31
SG-7	53	47	-	27,56	36
SG-8	100	-	-	21,04	69

Como se observa en la tabla 1 las temperaturas de formación de la sílice de la región oscila entre 27 y 69 °C, correspondiendo los valores mas bajos a la zona de la Serrata de Níjar. En la zona de Sierra de Gata oscila entre 31 y 69 °C, correspondiendo, en general, los valores mas altos a las muestras de cuarzo. En la zona de la Serrata de Níjar los valores para el cuarzo son de 27 °C. Esta diferencia tan considerable entre las temperaturas de formación del cuarzo en las zonas estudiadas podría deberse a cualquiera de estos factores, o el hidrotermalismo fue de mas baja temperatura en la Serrata de Níjar que en Sierra de Gata, lo cual confirmaría los datos obtenidos por Leone et al. (1983) para las temperaturas de formación de la bentonita de la región, o bien las aguas hidrotermales de esta zona pudieron ser mas positivas que las actuales quizá por contaminación con agua marina.

Hasta el momento, todos los cálculos sobre temperaturas de formación se han realizado suponiendo que la sílice ha precipitado en equilibrio con aguas similares a las meteóricas actuales de la región. Sin embargo, existen datos sobre composición isotópica de aguas procedentes de pozos, fuentes y aguas termales (T = 38°C) de la zona que presentan composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$) comprendidas entre $-6,2$ y $-6,9 \text{ ‰}$, valores que están de acuerdo con aguas procedentes de zonas de recarga de mayor altitud situadas al norte de la región estudiada, tales como Sierra Alamilla y Sierra Cabrera

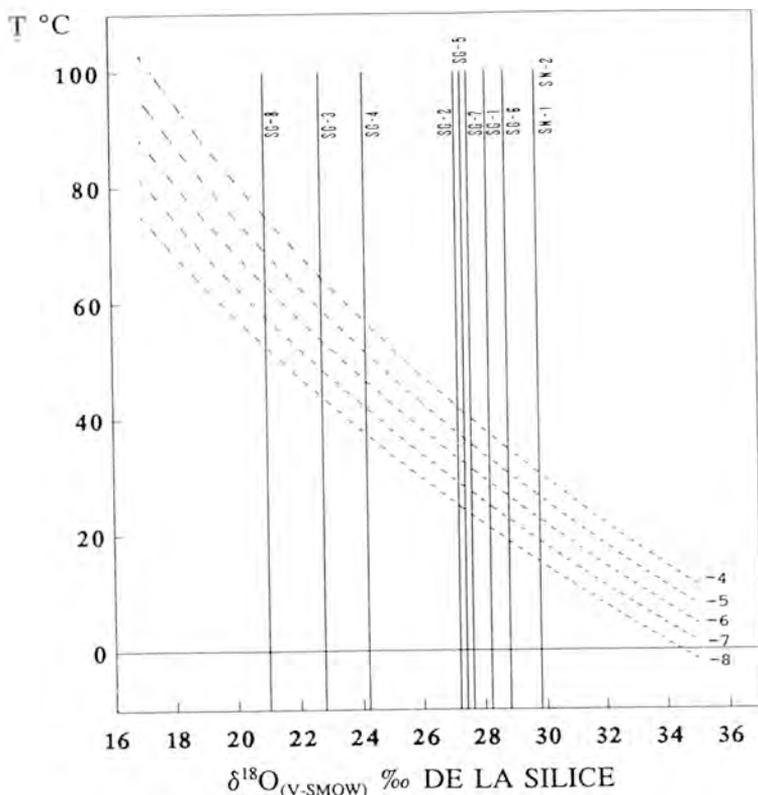


Fig. 1 Composición isotópica de la sílice frente a temperatura. Las curvas en trazo discontinuo representan la composición isotópica teórica de sílice precipitada a distintas temperaturas a partir de aguas con $\delta^{18}\text{O}$ comprendidas entre -8 y -4. Las líneas verticales (trazo continuo) representan la composición isotópica de las muestras estudiadas.

que presentan altitudes de 1500 m (Leone et al., 1983). Por otra parte para climas mas fríos la composición isotópica de las aguas de lluvia estaría empobrecida en, aproximadamente, 0,7 /°C y 5,6 /°C para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ respectivamente (Dansgaard, 1964; Eicher y Siengenthaler, 1976). Por todo ello, parece mas correcto considerar intervalos composicionales ($\delta^{18}\text{O}$) comprendidos entre -4 y -8 ‰. Esto queda reflejado en la Fig. 1 en la que se presenta el $\delta^{18}\text{O}$ frente a la temperatura tanto de las muestras estudiadas como de los valores teóricos de la sílice precipitada a partir de aguas con $\delta^{18}\text{O}$ comprendido entre -4 y -8 ‰. Puede observarse como los cuarzos

precipitados en la Serrata de Níjar presentan, en todos los casos, temperaturas inferiores a las de la tridimita-cristobalita de la Sierra de Gata y dentro de esta última, las temperaturas van en aumento desde tridimita a cuarzo, lo cual esta de acuerdo con datos bibliográficos no solo de otras partes del mundo sino también con otros procesos de transformación de tridimita-cuarzo (Reyes, 1990; Sturchio et al., 1990; Williams y Crerar, 1985; Williams et al., 1985) etc.

CONCLUSIONES

De acuerdo con el intervalo de $\delta^{18}\text{O}$ considerado para las aguas en equilibrio con la sílice, las temperaturas de precipitación debieron oscilar entre 15 y 75°C.

En la Sierra de Gata, se observa temperaturas de formación mas bajas en cristobalita y tridimita que en el cuarzo.

Los valores obtenidos para el cuarzo de la Serrata de Níjar parecen indicar un hidrotermalismo de mas baja temperatura y/o contaminaciones con aguas marinas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a D. Juan Rodríguez Robledo por la elaboración de los difractogramas de RX y a Minas de Gador S.A. por las facilidades prestadas en las visitas a sus yacimientos.

REFERENCIAS

- Anon (1981): International Atomic Agency, Vienna, Tech. Rep. Series 206.
Borthwick, J. y Harmon, R. (1982): *Geoquím. Cosmochim. Acta*, 46, 1665-1668.
Caballero, E.; Reyes, E.; Linares, J. y Huertas, F. (1985): *Mineral. Petrogr. Acta.*, 29-A, 187-196.
Caballero, E.; Reyes, E.; Delgado, A.; Huertas, F. y Linares, J. (1992): *Applied Clay Science*, 6, 265-276.
Clayton, R.; O'Neil, J. y Mayeda, T. (1972): *J. Geophys. Res.*, 77, 3057-3067.
Dansgaard, W. (1964): *Tellus*, 16, 436-468.
Eicher, U. y Siegenthaler, U. (1976): *Boreas*, 5, 109-117.
Fournier, R. y Rowe, J. (1977): *Amer. Mineral.*, 62, 1052-1056.
Leone, G.; Reyes, E.; Cortecchi, G.; Pochini, A. y Linares, J. (1983): *Clay Minerals*, 18, 227-238.
Linares, J. (1985): *Mineral. Petrogr. Acta.*, 29-A, 17-33.
Nuñez, R.; Delgado, A.; Jiménez de Cisneros, C.; Caballero, E. y Reyes, E. (1991): *IV Congr. Geoquím. España*, 8 pp.
Reyes, A.G. (1990): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 43, 279-309.
Reyes, E.; Huertas, F.; y Linares, J. (1978): *Atti I Congresso Internazionale sulle bentoniti*, 126-147.
Sturchio, N.C.; Keith, T.E.C. y Muehlenbachs, K. (1990): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 40, 23-37.
Vennemann, T. y Smith, H. (1990): *Chemical Geology (Isot. Geos. Sect.)*, 86, 83-88.
Williams, L.A.; Parks, G.A. y Crerar, D.A. (1985): *Jour. Sed. Petrology*, 55, 301-312.
Williams, L.A. y Crerar, D.A. (1985): *Jour. Sed. Petrology*, 55, 312-321.

DISTRIBUCION GEOQUIMICA Y MINERALOGICA DEL U EN EL GRANITO PERALUMINICO DE ALBUQUERQUE, CACERES (ESPAÑA).

REGUILON, R.M.(1); ARRIBAS, A.(2) y MARTIN IZARD, A.(3).

(1) Dpto. Geología. Fac. Ciencias Univ. Salamanca

(2) Escuela TSIM. Univ. Politécnica de Madrid.

(3) Dpto. Geología. Univ. Oviedo.

ABSTRACT: A study has been carried out on the content and geochemical distribution of U in the alkaline and peraluminous granite of Alburquerque. Cáceres, (Spain) and of the primary minerals rich in this element. Of the three petrographic facies distinguished in the study, facies I and facies II are seen to contain the highest mean amounts of uranium. Regarding the mineral phases, uranium is found in uraninita and monacita and also in the intergranular spaces, as demostred by autoradiographic studies.

Key words: granite, geochemistry, mineralogy, uranium, Abulquerque.

INTRODUCCION.

Se encuentran en la parte española del Macizo-Ibérico, y más concretamente en la región extremeña, gran número de afloramientos de rocas graníticas, que se caracterizan por ser geoquímicamente ricos en uranio y poseer abundantes mineralizaciones de caracter filoniano intragranítico de este elemento. uno de estos afloramientos corresponde al batolito granítico de Alburquerque, objeto de este trabajo.

No son muchos los trabajos publicados a nivel científico sobre este granito, el primero de ellos se debe a Penha y Arribas (1974) y posteriores a éste están el de Gumiel et al (1976) y De La Roche y Marchal (1978). Diez años más tarde se presenta la tesis doctoral de Reguilón (1988) sobre las mineralizaciones intragraníticas de U y P en varios granitos extremeños. La caracterización geoquímica del uranio, junto con la presencia de minerales ricos en este elemento (uraninita, monacita) en el granito de alburquerque son algunos delos resultados de dicha tesis y el objeto de este trabajo.

SITUACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

El granito de Alburquerque está situado en el limite entre las provincias de Cáceres y Badajoz, es de forma alargada, presentando una dirección típicamente hercínica NW-SE. Intruye en el núcleo de la antifórma de Valencia de Alcántara y tiene como límite meridional el sinclinorio de Gévora. La extensión de la parte española, ya que se adentra en Portugal, tiene una extensión de unos 50km de longitud y 7km de anchura media.

Geológicamente se encuentra dentro de la zona Centro-Ibérica, de las cinco en que fué dividido el Macizo el Macizo-Hespérico por Julivert et al (1972). Fig.1. Los materiales en los

que se ha emplazado son de edad Precámbrica a Paleozoica, y fueron plegados por la orogenia Hercinica con superposición de varias fases de plegamiento y afectados por un metamorfismo regional también polifásico. Corresponden estos materiales, en la parte septentrional al denominado C.E.G., mientras que en la parte meridional está en contacto con una barra de cuarcitas y materiales Ordovícicos. La edad de este granito, determinada por el método K-Ar es de 284 ± 8 ma. Penha y Arribas (1974) para la parte española, mientras que Mendes (1968) dá una edad de 290 ± 8 ma para el granito de Nisa en la parte portuguesa. Ambas corresponden al Westfaliense-Stephaniense.

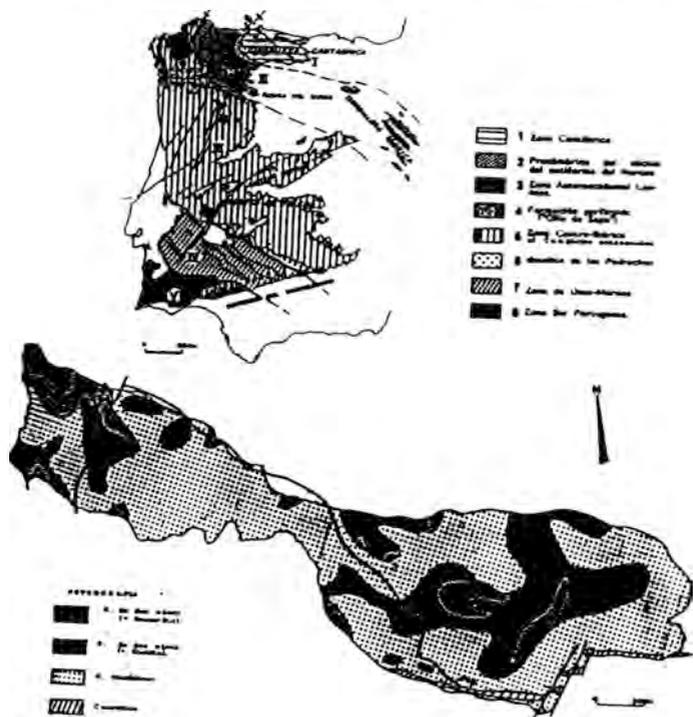


Fig. 1.- Situación del granito de Alburquerque, y esquema de distribución de las tres facies petrográficas.

CARACTERISTICAS PETROGRAFICAS Y MINERALOGICAS.

En el estudio del granito de Alburquerque se han diferenciado para su estudio tres facies petrográficas, de acuerdo con el contenido y tipos de micas Reguilón (1988). Fig 1

Facies I. Constituida por leucogranitos de dos micas con moscovita dominante, textura heterogranular y tamaño de grano medio-fino.

Facies II. Constituida por leucogranitos de dos micas con biotita dominante, textura también heterogranular y tamaño de grano medio a grueso, con a veces caracter porfiroide.

Facies III. Es la más extensa de las tres, presenta también textura heterogranular y está constituida por granitos fundamentalmente biotíticos. Presenta un caracter porfiroide.

Se han identificado mediante el estudio macroscópico y microscópico de lámina delgada, los siguientes minerales en el granito de Alburquerque. Cuarzo, feldespato potásico con abundantes texturas peritíticas, plagioclasas, biotita y moscovita como minerales esenciales; andalucita, anatasa, apatito, cordierita, circón, granates, rutilo, turmalina y uraninita como accesorios y clorita, sericita, pinnita y óxidos de hierro como minerales secundarios.

Esta composición en minerales esenciales del granito, hace que se le clasifique como un granito rico en cuarzo, de feldespato alcalino de dos micas, en el que las plagioclasas están en ocasiones zonadas, con el centro más básico.

Respecto a los minerales accesorios, el circón, rutilo, apatito y uraninita se encuentran incluidos en la biotita, si bien a excepción del rutilo y la uraninita, los otros han sido localizados también dentro de los feldespatos. Cabe la posibilidad, no obstante de que la uraninita se localice incluida también dentro de los feldespatos y la turmalina, como ha ocurrido en los granitos de Trujillo y Albalá de características semejantes a este. Reguilón (1988) y Reguilón et al (1990), y Perez del Villar y Moro (1991) si bien estos últimos no han localizado uraninita. Estas características mineralógicas son comunes a las de otros granitos semejantes en Europa. Barbier et al (1967), Ranchin (1971), Bal y Bashan (1979), Pagel (1981)

GEOQUÍMICA

La caracterización geoquímica del granito de alburquerque se ha obtenido mediante el análisis de elementos mayores y varios elementos traza en 210 muestras recogidas según un desmuestre sistemático en una malla de 2x1km.

Por lo que se refiere a los elementos mayores, el granito de Alburquerque se caracteriza por tener en su conjunto altos contenidos medios en SiO₂, Al₂O₃ y K₂O, y pobre en CaO, Fe₂O₃ y MgO, Reguilón (1988) lo que permite clasificarlo geoquímicamente como un granito ácido, de caracter alcalino y peraluminico, y pobre en calcio. En cuanto a los elementos traza, este granito tiene unos contenidos medios altos en Rb, Sn y Zn y pobres en Ba, Sr y Zr.

Respecto a la geoquímica del U y el Th, estos elementos poseen una alta afinidad química, pero sin embargo tienen trayectorias geoquímicas opuestas durante los procesos de cristalización de los granitos peraluminicos hipocálcicos, pues en los procesos de cristalización magmática el U se incorpora

primero a los minerales accesorios comunes, para cristalizar luego como uraninita en el estadio magmático, Friedrich et al (1987).

Los contenidos medios en U y Th del granito de Albuquerque son de 9,11 y 9,99 ppm respectivamente, siendo las facies I y II de los leucogranitos de dos micas con moscovita y biotita dominante con 10.08 y 10.06 ppm respectivamente las que poseen los contenidos medios más altos, mientras que en Th la facies III de los granitos biotíticos es la que posee los valores más altos con 11,03 ppm. Tabla I.

Tabla I.- Distribución de los contenidos medios en U y Th en las distintas Facies del granito de Albuquerque.

Facies	n	U			n	Th		
		X	n-1	rango		X	n-1	rango
Facies I	19	10.08	4.32	37-19.7	17	8.5	3.51	3.0-17
Facies II	49	10.06	3.08	3.8-16.6	49	9.27	5.01	3.0-21.2
Facies III	118	9.84	3.74	2.4-29.9	113	11.03	6.06	3.0-27.3

En lo que se refiere a la localización mineralógica del U en el granito, el estudio en lámina delgada de varias muestras mediante autoradiografías, ha puesto de manifiesto la presencia de uraninita, como el mineral más importante de uranio. La cristalización de la Uraninita como mineral accesorio es característico de este tipo de granitos, pero además, las autoradiografías presentan también importantes zonas con alta densidad de impactos que corresponden además de la uraninita, a la monacita, a suturas intracristalinas y a espacios intergranulares.

La alta densidad de impactos observados en las autoradiografías, correspondientes a los bordes intergranulares se cree son debidos al U, por ser éste un elemento muy móvil y la uraninita un mineral fácilmente alterable, y no al Th, que no tiene esa movilidad geoquímica y se encuentra en minerales de difícil alteración.

ALTERACIONES

Los procesos de alteración, identificados en el granito de Albuquerque y que pueden estar de alguna manera relacionados con la cristalización y alteración de los minerales de uranio son: Moscovitización, albitización, cloritización y alteración meteórica, todos ellos bastante desarrollados en el granito de Albuquerque.

CONCLUSIONES

Desde un punto de vista mineralógico, el granito de Albuquerque es un granito de feldespato alcalino de dos micas.

Geoquímicamente y respecto a los elementos mayores es un granito rico en SiO₂, alcalino, peraluminico e hipocálcico, y en cuanto a los traça es rico en Rb, Sn y Zn, y pobre en Ba, Sr, Th y Zr. Estos datos geoquímicos indican que se trata de un granito ácido y altamente evolucionado.

Respecto al U, el alto contenido medio en este elemento, es suficiente para formar uraninita accesoria, Pagel (1981) mineral localizado en este granito, aunque no muy abundante, lo que se debe probablemente a que dicho mineral puede ser destruido, durante los procesos postmagmáticos y/o supergénicos de alteración que afectaron al granito. También puede deberse a que el estudio está realizado en muestras superficiales, y de acuerdo con Ranchin (1971), Friedrich et al (1987) y Friedrich y Cuney (1989) el U aumenta su concentración de las zonas superficiales a las más profundas, debido a la lixiviación de las primeras por las aguas meteóricas. Este proceso puede haberse visto en parte favorecido por la penillanurización a que ha sido sometida esta zona.

Finalmente, podemos decir, que el granito de Albuquerque es un granito fértil en U, y por tanto actúa como fuente de los indicios filonianos donde se concentra este elemento.

BIBLIOGRAFIA

- BALL, T.K. y BASHAM, I.R. (1979). Procc. Ussher. Soc. (U.K.), 437-448.
- BARBIER, J. CARRAT, H. RANCHIN, G. (1967) C. R. Acad. Sci. Paris., 264, 2436-2439.
- De La ROCHE, H y MARCHAL, M (1978). Sci. de la Terre, 22, T-2, 181-200. Nancy.
- FRIEDRICH, M., CUNEY, M. y POTY, B. Uranium, 3. Ed. Elsevier, 353-385.
- FRIEDRICH, M., Y CUNEY, M. (1989). Uranium Depos. in Magm. and Metamor. Rocks. Proc. Tecn. Comm. I.A.E.A. meeting, Salamanca.
- GUMIEL, P. ARRIBAS, A. Y SAAVEDRA, J. (1976). Stu. Geol. X, 61-93. Salamanca
- JULIVERT, M. FONTBOTE, J.M. RIBEIRO, A. Y CONDE, L. (1972). Mem B.R.G.M. N° 108, Coll. 66, C6, 26 Congr. Geol. Intern. 132-158
- MENDES, F. (1968). Boll. Mus. Lab. Min. Geol. Lisboa 11/1 1-50.
- PAGEL, M. (1981). Unpublished Thesis, 566 pp.
- PERZ DEL VILLAR, L. Y MORO, C. (1991). Stud. Geol. XXVII, 85-112. Salamanca.
- RANCHIN, G. (1971). Sci. de la Terre. Mem. 19, 394. Nancy.
- REGUILON, R.M. (1988). Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca. 431p.
- REGUILON, R.M., ARRIBAS, A. Y MARTIN-IZARD, A. (1990). Bol. Soc. Esp. Min. T. 13-1.

CARACTERIZACION GEOQUIMICA Y MINERALOGICA DEL TRANSITO CRETACICO-TERCIARIO EN LA CUENCA VASCO-CANTABRICA Y EN LAS CORDILLERAS BATICAS.

PALOMO, I. (1); MARTINEZ RUIZ, F. (1) & ORTEGA, M. (1).

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Fac. Ciencias. Univ. Granada.

ABSTRACT

The K/T boundary has for some years been one of the most discussed subjects in the field of Earth Sciences. We have detected in the sediments of this age, an enrichment in the Platinum Group Elements (PGE), as well as in Fe, V, Ni, Cr, Co, Zn or As. Although an extraterrestrial event could have happened, several phenomena may have interacted to bring about all the anomalies. Diagenetic processes and microbial activity could have also played an important role in the concentration of these elements.

Key words: K/T boundary, PGE, spherules, isotopes, anomalies, microbial activity.

INTRODUCCION

Desde hace algunos años el tránsito K/T es uno de los temas más debatidos en el campo de las Ciencias de la Tierra, tanto por la gran crisis faunística que marca el final del Cretácico como por las anomalías mineralógicas y geoquímicas asociadas a los sedimentos de esta edad. Una de las anomalías que más interés ha despertado ha sido el alto contenido en Ir, considerado generalmente como una prueba de contaminación extraterrestre (Alvarez et al., 1980; Smit y Hertogen, 1980). Proponiendo Alvarez et al. (op. cit.) el impacto de un meteorito como causa de la gran extinción faunística al final del Cretácico.

Esta hipótesis ha sido ampliamente discutida, ya que algunos de los argumentos utilizados en su defensa han sido empleados por otros autores (Officer y Drake, 1985; Courtillot et al., 1986; Hallam, 1987) para proponer que un episodio volcánico intenso podría haber creado igualmente condiciones medioambientales adversas y, por tanto, haber causado los mismos efectos que un supuesto impacto.

Independientemente del origen considerado, las elevadas concentraciones de los elementos del grupo del Pt y otros elementos como Fe, Ni, Cr, Zn o As, así como las fluctuaciones isotópicas del C y O son indicativas de un brusco cambio en las condiciones paleoambientales para esta época geológica.

En este trabajo se han estudiado la mineralogía, la geoquímica de elementos traza y la composición isotópica del C en diversas secuencias estratigráficas de esta edad, en el dominio de las Cordilleras Báticas (Agost y Caravaca) y de la cuenca Vasco-Cantábrica (Biarritz, Sopelana y Zumaya).

LOCALIZACION GEOGRAFICA Y DESCRIPCION DE LAS SECUENCIAS

Los materiales estudiados son básicamente de naturaleza margosa. El límite Cretácico-Terciario se caracteriza, desde el punto de vista litológico, por una disminución brusca del contenido en carbonatos. En algunas de las secuencias aparece claramente diferenciado, marcado por un nivel de escasos mms de espesor que contiene esférulas cuyo origen ha sido ampliamente discutido.

La secuencia de "Agost" se sitúa a 2 km al Norte de la localidad de Agost (Alicante), en el dominio de las Unidades Intermedias (Groot et al., 1989; Smit, 1990; Canudo et al., 1991). Una descripción detallada de la geoquímica y mineralogía se encuentra en Martínez Ruíz et al. (1992). La de "Caravaca" aflora en el barranco del Gredero en las proximidades de Caravaca (provincia de Murcia) y pertenece al dominio de la Zona Subbética (Smit, 1977). Esta es, sin duda, una de las secuencias más estudiadas de esta edad.

En el NE de España y SW de Francia existen varios afloramientos a lo largo de la costa cantábrica. En la cuenca Vasco-Cantábrica persistieron ininterrumpidamente condiciones marinas profundas desde el Cretácico superior hasta, al menos, el Eoceno medio, por lo que se ha preservado un registro estratigráfico prácticamente continuo de este intervalo (Pujalte et al., 1989). La secuencia de "Zumaya" aflora en la playa de San Telmo a 1 km al NW de Zumaya (Lamolda, 1983); la de "Sopelana" en la playa de esta localidad a unos 15 km al N de Bilbao (Lamolda et al., 1983) y la de "Biarritz" en la playa de Bidart, algunos kms al Sur de Biarritz (Perch-Nielsen, 1979).

METODOLOGIA

Contando con la datación de las secuencias, se han muestreado los niveles más próximos al límite. Se han empleado las siguientes técnicas:

Microscopía electrónica de Barrido (Zeiss DSM 995, Servicios Técnicos de la Universidad de Granada y Cambridge S-360 con Microanálisis Link 10000, Universidad de Bari, Italia).

Microsonda electrónica (Cameca Camebax SX 50, Servicios Técnicos de la Universidad de Granada).

Fluorescencia de Rayos X, Espectrometría de Plasma y Activación Neutrónica (X-Ray Assay Laboratories de Ontario, Canada).

Análisis isotópicos: Se han realizado en el Laboratorio de Geología de Cuencas Sedimentarias de La Universidad Pierre et Marie Curie, Paris VI) y en el Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto Geológico del ETH Zentrum de Zürich.

MINERALOGIA

Las secuencias son bastante uniformes en cuanto a composición: calcita, cuarzo y filosilicatos fundamentalmente. Especial atención merece la lámina de sedimento que marca el límite, de composición más particular, y caracterizada por la presencia de esférulas de óxidos de Fe o feldespato potásico. Sus tamaños oscilan entre 50 y 500 μm ,

las morfologías son generalmente redondeadas o bien con formas de gota.

Las de óxidos de Fe, contienen también cantidades menores de Ti, Ni, Cr, Zn, Co, Pb, y proporciones significativas de S y As. Estas esférulas pueden considerarse responsables, en parte, de las anomalías geoquímicas de estos sedimentos. Los contenidos en S y As junto con la presencia de cristales octaédricos pseudomorfizados por los óxidos de Fe apoyan la idea de que estas esférulas fueron inicialmente clumps de pirita posteriormente alterados, lo cual confirma las condiciones extremadamente reductoras que se crearon tras la extinción de la mayor parte de la fauna marina.

Las esférulas de feldespato, más abundantes en Caravaca, están constituidas por feldespato potásico prácticamente puro ($\text{Si}_{3.03}\text{O}_8\text{Al}_{1.03}\text{K}_{0.93}\text{Na}_{0.04}$), presentando texturas fibroradiales y dendríticas. Inicialmente fueron interpretadas como derivadas directamente del supuesto cuerpo extraterrestre (Smit y Klaver, 1981). Montanari (1983), en cambio, considera que el Kfs ha reemplazado diagenéticamente a un mineral precursor, aunque nunca se había descrito este mineral. En el transcurso de la investigación que llevamos a cabo se han encontrado los núcleos de estas esférulas, que presentan una composición de tipo máfico (Martínez Ruiz et al., 1992). Su textura avala una cristalización rápida por lo que el Kfs ha debido reemplazar a algún otro mineral así formado. En este sentido, Montanari (1983) considera que las esférulas se formaron debido al impacto de un meteorito en la corteza oceánica. El mineral original fue probablemente un piroxeno. Avala también esta idea la existencia de esférulas de clinopiroxeno en otras secuencias, en concreto en DSDP Hole 577 en Shatsky Rise en el Oeste del Pacífico (Smit, 1990).

GEOQUIMICA

El descenso en la productividad biológica queda reflejado por la disminución del $\delta^{13}\text{C}$ al atravesar el límite (Perch-Nielsen et al., 1982) (Fig. 1). En todas las secuencias estudiadas se han detectado anomalías geoquímicas análogas (Tabla 1).

Son de destacar también los altos contenido de los elementos del grupo del Pt: 24.4 ppb de Ir en Agost, 35.2 ppb en Caravaca o 6.7 ppb en Biarritz.

Independientemente de la hipótesis genética considerada, tras la extinción de la mayor parte de la fauna, el medio de depósito sería especialmente rico en materia orgánica, alcanzándose condiciones altamente reductoras en las que podrían concentrarse anómalamente algunos de estos elementos.

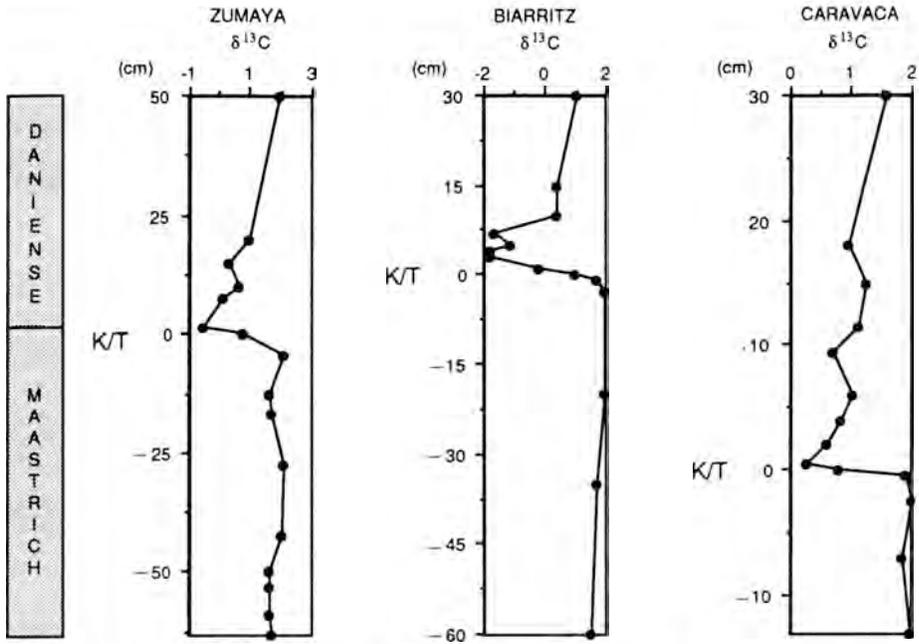


Fig. 1. Variaciones isotópicas del $\delta^{13}C$. Las medidas están expresadas en ‰ PDB.

	Fe %	Ni ppm	Co ppm	Cr ppm	Zn ppm	As ppm
CARAVACA	9.50	1350	390	851	938	720
AGOST	8.63	556	160	540	568	380
ZUMAYA	12.8	81	447	301	113	9420
SOPELANA	4.20	135	94	92	169	90
BIARRITZ	5.90	157	125	215	-	45
SHALES	4,72	68	19	90	95	13
CARBONATOS	0,38	20	0.1	11	16	1

Tabla 1. Concentraciones de algunos elementos traza en la lámina de sedimento que marca el tránsito K/T en diversas secuencias. Como referencia se incluyen los contenidos medios de estos elementos en shales y carbonatos (Mason y Moore, 1982).

CONCLUSIONES

En relación con el origen de las anomalías geoquímicas hay que tener en cuenta, además de la posible fuente, que los procesos de actividad microbial pudieron jugar un papel importante. En un medio muy reductor, con abundantes sulfuros y materia orgánica se podría producir una precipitación de metales atrapados por los sulfuros y complejos orgánicos (Schmitz, 1988). Aunque las elevadas concentraciones de los elementos del grupo del Pt, así como la naturaleza de las esférulas de feldespato potásico podrían sugerir un posible evento extraterrestre, en nuestro estado actual de conocimientos, se considera que no todas las anomalías son consecuencia de un único fenómeno como tradicionalmente se ha planteado.

REFERENCIAS

- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F. & Michel, H.V. (1980). *Science*, 208: 1095-1108.
- Canudo, J.I., Keller, G. and Molina, E. (1991). *Marine Micropaleontology*.
- Courtillot, V., Besse, J., Vandamme, D., Montigny, R., Jaeger, J.J. & Cappetta, H. (1986). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80: 361-374.
- Groot, J.J., Jonge, R.B.G., Langereis, C.H., ten Kate, W.G.H.Z. & Smit, J. (1989). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 94: 385-397.
- Hallam, A. (1987). *Science*, 238: 1237-1242.
- Lamolda, M. (1983). *Mémoires Géologiques de l'Université de Dijon*, 9: 107-111.
- Lamolda, M. A., Orue-Etxebarria, X. & Proto-Decima, F. (1983). *Zitteliana*, 10: 663-670.
- Martínez Ruíz, F.; Ortega Huertas, M.; Palomo, I. & Barbieri, M. (1992). *Chemical Geology*, 95: 265-281.
- Martínez Ruíz, F.; Acquafredda, P.; Palomo, I. & Ortega Huertas, M. (1992). *Geogaceta*.
- Mason, B. & Moore, C. B. (1982). *Principes of Geochemistry*, 344 p.
- Montanari, A., Hay, R. L., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., Alvarez, L.W & Smit, J. (1983). *Geology*, 11: 668-671.
- Officer, C.B. & Drake, C.L. (1985). *Science*, 227: 1161-1167.
- Perch-Nielsen, K. (1979). *Cretaceous-Tertiary boundary events*, I: 151-155.
- Perch-Nielsen, K.; MacKenzie, J. & He, Q. (1982). *Geological Society of America. Special Paper* 190: 353-371.
- Pujalte, V.; Robles, S.; Orue-Etxebarria, X.; Zapata, M. & García Portero, J. (1989). *XII Congreso Español de Sedimentología*: 147-156.
- Schmitz, B., Andersson, P. & Dahl, J. (1988). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 229-236.
- Smit, J. (1977). *Proc. Ned. Akad. Wet., ser B*, 80 (4), 280-301.
- Smit, J. (1990). *Geologie en mijnbouw*, 69: 187-204.
- Smit, J. & Hertogen, J. (1980). *Nature*, 285: 198-200.
- Smit, J. & Klaver, G. (1981). *Nature*, 292: 47-49.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación nº 4065 de la Junta de Andalucía, la Acción Integrada Hispano-Italiana 9A/1992 y el Proyecto PB870271.

ALTERACION DE MATERIALES VOLCANICOS PALEOZOICOS DEL SINCLINAL DE ALMADEN.

HIGUERAS, P.(1) y ACOSTA, A.(2).

(1) Dpto. Ingeniería Geológica y Minera. Univ. Castilla la Mancha. E.U.P. Almaden. 13400, Almaden (Ciudad Real).

(2) Lab. Edafología y Mineralogía. Univ. Castilla la Mancha. Ronda de Calatrava, s/n. 13071, Ciudad Real.

ABSTRACT: The volcanic rocks of the Almaden syncline are affected by alteration processes, with carbonate (ankerite), chlorite and micropocrystalline silica as main paragenetic minerals. In this paper, a study of the mineralogy and the geochemistry of the process is made, concluding that it is of the autometasomatic type, related with a high CO₂ and H₂O content of the magma.

Keywords: Alteration, geochemistry, volcanism, hercynian, Almaden.

I.-INTRODUCCION.-

La sucesión estratigráfica paleozoica del Sinclinal de Almadén incluye materiales volcánicos y subvolcánicos fundamentalmente básicos (basaltos y diabasas olivínicas), con términos más diferenciados de composición traquítica, traquiandesítica, traquibasáltica, y cuarzodiabásica, que constituyen una asociación magmática de tipo alcalino característica de una zona de rift intracontinental (SAINZ DE BARANDA Y LUNAR, 1989; SAUPE, 1990; HIGUERAS & MONTERRUBIO, en prep.).

Es característico de la zona del Sinclinal de Almadén la presencia generalizada de procesos de alteración que afectan a estas rocas magmáticas, e incluso se ha citado la posible relación de estos procesos con los indicios de mercurio existentes en los materiales volcánicos del Devónico Superior (BORRERO e HIGUERAS, 1991).

La alteración no afecta por igual a todas las rocas del Sinclinal, encontrándose desde rocas relativamente sanas, en las que minerales primarios ígneos como el piroxeno y la plagioclasa están inalterados, hasta rocas totalmente transformadas, en las que solamente se reconocen relictos texturales de la paragénesis original; no se ha observado en ninguna muestra olivino fresco, ni siquiera en parte.

El patrón de distribución geográfica de esta alteración no se ha podido establecer aún con cierta fiabilidad. Señalemos que, con las muestras estudiadas (unas 200), la máxima intensidad de alteración se ha detectado en muestras procedentes de la mina de El Entredicho, mientras que las muestras menos afectadas presentan una distribución aparentemente aleatoria.

II.-MINERALOGIA DEL PROCESO DE ALTERACION.-

La alteración se caracteriza por una paragénesis bastante simple en la mayoría de las muestras estudiadas: carbonatos,

clorita y sílice micro- a criptocristalina. Más localmente se han identificado relictos texturales de serpentinización, rutilo formado a partir de ilmenita, epidota y, exclusivamente en rocas piroclásticas, minerales del grupo de la moscovita.

Esta mineralogía se encuentra en cuatro posibles situaciones texturales diferenciadas:

1) Como sustituciones pseudomorfas de minerales ígneos primarios: olivino, piroxeno y plagioclasas, fundamentalmente.

2) En el relleno de vacuolas, en rocas vesiculares.

3) En forma de "stockwork", en rocas que suponemos proceden de autobrechificación de lavas por los propios fluidos residuales magmáticos (BORRERO e HIGUERAS, 1991). En esta situación es muy característica la disposición relativa de carbonatos, clorita y cuarzo: el primero tapiza o rellena totalmente las venas de hasta 1 cm. de espesor que constituyen el "stockwork", mientras que la clorita rellena formas vacuolares dentro de las mismas, y el cuarzo aparece rellenando los huecos más tardíos, en el centro de las venas mayores.

4) Como matriz-mesostasis de rocas volcánoclasticas (lapillis y brechas).

De estas situaciones, la más frecuente es la primera, ya que se da en todos los casos, acompañada o no de las demás en cada uno de los litotipos característicos del resto: rocas vesiculares, autobrechas o piroclastos.

Los carbonatos son de composición variada, predominando con mucho los términos ankeríticos; la dolomita es también relativamente frecuente, acompañando a menudo a la ankerita, y la calcita aparece puntualmente como carbonato mayoritario o exclusivo de algunas de las muestras estudiadas.

La ankerita aparece en todas las situaciones texturales posibles descritas: sustituyendo a olivino y piroxenos preferentemente, rellenando vacuolas junto con clorita y sílice, etc.

La composición química de esta ankerita es la de la tabla 1, y, en base a estos datos, su fórmula mineralógica sería $\text{CO}_3(\text{Ca}_{0.50}\text{Mg}_{0.42}\text{Fe}_{0.08})$.

Muestra	MgO	CaO	FeO	MnO	CO ₂
EE-2	16.99	29.40	5.58	0.14	47.29
CAS-6	17.59	29.96	6.29	0.26	46.50

Tabla 1.-Análisis químico de dos muestras de ankerita, correspondientes al relleno de una vacuola en un basalto olivínico (EE-2), y a la alteración de cristales de una diabasa (CAS-6).

La clorita es un término tipo clinocloro; presenta la composición y fórmula estructural que se muestra en la tabla 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
PL-4	31.538	14.899	16.350	23.658	0.010	0.017	0.027	0.026	0.081	0.069
CAS-6	32.388	13.732	23.625	17.378	0.104	0.042	0.023	0.027	0.007	0.017

Fórmula estructural método de Hendry (1981)										
	Si	Al(t)	Al(o)	Fe ²⁺	Mg	Mn	Total	O	OH	
PL-4	3.322	0.678	1.172	1.992	2.567	0.001	9.732	9.732	8.000	
CAS-6	3.261	0.739	0.891	1.463	3.545	0.009	9.908	9.908	8.000	

Tábla 2.-Análisis químico y fórmula estructural de cloritas.

PL-4: pseudomorfizando olivino, junto con cuarzo, en un basalto olivínico. CAS-6: alteración de una diabasa.

Acompaña al carbonato en las cuatro situaciones texturales reconocidas, siendo mayoritaria en el relleno de muchas vacuolas.

La silice constituye agregados micro- a criptocristalinos, no recristalizados, siempre íntimamente asociados a los dos minerales anteriores. En algunos casos (zona de Guadalperal, BORRERO, 1988) llega a constituir grandes zonas jasperosas de geometría irregular, e incluso niveles diferenciados dentro de los niveles lávicos.

La epidota solo se ha localizado en las rocas subvolcánicas más diferenciadas, de tipo cuarzodiabasas, como las que constituyen un pequeño stock en el núcleo del Sinclinal de Almadén (Cerro de los Bolos). Aparece como parches sobre plagioclasa.

La moscovita (s.l.) aparece exclusivamente en rocas piroclásticas, como agregados cristalinos de color verde claro y aspecto terroso, como pseudomorfo de otros minerales o de la matriz de clastos volcánicos, en el relleno de vacuolas, e incluso como venillas irregulares.

Sobre los pseudomorfos de olivino se reconoce frecuentemente una textura mallada característica de serpentización, aunque no se han llegado a reconocer minerales del grupo de la serpentina frescos en ninguna de las muestras estudiadas. Este proceso afecta a un 5-10%, como promedio, de la superficie de los granos que lo presentan.

III.-GEOQUIMICA DEL PROCESO DE ALTERACION.-

Es, en principio, evidente, en base a los datos mineralógicos, que el proceso de alteración ha producido modificaciones en la composición química de la roca: cuanto menos, introducción de CO_2 , dada la carbonatación observada. No obstante, los datos isotópicos de EICHMANN et al. (1977) y RYTUBA et al. (1990) indican que el C de estos carbonatos, con un $\delta^{13}\text{C} = -6.5 \pm 1.3$ por mil, es de origen mantélico, es decir, que podría tener un origen común con el resto del magma. En base a ello, podríamos inferir que el proceso de alteración no tiene porqué haber producido más transformaciones que una dilución generalizada de todos los componentes en la misma proporción que el CO_2 introducido, ya que no se trataría de un proceso hidrotermal en sentido estricto, con adición o lixiviación de otros componentes químicos.

Analizando los datos geoquímicos disponibles que incluyen análisis de CO_2 (SAUPE, 1990 y HIGUERAS & MONTEERRUBIO, en prep.), observamos que esta hipótesis solamente se confirmaría para la sílice y los álcalis, en especial el sodio, que aparecen con altos coeficientes de correlación negativos respecto al CO_2 . Ello, por otra parte, podría interpretarse también como una mayor alteración de los términos más básicos de la serie magmática: más pobres en SiO_2 y Na_2O .

Otro proceso evidente desde el punto de vista geoquímico es el de hidratación, que se traduce en la aparición de fases hidratadas, como la clorita, así como de hornblenda y biotita, que no hemos considerado aquí como auténticos minerales de alteración, pero que aparecen como minerales tardimagmáticos en algunas de las muestras estudiadas. Este hecho, unido al contenido en H_2O relativamente constante, del orden del 3.5%, de las rocas analizadas, indica que esta hidratación tampoco es un proceso claramente tardío respecto al magmático en sentido estricto, sino que puede estar en relación con el agua contenida en el propio magma.

Analizando, por otra parte, la relación de elementos considerados inmóviles en procesos de alteración, como Zr, Nb o Y, con

el resto, observamos que efectivamente debe haberse producido en alguna escala una movilización química de componentes mayores y menores: el Zr, el más incompatible de ellos, solamente presenta coeficientes de correlación elevados, positivos o negativos, con otros elementos tradicionalmente considerados inmóviles: P₂O₅, TiO₂, Ga, Y, Nb, así como con V, Zn, Sr, y tierras raras, indicando procesos característicos de diferenciación magmática (HIGUERAS & MONTERRUBIO, en prep.).

IV.-REFERENCIAS.-

- BORRERO, J. (1988). Informe geológico-minero sobre la investigación realizada en el sector de Guadalperal. *Informe interno. Minas de Almadén*. 34 pg.
- BORRERO, J.; HIGUERAS, P. (1991). Geología y génesis de las mineralizaciones de mercurio asociadas a volcanitas básicas en el sector de Corchuelo (Devónico Superior del sinclinal de Almadén). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14: 117-124.
- EICHMANN, R.; SAUPE, F.; SCHIDLOWSKY, M. (1977). Carbon and oxygen isotope studies in rocks of the vicinity of the Almadén mercury deposit (Province of Ciudad Real, Spain); in KLEMM, D.D.; SCHNEIDER, H.-J., eds. *Time- and strata-bound ore deposits*. Springer-Verlag (Berlín). pp. 396-405.
- HIGUERAS, P.; MONTERRUBIO, S. (en prep.). El magmatismo paleozoico del sinclinal de Almadén (Ciudad Real, España Meridional). *Comun. Conf. Intern. Paleoz. Inf. Iberoamérica (Mérida, 1992)*.
- RYTUBA, J.J.; RYE, R.O.; HERNANDEZ, A.M.; DEAN, J.A.; ARRIBAS, A. Sr. (1990). Genesis of Almaden Type mercury deposits, Almaden, Spain. *Abstract for the International Geologic Congress poster-session*. Washington.
- SAINZ DE BARANDA, B.; LUNAR, R. (1989). El volcanismo alcalino pre-hercínico del Sinclinal de Almadén. *Estudios Geológicos* 45: 337-348.
- SAUPE, F. (1973). La géologie du gisement de mercure d'Almadén (Province de Ciudad Real, Espagne). *These Sci. Terre Univ. Nancy Mém.*, v. 29, 366 pg.
- SAUPE, F. (1990). Geology of the Almadén mercury deposit, Province of Ciudad Real, Spain. *Econ. Geol.*, 85: 482-510.

CARACTERISTICAS MINERALOGICAS Y GEOQUIMICAS DE LAS METAVULCANITAS SILURICAS DE FIGUERUELA-RIOMANZANAS EN EL SINFORME DE ALCAÑICES (ZAMORA)

MONTERO, J.M. (1); CEMBRANOS, M.L. (1); FERNANDEZ FERNANDEZ, A. (1); GIL AGERO, M. (1) y MORO, M.C. (1).

(1) Dpto. Geología. Fac. Ciencias. Univ. Salamanca. 37008, Salamanca

ABSTRACT.

The geological, mineralogical and geochemical characteristics of the Figueruela-Riomanzanas area metavolcanites have been studied. These rocks are of upper Wenlock (Silurian) age. The emplacement conditions of the metavolcanites are analyzed, and the geotectonic environment that generated them is discussed. As an offspin, the relationships between metavolcanites and nearby sulphide mineralizations are described.

KEY WORDS.

Silurian; Metavolcanites; Geochemistry; Geotectonic environment; Alcañices Sinform.

INTRODUCCION.

Hasta el momento, las metavolcanitas asociadas a los materiales Silúricos de la zona Centroibérica (Macizo Hespérico) han sido descritos en el Sinforme de Cabo Ortegal (ARENAS, 1985), en el de Verín (FARIAS y MARQUINEZ, 1986; GALLASTEGUI et al, 1987) y en el de Alcañices (PUIG y LARRAZ, 1983; MARTINEZ GARCIA, 1973; QUIROGA, 1981; ANCOECHA et al., 1987 y MONTERO, 1991).

Las metavolcanitas Silúricas de Figueruela-Riomanzanas están situadas en el flanco N del Sinforme de Alcañices, en la región noroccidental de la provincia de Zamora. (Fig 1). Esta zona, geológicamente, se caracteriza por la presencia de materiales Ordovícicos sobre los que se encuentran en aparente continuidad los de la serie Silúrico-Devónica. Esta última, de naturaleza volcanosedimentaria y con una potencia aproximada de 1000 m, está constituida por una sucesión de litologías metasedimentarias, fundamentalmente pizarras y filitas con intercalaciones de potencia variable, de areniscas, chert, lilitas, grauvacas, calizas, y litologías metavolcánicas, de naturaleza básica y de afinidad toleítica las del Llandovery medio (ANCOECHA et al, 1987), ácidas, calcoalcalinas y con tendencia potásica, e incluso shoshonítica las del Wenlock superior (ANCOECHA et al., 1987 y MONTERO, 1991) y de nuevo básicas las del Ludloviense superior (QUIROGA, 1981). Todos estos materiales han sido descritos, en distintos sectores del Sinforme, por MARTINEZ GARCIA (1971), QUIROGA (1981), VACAS Y MARTINEZ CATALAN (1987), TURRION (1988) y, por último, en la zona de Figueruela-Riomanzanas por MONTERO (1991). Los cambios laterales de

facies observados aconsejan correlacionar esquemáticamente las distintas series estratigráficas aportadas por dichos autores.

LAS METAVOLCANITAS DE FIGUERUELA-RIOMANZANAS.

Estas rocas volcánicas encajan en la Formación Intermedia, de edad Wenlock superior de la serie Silúrica, descrita por MONTERO (1991) y datada, por Graptolites encontrados en ella, por GUTIERREZ MARCO, (com.pers.), y en las Formaciones de Liditas de San Vicente y Cerro de la Cogolla de TURRION (1988). Presentan una morfología lenticular, estratiforme, con potencias y longitud muy variable. Estos cuerpos volcánicos y estratiformes tienen una orientación NO-SE y, en ellos, se reconocen pasos graduales entre los términos masivos y los volcano-sedimentarios. El asignar una edad a estos materiales, dado su carácter lenticular, resulta problemática la mayoría de las veces. No obstante, el hecho de que aparezcan asociados de forma sistemática a los materiales silíceos (chert y/o liditas) que han sido datados como del Wenlock superior, hace que este volcanismo tenga probablemente la misma edad.

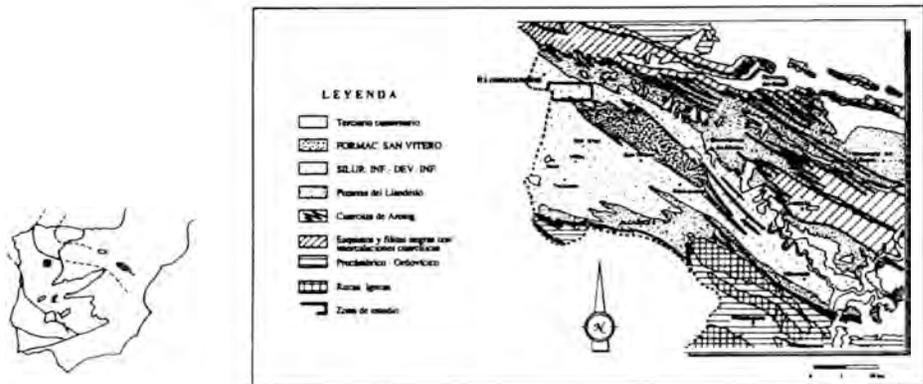


Fig 1.- Situación geológica de las metavolcanitas de Figueruela-Riomanzanas en el Sinforme de Alcañices, Zamora (adaptado, QUIROGA 1981)

CARACTERISTICAS PETROGRAFICAS Y GEOQUIMICAS.

Desde el punto de vista petrográfico, dichas rocas volcánicas están constituidas por términos ácidos e intermedios, predominando los primeros sobre los segundos. Texturalmente, son rocas blastoporfídicas y variablemente esquistosas, en las que se diferencian los cristales de cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y biotita, de la mesostasis intensamente silicificada y sericitizada. La cantidad de fenocristales originales es muy variable de unos términos a otros, de manera que los más básicos son más holocristalinos que los ácidos. Como minerales accesorios se han identificado el apatito y el circón.

Para la caracterización química de estas rocas volcánicas se han analizado 31 muestras pertenecientes a los distintos afloramientos de la zona. Antes de proceder a la clasificación química de estas rocas, a partir de los componentes mayoritarios, conviene hacer algunas consideraciones sobre los procesos de alteración que pudieron afectarlas y, por consiguiente, modificar su quimismo original. Estas rocas hicieron extrusión en un medio submarino por lo que no se descarta la interacción entre aquellas y el agua del mar. El metamorfismo sufrido por estas rocas, aunque de grado bajo pudo haber afectado también a la composición química original de las mismas. Igualmente, las fases de deformación registradas en la zona pudieron haber producido también cambios importantes en la composición de estas rocas. De hecho, al revisar los datos analíticos de las muestras y, concretamente el contenido en los elementos con mayor movilidad geoquímica, como el CaO, Na₂O y K₂O, se observa, en general, un empobrecimiento en CaO para la acidez de muchas de las muestras analizadas. El Na₂O presenta un comportamiento desigual, de manera que existen muestras muy ácidas y pobres en Na, y otras, con el mismo grado de acidez y ricas en dicho óxido. El K₂O presenta, en general, un comportamiento inverso al de los otros óxidos, sin embargo, existen muestras anormalmente ricas en K₂O. Igualmente, se observan algunas muestras con un contenido anormalmente alto en SiO₂ debido, probablemente, a los procesos intensos de silicificación que afectaron a dichas rocas, y, por último, el contenido en materia volátil, constituida en su mayor parte por H₂O⁺ Y CO₂ es anormalmente alto.

No obstante, a pesar de las consideraciones anteriormente expuestas, para la clasificación química de estas rocas se ha utilizado el diagrama T.A.S. debido a BRANDLE et al, (1984) según el cual, las metavolcanitas Silúricas de Figueruela-Riomanzanas son fundamentalmente riolitas y dacitas de afinidad subalcalina, esta clasificación concuerda con las observaciones petrográficas realizadas. Para discriminar si estas rocas de afinidad subalcalina pertenecen a una serie toleítica o calcoalcalina se ha utilizado el diagrama de PECCERILLO Y TAYLOR, modificado por LOPEZ RUIZ y RODRIGUEZ BADIOLA, (1980), que mantiene el carácter subalcalino ya definido en el TAS pero con una afinidad calcoalcalina y shoshonítica, dado el alto contenido en K de las muestras aquí estudiadas. El carácter claramente subalcalino de estas litologías, se confirma con el diagrama de WINCHESTER Y FLOID (1977), utilizado en función de los elementos considerados de baja movilidad geoquímica durante los procesos de alteración.

MODO DE EMPLAZAMIENTO Y AMBIENTE GEOTECTONICO DE FORMACION.

Las características morfológicas, textoestructurales y composicionales que presentan las metavolcanitas estudiadas sugieren que su emplazamiento se produjo en pequeños domos y en condiciones submarinas, o bien, cubierto de una lámina de sedimentos poco potente, esto se deduce de la presencia de espículas de esponjas identificadas en los niveles silíceos que se encuentran a techo de las rocas volcánicas y por los procesos de fragmentación y rotura que presentan los cristales de cuarzo, atribuibles a los procesos de

hialoclastización, desarrollados por el enfriamiento rápido que se produce al interaccionar el magma ácido con el agua del mar.

Por otra parte, este volcanismo ácido submarino no explosivo, sería una posible fuente del material tobáceo y epiclástico que se encuentra intercalado en los diferentes niveles de la secuencia silúrica. Esto estaría apoyado, además, por el carácter proximal de estos depósitos respecto a los domos emergentes, así como por la cantidad de fragmentos volcánicos que presentan.

En relación con el ambiente geotectónico de formación de las rocas volcánicas estudiadas, conviene señalar lo siguiente: volúmenes importantes de magmas ácidos son conocidos en dos ambientes geotectónicos contrastados; uno, en áreas continentales sometidas a tectónica distensiva y, otro, en regímenes compresivos con presencia de litosfera oceánica en subducción (márgenes continentales activos y arcos de isla). En el primer caso, el magmatismo generado tiene naturaleza bimodal, las lavas riolíticas generadas presentan contenidos elevados en sílice y álcalis y bajos en CaO y en MgO (EWART, 1979), además, los contenidos en Ba, Sr y Ni, son también bajos, presentan una baja densidad de fenocristales y un predominio de cristales de orto y clino piroxeno sobre los de biotita. En regímenes compresivos (márgenes continentales o arcos de isla), el magmatismo es sobre todo calcoalcalino, calcoalcalino de alto potasio o incluso shoshonítico (EWART, 1979). Parece pues evidente, que el magmatismo existente en la zona de Figueruela-Riomanzanas de edad Wenlock superior, se corresponde mejor con un régimen compresivo. Además, está probado, que las riolitas y dacitas son más abundantes en márgenes continentales que en arcos insulares, y la ausencia de términos andesíticos y el alto contenido en sílice de las riolitas estudiadas, mayor del 70 % (JAKES Y WHITE, 1972), son más característicos de series calcoalcalinas de márgenes continentales que de arcos de islas.

En consecuencia, si se consideraran además de las características geoquímicas de las rocas volcánicas estudiadas, el pequeño desarrollo de las mismas; así como, los numerosos niveles volcánico-sedimentarios interestratificados en la secuencia silúrica, se puede sugerir que el volcanismo ácido de Figueruela-Riomanzanas se produjo, probablemente, en una plataforma continental adelgazada, próxima a un área emergida y con una fase de subducción incipiente. En ella, los diferentes episodios volcánicos desarrollados alternarían con etapas dilatadas de sedimentación siliciclástica. La subducción debió de ser incipiente tanto por el escaso volcanismo como por la ausencia de estructuras penetrativas y de metamorfismo regional.

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo ha sido subvencionado por el proyecto de la D.G.Y.C.Y.T. N° PS 88-0039.

BIBLIOGRAFIA.

- ARENAS, R. (1985).- Tesis Univ.complutense de Madrid.543 p.
- ANCOEHEA, E.; ARENAS, R.; BRANDLE, J. L.; PEINADO, M.; SAGREDO, J. (1987).- *I Reunión Ibérica de geoquímica de Aveiro, Portugal.*
- BRANDLE, J.L.; ANCOEHEA, E. Y MUÑOZ, M. (1984).- *Congreso Español de Geología, Vol.II, 63-81.*
- EWART, A. (1979).- *In: Thondjemites, Dacites, and Pelated Rocks.F.Barker (Editor), pp 13-121.*
- FARIAS, P. y MARQUINEZ, J. (1986).- *Brev. Geol. Astur. XXVII, 1-2, 1-11.*
- GALLASTEGUI, G.; MARTIN PARRA, L.M.; FARIAS, P.; PABLO MACIA, J.G. y RODRIGUEZ FERNANDEZ, L.R. (1987).- *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe, Vol. 12, pp 127-139.*
- GUTIERREZ MARCO, R. (1990).- *Com. Personal.*
- JAKES, P. y WHITE, A.J.R. (1972).- *Geol.Soc.Amer.Bull; 83, 29-40.*
- LOPEZ RUIZ, J. y RODRIGUEZ BADIOLA, E. (1980).- *Estudios Geol.36, 5-63.*
- MARTINEZ GARCIA, E. (1971).- *Publ.I Cong.Hisp.Luso Amer.Geol.Econ; Sec.I, 1, pp 373-286.*
- MARTINEZ GARCIA, E. (1973).- *Stv. Geol. 5, pp 7-106.*
- MONTERO GOMEZ, J. (1991).- *Memoria de Licenciatura.Universidad de Salamanca.125 p.*
- PUIG y LARRAZ, G. (1883).- *Men.Com.Mapa Geol.España, Vol.I, pp 1-48.p 144.*
- QUIROGA, J. L. (1981).- *Tesis doctoral Univ. de Oviedo*
- TURRION, J. F. (1988).- *Memoria de licenciatura. Univ. de Salamanca.*
- VACAS, J. L. y MARTINEZ CATALAN, J. R. (1987).- *Stuv. Geolog. Salmant. XXIV, pp 151-175.*
- WINCHESTER, J.A.y FLOID, P.A. (1977).- *Chemical Geology 20, 325-343*

CARACTERISTICAS MINERALOGICAS Y GEOQUIMICAS DE LOS BASALTOS DE LATEDO (ZAMORA).

FERNANDEZ FERNANDEZ, A. (1); CEMBRANOS, M.L. (1); MONTERO, J.M. (1) y MORO, M.C. (1).

(1) Dpto. Geología. Fac. Ciencias. Univ. Salamanca. 37008, Salamanca

ABSTRACT

A mineralogical and geochemical study of the basalt found in the Southern limb of the Alcañices Symform (Zamora province) has been done for this work. There basalts outcrop in the Latedo area, associated a the Middle Member of the Lower Ordovician "Cabeza de las Viñas Formation". The geotectonic setting in which the basalts formed is discussed.

KEY WORDS: Basalts tholeiitic, Lower Ordovician, Zamora.

INTRODUCCION

Los basaltos asociados a los materiales del Ordovícico Inferior, en el flanco S del Sinforme de Alcañices, fueron descritos por primera vez por Fernández (1989). Están situados junto a la localidad de Latedo, en la región centro-occidental de la provincia de Zamora e interestratificados en los metasedimentos del miembro medio de la Formación Cabeza de las Viñas. A esta formación, por correlación con series próximas establecidas por otros autores en áreas adyacentes (Martínez García, 1973; Quiroga, 1981; Vacas y Matínez Catalán, 1987), se le ha asignado la edad de Ordovícico Inferior (Fig. 1).

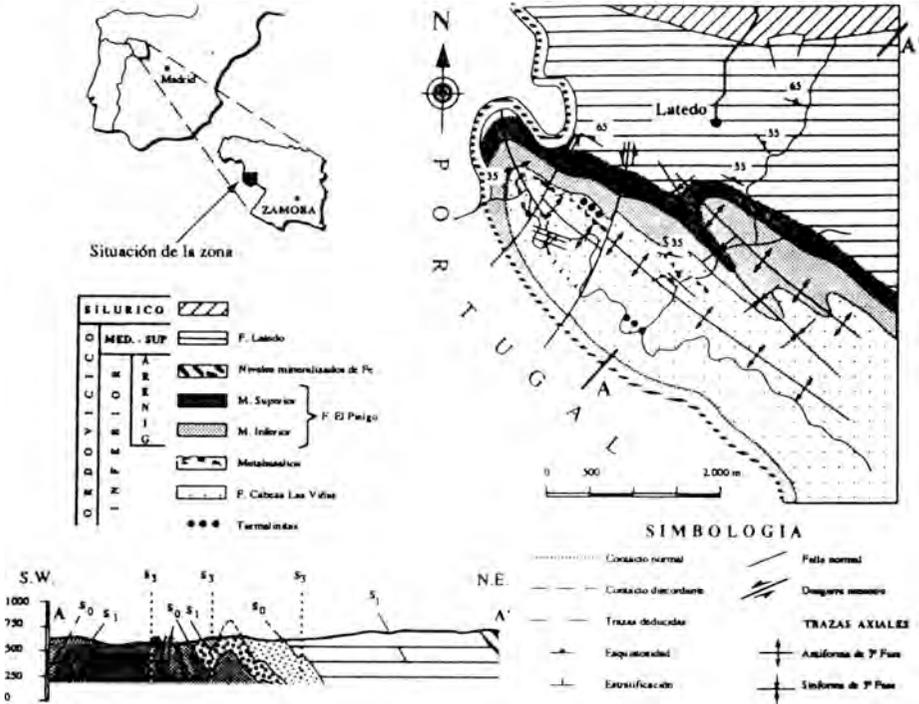
LOS BASALTOS DE LATEDO.

Estas rocas volcánicas se presentan en varios niveles de potencia y longitud variable y morfología lenticular. Tienen una orientación NO-SE y siguen la traza del pliegue anticlinal de fase III que dibujan los materiales del área (Fig. 1). Los mejores afloramientos de estas rocas se encuentran en la localidad ya mencionada, junto a los ríos Trabazos y Arbedal, donde han sido cartografiados varios niveles que oscilan entre 1 y 10 m de potencia y varios Km de longitud. Presentan, en algunos puntos, la típica disyunción bolar que recuerda la de las pillow lavas.

CARACTERISTICAS MINERALOGICAS Y GEOQUIMICAS

Al microscopio, estas rocas presentan una textura holocristalina, porfídica, en ocasiones porfídica seriada. Están constituidas por fenocristales de plagioclasa, clinopiroxenos, probablemente augita, hornblenda y biotita, como minerales fundamentales, e ilmenita ideomorfa, magnetita, esfena, apatito, rutilo, circón, y cuarzo como accesorios. Estas rocas, al igual que los micaesquistos y cuarcitas encajantes, han sido afectadas por

procesos de alteración hidrotermales sin a tardi-magmáticos, entre los que cabe destacar la silicificación, cloritización, saussuritización, albitización, uralitización, carbonatización y espilitización e, incluso, superficiales, a los que se superpone el metamorfismo regional de bajo grado que afectó a la zona. Todas estas alteraciones han destruido la paragénesis magmática original, dando lugar a la "paragénesis espilitica" actual, de baja T^o, constituida por **albita + actinolita y/o hornblenda ± clorita ± biotita ± cuarzo + esfena + ilmenita ± calcita ± clinozoisita ± epidota.**



Para la caracterización química y geoquímica de estas rocas se han realizado análisis químicos por microsonda electrónica (CAMEBAX SX 50) de los minerales que constituyen las dos paragénesis anteriormente descritas y análisis químicos de 24 muestras de roca total. Antes de proceder a la clasificación química de estas rocas, conviene recordar que están afectadas por alteraciones hidrotermales importantes, metamórficas e incluso superficiales y que, por lo tanto, su quimismo original probablemente ha variado, sobre todo en relación con los elementos móviles (álcalis, CaO, SiO₂) y, menos,

respecto a los inmóviles (Nb, Y, Zr, V, Cr, Ni y P). Por consiguiente, estos últimos elementos son los utilizados por numerosos autores (Cann, 1970; Pearce y Cann, 1973; Miyashiro, 1974; Glassley, 1974; Besson y Fonteilles, 1974; Floyd y Winchester, 1975; Pearce et al., 1975; Miyashiro y Shido, 1975; Pearce y Norry, 1979 y Mullen, 1983) para establecer la naturaleza de la serie magmática a la que pertenecen y, a la vez, el medio geotectónico en el que se han originado.

Para la clasificación química de estas rocas se ha utilizado el diagrama TAS (Zanettin, 1984) y el de $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ (Peccerillo y Taylor 1973, López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980). De acuerdo con ellos todas las muestras se agrupan en el dominio de los basaltos y en la zona próxima de los traquibasaltos, en el primero de los diagramas y, en el dominio de los basaltos aluminicos y toleíticos, en el segundo. No obstante, dos de las muestras analizadas están situadas en el dominio de los basaltos shoshoníticos y 3 en el de alto K. Sin embargo, el aumento del K en estas últimas muestras está en relación con los procesos de alteración que han afectado a estas rocas. En general, todas las muestra están muy alteradas, con contenidos en Na_2O y en H_2O muy elevados, similares a los de una paragénesis espilitica (Cabanis, 1986). Con el objeto de comprobar la validez de las clasificaciones realizadas a partir de los elementos mayores, se ha utilizado también el diagrama de Winchester y Floyd (1977), en el que las muestras representadas están agrupadas en el dominio de los basaltos subalcalinos.

Por otra parte, dado que los basaltos subalcalinos pueden pertenecer a las series toleítica o calcoalcalina y con el objeto de conocer a cual de estas dos series pertenecen los basaltos de Latedo, se han utilizado los diagramas binarios de Miyashiro (1974) que utiliza los elementos mayores, Fe, Mg y Ti, menos móviles. En estos diagramas: FeO^* , SiO_2 y TiO_2 frente a FeO^*/MgO la representación de las muestras cae el dominio de las series toleíticas (Fig. 2 A, B y C). No obstante, esta clasificación debe utilizarse con precaución, dado que la relación FeO^*/MgO , en la mayoría de las muestras, es inferior a 2.5, lo que significa, en opinión de Miyashiro (1974), que los campos de las series toleíticas y calcoalcalinas no están claramente definidos. En cambio, en el diagrama triangular AFM los puntos representativos de las muestras se encuentran repartidos entre los campos de las series toleíticas y calcoalcalinas. Por lo tanto, estos basaltos pertenecen, probablemente, a la serie toleítica.

MEDIO GEOTECTONICO DE FORMACION

Antes de analizar el medio geotectónico de formación de las rocas estudiadas conviene recordar que las series vocánicas de afinidad toleítica se pueden encontrar tanto en ambientes de borde de placa como de intraplaca. (Pearce y Cann, 1973). Por los tanto, para precisar algo más sobre el ambiente geotectónico en el que se formaron los basaltos de Latedo, se han utilizado el diagrama triangular $\text{Zr-TiO}_2/100 - \text{Yx}_3$ de Pearce y Cann (1973) (Fig. 2 D) y los binarios Zr/Y en función del Zr de Pearce y Norry (1979) (Fig. 2 E) y el de Nb frente a SiO_2 de Pearce y Gale (1977). En el primero

de ellos, los puntos representativos de las muestras se agrupan en el dominio de los basaltos intraplaca y en los binarios, la representación de las muestras cae igualmente en los dominios intraplaca y en los no orogénicos, respectivamente.

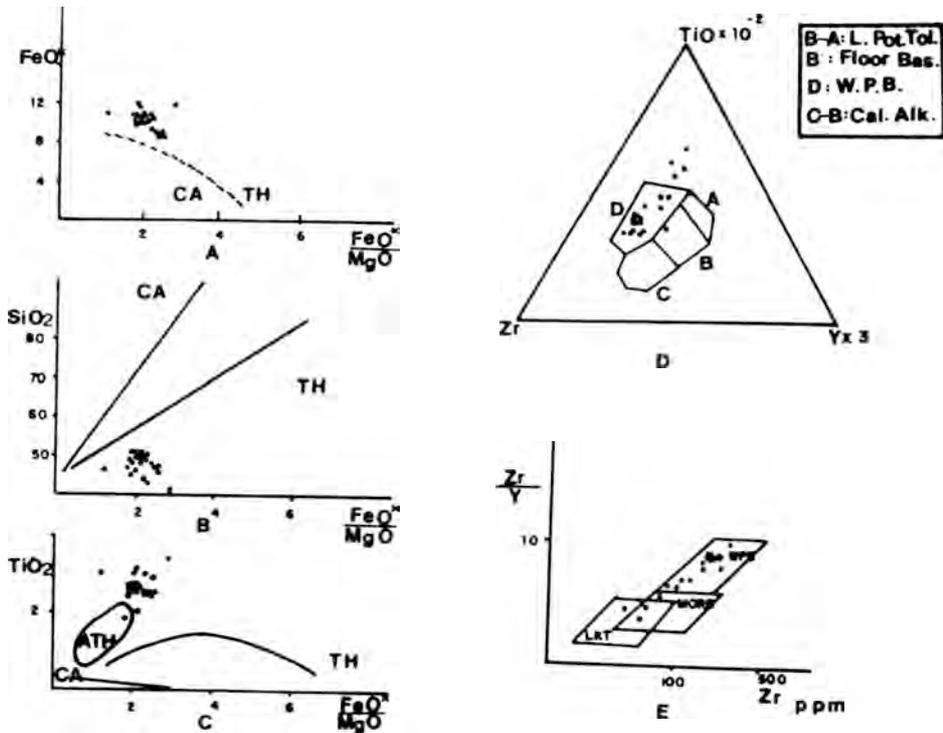


Fig. 2.- Representación de los basaltos de Lateo en los diagramas : (A) FeO* - FeO*/MgO, (B) SiO₂ - FeO*/MgO, (C) TiO₂ - FeO*/MgO de Mihashiro (1974); y en los diagramas: (D) Y x 3 - Zr - Ti/100 de Pearce y Cann (1973), (E) Zr/y - Zr de Pearce y Norry (1979). (FeO*: Fe total como FeO).

Como conclusión de todo lo anteriormente expuesto, se puede decir que la caracterización geoquímica de la serie paleovolcánica de Lateo y su interpretación geodinámica resulta bastante difícil. Por ello y, de acuerdo con Cabanis (1986), la caracterización geoquímica de estas series y su interpretación geodinámica debe efectuarse conjuntamente con sus características sedimentológicas, estructurales y petrologicas. Por consiguiente, si los basaltos

estudiados están asociados a una formación detrítica, depositada en una plataforma continental amplia y están relacionados además con fracturas originadas durante el Ordovícico inferior, como consecuencia de la etapa distensiva que se produjo en ese periodo a nivel regional, dichos basaltos se pueden definir como basaltos subalcalinos, de afinidad toleítica, no orogénicos, originados en relación con la etapa distensiva que tuvo lugar en el Ordovícico Inferior, en un ambiente de intraplaca.

AGRADECIMIENTOS. Este trabajo ha sido subvencionado por el proyecto de la D.G.I.C.Y.T. N°PS 88-0039.

REFERENCIAS

- Besson, M. y Fonteilles, M. (1974): *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristal.*, 97, 445-449.
- Cabanis, B. (1986): *Thèse d'état*. Université Pierre et Marie Curie. Paris. 640 pp.
- Cann, J. R. (1970): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10, 7-11.
- Fernández, A. (1989): *Tesis de Licenciatura*. Univ. Salamanca.
- Floid, P. A. y Winchester, J. A. (1975): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 27, 211-218.
- Glassley, W. E. (1974): *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 85, 785-794.
- Irvine, T. N. y Baragar, W. R. A. (1971): *Canad. Journal Earth Sci.*, 8, 523-548.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980): *Estudios Geol.*, 36, 5-63.
- Martínez García, E. (1973): *Stvd. Geol.*, 5, 7-106.
- Miyahiro, A. (1974): *Amer. Journal Sci.*, 274, 4, 321-355.
- Miyahiro, A. y Shido, F. (1975): *Amer. Journal Sci.*, 275, 265-277.
- Mullen E. D. (1983): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62, 53-62.
- Pearce, J. A. y Cann, J. R. (1973): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 290-300.
- Pearce, T. H.; Gorman, B. E. y Birkett, T. C. (1975): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 121-132.
- Pearce, T. H. y Gale, G. H. (1977): In: *Volcanic processes in ore genesis*. The institution of Mining and Metallurgy, London, 14-25.
- Pearce, T. H. y Norry, M. J. (1979): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 33-47.
- Peccerillo, A. y Taylor, S. R. (1976): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 58, 63-81.
- Quiroga, J. L. (1981): *Tesis Doctoral*. (Inédita) Univ. Oviedo, 210 pp.
- Vacas, J. M. y Martínez Catalán, J. R. (1987): *Studio Geol. Salmant.* XXIV, 151 - 175.
- Winchester, J. H. y Floyd, P. A. (1977): *Chemical Geol.*, 20, 325-343.
- Zanettin, B. (1984): *Episodes*, 7, 19-20.

RELACIONES GENÉTICAS ENTRE LAS TURMALINITAS ESTRATIFORMES Y LOS BASALTOS TOLEIÍTICOS ORDOVICICOS DE LATEDO (ZAMORA).

FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, A. (1) y MORO, M. C. (2)

(1) Dpto. Geología, Fac. Ciencias, Univ. Salamanca. 37008, Salamanca

ABSTRACT

The spatial and genetic relationships between stratiforms tourmalinites and tholeiitic basalts, found interstratified in the Middle Member of the Lower Ordovician "Cabeza de las Viñas Formation" are described in the study. The genesis of the stratiform tourmalinites is modeled based in those relationships. It is suggested that in the Alcañices Symform as well as elsewhere in the world, the association of there two rock types can be used as a prospecting guide to locate massive sulphide deposits.

KEY WORDS: Basalts tholeiitic, stratiforms tourmalinites, exhalative-hydrothermal.

INTRODUCCION

Las turmalinitas estratiformes y los metabasaltos ordovicicos de Latedo fueron descritos por Fernández (1989), en el estudio que realizó sobre las mineralizaciones de Fe asociadas a los materiales del Arenig-Llanvirn de la zona. Posteriormente, las turmalinitas estratiformes fueron descritas geológica, mineralógica y geoquímicamente por Fernández y Moro (1991 y 1992). A continuación, Fernández et al. (1992) caracterizaron geológica y mineralógicamente los basaltos de dicha localidad.

Geológicamente, la zona de Latedo está situada en el flanco S del Sinforme de Alcañices, en la región centro-occidental de Zamora. Se caracteriza por la presencia de materiales ordovicicos en los que se han diferenciado, de muro a techo, las formaciones siguientes: Formación Cabeza de las Viñas, que tiene una potencia de unos 300 m. y en ella se han diferenciado 3 miembros. El inferior formado por una alternancia de micaesquistos y cuarcitas micáceas, el medio, de naturaleza volcano-sedimentaria, constituido esencialmente por los metabasaltos de afinidad toleítica y el nivel de turmalinitas estratiformes de varios m. de potencia, interestratificados en una alternancia de esquistos clorítico-mosvítico y cuarcitas micáceas. Por último, el miembro superior, con características similares al inferior pero con intercalaciones cuarcíticas más numerosas. A continuación, se encuentra la Formación Cuarcitas del Pielgo que corresponde a la Cuarcita Armoricana de edad Arenig y, por último, la Formación Latedo, de edad Llanvirn-Llandeilo. (Fig. 1). Estas formaciones descritas presentan características comunes a las definidas por otros autores en áreas adyacentes (Ribeiro y Rebelo, 1971; Martínez García, 1973; Ribeiro, 1974; Quiroga, 1981; Rebelo, 1983-1985; Rebelo y

Romano, 1986 y Vacas y Martínez-Catalán, 1987) y, por lo tanto, pueden correlacionarse entre sí, con la salvedad del miembro medio volcánico-sedimentario no descrito, por el momento, en otras áreas.

LAS TURMALINITAS ESTRATIFORMES

Las turmalinitas estratiformes de latado constituyen un nivel de aproximadamente 3 m de potencia y un Km de longitud, que ha sido cartografiado en el paraje denominado Cabeza de las Viñas, junto al río Arbedal. Presenta una concordancia neta con las rocas encajantes y sigue la traza del pliegue anticlinal de fase III que dibujan los materiales de la zona.

A escala de afloramiento y en muestra de mano esta roca, mayoritariamente monomineral, presenta una coloración negruzca, brillante, un tamaño de grano fino, y una estructura pizarrosa. Al microscopio, se observa una textura bandeada, granonematoblástica, debido a la alternancia de lechos más cuarzosos con otros más pelíticos constituidos esencialmente por turmalina, cuarzo y moscovita, y biotita, rutilo, ilmenita, clorita y óxidos de Fe como minerales accesorios y secundarios respectivamente. En estos lechos la orientación de la moscovita, la concentración de la materia carbonosa y el estiramiento de los granos de cuarzo marcan la esquistosidad de flujo (S₁), que en determinados puntos se encuentra crenulada (S₃) por la fase III de deformación. La turmalina se presenta en cristales idiomorfos y subidiomorfos, con abundantes texturas zonadas y poiquiloblásticas y constituyen aproximadamente el 70% de la roca total. Estos cristales, por las relaciones texturales que presentan, parece que se han formado durante o con posterioridad a la fase I de deformación hercínica que afectó a los materiales del área y, por su composición química, determinada por microsonda electrónica y análisis químico, parecen corresponder a turmalinas de la serie chorlita-dravita.

LOS BASALTOS TOLEITICOS

Estas rocas volcánicas se presentan en varios niveles lenticulares de potencia y longitud variable, interestratificados en la alternancia de esquistos y cuarcitas que constituyen el miembro medio de la Formación Cabeza de las Viñas. Presentan orientación NO-SE y los afloramientos siguen, igual que en el caso anterior, la traza del pliegue anticlinal de fase III que dibujan los materiales del área.

Al microscopio presentan una textura holocristalina, porfídica y están constituidos por fenocristales de plagioclasa, clinopiroxenos, probablemente augita, hornblenda y biotita, como minerales fundamentales, e ilmenita, magnetita, esfena, apatito, rutilo, circón, y cuarzo como accesorios. Estas rocas han sufrido importantes transformaciones mineralógicas por los procesos hidrotermales y metamórficos (silicificación, cloritización, saussuritización, albitización, uralitización, carbonatización, y esplitización) que destruyeron la paragénesis primaria y dieron

lugar a la "paragénesis espilitica" actual, de baja T^a: **albita + actinolita y/o hornblenda ± clorita ± biotita ± cuarzo + esfena + ilmenita ± calcita ± clinozoisita ± epidota.**

Geoquímicamente corresponden probablemente a basaltos subalcalinos de afinidad toleítica, originados en un medio geodinámico con características comunes a los de medios de intraplaca.

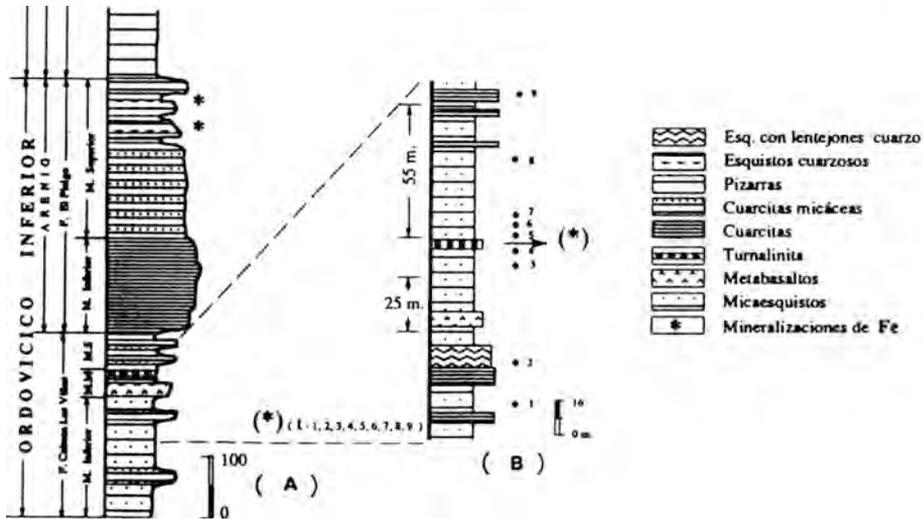


Fig. 1.- Columna estratigráfica general (a) y detallada (b) de las rocas encajantes de los basaltos y de las turmalinitas estratiformes de la zona de Latedo.

RELACIONES GENÉTICAS

Las relaciones genéticas existentes entre las turmalinitas estratiformes y los basaltos toleíticos de Latedo se resumen a continuación.

-Todos los afloramientos de las turmalinitas estratiformes que se conocen en la zona de Latedo están situados a techo de los basaltos toleíticos y, ambos niveles, siguen la traza del pliegue anticlinal de fase III que dibujan los materiales de la zona.

-No se conoce la existencia de rocas volcánicas de esta naturaleza, ni de turmalinitas, en otras zonas del flanco S del Sinforme de Alcañices, geológicamente correlacionables con las de Latedo.

-Los basaltos de Latedo han sido definidos como subalcalinos, de afinidad toleítica y formados en un ambiente geotectónico continental, de intraplaca, originados por el volcanismo que se produjo a través de las fracturas desarrolladas durante la etapa distensiva que, a nivel regional, tuvo lugar en el Ordovícico Inferior.

-Estas rocas volcánicas están afectadas ampliamente por alteraciones hidrotermales sin a post magmáticas, superficiales y metamórficas.

-Las turmalinitas estratiformes por las características texto-estructurales y mineralógicas que presentan sugieren que la turmalina propiamente dicha se originó sin a postcinemáticamente con la fase I, durante el metamorfismo regional originado en relación con dicha fase de deformación, a partir de un sedimento primario turmalinífero-silíceo.

-Respecto al origen del B se sugiere que éste fue aportado a la cuenca por focos exhalativo-hidrotermales, relacionadas con los procesos volcánicos que dieron lugar a los basaltos de Latedo, situados siempre a muro de las turmalinitas.

-Estos fluidos exhalativo-hidrotermales se originarían por la circulación descendente del agua del mar a través de las fracturas y en zonas de alto flujo calorífico. Estas aguas marinas lixiviarían el B y otros elementos asociados de los sedimentos arcillosos y de las rocas volcánicas. Finalmente, estas aguas calientes ácidas, reducidas y con el B incorporado saldrían al fondo del mar a través de fracturas y en forma de fuentes termales. Estos fluidos exhalativo-hidrotermales, de acuerdo con las observaciones actuales en los fondos oceánicos (Corliss et al., 1979; Scott, 1985; Lonsdobe y Becker, 1985), suelen ser ricas en H₂S, HF, HCl y H₃BO₃.

LAS TURMALINITAS ESTRATIFORMES COMO GUIA DE PROSPECCION POTENCIAL DE SULFUROS MASIVOS EN EL SINFORME DE ALCAÑICES

La presencia de turmalinitas estratiformes en los metasedimentos del Ordovícico Inferior de Latedo merece una atención especial en el estudio metalogénico del Sinforme de Alcañices, tanto desde el punto de vista genético como desde el punto de vista, más importante, de la prospección de yacimientos de sulfuros masivos (Moro, 1990).

Niveles de turmalinitas estratiformes han sido citados en muchas partes del mundo, asociados frecuentemente a yacimientos de sulfuros masivos (Slack y Plimer, 1983; Taylor y Slack, 1984; Slack et al., 1984). Bone (1988) y Plimer (1988) están de acuerdo con lo anteriormente expuesto, únicamente, este último autor mantiene que si bien es verdad que las turmalinitas estratiformes están asociadas normalmente a mineralizaciones exhalativas-hidrotermales, se conocen ejemplos en que esto no ocurre.

AGRADECIMIENTOS. Este trabajo ha sido subvencionado por el proyecto de la D.G.I.C.Y.T. N°PS 88-0039.

REFERENCIAS

- Bone, Y. (1988): *Mineral. Deposita*, 23, 34-41.
- Corliss, J. B.; Lyle, M.; Dymond, J. y Crane, K. (1978): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40, 12-24.
- Fernández, A. (1989): *Tesis de licenciatura* (Inédita). Univ. Salamanca, 172 pp.
- Fernández, A. y Moro, M. C. (1991): *Geogaceta*, 11, (en prensa).
- Fernández, A. y Moro, M. C. (1992): *Estudios Geol.*, (en prensa).
- Fernández, A.; Cembranos, M. L.; Montero, J. M. y Moro, M. C. (1992): (en este vol.).
- Lonsdale, P. y Becker, K. (1985): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73, 211-225.
- Martínez García, E. (1971): Esquema geológico de NW de la provincia de Zamora (NO de España). *Publ. I Congr. Hisp. Luso Amer. Geol. Econ.*, 1, 273-286.
- Martínez García, E. (1973): *Stvd. Geol.*, 5, 7-106
- Moro, M. C. (1990): *Mem. Inédita*, 144 pp.
- Plimer, I. R. (1988): *Special Publication N° 5 of the Society for Geology applied to Mineral Deposits. Base Metal Sulfide Deposit. Springer-Verlag*, 255-283.
- Quiroga, J.L. (1981): *Tesis Doctoral*. (Inédita) Univ. Oviedo, 210 pp.
- Quiroga, J.L. (1982): *Trabajos de Geología*, Univ. Oviedo, 12, 205-226.
- Rebelo, J. A. (1983-1985): *Bol. Soc. Geol. Port.*, Lisboa, 24, 263-267.
- Rebelo, J. A. y Romano, M. (1986): *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 72, 1/2, 45-57.
- Ribeiro, A. y Rebelo, J.A. (1971): *Publ. I Congr. Hisp. Luso Amer. Geol. Econ.*, 4, 983-994.
- Ribeiro, A. (1974): *Serv. Geol. Portugal. Mem. N° 24 (nova série)*. 168 pp.
- Scott, S. D. (1985): *Mar. Mining*, 5, 191-212.
- Slack, J. F. and Plimer, I. R. (1983): *Geol. Assoc. Canada-Mineralog. Assoc. Canada, Program with Abstracts*, 8, p A62.
- Slack, J.F.; Herriman, N.; Barnes, R. G. y Plimer, I. R. (1984): *Geology*, 12, 713-717.
- Taylor, B. E. y Slack, J. F. (1984): *Econ. Geol.*, 79, 1703-1726.
- Vacas, J. M. y Martínez Catalán, J. R. (1987): *Studia Geol. Salmant.* XXIV, 151 - 175

**EVIDENCIAS TEXTURALES DE INMISCIBILIDAD ENTRE LIQUIDOS
MAGMATICOS SULFURADOS Y ARSENIURADOS (AMASINED, BENI
BOUSERA, MARRUECOS).**

GERVILLA, F. (1); FENOLL HACH-ALI, P. (1); LEBLANC, M. (2) y TORRES-
RUIZ, J. (1).

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, e Inst. Andaluz de Geología Mediterránea.
Fac. Ciencias. Univ. Granada-CSIC. 18002, Granada. España.

(2) Centre Geologique et Geophysique, UPR 0361 CNRS, Université de Montpellier
II. Sciences et Techniques. Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier, Cedex 05,
Francia.

Abstract

The lowermost part of the Amasined sulfide occurrence in the Beni Bousera ultramafic massif consist of clusters of subidiomorphic or corroded chromite crystals and radial fractured, rounded aggregates of nickel arsenides included in a Fe-Ni-Cu sulfide groundmass. This texture is interpreted in terms of gravitational differentiation of an immiscible NiAs-based magmatic melt in a chromite-bearing sulfide melt.

Key words: Ni arsenides, Fe-Ni-Cu sulfides, immiscibility textures, gravitational differentiation.

Los procesos de inmiscibilidad y fraccionación de líquidos magmáticos sulfurados a partir de otros silicatados de composición basáltica son hechos bien conocidos en la literatura. Por el contrario, la mera existencia de líquidos magmáticos de composición arseniurada es inusual y, a menudo, discutida. Un ejemplo de este último tipo ha sido descrito en los macizos ultramáficos bético-rifeños donde, además de existir pequeñas concentraciones de sulfuros de Fe-Ni-Cu, aparece un tipo peculiar de mineralizaciones compuestas por cromita y arseniuros de Ni (Oen, 1973; Gervilla y Leblanc, 1990). El modelo genético propuesto por estos últimos autores para ambos tipos de mineralizaciones sugiere una cristalización temprana de cromita y una segregación subsecuente de un líquido inmiscible rico en As y S, a partir del cual cristalizaron primero los arseniuros de Ni formando una matriz entre los granos de cromita, y liberando un líquido sulfurado residual.

La relación genética entre líquidos sulfurados y arseniurados planteada en el modelo anterior está basada en: (1) algunas similitudes mineralógicas tales como la existencia de lamelas de exsolución de *solución sólida monosulfurada* en la niquelina (Oen y Kieft, 1974; Gervilla y Leblanc, 1990) y la abundancia relativa de arseniuros y sulfoarseniuros en las mineralizaciones de sulfuros; (2) en la misma composición y tendencias de evolución química de las cromitas en ambos tipos de depósitos y, sobre todo, (3) en la distribución del oro y de los elementos del grupo del platino entre los mismos (Leblanc et al. 1990; Torres-Ruiz et al. 1992). Esta relación genética resulta aún más evidente si se tienen en cuenta las

relaciones texturales existentes entre sulfuros y arseniuros en el indicio de Amasined, situado en la parte NE del macizo de Beni Bousera (Marruecos). Consiste en una masa irregular de sulfuros de unas pocas decenas de metros de extensión lateral y 2-3 metros de potencia, alineado en dirección NNE-SSW. Presenta una asociación mineral compuesta por pirrotina, pentlandina (en su mayor parte transformada a bravoita), calcopirita, cubanita, niquelina, maucherita, westerveldita, sulfoarseniuros del grupo gersdorffita-cobaltina, cromita y pequeñas cantidades de grafito y molibdenita.

Los sulfuros de Fe-Ni-Cu son los minerales más abundantes volumetricamente, muestran unas relaciones texturales típicas de descomposición de una *solución sólida monosulfurada* e incluyen al resto de los componentes de la asociación mineral. Así, los cristales de cromita presentan un hábito subidiomórfico o con bordes corroídos, y se agrupan formando "nubes" irregulares dispersas en la masa de sulfuros. Por su parte, los arseniuros aparecen en el interior de estructuras globulares o con contactos netos típicamente lobulados. Estas estructuras pueden contener cristales de cromita, pero nunca presentan inclusiones de sulfuros. Así mismo, se localizan, exclusivamente, en los primeros tres centímetros del contacto NW de la masa de sulfuros. Desde dicho contacto hacia el interior, se observa una variación tanto en la forma de los agregados de arseniuros como en su mineralogía. En el contacto presentan una forma lobulada con niquelina en el centro, transformada a maucherita hacia el exterior. Esta última exhibe una típica fracturación radial, asociada a la cual se forman cristalitas de westerveldita. Hacia el interior de la masa de sulfuros, los agregados de arseniuros son claramente globulares y están compuestos por maucherita con fracturación radial y westerveldita. En el borde de estos agregados se observa una aureola de cristales subidiomórficos de gersdorffita-cobaltina, desarrollada a expensas de los arseniuros, tanto más, cuanto mayor es la distancia al contacto. Fuera de los tres centímetros próximos al contacto no existen arseniuros sino escasos agregados de cristales subidiomórficos de sulfoarseniuros.

Las relaciones texturales descritas pueden interpretarse a partir de la consolidación, en una pequeña cámara magmática, de un líquido sulfurado que contiene en suspensión cristales de cromita y un pequeño porcentaje de líquido arseniurado inmiscible. La separación de los distintos componentes es esencialmente gravitatoria, depositándose el líquido arseniurado (más pesado) en el fondo de la cámara, y manteniéndose la cromita en suspensión en el líquido sulfurado. Del mismo modo, el gradiente térmico generado en la base de la cámara origina una rápida cristalización de los arseniuros en el fondo. La mineralogía y las relaciones texturales que muestran los arseniuros en esta zona están de acuerdo con un enfriamiento, desde temperaturas superiores a 962°C, de un líquido con ≈50% en peso de As y ≈50% en peso de Ni (Yund, 1961): entre 962° y 830°C se forma niquelina (NiAs) en equilibrio con líquido y vapor; por debajo de 830°C se forma maucherita (Ni₁₁As₈) reemplazando en parte a la niquelina y liberando vapor de arsénico. Esta reacción implica una reducción en volumen de la fase sólida, produciendo la fracturación radial (Oen y Sörensen, 1964). Los vapores de arsénico quedan atrapados en las fracturas y, con un pequeño aporte de Fe

reemplazan la maucherita por westerveldita ((Fe,Ni)As). Mientras tanto, las "gotas" de líquido arseniurado que quedan atrapadas en posiciones superiores se enfrían más lentamente permitiendo un reemplazamiento total de la niquelina por maucherita y su reacción con el líquido sulfurado envolvente, originando, bien las aureolas de sulfoarseniuros, o bien agregados dispersos de sulfoarseniuros, dependiendo de la relación entre velocidad de enfriamiento y volumen de líquido arseniurado inicial.

Referencias

- Gervilla, F. y Leblanc, M. (1990). *Econ. Geol.* 85, 112-132.
Leblanc, M.; Gervilla, F. y Jedwab, J. (1990). *Mineral. Petrol.* 42 (1-4), 233-248.
Oen, I.S. (1973). *Econ. Geol.* 68, 831-842.
Oen, I.S. y Kieft, C. (1974). *Neues Jb. Mineral. Monatsh.* 1, 1-8.
Oen, I.S. y Sorensen, H. (1964). *Medd. Gronland.* 172-1. 22p.
Torres-Ruiz, J.; Gervilla, F. y Leblanc, M. (1992). *Estud. Geol.* (en prensa).
Yund, R.A. (1961). *Econ. Geol.* 56, 1273-1296.

(Este trabajo forma parte del proyecto PB 0274 financiado por la D.G.I.C.Y.T., y del Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía nº 4028).

PROCESOS DE ALTERACION DE LAS PARAGENESIS PRIMARIAS DE LAS MINERALIZACIONES DE Cr-Ni DEL MACIZO ULTRAMAFICO DE BENI BOUSERA, MARRUECOS).

GERVILLA, F. (1); FENOLL HACH-ALI, P. (1); LEBLANC, M. (2); SANCHEZ-NAVAS, A. (1) y TORRES-RUIZ, J. (1)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, e Inst. Andaluz de Geología Mediterránea, Fac. Ciencias, Univ. Granada-CSIC. 18002, Granada, España.

(2) Centre Geologique et Geophysique, UPR 0361 CNRS, Université de Montpellier II. Sciences et Techniques, Plaze Eugene Bataillon, 34095 Montpellier, Cedex 05. Francia.

Abstract

The chromite-Ni arsenide mineralizations from the Beni Bousera ultramafic massif show secondary arsenide (maucherite, orcelite) and silicate (phlogopite, chlorite, vermiculite, garnierite) associations originated by a progressive hydrothermal alteration of the primary parageneses. According to field and textural relationships this hydrothermal alteration should take place coeval with late brittle fracturing of the peridotites.

Key words: Chromite-Ni arsenide ores, secondary minerals, hydrothermal alteration, Platinum-Group minerals concentration.

Las mineralizaciones magmáticas de Cr-Ni existentes en el macizo ultramáfico de Beni Bousera (Rif, Norte de Marruecos) muestran, al igual que las descritas en los macizos de la Serranía de Ronda (Cordilleras Béticas, Sur de España), una paragénesis primaria compuesta por cromita y niquelina, con ortopiroxeno y/o cordierita como minerales de ganga. Así mismo, la composición y tendencias de evolución química de estas fases minerales coinciden en ambos grupos de mineralizaciones (Gervilla y Leblanc, 1990). No obstante, mientras que las mineralizaciones de la Serranía de Ronda, salvo puntuales excepciones, presentan una paragénesis original con escasas modificaciones, las existentes en Beni Bousera están fuertemente transformadas. El proceso de alteración no es homogéneo, y en consecuencia, cada uno de los indicios estudiados (Galarós, Talambiden y Biatán) muestra unas asociaciones minerales características.

En el indicio de Galarós se observan, *in situ*, filones de cromita-arseniuros de níquel con ortopiroxeno reemplazados, desde los hastiales hacia el centro del filón, por flogopita. Este reemplazamiento no es total, de forma que existen todos los términos intermedios desde muestras compuestas por ortopiroxeno con cromita y arseniuros de níquel intersticiales (o muestras de cromita-arseniuros de níquel masivas), hasta muestras constituidas por una diseminación de cromita y escasos arseniuros de níquel incluidos en una matriz de grandes cristales de flogopita con textura poikilítica. Esta alteración progresiva lleva consigo un empobrecimiento en As de

los arseniuros de níquel (la niquelina (NiAs) se transforma a maucherita (Ni₁₁As₈) y ésta, a orcelita (Ni₅As₂)) y un aumento en el contenido de granos de oro nativo (en realidad, aleaciones Au-Cu-Ag, Torres-Ruiz et al., 1992).

En Talambiden, las menas de Cr-Ni se encuentran asociadas a cordierita+plagioclasa y a ortopiroxeno. En el primer caso, la alteración ha sido poco intensa, de forma que se conservan, tanto la cromita y la niquelina como algunos diarseniuros de alta temperatura, incluidos en una matriz de cordierita y plagioclasa parcialmente pinnitizada/sericitizada. Por el contrario, las menas asociadas a ortopiroxeno están fuertemente alteradas. Aunque quedan algunos restos de cromita+niquelina (esta última parcialmente transformada a maucherita), los arseniuros de níquel están normalmente lixiviados. En este caso, la roca puede presentar dos tipos de asociaciones minerales:

(1) Haces de clorita fibrosa intercrecida con garnierita que incluyen pequeños agregados lenticulares constituidos por oxihidróxidos de Mg y Ni, con magnetita, ilmenita y titanita. Se observan, así mismo, haces de cristales de anfíbol (hornblenda magnésica) parcialmente pseudomorfizados a garnierita.

(2) Restos de la asociación descrita en el apartado precedente (dan la impresión de ser fantasmas de antiguos cristales de ortopiroxeno) incluidos en una matriz compuesta por cromita y vermiculita reemplazada igualmente por garnierita.

En ambos casos se observan granos de Au aleados con Cu y Ag.

Aunque según los informes mineros el indicio de Biatán fué el más importante de la zona, en la actualidad solo se observa la mineralización de cromita, fuertemente fracturada, sin arseniuros de níquel, englobada en una matriz de vermiculita reemplazada por garnierita, con antofilita y agregados de clorita-garnierita análogos a los descritos en Talambiden. Estas muestras, sin embargo, están fuertemente enriquecidas en elementos del grupo del platino (hasta 14 ppm de Pt y 4.7 ppm de Pd) y en oro (hasta 47 ppm), y se han encontrado algunos cristallitos de sperrilita (PtAs₂) e Irarsita (IrAsS), y numerosos granos de oro nativo (Leblanc et al, 1990; Torres-Ruiz et al. 1992).

Las diferentes asociaciones minerales descritas pueden interpretarse como el resultado de un proceso de alteración progresivo coetáneo con los diversos estadios de fracturación de las peridotitas. Si asumimos una sucesión de acontecimientos en el macizo de Beni Bousera análogos a los documentados por Balanyá (1991) y Muñoz (1991) en las peridotitas de la Serranía de Ronda, se puede considerar que el emplazamiento cortical de las peridotitas rifeñas fué seguido por un despegue extensional de la base de las mismas, asociado a la intrusión de leucogranitos. Este episodio pudo aportar los fluidos necesarios para la transformación de las asociaciones primarias de alta temperatura (>800°C) (ortopiroxeno-cromita-niquelina-diarseniuros de Ni-Fe-Co) en otras de más baja temperatura (≈400°-500°C) mediante la transformación del ortopiroxeno en

flogopita y de la niquelina y los diarseniuros de níquel en otros de composición más pobre en arsénico (maucherita y orcelita). Posteriormente, la deformación extensional prosiguió con fallas normales de alto ángulo y, como último estadio, con fallas de salto en dirección como la existente a lo largo de todo el contacto oriental del macizo de Beni Bousera, área donde se sitúan todas las mineralizaciones estudiadas. La fracturación originada por la deformación extensional descrita, permitió la circulación de fluidos que transformaron: (1) los ortopiroxenos en anfíbol más clorita y (2) la flogopita en vermiculita. Este proceso llevó emparejado un progresivo lixiviado de los arseniuros de níquel provocando, ya en condiciones de muy baja temperatura, el reemplazamiento de los anfíboles, la clorita y la vermiculita por garnierita, y la formación de oxihidróxidos de Mg y Ni. El lixiviado de los arseniuros de níquel trajo consigo igualmente, la preconcentración de las aleaciones de Au y de los minerales de elementos del grupo del platino, tanto si estos se encontraban originalmente disueltos en la red de los arseniuros de níquel como si constituían minerales discretos. Esta concentración de los elementos del grupo del platino durante los procesos de alteración es congruente con los resultados experimentales de Mountain y Wood (1988) quienes demuestran que, aunque tanto el Pt como el Pd pueden ser movilizados por soluciones hidrotermales en forma de compuestos clorurados, hidroxilados, bisulfurados..., su solubilidad disminuye drásticamente si las soluciones transportan As, Se y/o Te, ya que estos aniones forman compuestos muy estables con los elementos del grupo del platino tales como la sperrilita y la irarsita descritas en Biatán.

Referencias

- Balanyá, J.C. (1991). Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*. 210p.
Gervilla, F. y Leblanc, M. (1990). *Econ. Geol.* 85, 112-132.
Leblanc, M.; Gervilla, F. y Jedwab, J. (1990). *Mineral. Petrol.* 42 (1-4), 233-248.
Muñoz, M. (1991). *Geogaceta*. 9, 10-13.
Torres-Ruiz, J.; Gervilla, F. y Leblanc, M. (1992). *Estud. Geol.* (en prensa).

(Este trabajo forma parte del proyecto PB 0274 financiado por la D.G.I.C.Y.T., y del Grupo de investigación de la Junta de Andalucía nº 4028).

LA TRIPLITA (Mg) DE LAS PEGMATITAS GRANÍTICAS DE SIERRA ALBARRANA, CORDOBA (ESPAÑA).

GONZALEZ DEL TANAGO, J. (1) y PEINADO, M. (2)

(1) Petrología. Univ. Compl. Madrid.

(2) Petrología Univ. Salamanca.

The triplite (Mg) is found in two class of the granitic pegmatites of Sierra Albarrana (G4, E2). The composition averages are: the first one, $Fe_{4.53} Mn_{1.56} Mg_{9.1} Ca_{0.08} Ti_{0.10} F_{5.37}$ and the other $Fe_{7.11} Mn_{2.32} Mg_{5.42} Ca_{0.14} Ti_{0.24} F_{4.65}$. It has been formed by a biotite metasomatism below 600 °C

Key words: Triplite, Magniotriplite, Phosphate, Pegmatite, Sierra Albarrana, Córdoba, Spain

Las pegmatitas graníticas de Sierra Albarrana, Córdoba, de origen anatóctico, se constituyeron durante la segunda fase del metamorfismo regional hercínico (González del Tánago y Peinado, 1990); sus características, y profundidad de emplazamiento, entre 4 y 5 Kb., responden, en general, al tipo III de Ginzburg et al. (1979) y Cerny (1982). Los aspectos más relevantes de estos cuerpos y su clasificación, a escala de afloramiento, se recogen en González del Tánago (1991). Algunas de estas pegmatitas contienen, además de apatito s.l., otros fosfatos, nunca abundantes, siendo los principales después de la triplita, la graftonita, wylleita y sarcopsido, así como fosfatos secundarios.

La triplita es un fosfato de Fe y Mn que aunque puede formar parte de granitos s.l. es más frecuente como mineral metasomático en pegmatitas graníticas y en menor medida en venas hidrotermales de alta temperatura (Heinrich, 1951). Aunque sus contenidos en MgO se mantienen, por lo general, inferiores al 1% en peso, ocasionalmente, como ocurre en Sierra Albarrana, llegan a sobrepasar a los de FeO y MnO. Se citan casos (varios autores en Heinrich, 1951; Ginzburg et al., 1951; Fontan 1981) en los que estos sobrepasan el 10 % habiéndose llegado hasta el 27.93 %; en tales casos, la estructura de esta triplita (Mg) difiere de la triplita común, lo que ha dado lugar a que algunos autores la considerasen una especie independiente (magniotriplita: Ginzburg et al., 1951), si bien en la actualidad no se la reconozca como tal (Fleisher y Mandarino, 1991).

No obstante, la pobre correspondencia entre los diagramas de polvo de la triplita común y de la variedad magnesífera, hace que el J.C.P.D.S. y el A.S.T.M. incluya en el fichero 08-01-40 los datos difractométricos de una triplita pegmatítica con un contenido en MgO del 17.20 %. Este difractograma, se adapta mejor al que producen las triplitas (Mg) de Sierra Albarrana, que los de la triplita común. (21-811 y 23-1116).

En las pegmatitas de esta Sierra la triplita (Mg) constituye el fosfato mejor representado, encontrándosele con relativa abundancia en pegmatitas de tipo G4 (González del Tánago et al., 1984), y, en menor medida, en las de clase E2. No obstante, es posible que su presencia esté más extendida, sobre todo en pegma-

titas de clase E, las más ricas en minerales ferromagnesianos, tanto propios como incluidos a partir de enclaves del encajante.

La triplita (Mg) forma xenocristales de hasta algunos milímetros, que en muestra de mano tienen un color castaño claro y brillo resinoso característico; en sección delgada muestran un color amarillento con un débil pleocroismo en tonos de ese color y ángulo 2V próximo a 40°.

En el primer tipo de pegmatitas, la triplita aparece en nódulos, íntimamente ligada a biotita y asociada a feldespatos, granate, moscovita, minerales de Be (principalmente crisoberilo), junto con alguna esporádica turmalina, y otros minerales minoritarios, también esporádicos, como allanita o columbotantalita. En ocasiones, estos nódulos llegan a estar constituidos casi exclusivamente por este fosfato y biotita.

En las pegmatitas de clase E este fosfato forma parte de pequeños agregados de forma ovoidal y tamaño centimétrico, en donde va acompañada por cuarzo, moscovita, feldespatos y algún accesorio (circón). En ocasiones alguno de estos agregados ha sufrido una turmalinización posterior; en este caso, la turmalina incorpora los ferromagnesianos de la triplita (Mg), produciéndose al mismo tiempo un reemplazamiento de esta por fluorapatito. Ello se manifiesta, texturalmente, por un pseudozonado de la triplita (Mg), correspondiendo las zonas de color más blanco, en contacto con la turmalina, a las áreas reemplazadas por fluorapatito.

Los análisis químicos, llevados a cabo mediante microsonda, muestran una homogeneidad composicional entre las triplitas de cada pegmatita, sin zonados significativos, aunque se aprecien diferencias entre las triplitas pertenecientes a distintas clases de pegmatitas. Las composiciones medias, considerando las medidas en 5 y 6 cristales respectivamente, en base a 8 PO_4^{3-} , son las siguientes: $Fe_{4.53} Mn_{1.56} Mg_{9.1} Ca_{0.08} Ti_{0.10} F_{5.37}$ y $Fe_{7.11} Mn_{2.32} Mg_{5.42} Ca_{0.1} Ti_{0.24} F_{4.65}$

La característica fundamental de las triplitas de Sierra Albarrana, sin duda alguna, es su alto contenido en Mg, con valores medios, como MgO, de 25.53 % para las primeras y 14.23 % para las segundas, lo que hace que aquellas estén entre las de más alto valor de MgO conocidas. En el diagrama de la fig. 1 se han proyectado los contenidos de Mg, Fe_{ox} y Mn_{ox} de las triplitas de estas pegmatitas, incluyéndose, a efectos de comparación, los valores de otras triplitas, las más ricas en Mg, que recoge la literatura disponible. Para la realización de este diagrama se ha considerado que el Fe y Mn actúan como Fe^{2+} y como Mn^{2+} .

Otro aspecto peculiar de estas triplitas lo constituye su alto contenido en Ti que alcanza valores medios de 0.57 % de TiO_2 en las pegmatitas de clase G4 y 1.22 % en las de clase E2. Aun cuando no conocemos la capacidad real de este mineral para incorporar el Ti a su estructura, y aunque los fosfatos con contenidos de Ti son más bien raros (Nriagu, 1984), lo cierto es que en la bibliografía aparecen triplitas con ciertos contenidos de este elemento, señalándose hasta un 0.92 % en la triplita estudiada por Ginzburg et al. (1951); recientemente Corbella y Melgarejo (1990) han encontrado hasta 2.92 % de TiO_2 en las triplitas magnesíferas

de las pegmatitas del Cabo de Creus, justificando esta anomalía al considerar que estas triplitas han aprehendido el Ti de los ilmenorrutilos que aparecen corroídos en su entorno. Sin embargo, en la exhaustiva recopilación analítica de Heinrich (1951) ni siquiera se contempla este elemento como componente de la triplita, si bien es verdad que algunos análisis con totales inferiores a 100 podrían contenerlo.

En el caso de Sierra Albarrana, considerando el origen metamórfico de este mineral, como luego veremos, el Ti debe proceder de la biotita, que en el caso de estas pegmatitas viene a tener entre un 2 y 3 % de TiO_2 por término medio (González del Tánago, datos no publicados).

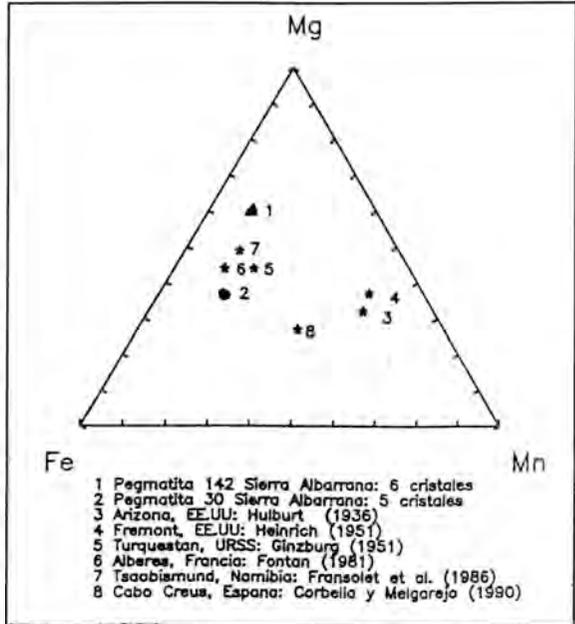


Figura 1

Las medidas de los restantes elementos pueden considerarse dentro de la normalidad. Así ocurre con el Ca que se mantiene siempre por debajo del 1 % en peso de su óxido, aunque, quizás, algo por debajo de la media general (Heinrich, 1951; Fontan, 1981). La relación Ca - Mg no parece claramente definida en estos análisis, ni parece que lo está en un contexto más amplio según se desprende de la casi nula correlación que presentan ambos elementos entre sí (tabla 1). En el caso de triplitas pegmatíticas metamórficas, que son las de origen más corriente, la causa, probablemente, radique en que el Ca y Mg están controlados por minerales diferentes, esencialmente, plagioclasa y biotita.

Algunas de las triplitas analizadas, pertenecientes a pegmatitas de clase E, contienen hasta un 0.35 % de Nb_2O_5 ; el hecho de coincidir estos casos con triplitas ricas en Ti parece sugerir que ambos elementos, procedentes de la biotita, pueden acoplarse en la estructura de la triplita mejor que en minerales de su entorno, especialmente, cuando entre los mismos no se encuentra el rutilo.

Por otro lado, la relación Fe/Mn en ambos tipos de triplita, es similar y elevada, próxima a 3, lo que está de acuerdo con lo que acontece en otros minerales de estas pegmatitas, turmalina y biotita, en los que el contenido de Mn es más bien discreto. La posible vinculación entre el origen de una pegmatita y la relación Fe/Mn de sus fosfatos, ha sido señalada por Moore (1982), planteándose la duda de si esta relación podría vincularse a otros índices de fraccionamiento conocidos: Nb/Ta; K/Rb; K/Cs, y sí, una

alta relación Fe/Mn en estos fosfatos, podría señalar en una determinada pegmatita un grado de fraccionamiento menos evolucionado. La escasez de fosfatos en las pegmatitas de Sierra Albarrana no permite intentar contrastar esta hipótesis con las debidas garantías, si bien es cierto que en los dos tipos de pegmatitas consideradas (G4 y E2), las relaciones encontradas para estos elementos en minerales significativos, como por ejemplo las micas blancas dioctaédricas, son bastante mayores en las pegmatitas G4 que en las E2.

Abundando en este criterio, se han calculado los coeficientes de correlación (tabla 1) entre los elementos Fe, Mn, Mg y Ca de 47 triplitas, pertenecientes a otras tantas pegmatitas cuyos análisis se encuentran en la literatura especializada (prolija de enumerar ahora pero a disposición del lector interesado)

	FeO	MnO	MgO	CaO
FeO	1			
MnO	- 0.60	1		
MgO	- 0.10	- 0.62	1	
CaO	- 0.26	-0.10	0.14	1

Tabla 1. Coeficientes de correlación de 47 triplitas. Explicación en el texto.

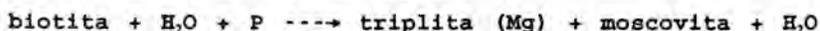
Aun a pesar de la heterogeneidad de los análisis considerados, los coeficientes de correlación entre el FeO y MnO de una parte y el CaO y MgO de otra, son, como cabía esperar, siempre negativos, lo que indica que los primeros elementos, en mayor o menor medida, son desplazados por los segundos; pero además, y esto es importante, el coeficiente de correlación del MgO con el MnO es significativamente más negativo que con el FeO, lo que indica, claramente, que la presencia de Mg, por regla general, es más frecuente en las triplitas con alta relación Fe/Mn.

Si tenemos en cuenta que la presencia de Mg en pegmatitas suele disminuir conforme aumenta el grado de evolución en las mismas y que los contenidos de este elemento en biotitas, granates etc son muy bajos en las pegmatitas más evolucionadas (de los tipos I o II de Ginzburg, 1979) parece lógico suponer que la relación Fe/Mn de los fosfatos de una pegmatita, puede constituir una primera referencia para conocer el grado de especialización de la misma, vinculada a su vez a la relación Fe/Mg del medio en el que crecen estos fosfatos, tal como observan Adam y Gagny (1986). Sin embargo, no debe perderse de vista que la especial capacidad del granate para incluir el Mn en su red (Guidotti et al., 1988) hará que la presencia paragenética del mismo con la triplita pueda modificar sustancialmente esta hipótesis.

Mineralogénesis

Las relaciones texturales observadas entre la triplita y biotita cuando esta última aun no ha sido totalmente reemplazada por la primera, no dejan lugar a dudas respecto al origen de este fosfato. En los casos en que la biotita se consume prematuramente, o no existe, el mineral que se forma es fluorapatítico, naturalmente si hay Ca disponible para ello (González del Tánago, in litt.), lo que no siempre ocurre. La formación de moscovita asociada,

cuyos cristales se disponen según una banda en el frente de crecimiento de este fosfato, sólo cabe interpretarla como la fase que recoge el excedente de Si, Al y K en una reacción, indudablemente abierta, del tipo siguiente:



En el caso de estas triplitas (Mg), pareciendo no existir otros minerales involucrados (la participación del granate en esta reacción parece más improbable), la relación Mg/Fe de las mismas, indudablemente, vienen controlada por la biotita reactante.

A falta, todavía, de datos completos respecto a las condiciones físicas en las que se produce esta reacción, es un hecho que la presencia de crisoberilo incluido en la triplita, y no de berilo del tipo N (González del Tánago, 1990), señala un límite superior para esta reacción en torno a los 600 °C, lo que está dentro de las condiciones que señala Moore (1982) para la formación de este mineral.

Posteriormente, los procesos hidrotermales tardipegmatíticos, en general poco desarrollados en estas pegmatitas, producen, en ocasiones una hidrólisis de la triplita con formación de oquedades en la misma, parcialmente rellenas por una masa pulvurulenta constituida, sobre todo, por fluorapatito. Esta reacción, frecuentemente, es paralela a la cloritización de la biotita, según:



Bibliografía

- Adam, D. y Gagny, C. (1986): Bull. Min. 109, 441-460.
- Cerny, P. (1982): Anatomy and classification of granitic pegmatites. en Cerny, P. Short Course in Granitic Pegmatites. 1-32.
- Corbella, M. y Melgarejo, J.C. (1990): Bol. S.E.M. 13, 169-182.
- Fleisher, M. y Mandarino, J.A. (1991): Glossary of mineral species 1991. Pub. Min. Rec. Inc. Tucson.
- Fontan, F. (1981): Bull. Min. 104, 672-676.
- Fransolet, A.M. et al (1986): Cont. Min. Pretol 92, 502-517.
- González del Tánago, J. (1991): Bol. IGTE. vol. 102, 578-603.
- González del Tánago, J. et al. (1984): 1° Congres. Esp. Geol. Tomo II, 131-145.
- González del Tánago, J. y Peinado, M. (1990): Bol. ITGE. vol. 101-5, 18-40
- González del Tánago, J. (in litt.): Los fosfatos de Fe, Mn, Mg, Al y Na de las Pegmatitas Graníticas de Sierra Albarrana.
- Ginzburg, A.I. et al. (1951): Dokl. Akad. Nauk. 76,1,97-100.
- Ginzburg, A.I. et al. (1979): Principios de Geología de las Pegmatitas Graníticas. (En ruso) Ed. Nedra, Moscu. pp. 296.
- Guidotti, et al. (1988): Amer. Jour. Sci. 288A, 270-292.
- Heinrich, E. Wm. (1951): Amer. Miner. 36, 256-271.
- Hurlbut, Jr, C.S.(1936): Amer Miner. 21, 656-661.
- Moore, P. B. (1982): Pegmatite minerals of P(V) and B (III). In Cerny, Short Course in Granitic Pegmatites. 267-289.
- Nriagu, J.O. (1984): Phosphate minerals: Their Properties and General Modes of Ocurrence. in Nriagu, J.O. y Moore, P.B.: Phosphate Minerals, 1-136.

VARIACIONES COMPOSICIONALES EN LAS TURMALINAS DE LAS PEGMATITAS DE SIERRA ALBARRANA (CORDOBA).

ABAD-ORTEGA, M.M. (1); FENOLL HACH-ALI, P. (1); ORTEGA-HUERTAS, M. (1)
(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, e Inst. Andaluz de Geología Mediterránea.
Fac. Ciencias. Univ. Granada-CSIC. 18002, Granada, España.

Abstract

Compositional variations in tourmalines from Sierra Albarrana granitic pegmatites (Córdoba, Spain) has been studied in order to clarify the petrogenetic process involved in their formation. The composition of the tourmalines supports the metamorphic genesis proposed for the pegmatites and aids to explain the sequence of crystallization of the different pegmatitic zones.

Key words: turmalina, pegmatitas graníticas, Sierra Albarrana, España.

Las pegmatitas graníticas de Sierra Albarrana (Tipo III según Abad-Ortega et al. 1992) están emplazadas en rocas metamórficas del Paleozoico Inferior pertenecientes al dominio de Sierra Albarrana, dentro de la zona de Ossa Morena (Azor et al. 1991). En ellas aparecen distintos tipos de turmalinas de acuerdo con sus características ópticas y composicionales.

Dichas turmalinas se encuentran mayoritariamente en la zona de borde y, en bastante menor proporción, en las zonas de pared e intermedia de las pegmatitas. Son frecuentes los procesos de turmalinización de la roca de caja.

Dentro de la pegmatita, las turmalinas aparecen como cristales euhédricos o subeuhédricos de color negro, frecuentemente estriados en la dirección del eje *c*, con tamaños variables desde algunos mm. hasta 15 cm. en secciones transversales. Los cristales formados por turmalinización del encajante muestran una tendencia poiquilítica y esquelética, son también de color negro y con dimensiones menores que los anteriores, pudiendo llegar, en algunos casos, hasta 1 cm. en secciones transversales. Presentan frecuentes inclusiones de cuarzo y zircón con halos verdosos de desintegración radiactiva.

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar la variación química que muestran estas turmalinas y tratar de establecer los procesos petrogenéticos involucrados en su formación. Para ello, se han efectuado aproximadamente 200 análisis mediante microsonda electrónica (EPMA) de un total de 20 muestras pertenecientes a 5 de los principales afloramientos.

Las variaciones composicionales más significativas (expresadas como porcentajes de variación relativa) aparecen para MgO, FeO, TiO₂, Na₂O y CaO. Los cambios en SiO₂, Al₂O₃ y MnO son proporcionalmente

pequeños. Las concentraciones de K_2O son bajas.

Casi todos los granos estudiados desarrollan una zonación óptica concéntrica, en la que es posible diferenciar dos amplias zonas de forma y extensión variable. Esta zonación óptica normalmente se debe a cambios en los porcentajes relativos de Fe y Mg pero, en algunas ocasiones, los cambios de color no corresponden con variaciones en la concentración absoluta de estos elementos, sino con cambios en el estado de valencia del ión (estas observaciones están de acuerdo con las realizadas por Plimer & Lees en 1988).

Los perfiles continuos realizados de centro a borde de grano han permitido estimar las pautas de comportamiento general que implican las siguientes características: el Si y el Ti aparecen prácticamente constantes o ascienden en todos los casos, el Al el Fe y el Mg presentan dos modos de comportamiento diferentes con disminuciones o ascensos según el caso (el Fe y el Mg muestran una clara correlación negativa entre ellos) y, por último, los contenidos en Na y Ca son casi constantes o descienden ligeramente.

Para el cálculo de las fórmulas mineralógicas (siguiendo las recomendaciones de Manning 1982) se han establecido las siguientes hipótesis teóricas: (1) las proporciones atómicas deberán ser calculadas para 31 (O, OH), (2) ocupación completa de la posición (OH, F) por 4 (OH), (3) presencia de 3 átomos de B por fórmula unidad, (4) todo el Fe y Mg presentes lo hacen en forma de cationes divalentes, (5) la posición octaédrica Z esta ocupada por 6 átomos de Al, (6) no existe Li en la estructura, (7) la deficiencia de Si del anillo tetraédrico puede ser compensada por Al.

A partir de las fórmulas mineralógicas calculadas, siguiendo las consideraciones anteriores, se deduce que las turmalinas pertenecen a la solución sólida choro-dravita y muestran que existen deficiencias en R^+ ($Na + 2Ca$) y R^{2+} ($Fe + Mg + Mn$), y exceso en R^{3+} ($Al + 4/3Ti$). Estas discrepancias con respecto a la fórmula general se deben a dos sustituciones acopladas propuestas por Foit & Rossemberg en 1977 y que conducen respectivamente a miembros finales deficientes en álcalis o en protones.

Manning (1982) demuestra que es posible evaluar la importancia de dichas sustituciones a partir de los análisis de EPMA, y propone un diagrama en el que se representa R^{3+} frente a $(R^+ + R^{2+})$ para efectuar dicha estimación. Los resultados muestran que existen considerables grados de sustitución en las muestras estudiadas. Los porcentajes más elevados se aprecian en las muestras pertenecientes a las canteras de Peña Grajera, Cerro de la Sal y Juan Calvillo con influencia de ambos tipos de sustituciones (deficiente en álcalis y con pérdida de protones), mientras que las canteras de Diéresis y Río Bembezar presentan menores grados de sustitución apreciándose claramente la mayor importancia de la sustitución con pérdida de protones.

Las condiciones físico-químicas que gobiernan la amplitud de las anteriores sustituciones son todavía desconocidas. Sin embargo, Manning (1982) opina que aumentan con el grado de diferenciación de

la pegmatita y con el incremento de la temperatura de cristalización. Por ello, las canteras Cerro de la Sal, Peña Grajera y Juan Calvillo corresponderían a estadios más diferenciados (con aparición de cuerpos zonados), mientras que Diéresis o Río Bembezar representan estadios menos evolucionados (sin presencia de ningún tipo de zonación).

Con objeto de estimar la evolución de la composición de la turmalina en los cuerpos pegmatíticos zonados, se han calculado composiciones medias de turmalinas de la cantera del Cerro de la Sal, tanto las localizadas en la roca de caja como en las zonas de borde, pared e intermedia de la masa pegmatítica. Los resultados muestran que existe una variación composicional sistemática de borde a centro de la pegmatita. La SiO_2 presenta valores superiores en la roca de caja que en la pegmatita y se observa un incremento general hacia el centro del cuerpo. El contenido en TiO_2 muestra un descenso brusco desde la roca encajante hasta la zona de borde y valores extremadamente bajos en la zona intermedia. El contenido en FeO en la roca de caja es inferior al de la pegmatita; dentro de ésta se produce una disminución general hacia el centro. El MgO presenta un comportamiento contrario al del FeO . Los porcentajes en MnO en la pegmatita son bastante bajos (aunque superiores a los de la roca de caja). El comportamiento del CaO indica una disminución brusca hacia la zona central de la pegmatita desde la roca encajante. Todos nuestros resultados concuerdan con los obtenidos por Joliff et al. 1986.

Las composiciones de las turmalinas se han representado en los diagramas ternarios que Henry & Guidotti (1985) proponen para determinar el tipo de roca de la que proceden. Los resultados parecen excluir un origen granítico para estas pegmatitas. Esto estaría de acuerdo con las hipótesis propuestas por Ortega-Huertas et al. (1982) que postulan un origen por fusión parcial de rocas metamórficas de composición adecuada. Según esto, las diferencias en el quimismo de las turmalinas a través del cuerpo pegmatítico no se deben a una cristalización magmática real, sino a diferencias producidas por influencia de la roca de caja, y permiten establecer la secuencia de cristalización para las distintas zonas pegmatíticas (de acuerdo con el modelo de Joliff et al. 1986).

En las etapas más tempranas de cristalización se produce un metasomatismo de boro de los minerales ferromagnesianos de la roca de caja y da lugar a la formación de turmalina en la zona de borde. Según Manning (1982) todo el proceso se produciría a temperaturas próximas a los 600°C . Los cristales zonados de turmalinas de la zona externa podrían indicar la influencia de la roca de caja: La variación de elementos como el Fe y el Mg a través de los granos dependen de la contaminación con las rocas circundantes. La presencia de grandes cristales de turmalina en la zona de pared, adelgazados hacia la zona de borde y distribuidos perpendicularmente al contacto entre ambas zonas, indicaría una cristalización sin obstáculos hacia el centro de la pegmatita. El gran tamaño de grano proporciona la evidencia de la presencia de fluidos acuosos exueltos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abad-Ortega, M.M.; Fenoll Hach-Alf, P.; Martín-Ramos, J.D. & Ortega-Huertas, M. (1992): *Canad. Mineralogist* (en prensa).
- Azor, A.; Gonzalez-Lodeiro, F.; Marcos, A & Simancas, J.F. (1991): *Geogaceta* 10, 199-124.
- Foit, F.F.Jr & Rossemberg, P.E. (1977): *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 109-127.
- Henry, D.L. & Guidotti, C.V. (1985): *Amer. Mineralogist* 70, 1-15.
- Joliff, B.L.; Papike, J.J. & Shearer, C.K. (1986): *Amer. Mineralogist* 71, 472-500.
- Manning, D.A.C. (1981): *Mineral. Magazine* 45, 139-147.
- Ortega-Huertas, M.; Garrote, A.; Rodriguez, J. & Fenoll, P. (1982): *Crystal Chem. Min. Proc. 13th Gen. Meet. IMA* 41, 641-650.
- Plimer, I.R. & Lees, T.C. (1988): *Mineralogy & Petrology* 38, 81-103.

(Este trabajo ha sido financiado por los Grupos de Investigación 4028 y 4065 de la Junta de Andalucía y por el Proyecto PS88-107 de la CICYT).

CARACTERISTICAS DE LAS TURMALINAS ASOCIADAS A ROCAS PEGMATITICAS DEL AREA DE LA FREGENEDA, SALAMANCA (ESPAÑA).

RODA ROBLES, E. (1); PESQUERA PEREZ, A. (1) y VELASCO RODAN, F. (1)
(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, UPV/EHU. Apdo, E-644. Bilbao. España.

Abstract: In the NW part of the province of Salamanca (Spain) many pegmatites occur. Some of them correspond to Li-bearing pegmatites, but other pegmatitic types are also important. In this paper tourmalines from some of this pegmatitic bodies and their tourmalinized host-rock are examined in terms of their chemistry and conditions of formation. According to their chemistry, they belong to the schorl-dravite series. Substitutions towards alkali-free or proton deficient members are observed. The chemical variations between the studied tourmalines could indicate a different origin for their associate rocks.

Palabras clave: turmalina, pegmatita, chorlo-dravita, La Fregeneda, España.

INTRODUCCION

La turmalina es un borosilicato complejo que aparece como mineral accesorio en muchos tipos de rocas. Adopta la fórmula general $XY_3Z_6Si_6(BO_3)_3O_{18}(OH)_3(OH,F)$, donde X alberga Na, K y Ca y las posiciones octaédricas Y y Z están ocupadas por diversos cationes como el Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Al, Li, Mn, etc. El amplio rango de estabilidad, así como las variaciones composicionales favorecidas por una estructura donde pueden desarrollarse sustituciones acopladas en posiciones Y y Z fundamentalmente, le confieren un gran interés petrogenético.

En este trabajo se presentan una serie de datos petrográficos y químicos de turmalinas asociadas a diferentes pegmatitas del área de La Fregeneda, así como de rocas encajantes turmalinizadas, a la vez que se discuten las implicaciones petrogenéticas de las variaciones químicas observadas.

LOCALIZACION GEOLOGICA

El área de La Fregeneda constituye una pequeña zona del Macizo Hespérico, situada en la parte occidental de la provincia de Salamanca, lindante con Portugal. Corresponde, a su vez, al extremo occidental de una estrecha banda metamórfica, de dirección E-W, limitada al sur por el granito de Lumbrales, y al NE por el granito de Saucelle (Fig. 1). Ambos son leucogranitos peraluminicos, afectados por la Fase III de la deformación Hercínica (López & Carnicero, 1988).

Las pegmatitas a las que van asociadas las turmalinas estudiadas, encajan en materiales del Complejo Esquisto Grauwáckico, constituido en esta zona por una alternancia de cuarcitas, grauwáckas, esquistos y pelitas, que en ocasiones presentan una fuerte turmalinización en el contacto con las pegmatitas. Estos materiales han sufrido varias fases de deformación y metamorfismo Hercínicos (Martínez, 1974). La fase más temprana de metamorfismo regional es responsable de una distribución de isogradas paralela al contacto con el granito de Lumbrales, alcanzándose localmente la zona de la sillimanita. La zona de la biotita, es la más extendida, con una paragénesis compuesta por cuarzo, moscovita y biotita en los materiales esquistosos, que son los más abundantes en el área.

Las características petrográficas, morfológicas y paragenéticas de los distintos tipos de pegmatitas reconocidos en la zona de estudio quedan resumidas en la Tabla I.

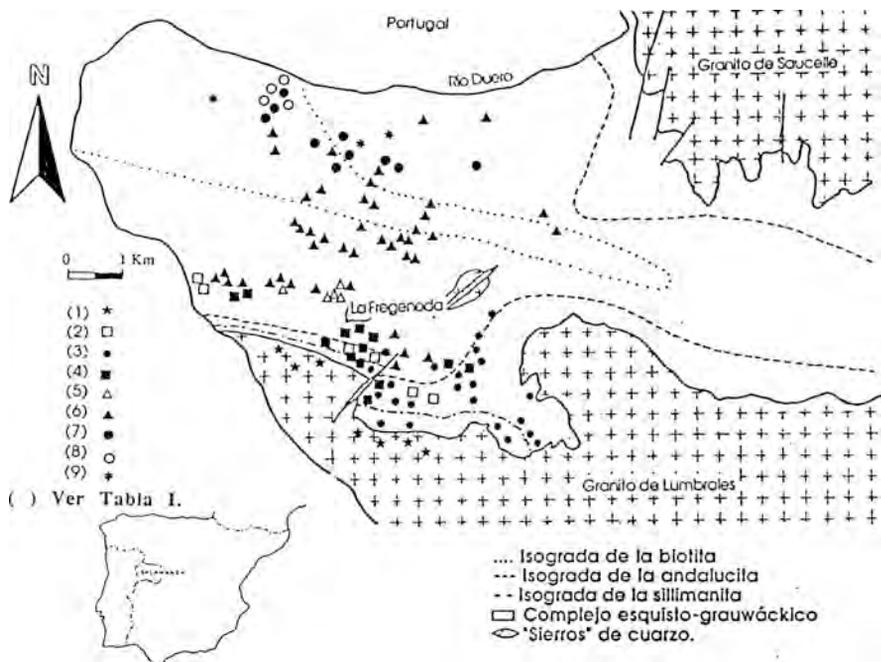


Fig. 1: Distribución de los distintos grupos de pegmatitas diferenciadas en el área de La Fregeneda.

CARACTERISTICAS PETROGRAFICAS

Teniendo en cuenta criterios texturales y paragenéticos, no se observan diferencias sustanciales entre las turmalinas correspondientes a los distintos tipos de pegmatitas establecidos. El tamaño de grano varía desde muy fino en las turmalinas asociadas a los esquistos encajantes de las pegmatitas, hasta muy grueso (> 5 cm de longitud) en las turmalinas procedentes de pegmatitas concordantes simples y apófisis aplopegmatíticas. Generalmente, los cristales de turmalina exhiben un hábito idiomorfo, aunque en ocasiones presenta un carácter intersticial con hábito hipidiomorfo a xenomorfo. En lámina delgada, puede definirse una variedad verde-azulada, con pleocroísmo más o menos intenso que oscila entre el verde-azulado al azul-incoloro, y otra variedad marrón amarillenta con pleocroísmo amarillo a marrón-anaranjado.

METODOS DE TRABAJO

La composición química ha sido determinada por microsonda electrónica, estableciéndose la fórmula estructural en base a 24,5 átomos de oxígeno.

Los parámetros de celda se han calculado aplicando el programa L-SUCRE (Appleman & Evans, 1973) a las reflexiones obtenidas en los espectros de difracción de Rayos X por el método de polvo. Las turmalinas analizadas han sido separadas por diferentes métodos según el tamaño de grano. En los casos más simples se aplicó una mera separación manual, pero en ocasiones fue necesario el uso del separador isodinámico de Frantz seguido de una separación manual con ayuda de lupa binocular.

Tabla I: Características principales de los distintos grupos de pegmatitas diferenciados en el área estudiada.

GRUPO	MINERALOGIA		RELACION CON LA ROCA ENCAJANTE		MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA	ZONA DE AFLORAMIENTO	CARACTERÍSTICAS DISTINTIVAS
	Miner. princip.	Otros miner. import.	Alterac.	Metam. de la roca encaj.			
1	cuarzo Fd-K moscov.	turmal. plag. heteroa.	diques de poca potencia	dentro del granito de Lumbrales, cerca del contacto N	poco abundantes, aparecen dentro del granito
2	cuarzo andal.	moscov. turmal. Fd-K clorita	Zona andal.	diques concordantes potencia <50cm	cerca del granito de Lumbrales	no muy abundantes muestran estruct. boudinadas. cuarzo y andal.
3	cuarzo Fd-K. moscov.	plag. turmal. biotita	Zonas de sillim. andaluc y biot.	masas irregulares, elipsoidales, y bulbosas	S-E de la zona, cerca del granito de Lumbrales	son abundantes, facies aplopegmatíticas, texturas gráficas
4	cuarzo Fd-K. moscov. plag.	turmal. biotita andal. clorita granate	turmal.	Zonas de sillim. y andal.	diques concordantes potencia 1 m posible zonac. interna	cerca del granito de Lumbrales	son abundantes, y en algunos casos muestran zonación interna y texturas gráficas
5	Fd-K. moscov.	cuarzo moscov. pirita	Zona biotita	diques discordantes potencia > 1m	1Km al N del granito de Lumbrales	no son muy abundantes. Fd-K rosa mayorit.
6	cuarzo Fd-K plag. moscov.	± amblig. ± turmal.	turmal.	Zonas de biotita clorita	diques discord. pot. <2cm-10m posible zonac. interna	1-4Km al N del granito de Lumbrales	es el grupo más abundante. Cerca del granito, posible zonac. interna
7	cuarzo plag. mica-Li moscov. Fd-K	amblig. espodum. casiter. apatito berilo	turmal.	Zonas de biotita clorita	diques discordantes posible zonac. interna pot. <1m-10m	4-6 Km al N del granito de Lumbrales	no son abundantes, posible zonac. interna. Abundantes minerales litinif.
8	cuarzo	moscov. feldesp. casiter. apatito	Zona de clorita	diques discordantes pot. <50cm	zona N del área estudiada	escasos, aparecen plegados. Casiter. abundante
9	cuarzo	turmal.	Zona de clorita	diques discord. poca potencia	zona N del área estudiada	diques de cuarzo con turmalina

RESULTADOS ANALITICOS

Los resultados de los análisis químicos efectuados por microsonda electrónica vienen representados en la Fig. 2, donde se evidencian distintos campos según la procedencia de las turmalinas.

El número total de cationes en posiciones Y implica vacancias en las posiciones octaédricas. La correlación entre Al y (Fe+Mg) en estas posiciones, reflejaría una posible sustitución del Al³⁺ por cationes divalentes, acompañada de otras sustituciones acopladas con el fin de mantener el equilibrio de cargas (Fig. 3). La relación de cationes monovalentes y divalentes, respecto a los trivalentes, queda expresada de la siguiente forma:

$$(R^+ + R^{2+}) = (Na^+ + 2Ca^{2+} + K^+ + Fe^{2+} + Mg^{2+} + Mn^{2+} + Ni^{2+})$$

$$R^{3+} = (Al^{3+} + 4/3Ti^{4+})$$

Los valores de los parámetros de celda (Tabla II), conforme a los datos químicos obtenidos, corresponden a términos intermedios de la serie choro-dravita, estando más próximos al primer término (Fig. 4).

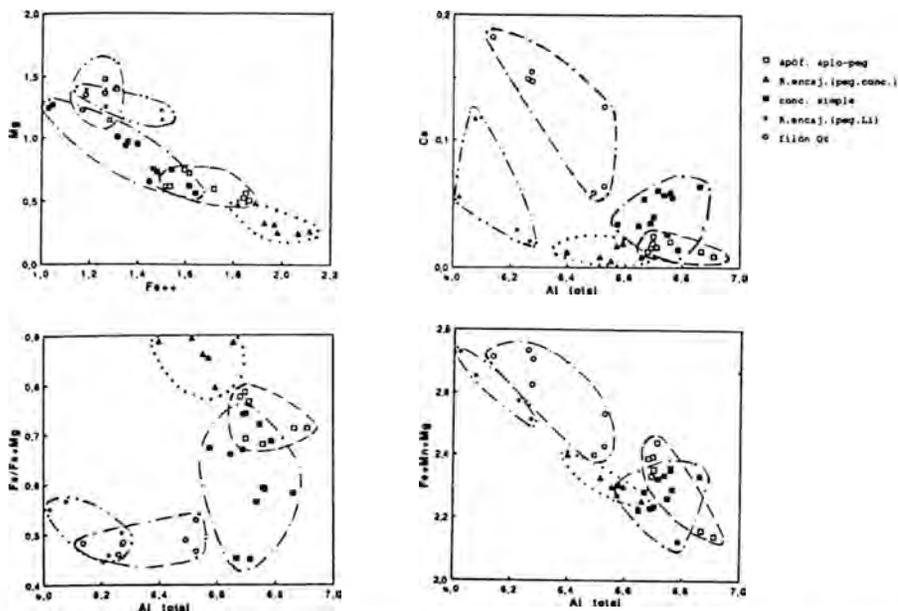


Fig. 2: Relación entre algunos de los elementos analizados en los distintos grupos de turmalinas estudiadas (valores catiónicos). A) Fe^{2+} -Mg, B) Altotal-Ca, C) Altotal- $Fe/(Fe+Mg)$, D) Altotal- $(Fe+Mn+Mg)$.

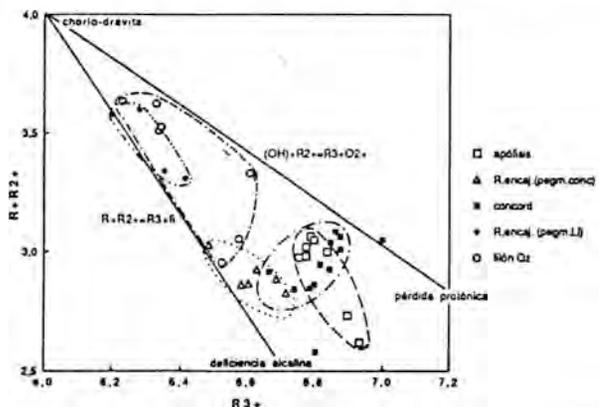


Fig. 3: Relación entre deficiencia alcalina y pérdida protónica en las turmalinas estudiadas.

DISCUSION

La variación composicional observada denota sustituciones acopladas que son particularmente importantes dentro de las turmalinas de apófisis aplopegmatíticas, pegmatitas concordantes simples, y de los esquistos encajantes turmalinizados. Según Foit y Rosenberg (1977), estas sustituciones aumentan con el descenso de la temperatura de cristalización, es decir, con el grado de

Tabla II: Parámetros de celda de algunas de las turmalinas estudiadas.

MUESTRA	Tipo roca	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
CLA-11-1	Filón quartzal	15,950(1)	7,169(1)	1579,7(3)
102(30)	pegm. concord	15,959(1)	7,158(7)	1579,1(2)
CLA-11-3	pegm. concord	15,954(1)	7,151(1)	1576,6(3)
CLA-11-5	pegm. concord	15,959(1)	7,155(4)	1578,3(2)
CLA-11-9	pegm. concord	15,968(1)	7,156(1)	1580,3(4)
CLA-2	pegm. concord	15,954(1)	7,152(4)	1576,6(2)
CLA-3***	pegm. concord	15,953(1)	7,178(1)	1582,2(3)
CLA-6-1V	pegm. concord	15,958(1)	7,161(1)	1579,4(3)
CLA-6-1	R. enca. (pegm. conc)	15,967(1)	7,153(6)	1579,5(2)
124(41)	apóf. apl-peg.	15,960(1)	7,154(1)	1578,3(2)
183(64)	apóf. apl-peg.	15,956(2)	7,157(1)	1578,0(4)
17(7)	apóf. apl-peg.	15,957(1)	7,152(1)	1577,3(2)
22(7)	apóf. apl-peg.	15,961(1)	7,170(2)	1582,2(5)
29(7)	apóf. apl-peg.	15,971(1)	7,153(1)	1580,4(2)
288(113)	Filón cuarzo+turm	15,951(3)	7,168(6)	1579,6(1)
FR-46	R. enca. (pegm. Li)	15,955(3)	7,175(2)	1582,0(6)
FR-61	R. enca. (pegm. Li)	15,976(2)	7,175(2)	1586,1(5)
FR-28	R. enca. (pegm. Li)	15,958(2)	7,175(1)	1582,5(4)

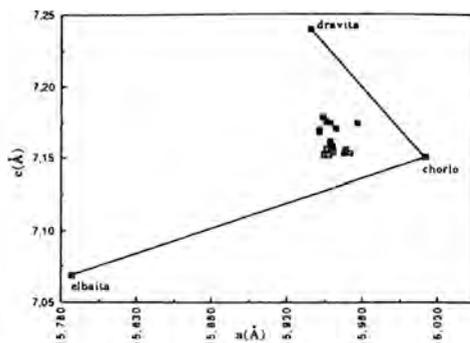


Fig. 5: Representación de los parámetros de celda a y c de algunos ejemplos representativos de las turmalinas estudiadas. (Líneas de referencia según Donnay y Barton, 1972).

diferenciación. El hecho de que las turmalinas asociadas a venas de cuarzo y esquistos encajantes de pegmatitas litiníferas, sean las que presentan una menor relevancia de sustituciones acopladas, puede indicar que el origen de los filones de cuarzo con turmalina y de las pegmatitas litiníferas es independiente del de los cuerpos a los que se asocian las otras turmalinas estudiadas: apófisis aplo-pegmatíticas y pegmatitas concordantes simples. En favor de esta hipótesis se puede añadir que los dos grupos de turmalinas con menor grado de sustitución acoplada son, a su vez, los que presentan un mayor contenido en magnesio, lo que algunos autores asocian a estadios de diferenciación magmática más tempranos que los miembros ricos en hierro (Neiva, 1974; Manning, 1982).

Por otra parte, también es reseñable que la sustitución acoplada más frecuente dentro de las turmalinas asociadas a los esquistos, tanto encajantes de pegmatitas simples concordantes, como de pegmatitas litiníferas, son las que implican un defecto alcalcino, relacionadas por Foit y Rosenberg (1977) a ambientes de cristalización ricos en agua.

De acuerdo con los diagramas Al-Fe-Mg y Ca-Fe-Mg (Henry y Guidotti, 1985), las turmalinas procedentes de apófisis aplo-pegmatíticas, de pegmatitas concordantes simples, y de su roca encajante, estarían relacionadas con granitos pobres en Li y sus pegmatitas asociadas. Si tenemos en cuenta que las pegmatitas simples y las apófisis aplo-pegmatíticas a las que se asocian estas turmalinas se encuentran vinculadas espacialmente con el granito de Lumbrales, y dado que este es rico en Li, con un contenido medio de 170 a 230 ppm (García Garzón & Locutura, 1981), cabe suponer que la cristalización de estas turmalinas ha sido controlada por el quimismo de las rocas encajantes, más que por los fluidos ligados a la propia evolución pegmatítica.

BIBLIOGRAFIA

- Appleman, D. E.; Evans, H. T. Jr. (1973): U. S. Geol. Surv., Comp. Contrib. 20, U. S. Nat. Tech. Inf. Serv. Doc. PB2-16188.
- Donnay, G.; Barton, R. Jr. (1972): *Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitteil.*, 18, 273-286.
- Foit, F. F. JR., Rosenberg, P. E. (1977): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 62, 109-127.
- García Garzón, J. & Locutura, J. (1981): *Bol. Geol. y Min. Esp. T. XCII-I*: 68-72.
- Henry, D. J.; Guidotti, Ch. V. (1985): *Amer. Miner.*, 70, 1-15.
- López Plaza, M., Carnicero, M.A. (1988): *Geol. de los gran...*, 53-68. Edit. Rueda.
- Manning, D. A. C. (1982): *Miner. Mag.*, 45, 139-147.
- Martínez Fernández, F. J. (1974): Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca.
- Neiva, A. M. R. (1974): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1307-1317.

GENESIS Y MEDIO DE FORMACION DEL YACIMIENTO DE MINERALES DE BERILIO ASOCIADOS A LA PEGMATITA DE FRANQUEIRA, PONTEVEDRA (GALICIA)

MARTIN IZARD, A.(1); MOREIRAS, D.(1); ACEVEDO, R.(2); PANIAGUA, A.(1); MARCOS-PASCUAL, C.(1)

(1) Dpto. de Geología. Univ. de Oviedo. 33005 Oviedo.

(2) CONICET, Rep. Argentina.

ABSTRACT

The aim of this paper is to describe the geological, mineralogical and geochemical remarks of the Franqueira pegmatitic mineralizations giving raise to a genetic descriptive model. Exometasomatic interaction of Be-rich pegmatitic bodies with dunitic wall-rocks leads to the development of gemstone deposit, several meters thick, formed essentially of emerald, phenakite and chrysoberyl (alexandrite) in phlogopite gangue. Endometasomatic hornblende-pyroxene-garnet facies is also locally developed. The mineralization resembles strongly the emerald-alexandrite type locality from Tokowaja (Ural) although the original dunitic body was in this former occurrence not observed.

Palabras clave: Pegmatita, dunita, berilio, metasomático, modelo, Galicia.

INTRODUCCIÓN

En Galicia son muy numerosas las manifestaciones de rocas de naturaleza pegmatítica que llevan asociadas, ocasionalmente, mineralizaciones e indicios de elementos escasos. De todas ellas, mereció particular atención la de Franqueira, por haberse localizado en ella ejemplares de esmeralda, además de un mineral, escaso y de gran valor gemológico: la alejandrita, variedad de crisoberilo. Con este estudio se pretende establecer un modelo genético que dé guías para la prospección de estos yacimientos.

La mineralización estudiada se sitúa en la zona Centro-Ibérica de Julivert et al. (1972) o a la de Galicia-Tras Os Montes de Matte (1968). Esta zona está constituida, a su vez, por dos dominios, el esquistoso, en el que se incluye el Complejo de Ordenes, y el granítico. El Complejo de Ordenes, es cabalgante sobre los otros grupos del dominio esquistoso, y comprende, entre otras, rocas de naturaleza ultramáfica de tipo dunitico (Monterrubio, 1991). Los granitos hercínicos constituyen el mayor porcentaje de las rocas de la región, habiéndose distinguido (IGME, 1990) tres grupos de granitos en función de su petrología y geoquímica, los calcoalcalinos biotíticos, los peraluminicos de dos micas o moscovíticos, y los granitoides inhomogéneos peraluminicos de dos micas. Estos últimos tienen carácter sincinemático y son los que se relacionan con las pegmatitas que aquí se estudian. En el área de trabajo afloran como pequeños apuntamientos relacionados con el gran macizo de la Cañiza. Una característica petrológica de estos granitos es que poseen abundantes restos de materiales del dominio esquistoso, ya sea como enclaves o a techo de las intrusiones (IGME, 1990).

LAS PEGMATITAS Y LAS ROCAS ENCAJANTES

La pegmatita aquí estudiada aflora en los alrededores del alto de Franqueira, en la carretera que desde este lugar va a Sendin. Se trata de una red de pequeños diques pegmatíticos subverticales de geometría lenticular anastomosada, de dirección EO. Estos cuerpos pegmatíticos encajan en los materiales del dominio esquistoso de Galicia-Tras Os Montes. Tienen una longitud visible de unos 15-20 metros, y potencia variable comprendida entre los 3-4 cm hasta los 30-40 cm.

Cada uno de estos cuerpos tiene una zonación interior simple, presentando un borde de carácter aplítico, formado por cuarzo, albita, moscovita y escaso feldespato potásico, y como minerales accesorios apatito, turmalina y circón. De forma local se observa también la presencia de hornblendas con granates, anortita, piroxenos, esfena y apatito. La zona principal y la de borde tienen la misma mineralogía, con distintas proporciones relativas y un mayor tamaño de grano en la primera. En ella la albita es en este caso el mineral más abundante, con proporciones menores de cuarzo y presencia puntual de algunas moscovitas. Dentro de los cuerpos pegmatíticos de mayor potencia, se observa, en la zona central un bandeado en el que alternan una roca de grano grueso con otra de aspecto sacaroideo. En la facies de grano grueso, aparecen cristales de cleavelandita junto con individuos subhedrales de albita, un cuarzo euhedral intersticial y placas de moscovita. En la de aspecto sacaroideo, abundan los granates y la turmalina. Otros accesorios que se encuentran también en esta zona son circón, apatito y minerales opacos. todos ellos anhedrales con evidencias de tectonización y sericitización de las plagioclasas.

El encajante, como ya se ha mencionado, tiene naturaleza micácea. Las micas son flogopitas, (tabla I) y en ellos se observa un contenido en Cr2O3 de hasta el 1%, fenómeno poco común. La roca tiene una marcada textura lepidoblástica, a veces bandeada y, ocasionalmente, crenulada. En ella aparecen, como minerales accesorios, turmalina, granates (almandino predominante), berilo (esmeralda), apatito, fenaquita, crisoberilo (alejandrita) y circones. La turmalina, que al microscopio es zonada, resulta ser dravita con contenidos variables en Fe y Mg (tabla I). Desde esta facies flogopítica y de forma gradual, se pasa a una facies anfibólica de textura nematoblástica y constituida mayoritariamente por tremolita-actinolita y, localmente, antofilita, a las que acompaña como accesorio abundante la esfena. El anfíbol es subhedral, estando parcialmente alterado a biotita y zoisita. Como minerales accesorios hay apatito, circón, y opacos (fundamentalmente ilmenita). Localmente, esta facies predominantemente anfibólica pasa a otra formada por ortopiroxeno, clinofiboles, plagioclasa, granates, esfena y apatito. En su conjunto, la roca está bastante alterada a clorita.

La transición de esta facies anfibólica es gradual pero inmediata hacia un cuerpo melanocrático granudo. Al microscopio se observa que la roca está compuesta mayoritariamente por olivino (crisolita) por lo que se le asigna un carácter dunitico. La alteración más común es la serpentización, habiendo asimismo un pseudomorfismo de olivino por titanoclinohumita. Como mineral accesorio importante hay cromita, cuya composición química queda reflejada en la tabla I, y por lo general se encuentra diseminada, aunque eventualmente aparece formando pequeños agregados. A partir del par geotermométrico olivino-espinela se obtuvieron valores termométricos de 1200 °C, siguiendo las directrices de Roeder et al. (1979) quienes, a su vez, reinterpretaron las ecuaciones de Tretjakow & Schmalzried (1965) y Novokhatsku & Lenev (1966)

Las rocas ultramáficas son portadoras de una paragénesis metálica tardía en nódulos y rellenando cavidades. Es de carácter accesorio y formada por niquelina, maucherita y pirrotina, con pequeñas concentraciones de pentlandita, westerveldita, millerita y calcopirita. Tanto la concentración en Cr como la de Ni están muy por debajo de valores de interés económico ($<0.5\%$ Cr; $<0.5\%$ Ni). Las relaciones Ni:Cu (>50) y Ni:Co (>10) son muy altas, encontrándose valores de As elevados, del mismo orden de magnitud que para el Ni. Estas características son típicas de los yacimientos ortomagmáticos de baja ley de Ni, y pueden relacionarse con complejos ofiolíticos.

Las características químicas de estas rocas se dan en las tablas I y II. La pegmatita, dadas sus características geométricas y de afloramiento, está parcialmente contaminada por flogopita, mientras que la dunita se encuentra ligeramente alterada.

MODELO GENÉTICO PROPUESTO

Para explicar el modelo genético de este tipo de yacimientos de pegmatitas, se va a intentar exponer el posible origen de cada una de las diferentes rocas. Por lo que respecta a la roca ultramáfica, la presencia en Galicia del Complejo de Ordenes al norte del área estudiada, y los de Braganza y Morais, al sur del área estudiada, complejos cabalgantes de naturaleza ofiolítica, a los que se asocian, entre otras rocas, abundantes dunitas (muchas de ellas con mineralizaciones de Cr, (Monterrubio 1991), hacen pensar que la dunita que aquí nos ocupa pueda pertenecer a un retazo de rocas peridotíticas de los complejos cabalgantes. El origen ofiolítico de esta roca se pone de manifiesto por las características composicionales de las espinelas analizadas con la microsonda y de su proyección en los gráficos de Qasim Jan & Windley (1990) (fig. 1). Posteriormente, durante la intrusión de los granitos hercínicos, pudo quedar a techo de las intrusiones de los granitos inhomogéneos peraluminicos de dos micas, los cuales llevan frecuentemente pegmatitas asociadas.

En relación con estos últimos granitos se forman pegmatitas con Be, que cortan, en el caso de Franqueira, a las rocas duniticas. Estas pegmatitas, ricas en fluidos y elementos volátiles, entre los que aquí se destacan Be, B y P, provocan, en contacto con la dunita, un fenómeno metasomático, con la correspondiente transformación de estas rocas en las proximidades de la pegmatita. En los bordes de la pegmatita, se produciría localmente un endometasomatismo calco-ferro-magnésico de la roca leucocrática, con desarrollo de una facies local de transición caracterizada por la cristalización de hornblendas tschermakíticas y ferrosas. Hay asimismo en esta facies ferrohiperstena, granates (de tipo almandino con proporciones significativas de grosularia y espesartina), esfena, plagioclasa (anortita), apatito y cuarzo (tabla I). Los cálculos geotermométricos del par hornblenda-plagioclasa dan temperaturas de alrededor de 500°C (Blundy y Holland, 1990). En las zonas más próximas a la pegmatita, la roca dunitica se transformaría en su totalidad (por aporte principalmente de agua, Si, Al y K desde la pegmatita) en una roca formada mayoritariamente por flogopita, cuyo Mg lo aporta la dunita. En zonas más alejadas de la pegmatita, donde su influencia sería menor, el aporte de agua, Al y Si se reduce. Como consecuencia la dunita se transforma en una roca anfibolítica (compuesta por tremolita), en la que el Mg tiene su origen en la propia dunita. En zonas muy próximas al olivino (por tanto muy ricas en magnesio) se forman también ortoánfiboles (antofilita). Estas rocas también se caracterizan por sus altos contenidos en Cr, elemento procedente de las rocas

duniticas. Los análisis geoquímicos de las mismas se reflejan en las tablas I y II.

Por lo que respecta a los otros elementos volátiles, B, P y Be, los dos primeros forman fases mineralógicas en las facies metasomáticas con flogopita, dando lugar a la cristalización de turmalinas y de abundantes apatitos. En las zonas próximas a las pegmatitas el Be se difunde más en el sistema, favoreciendo el desarrollo de porfiroblastos de berilo entre las flogopitas. El hecho de que sea la esmeralda la variedad de berilo presente se debe al cromo de la dunita. En zonas más alejadas, ya en la transición hacia las anfibolitas, se formaría la fenaquita y el crisoberilo. El contenido en Cr de estos minerales (hasta un 0.2%) procede de las dunitas y su contaminación llega hasta el límite de la pegmatita, según se desprende de los análisis de las flogopitas cuyos contenidos en Cr decrecen con la proximidad de la pegmatita. En las proximidades de la anfibolita, pero entre las micas, se desarrolla la alejandrita (Al y Be), por lo que la difusión de estos dos componentes se produciría hasta las zonas más alejadas de la pegmatita. La formación de crisoberilo se puede deber al hecho de que este mineral y el olivino son isoestructurales, por lo que el crecimiento epitaxial de crisoberilo sobre olivino implicaría una disminución significativa del umbral energético necesario para la nucleación de esta fase. A su vez, esta parte es, dentro de la zona rica en micas, la más pobre en silice

Así pues, el modelo propuesto para explicar la génesis de estos yacimientos se basaría en un metasomatismo de la dunita por los fluidos asociados con la pegmatita. Se establecería así una zona de intercambio geoquímico entre ambas, en el que el aporte más importante corresponde en general a la pegmatita, siendo los elementos procedentes de la dunita solo localmente abundantes. Este modelo relaciona por primera vez la formación de un yacimiento con crisoberilo a partir de una dunita preexistente metasomatizada por una pegmatita granítica.

COMPARACIÓN CON OTRAS ÁREAS

Por lo que respecta a otros yacimientos de interés en los que también se da esta misma paragénesis, destacan los de Tokovaya (Urales, Rusia) descritos en Sinkankas (1989) y Larnicka (1985). El distrito de esmeraldas tiene tres zonas: la zona Oeste compuesta de granitos; la zona Central compuesta por rocas metamórficas de naturaleza predominantemente serpentínica, en las que aparecen pequeños cuerpos lenticulares de peridotitas serpentinizadas. Esta zona contiene el complejo rico en esmeraldas; la zona Este está compuesta de rocas básicas y ultrabásicas.

Según Fersman (1929) la formación de la zona Central resultó del pinzamiento y compresión de los sedimentos entre los granitos ácidos de la zona Oeste y las rocas básicas y ultrabásicas de la zona Este, con formación de nuevos minerales por aporte desde ambas en la zona Central, especialmente via intrusión pegmatita desde los granitos de la zona Oeste. La actividad química subsecuente alteró estas rocas y, debido a la introducción de una amplia variedad de nuevos componentes (entre ellos, elementos raros), causó la formación de hasta 80 especies minerales. Aquí fueron descritos por vez primera la alejandrita y la fenaquita. Las esmeraldas se encuentran en zonas de flogopita, según Vlasov y Kutakova (1960).

AGRADECIMIENTOS: Los autores desean expresar su reconocimiento a D. J.R.García por haber proporcionado las primeras muestras con crisoberilo. Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, proyecto GEO 91/1077.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Blundy J.D. y Holland T.J.B. (1990): Contrib. Mineral. Petrol. 104 208-224.
- IGME (1990): Mapa Geológico de España E 1:200.000 Ourense Verin. I.T.G.E. Madrid.
- Fersman, A.E. (1929): Bergwirtschaftslehre. 18,74,116. Halle (Saale) Wilhelm Knapp.
- Julivert, M.; Fontboté, J.M.; Ribero, A. & Nabais Conde, L.E. (1972): Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares E.1:1.000.000, Memoria Explicativa. 113 p. I.G.M.E.
- Laznicka, P. (1985): Empirical metallogeny: depositional environments, lithological associations and local metallic ores. Vol. 1-A y B. Elsevier, Amsterdam, 1758 p.
- Matte, Ph. (1968): La structure de la virgation hercynienne de Galice (Espagne). Travaux du Laborat. de Geol. Fac. Sc. de Grenoble. T 44.
- Monterrubio, S (1991): Mineralizaciones asociadas a rocas ultrabásicas en el hercínico español. Tesis Doctoral. U. C. M.
- Novokhatskii I.A. y Lenev L.M. (1966): Russ. J. Inorg. Chem. ,11:1078-1081.
- Qasim Jan, M. & Windley, B.F. (1990): Jour.Petrol. 31(3),667-715.
- Roeder, P.L.; Campbell, I.H. & Jamieson, H.E. (1979): Contrib.Mineral.Petrol. 68:325-334.
- Sinkankas, J. (1989): Emerald and other beryls. Geoscience Pres, Prescott (Arizona), 665p.
- Vlasov, K.A. and Kutakova, E.I. (1960): Izumrudnye Kopi. Moscow: Akademiya Nauk SSSR. 252pp. (Citado en Sinkankas, 1989)
- Tretjakow, J.D. Von & Schmalzried, H. (1965): Phys. Chem. 69:396-402.

Roca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI	total
Pegmatita	66,910	15,540	4,210	4,520	0,270	1,810	3,030	0,120	0,280	0,180	0,030	2,800	99,790
Z Hornblenda	47,260	21,750	12,570	1,140	12,150	0,570	1,470	0,520	0,240	0,210	0,010	1,900	99,950
Z Flogopita	44,180	14,990	9,310	18,280	0,040	0,280	10,270	0,440	0,090	0,070	0,210	1,400	99,790
Z Tremolita	56,970	4,760	4,860	18,380	10,610	0,250	2,030	0,320	0,100	0,040	0,410	1,100	99,880
Dunita	48,220	3,070	8,680	30,880	3,610	1,110	1,330	0,120	0,120	0,060	0,360	2,200	99,770

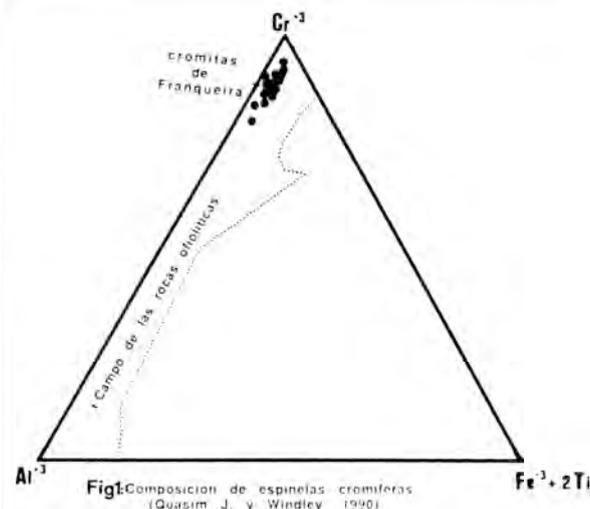
Roca	As	Ni	Cu	Co	Be	Li	Ba	Sr	La	Zr	Y
Pegmatita	5,00	120,00	2,00	14,00	17,40	247,00	418,00	105,00	16,00	10,00	5,00
Z Hornblenda	10,00	12,00	24,00	5,00	20,00	49,00	159,00	434,00	81,00	396,00	120,00
Z Flogopita	151,00	500,00	29,00	49,00	9,00	568,00	1288,00	41,00	6,00	21,00	5,00
Z Tremolita	6,00	353,00	3,00	12,00	6,00	173,00	161,00	86,00	19,00	29,00	5,00
Dunita	1220,00	1547,00	4,00	69,00	4,00	22,00	34,00	29,00	2,00	5,00	5,00

Tabla I. Contenidos en elementos mayores y trazas de las diferentes facies petrológicas de las mineralizaciones de Franqueira

Elementos	Olivino 8ana	Cromit 20ana	Turmalin 9ana	Hiperste 4ana	Hornbl 10ana
SiO ₂	40,820	0,010	37,360	51,650	40,610
TiO ₂	0,100	0,810	0,310	0,210	0,650
Al ₂ O ₃	0,000	7,730	30,640	0,800	11,630
Cr ₂ O ₃	0,000	55,500	0,180	0,040	0,020
FeO	13,110	33,740	4,150	28,720	27,910
MnO	0,150	0,450	0,060	0,840	0,200
NO	0,080	0,030	0,060	0,040	0,000
MgO	47,310	2,810	9,950	13,900	2,900
CaO	0,020	0,010	1,600	1,010	11,580
Na ₂ O	0,010	0,000	1,890	0,020	0,660
K ₂ O	0,000	0,000	0,020	0,000	0,700
Total	101,590	101,090	86,240	97,210	96,850

Anortita 4ana	Granat 16ana	Humit 22ana	Tremol 15ana	Flogop 17 ana	antofilit 1ana
44,040	37,530	36,440	55,490	41,590	63,920
0,020	0,160	3,320	0,110	0,580	0,010
34,640	18,450	0,000	2,370	13,330	0,030
0,000	0,030	0,050	0,310	0,530	0,000
0,400	27,830	11,990	4,870	5,080	1,480
0,000	1,160	0,190	0,280	0,050	0,020
0,000	0,000	0,070	0,000	0,000	0,110
0,020	0,860	46,190	21,250	23,970	30,460
19,240	12,910	0,010	13,090	0,030	0,050
0,770	0,000	0,010	0,400	0,120	0,090
0,010	0,000	0,010	0,100	9,490	0,000
59,140	98,930	98,280	98,270	94,760	96,170

Tabla II. Composición química en elementos mayores de diferentes minerales característicos.



TIPOLOGIA DE LAS PEGMATITAS DEL MACIZO DE TAMAZEGHT (MARRUECOS)

KHADEM, B. (1); FONTAN, F. (1); KADAR, M. (2) y MONCHOUX, P. (1)

(1) Laboratoire de Mineralogie et Cristallographie, URA 067, Univ. P. Sabatier, 39 Allées J. Guesde 31000 Toulouse France.

(2) Societe Ballande, Noumèa, Nouvelle-Caledonie.

ABSTRACT: In the pegmatitic dikes inside the alkaline complex from Tamazeght (Morocco), two groups are differentiated taking into account their structural, textural and mineralogical features. Furthermore the paragenesis of these pegmatitic bodies are established starting from the mineralogy of the host-rock.

Key words: Pegmatites. Alkaline complex, Mineralogy, Taamazegh, Morocco.

INTRODUCCION

El complejo alcalino del Tamazeght está situado a 20 km al SE de Midelt (Marruecos) encajando en calizas liásicas del Alto Atlas. Presenta una forma elíptica, alargada según la dirección NE-SW, y la parte suroccidental consiste en sienitas nefelíticas (Agard et Permingeat, 1984) cuya composición varía (Tabla 1) entre los extremos miaskítico (foyaítas) y agpaítico (lujavritas) (Kadar, 1984).

En estas rocas aparecen filones pegmatíticos encuadrables en dos grandes tipos teniendo en cuenta criterios texturales, estructurales y mineralógicos (Khadem Allah et al, 1991), diferenciándose a su vez en subtipos. Asimismo, esporádicamente pueden observarse pegmatitas híbridas asociadas a mármoles cipolínicos.

	Sienitas miaskíticas					Sienitas agpaíticas				
	M40	M45	M41	M50	M34	MX	B35	B38	B30	
SiO2	49,56	49,42	48,42	56,95	55,09	55,7	63,45	56,15	50,26	
Al2O3	18,82	18,01	17,41	22,5	22,63	21,48	19,13	19,26	16,23	
Fe2O3	8,69	6,59	7,78	2,24	2,31	2,87	5,44	4,44	6,08	
MgO	0,2	0,25	0,29	0,11	0,08	0,11	0,32	0,29	0,25	
MnO	1,72	1,77	1,6	0,05	0,15	0,08	0,32	0,08	1,29	
CaO	5,41	6,22	5,69	0,83	1,1	1,51	1,95	1,12	5,25	
Na2O	4,84	6,45	10,5	8,55	10,8	10,88	8,99	7,59	7,05	
K2O	5,59	5,88	3,79	8,85	8,19	5,33	7,14	7,78	5,59	
TiO2	1,82	1,82	1,95	0,11	0,27	0,34	0,68	0,22	1,51	
P2O5	0,32	0,44	0,43	0,05	0,07	0,05	0,08	0,05	0,38	
PF.	4,13	2,57	1,52	1,66	1,04	1,49	1,92	2,07	3,43	
TOTAL	98,9	99,2	99,38	99,72	99,73	99,8	99,42	99,02	99,32	
Ba	2286	1326	1019	140	64	26	768	102	1222	
Bt	3	10,8	8,5	4,5	6,58	5,5	11,8	8	11,3	
Co	6	8	6	5	6	5	6	5	6	
Cr	22	9	7	5	6	5	7	5	7	
Cu	42	148	104	32	57	54	26	31	40	
Ga	23	25	26	29	35	39	38	38	21	
Nb	173	174	259	40	55	124	119	311	138	
Ni	19	12	7	5	5	5	5	5	7	
Pb	154	184	180	234	300	227	247	283	190	
Sc	6,58	6,9	6,4	1	1,1	1,2	1,79	1,28	6,58	
Sr	4162	2069	1657	696	381	452	1520	2250	1956	
Ta	15	28	32	12	10	9	48	14	24	
V	187	155	195	20	34	30	133	81	148	
Y	31	31	50	5	5	5	13	20	25	
Zn	128	204	179	75	65	154	291	190	328	
Zr	848	772	818	405	840	1293	797	3466	483	

Composición química de sienitas nefelíticas del macizo del Tamazeght.

PEGMATITAS MIASKITICAS

Se presentan como filones subverticales, de dirección N-S o N45°E, con una potencia decimétrica a métrica y extensión hectométrica. Este tipo de pegmatitas está asociado a foyaítas y se caracteriza por presentar (fig.1): (1) estructura interna no zonada y desorientada, con un aumento progresivo del tamaño de grano hacia el centro del cuerpo pegmatítico; y (2) paragénesis idéntica a la de la foyaíta encajante, definida por la presencia de ortosa, nefelina, augita-egirina y, accesoriamente titanita, circón, apatito, pirita, magnetita, biotita y pirocloro. La variación en la proporción modal y secuencias de cristalización responde a las diferentes facies observadas.

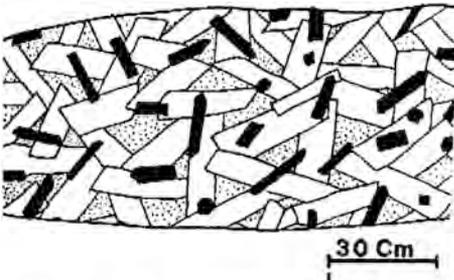
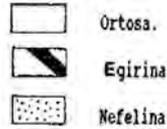


Fig 1: Pegmatita a una zona a egirina precoce, textura desorientada.



PEGMATITAS AGPAÍTICAS

Aparecen como filones de dirección N-S y N160°E, con una potencia de 0,5m a 1m y extensión aproximada de 50m. Estas pegmatitas pueden presentar una estructura interna masiva desorientada o con un número variable de zonas.

A. Pegmatitas masivas

Encajan en lujavritas con egirina y su composición es similar a la de la sienita con egirina, ortosa, nefelina y, accesoriamente, eudialita, lamprofilita, lavenita y lorenzenita (fig.2). De igual modo, hay filones pegmatíticos en foyaítas, con una paragénesis semejante a la de las anteriores, y una estructura interna "en peine" definida por prismas de egirina orientados subperpendicularmente a los contactos (fig.3).

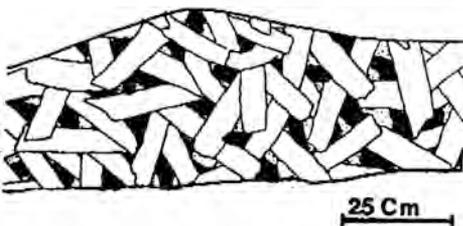
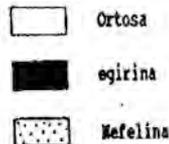


Fig 2: Pegmatita a una zona a ortosa precoce, textura desorientada





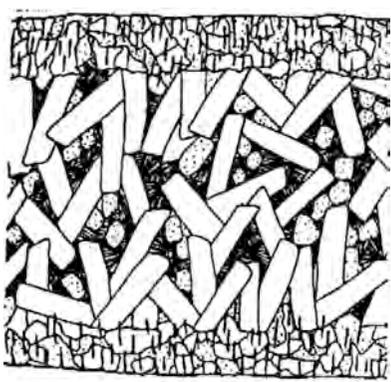
20 Cm

Fig 3: Pegmatita a una zona a egrina precoce, textura "en peine".

-  Ortosa
-  egrina
-  Nefelina

B. Pegmatitas zonadas

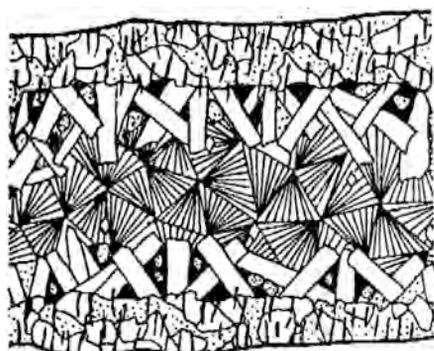
Son relativamente abundantes en las lujavritas, caracterizándose por una zonación del tipo: (1) zona externa (0,5-3cm), granular a microgranular, con una estructura desorientada o "en peine", y paragénesis similar a la de las pegmatitas precedentes; (2) zona interna compuesta fundamentalmente por ortosa y nefelina precoces, egrina-II en masas fibrosas, sodalita intersticial, eudialita y numerosos minerales con elementos raros, donde la ortosa puede ser reemplazada por albíta o natrolita (fig.4). Algunas veces, se evidencia un núcleo en la zona interna, de carácter microgranular, con egrina fibrosa, eudialita, lamprofilita y polilitonita (fig.5).



19 Cm

Fig 4: Pegmatitas a dos zonas:

-  zona externa a egrina "en peine".
-  zona interna a ortosa precoce y egrina II fibrosa.



30 Cm

Fig 5: Pegmatitas a tres zonas.



zona externa: a egiirina "en peine".



zona interna: desorientada a ortosa precocce y egiirina II fibrosa.



zona central: a egiirina fibrosa II o III dominante.

PEGMATITAS HIBRIDAS

Aparecen como filones en mármoles cipolínicos y pueden subdividirse en dos tipos:

A. Filones de origen miaskítico

No presentan zonación, diferenciándose de los otros filones miaskíticos por la abundancia de ortosa (65-75%), circon (5%), y por la presencia de fluorita y sulfuros.

B. Filones de origen agpaítico

Generalmente zonados, muestran secuencias del tipo: (1) zona de borde reducida con fluorita, ortosa, augita-egirina, pectolita, cancrinita, calcita, circón y eudialita; (2) zona intermedia-externa semejante a la de las pegmatitas ubicadas en lujavritas; y (3) zona intermedia-interna con nefelina, egiirina, microclina y minerales accesorios de Mn, Ti y Tierras Raras. En otras ocasiones, esta zona esta constituida principalmente por ortosa y circón intersticial con una subzona adicional compuesta por nefelina automorfa, astrofilita lamelar, albita y egiirina microlíticas.

DISCUSION

La composición mineralógica de las rocas encajantes ha determinado la paragénesis de las pegmatitas asociadas. En este sentido, puede decirse que las foyaitas son el origen de las pegmatitas masivas, poco evolucionadas, con circón y titanita como fases tipomorfas. Las lujavritas han generado pegmatitas zonadas, de caracter netamente sódico, desarrollándose silicatos de Ti-Zr enriquecidos en elementos volátiles. La eudialita, lamprofilita, lorenzenita, vinogradovita y lavenita "sensu lato" representan los minerales tipomorfos de este tipo de pegmatitas.

De otra parte, los mármoles cipolínicos han provocado una contaminación del fluido pegmatítico que se traduce en la aparición de minerales tales como fluorita, augita-egirina, pectolita, fases

calcicas con Ti-Zr, rosenbushita, hordthalita, fases con Tierras Raras, rinkita y synchisita.

El hecho de que el circon no pueda cristalizar en líquidos peralcalinos debido a su alta solubilidad, y que este parámetro se vea reducido sensiblemente por la introducción de poca cantidad (1%) en Ca (Watson, 1979), respondería a la presencia anómala de circon en pegmatitas híbridas como consecuencia de la contaminación ocasionada por los mármoles cipolíticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARD, J. y PERMINGEAT, F. (1984).- Etude du massif du Tamazeght. Inéd.
- KADAR, M. (1984).- Minéralogie et implications pétrologiques des pegmatites des syénites néphéliniques du massif alcalin du Tamazeght (Haut Atlas de Midelt Maroc). Thèse 3ème cycle, 1-146. Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Univ. P. Sabatier, Toulouse, France.
- KHADEM ALLAH, B., KADAR, M., FONTAN, F. y MONCHOUX, P. (1991).- Silicatos de Zr-Ti asociados a pegmatitas del complejo alcalino del Tamazeght (H. Atlas, Midelt, Marruecos). Bolet. Soc. Esp. Min. 14-1, 110-111.
- WATSON, B. (1979).- Zircon saturation in felsic liquids: experimental results and applications to trace element geochemistry. Contrib. Mineral. Petrol. 70, 407-419.

ALUMINOFOSFATITAS SILURICAS DE LA PENINSULA IBERICA: SINTESIS PRELIMINAR.

MORO, M.C. (1); GIL AGERO, M. (1); CEMBRANOS, M.L. (1); PEREZ DEL VILLAR
GUILLEN, L. (2); MONTERO, J.M. (1); FERNANDEZ, A. (1) y HERNANDEZ, E. (1).

(1) Dept. Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca.

(2) Depto. Técnicas Geológicas. CIEMAT. Madrid.

Abstract:

The metallogenic characteristics of stratiform variscite deposits in the Iberian Peninsula have been reviewed. As a result, the different occurrences have been classified and correlated, and genetic model has been proposed. Some criteria that can serve prospecting guides in similar geological environments are proposed.

Key words: Aluminophosphatites, volcanosedimentary, Silurian deposits. Iberian Peninsula

INTRODUCCION:

Las mineralizaciones estratiformes de variscita (aluminofosfatitas) asociadas a los metasedimentos silúricos del Macizo Hespérico fueron explotadas, desde la prehistoria hasta nuestros días, en Palazuelo de las Cuevas (Zamora) y sólo durante la prehistoria en Gava (Barcelona). Este tipo de mineralizaciones parecen haber sido explotadas también en Encinasola (Huelva). Hasta el momento, las aluminofosfatitas han sido descritas en las provincias de Barcelona (Mata et al, 1983 y Fernández Turiel et al, 1990), Huelva (Moro et al, 1991d) y Zamora (Arribas et al, 1971, y Moro, 1988 y Moro et al, 1991 a, b y c). Las de la provincia de Zamora son las más importantes por el número y calidad de los indicios. Mineralizaciones semejantes han sido descritas en la zona NE de la región Transmontana (Portugal) por Meirelles et al. (1987). (Fig 1).

En este trabajo se resumen las características metalogénicas de dichas mineralizaciones, se correlacionan entre sí, se clasifican tipológicamente y se sugiere un modelo genético. Además, se aportan algunos criterios y guías de prospección para la localización de yacimientos de variscita en otras zonas con características geológicas semejantes.

LAS MINERALIZACIONES ESTUDIADAS EN LA PENINSULA IBERICA

Las mineralizaciones de la provincia de Zamora están localizadas en los materiales silúricos del Informe de Alcañices, en las zonas de Palazuelo de las Cuevas, San Vicente de la Cabeza, Sejas de Aliste y Vega de Nuez. Arribas et al. (1971) describieron, por primera vez, las características mineralógicas de las variscitas de la zona de Palazuelo de las Cuevas, interpretándolas

como de origen epigenético y cuya formación debió estar relacionada con los procesos de oxidación y alteración superficial que tuvieron lugar en la Meseta hercínica durante el Terciario. Moro(1988) revisó todos los indicios de variscita conocidos en la provincia de Zamora y estableció la probable existencia de dos tipos de mineralizaciones: Una, estratiforme y relacionada espacial y genéticamente con las rocas silíceas encajantes (cherts y/o liditas), y otra, filoniana y asociada a los diques de cuarzo que, con dirección N100E, son paralelos o subparalelos a la esquistosidad regional (S1). Moro et al.(1991a y b) estudiaron las mineralizaciones del Sector Palazuelo-San Vicente de la Cabeza, confirmando la existencia de dichos tipos de mineralizaciones. En estos trabajos se estableció que la variscita estratiforme presenta texto-estructuras multilaminadas concéntricas y planares, interpretadas como oncolíticas y estromatolíticas, respectivamente. Además, en la variscita filoniana se establecieron dos subtipos. Uno, en el que la variscita aparece sola y rellenando fisurillas anastomosadas de la roca encajante, y otro, de mayor desarrollo, en el que la variscita acompaña al cuarzo en los diques de dirección N100E. Ambos tipos de mineralizaciones fueron caracterizadas desde el punto de vista mineralógico, químico y geoquímico. Recientemente Moro et al. (in prep.) han determinado la presencia de estrengita en la mineralización estratiforme del primer subtipo de la mineralización filoniana.

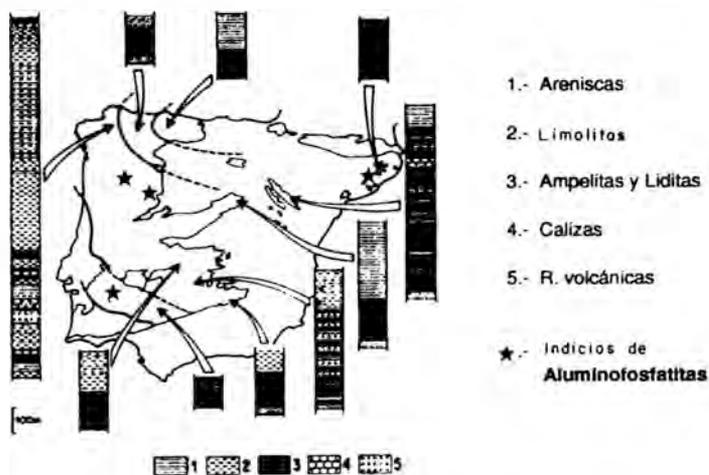


Fig. 1.- Diferentes tipos de series silíceas en la Península Ibérica (Iglesias y Robardet, 1980) y situación de los indicios conocidos de aluminofosfatitas.

Moro et al. (1991b) estudiaron las características mineralógicas y geoquímicas de las rocas silíceas (cherts y/o liditas) encajantes de las mineralizaciones descritas, y compararon

los resultados con los de Sugisaki et al(1982), Yamamoto(1983) y Adachi et al.(1986). Este estudio comparativo permitió establecer que dichas rocas silíceas son de origen biogénico, con mayor o menor influencia de sedimentos pelíticos y con una cierta impronta hidrotermal.

Moro et al. (1991 d) describieron, por primera vez, las mineralizaciones de variscita asociadas a los niveles de cherts y/o lilitas silúricas del Sinforme de Terena, en la provincia de Huelva. En este trabajo, dichas mineralizaciones fueron caracterizadas desde el punto de vista textoestructural, mineralógico y químico, observándose un estrecha semejanza entre éstas y las mineralizaciones del Sinforme de Alcañices.

Mata et al..(1983) describieron, desde el punto de vista mineralógico, las mineralizaciones de variscita del distrito minero neolítico de Can Tintorer, en Gava (Barcelona), también asociadas a metasedimentos silúricos. Fernández Turiel et al. (1990) identificaron, en este mismo distrito minero, dos tipos de mineralizaciones de variscita. Una, estratiforme y/o estratoligada, encajada en niveles de cherts y metavulcanitas ácidas, y otra, discordante y formando filoncillos, procedente probablemente de la removilización de la primera.

Meirelles et al.(1987) describen mineralizaciones de variscita asociadas a los cherts y pizarras ampelíticas de la Región Transmontana (Portugal), la cual es la continuación geológica, hacia el Oeste, de la de Alcañices. Para estos autores la mineralización de variscita sería epigenética y su formación estaría relacionada con la lixiviación de las pizarras negras, calcoesquistos y cherts ricos en P. Los niveles de chert podrían haber actuado como trampas para las soluciones fosfatadas.

OTRAS MINERALIZACIONES EN EL DOMINIO HERCINICO EUROPEO

Forestier y Lanier (1973) describieron, en la región de Loira (Francia), mineralizaciones de variscita y otros fosfatos aluminicos, asociados a materiales silíceos y ampelíticos silúricos del Sinforme de Saint-Georges.

Gimeno(1986 y 1988) y Marini et al.(1989) describieron mineralizaciones de apatito y variscita asociadas a las lilitas del Ordovícico superior-Silúrico inferior, en la región de Sarrabus (Cerdeña). Estos autores describieron, desde el punto de vista textural y mineralógico, las rocas silíceo-fosfatadas y las mineralizaciones de apatito y variscita. En estas últimas, dichos autores diferenciaron dos tipos: una estratiforme, y otra filoniana. Desde el punto de vista genético, las relacionaron entre si y las explicaron como el producto de un único episodio metalogénico, sinsedimentario y de tipo sedex.

CARACTERISTICAS METALOGENICAS DE LAS MINERALIZACIONES DE VARISCITA DEL MACIZO HESPERICO

De acuerdo con los autores que han estudiado los distintos yacimientos de la Península Ibérica se puede establecer:

a) Todas las mineralizaciones de variscita están asociadas fundamentalmente a los niveles de cherts y/o liditas silúricas y concretamente a los tramos del Llandovery medio-superior y Wenlock superior.

b) Los niveles silíceos que contienen las mineralizaciones de variscita forman parte de la serie silúrica de naturaleza volcanosedimentaria.

c) En todos los yacimientos e indicios, a excepción de la región de Transosmontes, se han diferenciado dos tipos de mineralizaciones: Una, estratiforme y con texturas multilaminadas concéntricas (oncolítica) y planares (estromatolítica), y otra, discordante, con textura masiva y asociada o no a diques de cuarzo.

d) La estrengita, pseudowavelita y otros fosfatos de aluminio acompañan generalmente a la variscita.

e) Todas las mineralizaciones presentan contenidos anómalos en Cr, V y Cu.

f) Las rocas silíceas encajantes son anómalas en P, contienen mayor o menor proporción de variscita y presentan características geoquímicas muy semejantes.

g) Todas las mineralizaciones estudiadas se pueden considerar, de acuerdo con la clasificación de Slansky (1986), como aluminofosfatitas.

CONSIDERACIONES GENETICAS

Las características metalogénicas observadas en las mineralizaciones de variscita descritas sugieren que todas ellas son el resultado de, al menos, dos procesos metalogénicos distintos. Las mineralizaciones estratiformes de variscita, con texturas oncoidales y planares, serían probablemente de origen diagenético precoz. Durante esta etapa, la variscita habría pseudomorfizado estructuras algales multilaminadas, concéntricas y planares. Las mineralizaciones discordantes procederían de la removilización de las anteriores, durante la diagénesis tardía (variscita en fracturas anastomosadas) y/o durante el hidrotermalismo desarrollado en relación con alguna de las fases de fracturación tardihercínicas que afectaron a los materiales de las zonas (variscita en filones de cuarzo).

Respecto al origen del P y a las condiciones fisico-químicas de formación de la variscita estratiforme, se sugiere lo siguiente:

El P sería aportado a la cuenca por focos exhalativo-hidrotermales submarinos y fijado por algas costriformes y oncoidales. El proceso de pseudomorfismo de estas estructuras orgánicas por la variscita se habría producido en la interfase agua-sedimento o durante los primeros estadios de la diagénesis precoz, en la interfase redox y previa descomposición de la materia orgánica. La formación de la variscita, en un primer estadio amorfa (Pa Ho Hsu, 1982), se produciría a partir del $H_2PO_4^-$ liberado por la materia orgánica y del Al^{3+} , en forma de complejos orgánicos y/o inorgánicos solubles, procedentes de la hidrólisis de los minerales de la arcilla. La reacción de precipitación de la variscita sería similar a la comprobada experimentalmente por Gomez-Morales y Rodriguez-Clemente (1990). El pH necesario para la precipitación de la variscita, aproximadamente 3, se habría alcanzado por el aumento de la concentración de ácidos orgánicos, por los propios fluidos hidrotermales aportados a la cuenca, que suelen ser muy ácidos (Valette, 1977) o por la oxidación de los sulfuros diseminados en el sedimento. Una vez iniciado el proceso de formación de la variscita, la propia reacción de precipitación contribuiría a acidificar el medio, ya que ésta deja $2H^+$ libres por cada molécula formada de variscita. (Gomez-Morales y Rodriguez-Clemente, 1990).

CRITERIOS PARA LA PROSPECCION

De acuerdo con las características que presentan todas las mineralizaciones de variscita, se pueden establecer los siguientes criterios para su prospección:

1º Existencia de materiales silúricos de naturaleza volcánico-sedimentaria.

2º Desarrollo de tramos de naturaleza silicea, concretamente de cherts y/o lilitas, anómalos en P, Cr, V, Ba.

3º Existencia de anomalías radiométricas en dichos tramos. Estas anomalías suelen ser debidas a la presencia de U en dichos niveles, ya que el U tiene una gran afinidad geoquímica con el P. Este criterio ha sido de gran utilidad para diferenciar otros indicios no conocidos en la provincia de Zamora, así como los de la provincia de Huelva.

Agradecimiento: Este trabajo forma parte del Proyecto PS88-0039, financiado por la D.G.I.C.Y.T.

Referencias:

- Adachi, M; Yamamoto, K. y Sugisaki, R. (1986): *Sediment. Geol.*, 47, 125-148.
- Arribas, A; García, E; Martín Pozas, J.M; Nicolau, J. y Salvador, P. (1971): *Stvd. Geol. Salm.*, II, 115-132.
- Fernández Turiel, J.L; Gimeno, D; Plana, F; Blansco, A; Edo, M. y Villalba Gordo, J. (1990): *Bol. de la Soc. Esp. de Min.*, 13-1, 86-87.
- Forestier y Lasnier (1973): *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristalogr.*, 96, 67-71.

- Gimeno, D. (1986): In I.G.C.P. n 233 ed. *Proceedings "Int. Conf. Iberian Terranes and their regional correlation"* p. 96. Oviedo.
- Gimeno, D. (1988): *Bol. de la Soc. Esp. de Min.*, 11-1, 191-201.
- Gomez Morales, J. y Rodriguez Clemente, R. (1990): *Bol de la Soc. Esp. de Min.*, 13, 1-10.
- Iglesias Ponce de Leon, M. y Robardet, M. (1980): *Cuadernos de Lab. Xeol. de Laxe*, 99-115.
- Marini, C; Gimeno, D; Sistu, D (1989): *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 108, 357-367.
- Mata, J.M.; Plana, F.; Traveira, A. (1983): *Bol de la Soc. Esp. de Min.*, 257-258.
- Meireles, C; Ferreira, N. y Lourdes Reis, M. (1987): *Comun. Serv. Portugal*, to 73, fasc 1/2, 21-27.
- Moro, M.C. (1988): *Boletin Informativo*, 34. Diputación de Zamora. 4 p.
- Moro, M.C; Cembranos, M.L. y Pérez del Villar, L. (1991a): *Pagel & Lerroy (eds)*. Balkema, Rotherdam, 569-572.
- Moro, M.C; Pérez del Villar, L. y Cembranos, M.L. (1991b): C. Quesada, J.T. Oliveira, P. Fonseca, A. Castro (eds) (en prensa).
- Moro, M.C; Cembranos, M.L; Gil, M; Montero, J.M; Pérez del Villar, L; Hernandez, E. y Fernandez, A. (1991c): *Bol. de la Soc Esp. de Min.*, 14-1, 126-127.
- Moro, M.C; Gil, M; Montero, J.M; Cembranos, M.L; Pérez del Villar, L; Fernández, A. y Hernández, E. (1991d): *Bol de la Soc. Esp. de Min* (en prensa).
- Pa Ho Hsu (1982): *Soil. Science*, 133, nº 5, 305-313.
- Slansky, M. (1986): *B.R.G.M. Ed.*
- Sugisaki, R; Yamamoto, K. & Adachi, M. (1982): *Nature*, 298, 644-647.
- Valette, J.M. (1977): *These Perpignan*, 378 p.
- Yamamoto, K (1983): *J. Geol. Soc. Jpn*, 89, 143-162.

MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DE TIERRAS RARAS EN EL CINTURON PIRITICO ESPAÑOL

RUIZ C. (1) y ESPI J.A. (1)

(1) E.T.S.I.M. de Madrid. Dpto. Ingeniería Geológica.

Abstract

Three volcanogenic massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt are considered. Masa Valverde, Aguas Teñidas and Lomero-Poyatos.

By means of the mineralogy and the geochemistry distributions of the rare earth elements (REE), three typologies of mineralizations are described in each orebody. The typologies are distinguished by their average contents of R.E.E., their anomalies of Eu and their relations between the lightest rare earth terms and the heavy ones.

Mineralogy, Rare earth elements (REE), Volcanogenic massive sulphides, Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCION

El cinturón pirítico ibérico, situado en la zona surportuguesa, es una de las mayores provincias metalogénicas del mundo. Las numerosas mineralizaciones de sulfuros masivos se disponen en íntima asociación con el vulcanismo félsico submarino de edades comprendidas entre el Devónico superior y el Viseense.

La importancia de esta provincia metalogénica se ha visto acrecentada en los últimos años por el descubrimiento de nuevos yacimientos, tanto en el territorio nacional (Masa Valverde, Aguas Teñidas, Masa Migoyas), como en la nación vecina (Neves Corvo).

Gran parte de los hallazgos, se deben a la utilización de una sistemática prospección directa, pero también a la aplicación de conceptos geológicos y metalogénicos más globales y precisos.

Los trabajos que se presentan a continuación pretenden seguir este camino, incidiendo en el aspecto mineralógico y geoquímico de Tierras Raras, tratando de que a partir del estudio de yacimientos concretos (las nuevas masas Valverde, Aguas Teñidas y la prolongación de Lomero Poyatos) ir desarrollando visiones generales que puedan integrarse en modelos válidos para el Cinturón Pirítico.

TIPOLOGIAS DE MINERALIZACION

Masa Valverde. A partir de los sondeos de investigación, se han diferenciado tres tipologías diferentes: sulfuros masivos, sulfuros cobrizos y diseminaciones.

Sulfuros masivos: Corresponden a la mineralización propiamente dicha y por tanto presentan la paragénesis metálica completa formada esencialmente por pirita, en menor cantidad por esfalerita, galena

y calcopirita y accesoriamente por tetraedrita-tennantita, arsenopirita, bournonita, estannina, pirrotina, cubanita, bornita, freibergita, marcasita, electrum y oro. La ganga corresponde a carbonatos de la serie dolomita-ankerita y cuarzo.

Sulfuros cobrizos: Es la mineralización más rica en cobre; está formada por pirita y en menor cantidad calcopirita, generalmente tiene disposición bandeada.

Sulfuros diseminados: En estas áreas la mineralización solo representa del 25 al 35% y está formada fundamentalmente por pirita y calcopirita, presenta distribución irregular con frecuencia en microvenas discontinuas.

Este tipo de mineralización, se dispone sobre volcanitas (generalmente riolitas), muy alteradas; esta alteración es previa a la deposición de la mineralización y corresponde fundamentalmente a clorita y cantidades inferiores de carbonato y sericita; accesoriamente hay apatito y rutilo, pero hay que destacar la relativa abundancia de circones cuya presencia queda muy patente al tener importantes halos radiactivos. Estas zonas altamente transformadas corresponden generalmente a áreas de exhalitas.

CARACTERIZACION GENERAL EN TIERRAS RARAS

Las tipologías en el Cinturón Pirítico no responden exactamente con su caracterización de T.R. y además, presentan singularidades en su distribución. En Masa Valverde los sulfuros de carácter masivo ("pirita" y "complejo") pose-

en valores muy bajos de T.R., (fig1), de acuerdo con otros campos de sulfuros Graf, J.L. (1977), con una pronunciada anomalía negativa en europio. Las diseminaciones de sulfuros en la roca de caja, generalmente en los niveles inferiores presenta valores en T.R. muy superiores y continuos a excepción de la generalizada anomalía negativa de Eu; cuestión que podría explicarse en parte por el alto contenido en circón ya descrito. Un carácter de transición son los sulfuros cobrizos, situados en su mayor parte en

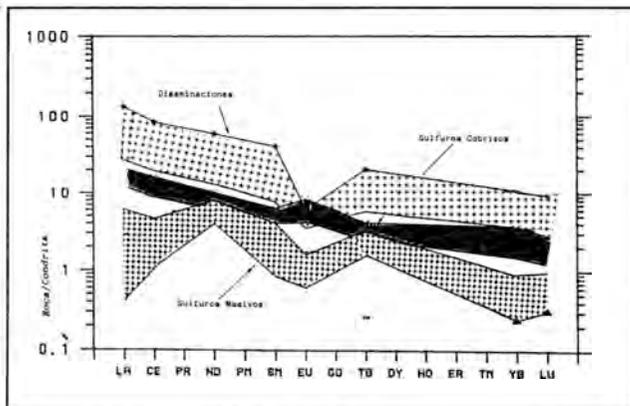


Figure 1
Masa Valverde. Distribución T.R.

la base del cuerpo de sulfuros masivos, y además, señalar anomalías positivas de europio.

En gran parte de todos los casos, el contenido general de T.R. es inverso a su valor en sulfuros, y además presentan zonalidades muy continuas y no siempre explicadas totalmente por esta presencia.

En el yacimiento de Lomero Poyatos, cuya mineralización está estudiada en Ruiz García, C. (1984), también ocurren los dos principales niveles de T.R., bajo en sulfuros masivos ("complejos", "pirita" y "cobrizos") y altos con anomalías positivas en su "stockwork". No obstante, y sobretodo en los sulfuros masivos, estos niveles son bastantes más elevados que los de Masa Valverde.

Por último, en Aguas Teñidas vuelven a diferenciarse las tipologías básicas descritas, sulfuros con bajos contenidos en T.R. y anomalías negativas de Eu, y altos contenidos en el stockwork con anomalía de Eu positiva.

Un resumen de los contenidos medios de T.R. en los tres yacimientos y referidos a un valor de un elemento intermedio, como el samario sería el expresado en la tabla 1.

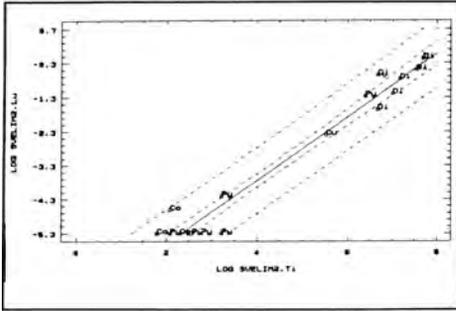
	VALORES DE Sm (ppm)			
	S. Masivos	Cobrizos	Diseminado	Stockwork
Aguas teñidas	x= 20.2			12-22
L. Poyatos	x= 7.0		15-25	
M. Valverde	x= 1.21	3-6	8-40	

TABLA 1

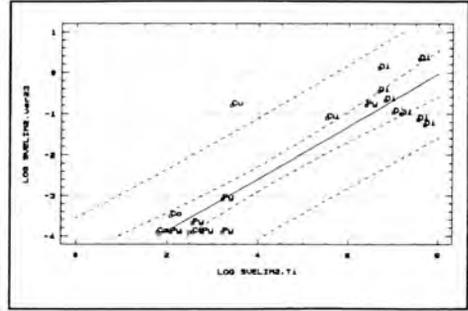
Lo expuesto, parece indicar una caracterización de tres yacimientos en cuanto a sus contenidos medios en T.R., presentando una tendencia incremental con la mayor presencia de cobre en sus términos (posiblemente mayor temperatura general de formación), al mismo tiempo que reflejan las distribuciones de las volcanitas alteradas hidrotermalmente en dónde encajan (algunas diseminaciones poseen valores muy bajos de sulfuros). Además, en los yacimientos de mayor contenido cobrizo la roca de caja de la mineralización presenta anomalías positivas en Eu debido a la movilidad de este elemento con temperatura superior a 250° y condiciones reductoras, Bau, M. (1991).

MOVILIDAD DE LAS TIERRAS RARAS

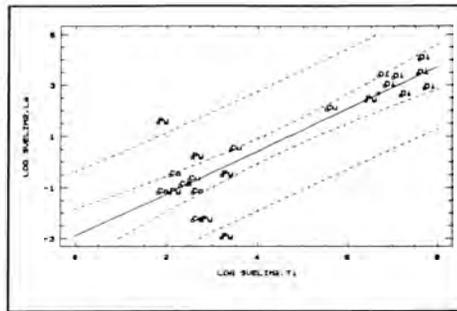
Tomando muestras representativas de las tres tipologías de Masa Valverde (Sulfuros masivos, cobrizos y Sulfuros diseminados) se aprecia la inmovilidad de las T.R. pesadas, referidas en log a las concentraciones de Ti, y la movilidad de Eu y T.R. ligeras, pero afectando de diferente manera al sulfuro diseminado (Di) y al masivo (Py, Cu, Co). Con ello se confirma el mismo origen para ambas mineralizaciones, pero diferentes ambientes fisicoquímicos durante la formación de los sulfuros (más reductor y de mayor temperatura en las diseminaciones y más oxidantes en el resto).



M. Valverde. Diagrama correlación Log Ti-Log Lu



M. Valverde. Diagrama correlación Log Ti- Log Eu



M. Valverde. Diagrama correlación Log Ti-Log La

También cabe apreciar el carácter de transición de los cobrizos en las tres tipologías básicas. La movilidad del europio se ha estudiado en Masa Valverde. En los sulfuros masivos no existe relación alguna entre la anomalía de Eu (negativa) y los restantes elementos que caracterizan la mineralización. No así en la zona adyacente de "diseminados", (figuras 2, 3 y 4).

La tabla 2 expresa en forma de coeficiente de correlación r , las relaciones que existen entre el valor de la anomalía de Eu (indicado por Eu/Sm) y la mineralización de Zn. Si aceptamos con J.L.Graf que anomalías tan importantes en magnitud (extraordinariamente altas en Aguas Teñidas) serían solamente consecuencia de las fases anteriores a la precipitación, puesto que el fraccionamiento en esta etapa es débil, el origen de ella habría que buscarlo en la interacción roca-fluido. Es decir, habría exagerado la anomalía característica de la volcánita al ser atacada por un fluido caliente y reductor.

$Eu/Sm - Zn$	$r = 0.790$
$Eu/Sm - S$	$r = 0.746$
$La/Lu - Zn$	$r = 0.936$
$La/Sm - (Pb+Zn)/Cu$	$r = 0.842$

TABLA 2

Por otra parte, el coeficiente La/Lu nos indica una preponderancia de las T.R. ligeras sobre las T.R. pesadas relacionada con el nivel de sulfuros de Zn y sobretodo con el carácter menos cuprífero de la mineralización ((Pb+Zn)/Cu). Este carácter resulta único en ciertos tramos del mineral diseminado y lo separa de un stockwork característico, tal como podría ser el detectado en Aguas Teñidas, con presencia de anomalías positivas de Eu. Además si tenemos en cuenta que el valor de T.R. ligeras/T.R. pesadas se incrementa al aproximarnos al foco emisor, obtendríamos una característica más en tan singular presencia de Zn.

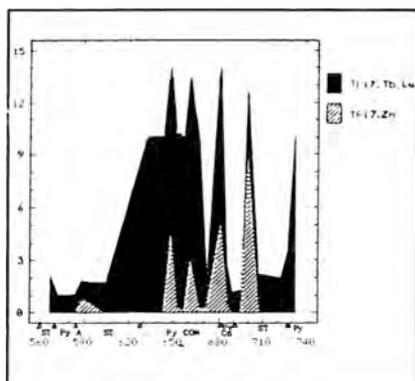


Fig. 5
Sondeo Mesa Valverde nº 17. Relación Zn con Tb/Lu.

BIBLIOGRAFIA

- Barriga, F.J.A.S.; (1990): Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. In: Martínez-García E., R.D. Dallmeyer, Eds, Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer-Verlag, 369.
- Bau M., Möller P., (1991): Source, Transport and Deposition of Metals. Balkema. Rotterdam, 17-20.
- Graf, J.L.; (1977): Econ. Geology, 72, 527-548.
- Lottermoser, B.G.; (1989): Mineral. Deposita, 24, 92-99.
- Mendousse, Cl.; (1991): Source, Transport and Deposition of Metals. Balicema. Rotterdam, 73-76.
- Ruiz García, C.; (1984): Bol. Geol. y Minero. T. XCVII, 151-164.

GENESIS DE LOS YACIMIENTOS DE HIERRO DE BILBAO (CRETACICO INFERIOR, CUENCA VASCO-CANTABRICA).

GIL CRESPO, P.P. (1); VELASCO ROLDAN, F. (1)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. del País Vasco. Apdo 644, E-48080 Bilbao

ABSTRACT

In the iron deposits of Bilbao two primary ore mineralization types appear: 1) Gallarta-type, hosted in Gargasian limestones, and 2) Dícido-type, associated to graintones of Lower Albian age. The main minerals are carbonates, which show a trend toward iron-rich carbonates from calcite \Rightarrow dolomite \Rightarrow ankerite \Rightarrow siderite, and oxihidroxides (hematite and goethite) as supergene minerals. Chemical data point to a Fe-Mg-Mn association for the mineral assemblages. Oxygen and carbon isotope studies reveal remobilization conditions at intermediate temperatures with a possible brines mixture. The genetic model presented is based on the replacement of carbonate sediments during the latest diagenesis, from hydrothermal fluids, very similar to these proposed for "Mississippi Valley-type" deposits.

Key Words: Siderite ores, Epiidiagenesis, Lower Cretaceous, Basco-Cantabrian Basin.

INTRODUCCION

Las mineralizaciones de hierro del Anticlinal de Bilbao (Fig. 1), conocidas en la literatura geológica como "Criadero de Bilbao", y propuestos por Routhier (1963) como "yacimiento tipo", se encuentran situados en la zona central de la cuenca Vasco-Cantábrica. Su explotación se lleva a cabo desde la época romana, situándose la producción de los últimos años en 1.2 Mt/año de siderita. La cantidad de mineral beneficiado, entre 1860-1988, supera los 275 Mt, con unas reservas actuales estimadas en unos 90 Mt de carbonatos y óxidos. Desde, los primeros estudios las ideas sobre su génesis se han mantenido en controversia, debido a la dificultad para encontrar un modelo válido. Haciendo historia de las ideas aplicadas a estas concentraciones, encontramos modelos basados en la hipotética remobilización del hierro contenido en rocas volcánicas básicas no aflorantes, a través de fracturas alpinas y posterior reemplazamiento de las calizas cretácicas (Adan de Yarza, 1877; Gortazar y Castells, 1953, etc). Más recientemente se han propuesto otros modelos basados en la circulación de fluidos hidrotermales relacionados con la diagénesis (Aróstegui et al., 1979; Gil et al. 1984, 1990; Gil, 1991).

GEOLOGIA

La mayor parte de los yacimientos de hierro y muy especialmente los más ricos, se encuentran concentrados en el extremo noroeste del Anticlinal de Bilbao, siempre en íntima relación con las calizas urgonianas. Esta estructura anticlinal se extiende unos 50 Km. de dirección NW-SE (Fig.1), como parte integrante Anticlinorio de Bilbao. Está caracterizado por la presencia de numerosas fallas, tanto normales como inversas, dispuestas paralelamente a los ejes del plegamiento. Algunas de estas fracturas pueden alojar filones de siderita o de cuarzo. Los materiales en el flanco sur se disponen según una serie monoclinical con buzamientos más suaves, de unos 40° al SW. Por el contrario, el flanco norte presenta abundantes fracturas subparalelas al eje del anticlinal (N120°- N130°) y un flanco muy buzante. Es importante notar la existencia de una gran compartimentación en la cuenca, resultado de la interferencia de direcciones de fracturación según las orientaciones NW-SE, E-W y NE-SW, a su vez relacionadas con la apertura del Golfo de Vizcaya. Esta distribución de umbrales y cuencas, explica el desarrollo de plataformas y taludes y, en definitiva, de la extensa variación de facies sedimentarias.

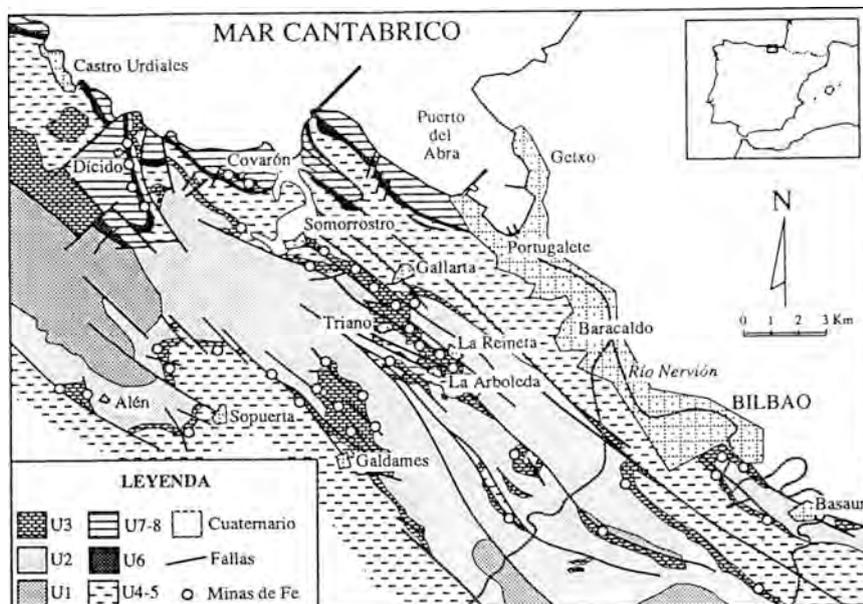


Figura 1.- Esquema geológico del Anticlinal de Bilbao con la localización de las principales mineralizaciones de hierro.

Las unidades litoestratigráficas establecidas en el flanco norte del Anticlinal de Bilbao son las siguientes:

U1.- Se caracteriza por presentar arcillas negras con intercalaciones de areniscas de grano fino y limolitas en facies "Weald". Representa un depósito en medio lacustre con episodios marinos poco importantes. Aflora en el núcleo del anticlinal y su potencia mínima es de 500 m.

U2.- Materiales de edad Bedouliense que afloran a lo largo del núcleo del Anticlinal. La potencia estimada es de 1100 m. de materiales areniscos y shales que evolucionan hacia calizas arenosas y calizas con facies de plataforma terrígena. Es frecuente encontrar cementos de calcita-Fe y ankerita.

U3.- Nivel de calizas de plataforma conocido como "Caliza de Rudistas" ("Urgoniana o de Toucasia"), con intercalaciones de micríticas y calizas con restos de corales. La potencia total de esta unidad, en el sector de Gallarta, es de 90 m. Su edad es Bedouliense Final a Gargasiense Inferior.

U4.- Constituida por depósitos terrígenos, margas arenosas y areniscas calcáreas y representa la continuación directa de la U2. Su espesor es de 60-80 m.

U5.- Con una potencia de 1.500 m. en la transversal de Gallarta y de 250 m. en el sector oriental de Cantabria. Está constituida por facies margosas de cuenca, con intercalaciones de niveles turbidíticos. En el tramo superior aumenta en la fracción carbonatada, desarrollándose margocalizas.

U6.- Es un nivel calcarenítico de "grainstones"- "packstones" con cementos de esparita y abundantes fragmentos de fósiles (briozoos y crinoides), de edad Albiense Inferior. Mientras que en la transversal de Gallarta su potencia es de 40 m., en la zona de Dícido oscila entre 50 y 70.

U7 y U8.- Representan nuevos aportes de terrígenos, con areniscas y margas del Albiense Medio.

CARACTERISTICAS DE LAS MINERALIZACIONES

En base al análisis de las relaciones entre el encajante y la mineralización y a criterios mineralógicos y morfológicos, los diferentes tipos de depósitos encontrados pueden clasificarse de la forma mostrada en la figura 2.

CLASIFICACION DE LOS YACIMIENTOS DE HIERRO DE BILBAO			EJEMPLOS
CRITERIOS MINERALOGICOS	REL. CON EL ENCAJANTE	MORFOLOGICOS	
OXI-HIDROXIDOS (Mín. secundaria, de zonas externas)	GOETHITA (Predominante)	(heredadas)	Dicido (zona externa), La Arboleda y La Reineta.
	HEMATITES (Predominante)	(heredadas)	Alén (zonas masivas)
	HEMATITES+GOETHITA +ARCILLAS	(kársticas)	La Arboleda y Bilbao
CARBONATOS (Mín. primaria, de zonas profundas)	En calcarenitas (U6) (ALBIENSE INF.)		Dicido (zona interna) y Hoyo-Covarón.
	En calizas masivas de plataforma (U 3) (GARGASIENSE INF.)	MASIVAS EN FRACTURAS	Gallarta, Bilbao, Sopuerta. Galdames, Somorrostro.

Figura 2.- Clasificación de los diferentes tipos de mineralizaciones de hierro en el Anticlinal de Bilbao y principales localidades.

Las características más importantes de las mineralizaciones son: su carácter masivo predominantemente estratoligado, la presencia más o menos abundante de dolomitizaciones y la formación de texturas diagenéticas, como las ritmitas de cristalización diagenética (RCD) y brechas hidráulicas (Gil et al. 1984). En las mineralizaciones podemos diferenciar cuatro asociaciones minerales diferentes que se corresponden, a grosso modo, con fases de depósito:

I- Sedimentaria: previa a la mineralización, formada por: calcita (Mg), cuarzo, filosilicatos, materia orgánica y pirita framboidal.

II- Diagenética: forma parte de los cementos calcíticos y dolomitas tempranas, evolucionando a calcita-Fe y ferrodolomita, terminando con la formación de siderita y ankerita. La composición de las ankeritas muestra una variación que va desde términos dolomíticos $Ca_{1,03}(Fe_{0,01}Mg_{0,96})(CO_3)_2$ hasta ankeritas s.s. $Ca_{1,04}(Fe_{0,52}Mg_{0,43}Mn_{0,01})(CO_3)_2$, por efecto de soluciones ricas en hierro durante las etapas más tardías de la diagénesis. La evolución es como sigue: dolomita \Rightarrow dolomita-Fe \Rightarrow paraankerita \Rightarrow ankerita \Rightarrow siderita. En las etapas de alto aporte de Fe se formaría la mineralización principal de siderita, de tipo sideropléstico, $(Ca_{0,02}Fe_{0,85}Mg_{0,12}Mn_{0,01})CO_3$, junto con ankerita rica en hierro. Otros minerales de esta asociación, pero subordinados, son: cuarzo, calcita, calcopirita, pirita y chamosita.

III- Depósito filoniano: Se produce una nueva formación de siderita (más raramente ankerita) localizada en fracturas, junto a trazas de sulfuros (pirita, marcasita, y más raramente esfalerita y galena).

IV-Supergénica: La alteración superficial da lugar la mineralización de óxi-hidróxidos (hematites, goethita, limonita, y en menor cantidad lepidocrocita o pirolusita) y a la formación de minerales supergénicos (fibroferrita, copiapita, brocantita, epsomita, etc.).

GEOQUIMICA

A partir de los datos químicos correspondientes a la mineralización y al encajante, tanto de elementos mayores como de trazas, y del análisis estadístico de éstos, hemos comprobado que el proceso mineralizador produce un enriquecimiento en Mg-Fe-Mn. Los contenidos medios obtenidos son de 42-48% en FeO, 3-5% de MgO y 1% para MnO en las sideritas, mientras que en las zonas de oxidación los valores llegan a 70-90% en Fe₂O₃ y 1-2% de MnO₂. Otros elementos que como Pb-Zn dan lugar a concentraciones explotables en zonas y ambientes relativamente próximos, se encuentran en el área de Bilbao en contenidos muy bajos (en general < 20 ppm). Igualmente, los materiales terrígenos de la serie sedimentaria presentan contenidos relativamente bajos en elementos traza y probablemente en Fe, respecto a los datos bibliográficos para rocas similares. Este hecho nos sugiere la posibilidad de un lavado durante el "dewatering" de la cuenca con migración y concentración del hierro en los niveles de carbonatos más reactivos y porosos.

Por otro lado, los análisis isotópicos de ¹⁸O y ¹³C, del encajante (entre 1 y 3.2‰ para δ¹³C y valores variables de δ¹⁸O) describen un cierto aligeramiento en δ¹³C. Este podría explicarse por procesos de mezcla de fluidos de cuenca con aguas de tipo meteórico de composición más ligera, mientras que el descenso en δ¹⁸O estaría condicionado por el aumento de temperatura durante la diagénesis. Las muestras de ankerita y de siderita presentan valores negativos para el δ¹³C (entre 0 y -2.4‰), de forma que las más ligeras en δ¹⁸O son las ankeritas (-15‰), mientras que la evolución de las sideritas termina en valores algo más pesados (entre -13‰ y -8‰ δ¹⁸O).

MODELO GENETICO

Hemos propuesto un esquema general de génesis, teniendo en cuenta los datos petrográficos, mineralógicos y geoquímicos, basado en la migración de fluidos de cuenca durante las primeras etapas de enterramiento, muy similar a los modelos aplicados a yacimientos de metales base encajados en carbonatos. La fuente de metales estaría en las series detríticas inferiores, en las que el hierro procede de la erosión continental. Los fluidos que han transportado estos metales migraron por efecto de la presión de enterramiento bajo potentes series sedimentarias durante la compactación diagénética, moviéndose por los niveles más porosos y fracturas sinsedimentarias (Fig. 3).

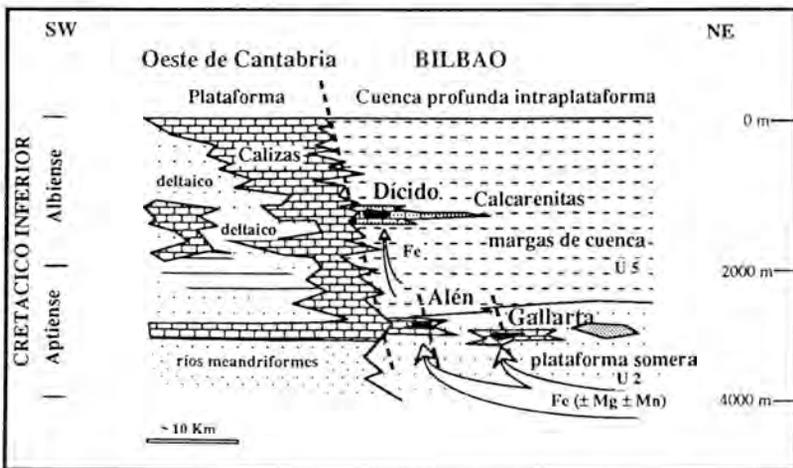


Figura.3.- Esquema del modelo genético propuesto para los yacimientos de siderita de Bilbao.

Las características geotermométricas y composicionales de los fluidos mineralizadores (Alvarez-Dieguez et al., 1990), indican un rango de temperaturas de homogeneización que oscila entre 180°C-240°C (moda=210°C). El contenido salino de estos fluidos para las sideritas diagenéticas de grano más grueso, es de 19% (eq. NaCl), con temperaturas eutécticas que indican la presencia de otros compuestos salinos (CaCl₂). Estas temperaturas, relativamente elevadas, son compatibles con la existencia de series potentes de sedimentos. Con un gradiente geotérmico medio de 35°C/Km, el espesor de materiales necesario para alcanzar el valor de 210°C sería de unos 5 a 5.5 Km., o menor si consideramos la existencia local de gradientes anormales relacionados con la etapa de rifting del Cretácico Inferior. A estas profundidades cambian las condiciones de óxido-reducción, por efecto del enterramiento, hacia valores menores de Eh, lo que hace que el Fe³⁺ se transforme en Fe²⁺, más soluble y transportable. La lixiviación de los metales también está influenciada por cambios en el pH que se desplaza hacia condiciones ligeramente ácidas, por efecto de los reajustes químicos en los sedimentos durante el enterramiento.

Por otro lado, la presencia de soluciones de salinidad elevada, con NaCl y CaCl₂, nos hace suponer un modo de movilización del hierro en forma de complejos clorurados (Pohl et al. 1986). En condiciones de baja fugacidad de azufre y elevada presión de CO₂, las fases estables son los carbonatos, lo que unido al predominio del Fe entre los metales contenidos en la serie y a la baja fO₂ en el ambiente, explicaría la presencia casi exclusiva de carbonatos de hierro (siderita).

La mayor concentración de depósitos de hierro en las zonas centrales de la cuenca, podría estar condicionada por las variaciones de composición de los sedimentos subyacentes en los distintos sectores. En las zonas centrales, las unidades U1 y U2 son más ricas en terrígenos y rocas areniscosas, con contenidos en Fe elevados en forma de hidróxidos, incluso en zonas alejadas de mineralizaciones importantes. Sin embargo, en los sectores más orientales y occidentales estas unidades infrayacentes están dominadas por depósitos más margosos, lo que implica contenidos más altos en metales base y bario. En estas zonas se han formado mineralizaciones de esfalerita, galena y ankerita (Reocín, Cantabria), o de esfalerita, galena y siderita (Troya, Guipúzcoa).

En condiciones supergénicas, ligeros aumentos en el potencial de óxido-reducción, por efecto de presencia de agua de escorrentía, se desestabiliza rápidamente la siderita, con oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺, dando lugar a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro.

REFERENCIAS

- ADAN DE YARZA, R. (1877): Boletín de la Comisión del Mapa Geológico de España. IV, 49-61.
ALVAREZ-DIEGUEZ, L., VELASCO-ROLDAN, F. y ORTIZ-INGELMO, B. (1990): Bol. Soc. Esp. Min. 13-1, 55.
AROSTEGUI, J., FORTUNE, J.P. y VELASCO, F. (1979): Temas Geol Min., I.G.M.E. 3, 21-41.
GIL, P.P.(1991): Tesis Doctoral, inéd, Univ. País Vasco, 343 pp.
GIL, P.P., CRESPO, J., VELASCO, F., HERRERO, J.M. y CASARES, M.A. (1990): Bol Geol. Miner. 101, 76-88.
GORTAZAR, R. y CASTELLS, J. (1953): Revista del Instituto del Hierro y del Acero. 4, 356-373.
POHL, W., AMOURI, M., KOLLI, O., SCHEFFER, R. y ZACHMANN, D. (1986): Min. Dep. 21, 228-233
ROUTHIER, P. (1963): *Les gisements métallifères (Géologie et principes de recherche)*. Ed. Masson et Cie. París. Vols. I y II, 1282 p.

CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LOS METASEDIMENTOS ORDOVICICOS DE LATEDO Y MINERALIZACIONES DE HIERRO ASOCIADAS (ZAMORA) .

FERNANDEZ, A. (1); MORO, M.C. (1) y CEMBRANOS, M.L. (1) .

(1) Depto. Geología. Universidad de Salamanca.

ABSTRACT

In this paper the ordovician metasediments and iron-mineralizations associated them from Latedo-Santa Ana zone (NW Zamora) are characterized geochemically, are based on chemical analisis of 55 and 32 samples of whole rock respectively. With the obtained results, mayor and minor elements, the correlation matrix, binary ($SiO_2-Al_2O_3$ y $K_2O-Al_2O_3$) and ternary $Al_2O_3-(Fe_2O_3+MgO)-(CaO+Na_2O+K_2O)$ Y $Al_2O_3-(Na_2O+K_2O) \times 10 - (Fe_2O_3+MgO)$ diagrams and the main components analisis (M C A) are made.

KEY WORDS: Ordovician metasediments, iron mineralizations, geochemistry, Zamora.

INTRODUCCION

El Ordovícico del Sinforme de Alcañices (Zamora), en la zona de Latedo-Santa Ana, está constituido por tres formaciones que son correlacionables con las descritas por difentes autores (Martínez García, 1971; Quiroga, 1981; Vacas y Matínez Catalán, 1987) en otras zonas del mismo. Estas son, de acuerdo con Fernández (1989): Formación Cabeza de las Viñas, que tiene unos 300 m de potencia y una edad Ordovícico inferior por correlación con series vecinas, Formación Cuarcitas del Pielgo, que tiene unos 400 m de potencia y corresponde a la Cuarcita Armoricana de edad Arenig. Por último, Formación Latedo que tiene unos 1050 m de potencia y corresponde, también por correlación, al Llanvirn- Llandeilo.

La Formación Cabeza de las Viñas ha sido subdividida en tres miembros. El inferior y el superior están constituidos por una alternancia de micaesquistos y cuarcitas micáceas, y el medio, de naturaleza volcano-sedimentaria, por metabasaltos y turmalinitas estratiformes asociadas, fundamentalmente. La Formación Cuarcitas del Pielgo ha sido subdividida también en dos miembros. El inferior constituido por bancos potentes de cuarcitas masivas y blanquecinas, con débiles intercalaciones esquistosas y el superior, en el que encajan las mineralizaciones de Fe (Fernández, 1989), formado también por cuarcitas pero de naturaleza más micácea. La Formación Latedo ha sido considerada en su totalidad y está constituida por una serie monótona de pizarras grises. Mineralógicamente las cuarcitas, cuarcitas micáceas y micaesquistos están constituidos fundamentalmente por cuarzo, clorita, ilita, moscovita y biotita y por turmalina, rutilo, circón y opacos como accesorios. Y las pizarras grises de la Formación Latedo están formadas esencialmente por clorita,

moscovita y sericita y por cuarzo y cloritoide como minerales accesorios.

Las mineralizaciones de Fe de la zona constituyen niveles interstratificados en el miembro superior de la Formación Cuarcitas del Pielgo. Tienen una potencia variable, de 1 a 1.5 m, y una textoestructura bandeada, debida a alternancia de lechos formados fundamentalmente por óxidos de Fe (magnetita y hematites) con otros más micáceos (clorita e illita). Estas mineralizaciones, de forma resumida, se caracterizan mineralógicamente por la presencia de magnetita + hematites ± ilmenita ± cuarzo + clorita + illita + moscovita ± apatito ± grafito. La goethita-limonita se encuentran frecuentemente como producto de alteración supergénica. También la actinolita y biotita están presentes, a veces, como esenciales y, ocasionalmente, el circón y el rutilo como accesorios. Estas mineralizaciones clasificadas tipológicamente como "Ironstone" corresponden fundamentalmente a la diagénesis y posterior metamorfismo de un sedimento constituido por oxihidróxidos de Fe, cuarzo y minerales arcillosos.

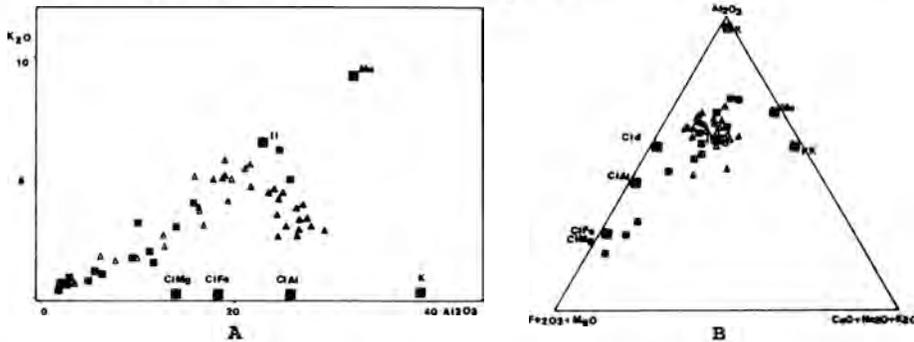
CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LOS METASEDIMENTOS ORDOVICICOS

Para la caracterización geoquímica de los metasedimentos ordovícicos se han analizado 55 muestras de roca total pertenecientes, 21 a la Fm. Cabeza de las Viñas, sin considerar el miembro medio de naturaleza volcánico-sedimentaria, 15 a la Fm. Cuarcitas del Pielgo y 19 a la Fm. Latedo. Con los resultados obtenidos (mayores y trazas) se han elaborado: la matriz de coeficientes de correlación, los diagramas binarios $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ y el ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Fe}_2\text{O}_3\text{+MgO)-(CaO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$, con el objeto de conocer el comportamiento geoquímico de estos elementos y de establecer las fases mineralógicas que constituyen los metasedimentos ordovícicos del área.

Del análisis de los coeficientes de correlación se observa que existe un coeficiente de correlación significativo negativo entre SiO_2 y Al_2O_3 (-0,974), lo que significa que dichos sedimentos están formados por una fase aluminosa y otra silicea. Esta última constituida fundamentalmente por cuarzo, dada la fuerte correlación negativa que existe entre el SiO_2 y el resto de los óxidos. En cuanto a la fase aluminosa conviene destacar los coeficiente de correlación del Al_2O_3 con el MgO (0,762) y el K_2O (0,866) y, más débil, con el Fe_2O_3 (0,588). Igualmente, el coeficiente de correlación entre Fe_2O_3 y MgO (0,719) es bastante elevado. Todo ello, parece indicar la presencia de una fase aluminosa potásica y clorítica respectivamente.

Para determinar la fase potásica existente en cada una de las muestras se ha calculado la relación $\text{K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ y esta se ha comparado con la que presentan los diferentes minerales potásicos y, además, se ha realizado el diagrama binario $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ (Fig 1 A). En ambos casos, existe una diferencia clara entre las muestras pertenecientes a las formaciones Cabeza de Viñas y Cuarcitas del Pielgo y las pertenecientes a la Formación Latedo. El mineral

potásico de las dos primeras corresponde, fundamentalmente, a micas blancas (ilita-moscovita). En la Formación Latedo, donde todas las muestras presentan un enriquecimiento en Al_2O_3 importante y ninguna correlación con el K_2O , las cloritas y/o cloritoide son los minerales aluminosos no potásicos, dado que este último mineral, metamórfico, necesita un medio rico en Fe_2O_3 y en Al_2O_3 para su formación (Dunoyer de Segonzac y Heddebault, 1971; Sagon, 1976), a partir de la hematites, clorita y la caolinita (Hoschek, 1969; Millot, 1964). Este aumento en el contenido en Al_2O_3 es puesto igualmente de manifiesto por Dabard (1983) en el estudio geoquímico realizado sobre los metasedimentos ordovícicos de la región Centro-Armoricana y anteriormente por Sagon (1976) en la cuenca de Chateaulin y por Hamouni (1981) en la Presqu'île de Crozon. El diagrama Al_2O_3 - (Fe_2O_3+MgO) - $(CaO+Na_2O+K_2O)$ (Fig 1B) prueba lo anteriormente expuesto.



Il: Iilita Cl Mg: Cloritas de Mg Δ Fm Cabeza de las Viñas
 Mo: Moscovita Cl Fe: Cloritas de Fe \blacksquare Fm Cuarcitas Pielgo
 K: Caolinita Cl Al: Cloritas de Al \blacktriangle Fm Latedo
 Cl d: Cloritoide F K : Feldespato potásico

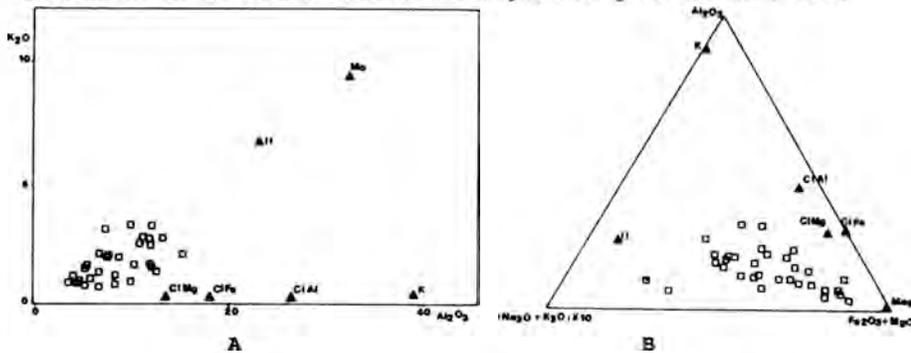
Fig. 1.- (A) Diagrama K_2O en función del Al_2O_3 y (B) diagrama Al_2O_3 en función de (Fe_2O_3+MgO) y de $(CaO+Na_2O+K_2O)$.

Por otro lado, existe igualmente una correlación positiva significativa entre el TiO_2 y el Al_2O_3 (0,866) y entre el TiO_2 y el K_2O (0,849), lo que significa que el Ti entra a formar parte de la ilita y la moscovita. Sin embargo, en las muestras de la Fm Latedo el TiO_2 no está asociado al Al_2O_3 , lo que indica que la fase aluminosa está desprovista de Ti.

Por último, para globalizar el comportamiento de las 55 muestras ordovícicas analizadas se ha realizado el análisis de componentes principales (ACP) (Fig 2 A). En dicha figura se observa que las muestras se distribuyen en el plano F1-F2, mostrando una clara oposición entre la fracción silicea y la fracción aluminosa. Igualmente, se observa que las muestras pertenecientes a la Cuarcita Armoricana están representadas en la región del cuarzo, las de la Fm. Latedo en la de la fracción

K₂O (0,585), lo que significa que parte de los minerales aluminosos son micas blancas (ilita y moscovita). No obstante, en el diagrama binario K₂O-Al₂O₃ (Fig 3 A) se observa un enriquecimiento en Al₂O₃ hacia el campo de las cloritas, lo que indica la presencia de estas en las mineralizaciones.

Por otra parte, las muestras analizadas se han representado en el diagrama triangular Al₂O₃-(Na₂O+K₂O)x10-(Fe₂O₃+MgO), en el que además se ha introducido la composición media de la ilita, clorita y magnetita puras (Deer et al., 1966). En él se observa que estas rocas están constituidas por una mezcla de magnetita, ilita y clorita (Fig 3 B). En ningún caso, la asociación del Fe₂O₃ con el Al₂O₃ está presente, lo que confirma que el Fe, prácticamente en su totalidad, se encuentra como magnetita. Por otra parte, el Fe₂O₃ presenta un coeficiente de correlación alto, positivo, con el V (0,818), lo que significa que este elemento se encuentra en la estructura de la magnetita y de la hematitas



Il: Ilita
 Mo: Moscovita
 K: Caolinita
 Mag: Magnetita

Cl Mg: Cloritas de Mg
 Cl Fe: Cloritas de Fe
 Cl Al: Cloritas de Al

Fig. 3.- (A) Diagrama K₂O en función del Al₂O₃ y (B) diagrama de Al₂O₃ en función de (Na₂O+K₂O)x10 y de Fe₂O₃+MgO.

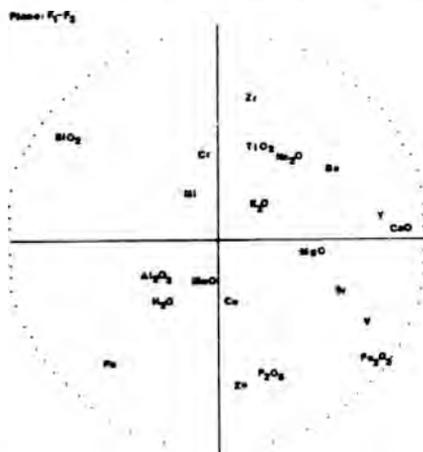
Igualmente, el coeficiente de correlación CaO-P₂O₅ (0.461), poco importante, puede ser indicativo de la presencia de apatito en las muestras. Estos óxidos muestran, a su vez, un coeficiente de correlación positivo con el Sr (Sr-CaO: 0.602; Sr-P₂O₅: 0.530) y con el Y (CaO-Y :0.667), lo que indica que, tanto el Sr como el Y, pueden sustituir al Ca en la estructura del apatito. Así mismo, la relación entre TiO₂ -Zr (0.696) indicará que ambos elementos están presentes en el rutilo y circón respectivamente.

Por último, para globalizar el comportamiento de los diferentes elementos correspondientes a las muestras analizadas, se ha realizado el análisis de componentes principales (ACP). En el plano F1-F2 (Fig. 4) se observa que la representación del SiO₂

es opuesta a la del Fe₂O₃ y que este óxido además está asociado al V. Igualmente se muestra el TiO₂ asociado al Zr

Por otra parte, sobre el factor F₂ se comprueba la asociación del MgO con la fracción aluminosa (Al₂O₃), lo que prueba la presencia de las cloritas en las mineralizaciones.

En consecuencia, con los datos geoquímicos que se tienen hasta el momento, se puede establecer que las mineralizaciones de Fe de la zona de Latedo-Santa Ana, están constituidas por magnetita, cuarzo, ilita, clorita, rutilo, circón y apatito.



Punto visto: Pb

Punto tapado: La

Fig 4- Representación gráfica del análisis de componentes principales (A C P). Plano F1-F2.

REFERENCIAS

- Dabard, M. P. (1983): *Thèse*. Univ. Rennes, 207 pp.
- Deer, W. A., Howie, R. A. y Zussman, J. (1966): *Rock forming minerals*. Longmans, (ed), London, 5 vol.
- Dunoyer de Sagonzac, G. y Heddebault, C. (1971): *Bull. Serv. Geol. Als. Lorr.*, 24, 4, 277-290.
- Fernández, A. (1989): *Tesis de Licenciatura*. (Inédita). Univ. Salamanca. 170 pp.
- Hamouni, N. (1981): *Thèse 3eme Cycle*, Brest, 224 pp.
- Hoschek, G. (1969): *Contr. Miner. Petrol.*, 22, 208-234.
- Martínez García, E. (1971): *Publ. I Congr. Hisp. Luso Amer. Geol. Econ.*, 1, 272-286.
- Millot, G. (1964): *Geologie des argiles*. Masson et Cie. 499 pp.
- Quiroga, J. L. (1981): *Tesis Doctoral* (inédita), Univ. Oviedo, 210 pp.
- Sagon, J. P. (1876): *Thèse*. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris.
- Vacas, J. M. y Martínez Catalán, J. R. (1987): *Studia Geol. Salmant.*, XXIV, 151-175.

LA SIERRA DE GUADARRAMA: UN EJEMPLO DE ACTIVIDAD HIDROTHERMAL RECURRENTE EN EL TIEMPO Y EN EL ESPACIO.

CABALLERO, J.M. (1); CASQUET, C. (1); GALINDO, C. (1); GONZALEZ CASADO, J.M. (2); LOPEZ GARCIA, J.A. (3); QUIREZ, E. (3); SIERRA, J. (3); TORNOS, F. (4) y VINDEL, E. (3).

(1) Dpto. de Petrología. Universidad Complutense de Madrid.

(2) Dpto. de Geología. Universidad Autónoma de Madrid.

(3) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

(4) Dirección de Recursos Minerales. Instituto Tecnológico y Geominero de España.

Abstract: Geological, fluid inclusion and geochronological studies carried in this work show that the Sierra del Guadarrama has an important hydrothermal activity that spans, at least, during 200 M.a. after the intrusion of the hercynian granitoids. Only the earliest hydrothermal events are related to these granitoids, while the majority of the hydrothermal alterations are related to regional hydrothermal convective systems. The hydrothermal events are superimposed in time and space due to reactivation of faults.

Keywords: Spanish Central System, fluid inclusions, hydrothermal activity, geochronology.

Introducción

La Sierra del Guadarrama está situada en la parte oriental del Sistema Central Español y está constituida por granitoides hercínicos que intruyen en rocas metamórficas, ortogneises y metasedimentos (Precámbrico - Paleozoico Inferior). El batolito del Guadarrama, emplazado entre los 345 y 275 M.a. (Ibarrola et al., 1987) engloba desde pequeños cuerpos básicos (gabros y tonalitas) hasta grandes plutones de adamellitas y granitos, con masas de leucogranitos más accesorias. Geoquímicamente, el conjunto corresponde a una serie aluminocafémica típica de un orógeno postcolisional. El emplazamiento de gran parte de estos cuerpos parece estar condicionado por una tectónica extensional tardihercínica (Casquet et al., 1988). Con posterioridad intruyen haces filonianos de pórfidos graníticos y microdioríticos de dirección E-O (Doblas et al., 1988).

Procesos hidrotermales y mineralizaciones asociadas

Las mineralizaciones hidrotermales son relativamente abundantes en la Sierra del Guadarrama, aunque su importancia económica es pequeña (e.g., Vindel, 1980, Locutura y Tornos, 1985). A grandes rasgos, los procesos hidrotermales pueden ser agrupados en dos grandes conjuntos: los ligados a los granitos geoquímicamente más evolucionados, meso a epizonales y tardíos y los asociados a una actividad hidrotermal, probablemente amagmática, relacionada con la tectónica frágil tardí y posthercínica. Los recientes datos geocronológicos (Caballero et al., 1992), las relaciones paragenéticas y de campo y los criterios estructurales permiten proponer el siguiente esquema evolutivo:

Mineralizaciones ligadas espacialmente a los leucogranitos

- Skarns cálcicos y magnésicos de W-Sn
- Filones y greisenes con W-(Sn-Mo)_±sulfuros As-Cu-Zn
- Skarns cálcicos de Zn-(W-Sn)

Mineralizaciones sin relación evidente con el plutonismo

- Skarns cálcicos de Fe-(Sn)
- Episienitas
- Alteraciones filíticas (Cu-Zn-Sn-W-(Pb-Bi-Ag))
- Filones polimetálicos (As-Cu-Zn-Pb-(Bi-Ag))
- Filones de F-Ba-(Pb-Zn)
- Filones de cuarzo estériles

Los skarns magnésicos de W-Sn y cálcicos de W del Macizo del Peñalara están ligados a las zonas apicales leucograníticas de plutones adamellíticos y parecen ser fruto de la circulación de fluidos magmáticos acuosos ricos en volátiles y poco salinos (4.8 a 6.4%NaCl equiv.) a temperaturas entre 650 y 250°C en un ambiente relativamente profundo (2.5-2 kb., Casquet y Tornos, 1991). La única datación existente (308 M.a.) indica que este skarn corresponde al evento hidrotermal más temprano de la Sierra del Guadarrama.

Las mineralizaciones de cuarzo con wolframita y/o casiterita con cantidades variables de molibdenita son pequeños filones que encajan en stocks reducidos de leucogranitos (Cabeza Lijar, San Rafael, Cabeza Mediana, Navalcubilla) o en masas intrusivas en plutones de mayor tamaño (La Cabrera). Están típicamente ligados a reemplazamientos de tipo feldespático y greisen y al relleno de cavidades miarolíticas. La formación de estas mineralizaciones parece ser heterócrona, aunque la mayor parte de ellas se sitúan entre 302 y 290 M.a., edades similares a las de los leucogranitos (Ibarrola et al., 1987). Una edad de 267 M.a. obtenida en el granito de Navalcubilla podría corresponder al plutonismo más tardío del Sistema Central Español, ya relacionado con la formación de los diques de pórfido. Un evento hidrotermal más tardío y de edad desconocida, parece ser la responsable de la formación de greisenes de baja temperatura (Cu-(Zn-Sn)), del reemplazamiento de la wolframita por scheelita y de la precipitación de diversos sulfuros (As-Cu-Zn-(Pb-Bi-Sn)) (Quílez et al., 1990, Tornos, 1990, López García et al., 1991). En conjunto, estos sistemas hidrotermales parecen haberse formado a presiones hidrostáticas relativamente bajas y en un rango amplio de temperaturas, entre 450 y 250°C. Los fluidos que intervienen en el sistema son desde hipersalinos de alta temperatura de probable origen magmático a acuoso-carbónicos complejos con proporciones variables de CH₄ y N₂ y con un amplio rango de salinidades y, finalmente, fluidos meteóricos acuosos y de baja a moderada salinidad (Quílez et al., 1990).

Los skarns cálcicos con hedembergita y andradita del área de Otero-Revença, ricos en Zn, Sn y W, son de una edad desconocida, pero que las relaciones de campo sugieren que son equivalentes distales de los filones anteriores. Se han formado a presiones también bajas (<1 kb.), a temperaturas entre los 500 y 400°C y en un ambiente muy reductor por la circulación de fluidos acuosos poco salinos (<8%NaCl equiv., Tornos, 1990)

Un evento hidrotermal desligado de la actividad ígnea parece ser responsable de la formación de las episienitas (258-224 M.a.) y de los skarns cálcicos con Fe-(Sn) del Cerro de El Caloco (259 M.a.), que sustituyen a skarnoides sinmetamórficos y metabasitas (Casquet y Tornos, 1991); estos procesos son posteriores al emplazamiento de los diques de pórfido. Las episienitas son rocas ligadas a la disolución hidrotermal del cuarzo y precipitación sincrónica de feldspatos y minerales máficos en el interior de los granitos (Caballero et al., 1991). Se encuentran jalonando estructuras frágiles extensionales de dirección E-O y, más raramente, N-S. Su formación parece estar ligada a la circulación de fluidos meteóricos poco salinos (<5.3%NaCl equiv.) a temperaturas relativamente elevadas (600-400°C) y bajas presiones (<1 kb. de presión hidrostática).

La siguiente etapa hidrotermal está ligada a la formación de cizallas dúctil-frágiles de gran recorrido durante el Jurásico Medio (156-152 M.a.). Sobre las episienitas y granitos inalterados dan lugar a una alteración ácida (cuarzo-fengita-clorita) y sobre mármoles o skarns anteriores desarrollan un skarn cálcico de baja temperatura con actinolita, ilvaita y epidota (Revenge-Otero); en ambas rocas existe una cloritización masiva tardía. En los dos tipos de alteración la paragénesis metálica es relativamente compleja, con minerales de W-Sn-Cu-Zn-(Pb-Ag-Bi). La temperatura de formación es entre 250 y 350°C y existen evidencias de que el sistema entró en ebullición repetidas veces. Los fluidos son de tipo acuoso y poco salino (0.2 a 5%NaCl) (Tornos, 1990).

* Los filones de cuarzo estéril representan, al menos en parte, el último evento hidrotermal detectado (100 M.a.). Rellenan cavidades a lo largo de desgarres de dirección predominante NE-SO.

Finalmente, indicar que en la Sierra de Guadarrama se encuentran otras mineralizaciones filonianas de edad todavía desconocida. Corresponden a los filones de cuarzo con una mineralización variada (As-Cu-Zn-Pb-(Bi-Ag)) y a los filones de fluorita y barita. El origen de estos últimos ha sido interpretado como ligado a procesos epitermales (Mayor et al., 1989) o a fenómenos de mezcla de fluidos hidrotermales de baja temperatura con otros subsuperficiales (Tornos et al., 1991) durante una época tardía dentro de la evolución metalogénica del Sistema Central.

Discusión y conclusiones

Excepto en el caso de algunos de los skarns de W-Sn, las mineralizaciones de la Sierra del Guadarrama muestran un importante control estructural, con sistemas de fracturas que se reactivan episódicamente y que dan lugar a la superposición de distintos tipos de alteración y paragénesis.

Los datos existentes indican que la Sierra del Guadarrama ha sufrido una importante y recurrente actividad hidrotermal tardía y posthercínica que abarca, al menos, unos 200 M.a. Los distintos eventos hidrotermales, se superponen en el espacio y tiempo por reactivación pulsátil de los sistemas de fracturas; cada uno de estas etapas parece correlacionarse con procesos geotectónicos (Caballero et al., 1992). En contra de lo supuesto hasta ahora, sólo los

procesos más tempranos parecen estar ligados a la circulación convectiva local de fluidos relacionados con los granitos, mientras que los más tardíos pueden estar ligados a circuitos convectivos regionales a lo largo de grandes fracturas sin relación directa con la actividad ígnea (Tornos, 1990). Aunque parte de estos procesos tardíos pueden ser asimilados a calor residual, las altas temperaturas de formación, a veces superiores a los 350°C, de algunos de ellos (episenitas y skarns de Fe-(Sn)) sugieren fuentes de calor distintas.

Agradecimientos: Este trabajo es una síntesis parcial de los resultados obtenidos durante la realización del proyecto de la CICYT num. PB88-0124 "La actividad hidrotermal tardihercínica en la Sierra del Guadarrama (Sistema Central Español)".

Bibliografía

- Caballero, J.M., Casquet, C., Tornos, F. y Pellicer, M.J. (1991): Bol. Soc. Esp. Min., 14, pp.273-284.
- Caballero, J.M., Casquet, C., Galindo, C., Gonzalez Casado, J.M., Snelling, N. y Tornos, F. (1992): Geogaceta, 11, (en prensa).
- Doblas, M., Oyarzun, J., Lunar, R., Mayor, N. y Martínez, J. (1988): Geology, 16, pp.800-803
- Casquet, C., Fuster, J.M., Gonzalez Casado, J.M., Peinado, M. y Villaseca, C. (1988): V E.G.T., pp.65-76.
- Casquet, C. y Tornos, F. (1991): En Skarns-their genesis and metallogeny, ed. Theophrastus, pp.555-591.
- Ibarrola, E., Villaseca, C., Vialette, Y., Fuster, J.M., Navidad, M., Peinado, M. y Casquet, C. (1988): En Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico, ed. Rueda, Madrid, pp.377-383
- Locutura, J. y Tornos, F. (1985): Rev. R. Acad. Ciencias Fis. Exact. Nat., 59, pp.589-623.
- López García, J.A., Lunar, R., Sierra, J. y Vindel, E. (1991): Plinius, 5, p.136
- Mayor, N., Lunar, R., Oyarzun, R. (1989): Bol.Soc.Esp.Min., 12, pp.273-282
- Quílez, E., Sierra, J. y Vindel, E. (1990): Miner. Mag., 54, pp.267-278.
- Tornos, F. (1990): Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 487 pp.
- Tornos, F., Casquet, C., Locutura, J. y Collado, R. (1991): Miner. Mag., 55, pp.225-234.
- Vindel, E. (1980): Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 249 pp.

PRIMERA APORTACION AL ESTUDIO DE FASES SULFURADAS DEL YACIMIENTO DE LUMBRALES (SALAMANCA).

MURCIEGO, A.(1); PEREZ VAZQUEZ, M.J.(1); PELLITERO, E.(1); BABKINE, J.(2) y DUSAUSOY, Y.(2)

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca.

(2) Laboratoire de Cristallographie et Mineralogie. Faculté de Sciences. Université de Nancy I. Boite Postale 239. 54.506 Vandoeuvre-les-Nancy. Francia.

ABSTRACT

In the Lumbrales deposit (Salamanca, Spain) have been recognised different sulphides belonging, partially or wholly, to the system Sn-Cu-Fe-Zn-Mo-Bi-Ag-As-S. Replacement, exsolution and colloidal textures have been observed. As content of Arsenopyrite range between 34 and 37%, pointing out greatest temperatures of crystallisation of this assemblage (500-615° C). Temperatures between 500-300°C are deduced by Stannite-Stannoidite and Stannoidite-Mawsonite pairs and between 200-70°C by the presence of Bornite-Chalcopyrite-Tenantite-Digenite with colloidal textures.

Key words: Lumbrales deposit, sulphides, chemical composition, textural relationships.

INTRODUCCION

En el yacimiento de Lumbrales (Mina Mari Tere), situado al W de la provincia de Salamanca y constituido por una red filoniana de dirección aproximadamente N 80° E, aparece una variada asociación de sulfuros que bordea y rellena fracturas en la mena por excelencia de este yacimiento, la Casiterita, (Murciego et al., 1992). Estos sulfuros se localizan, fundamentalmente, en las plantas más bajas de la mina, 5ª, 5ª1/2 y 6ª, y, tanto en el interior de los filones, generalmente, formando parte de una brecha, como en los bordes de éstos. El objeto de este trabajo es la caracterización mineralógica y química de cada una de las fases sulfuradas mediante técnicas petrográficas y análisis químico por microsonda electrónica.

TECNICAS

El análisis químico de los diferentes sulfuros se ha realizado con una microsonda electrónica modelo CAMECA SX-50. Las condiciones de análisis han sido: tensión de aceleración 20 kV, tiempo de contaje 10 s. y cosecante del ángulo de salida 1.556, utilizándose los siguientes patrones y líneas para cada elemento: Galena (Pb, M α), Arsenopirita (As, L α), Esfalerita (Zn, K α), Calcopirita (S, K α ; Cu, K α), Casiterita (Sn, L α), Pirita (Fe, K α), Estibina (Sb, L β), Greenockita (Cd, L α) y metales puros (Ag, L α ; Bi, M α ; Ge, K α).

RESULTADOS Y DISCUSION

Fases sulfuradas y sus relaciones texturales

Las diferentes fases sulfuradas del yacimiento de Lumbrales bordean y rellenan fracturas en la Casiterita, a la que, a veces, engloban. Se han podido distinguir, en un primer reconocimiento, dos asociaciones:

a) Lollingita-Arsenopirita-Pirita-Calcopirita-Estannina-Estannoidita-Bismuto-Bismutina-Wittichenita-Matildita-Esfalerita-Tenantita-Molibdenita.

b) Lollingita-Arsenopirita-Pirita-Bornita-Luzonita-Calcopirita-Bismuto-Wittichenita-Estannina-Estannoidita-Mawsonita-Tenantita-Digenita-Calcosina-Covellina-Molibdenita.

a) El mineral más temprano en esta asociación es la Lollingita, que se presenta en cristales de tamaño milimétrico, bien en contacto con la Arsenopirita, en la que se observa un mayor idiomorfismo, o bien, en su interior. Estos minerales están bordeados y corroídos por la Calcopirita que, también, rellena fracturas en ellos y engloba, parcial o totalmente, cristales aislados y agregados cristalinos de Pirita (Dibujo 1). Estos cuatro minerales junto con la Molibdenita son los más abundantes. Los restantes se encuentran en mucha menor proporción.

Tanto en el interior de la Arsenopirita como bordeándola y relleno de fracturas que la recorren, se encuentra Calcopirita, formando parte de las siguientes subasociaciones: Calcopirita - Esfalerita - Estannina - Estannoidita (intercrecidos), Calcopirita-Estannoidita (la Calcopirita bordea y rellena fracturas en la Estannoidita), Calcopirita-Estannina y Estannina-Estannoidita (la Estannina bordea a la Calcopirita y la Estannoidita forma un estrecho ribete alrededor de la Estannina), Calcopirita-Bi-Bismutina (restos de Bi en la Bismutina que corroe a la Calcopirita), Calcopirita-Tenantita (éste último en contacto y alrededor de la Calcopirita) y Calcopirita-Tenantita-Bi-Wittichenita-Matildita-Sulfosales sin identificar (intercrecidos).

La Molibdenita bordea a todos los minerales citados, por lo que parece ser de las fases que más tardíamente ha cristalizado. Aparece, también, diseminada en la salbanda moscovítica junto a Casiterita y Calcopirita. La Pirita es uno de los minerales con mayor distribución en el tiempo. Es frecuente verla tapizando cristales de Cuarzo en geodas.

b) La Lollingita y Arsenopirita se presentan en cristales idiomórficos, subidiomórficos y xenomórfos. Rellenando fracturas en ellos y englobándolos, de forma parcial o total, se observan tres subasociaciones :

*b.1) Bornita reemplazada por Calcopirita a lo largo de los planos (111) y (100). Ambas, a su vez, están reemplazadas por Mawsonita-Estannoidita (estrechamente ligadas) de las que conserva restos en su interior. La Tenantita bordea estos minerales, englobándolos, en ocasiones, y rellena venillas que los atraviesan. En los bordes de éstas y cortándolas se halla Mawsonita de la que, también, se aprecian inclusiones redondeadas o irregulares en la Bornita.

La Wittichenita se encuentra, por un lado, corroyendo a la Bornita y Calcopirita, con restos de ellas en su interior, así como de Bi nativo y de un mineral, cuyo tamaño (generalmente, inferior a 5 μ) no permite, claramente, su identificación. Análisis a la microsonda electrónica, aunque contaminados, parecen indicar que se trata de Arsenopirita; y, por otro lado, formando intercrecimientos complejos con los minerales citados y con la Tenantita; esta última, en otros casos, los bordea y corroe. La Luzonita se presenta en granos aislados dentro de la Bornita, Calcopirita y Tenantita.

*b.2) Bornita reemplazada por Calcopirita en menor proporción que en la subasociación anterior. Ambas bordeadas y cortadas por Calcosina. En contacto con la Bornita hay Wittichenita con restos de Bi. Estos dos últimos, también, rellenan fracturas en la Lollingita.

*b.3) Bandas alternantes de Bornita (que engloba núcleos de Digenita), Calcopirita, Tenantita y/o Calcosina que definen texturas botroidales (Dibujo 2), bordean a masas aisladas de Bornita reemplazada por Calcopirita, y a Arsenopirita.

Composición química

Las asociaciones de sulfuros distinguidas en el yacimiento de Lumbrales forman parte, de forma parcial o total, del sistema complejo Sn-Cu-Fe-Zn-Mo-Bi-Ag-As-S. Dentro del sistema Sn-Cu-Fe-Zn-S se han diferenciado: Estannina, Mawsonita y Estannoidita (Tabla 1). La Estannina analizada, que corresponde a la primera asociación descrita, presenta la mayor variación en el contenido de Fe y Zn de este conjunto de minerales, entre 6.99% y 13.34%, y 0.4% y 4.9%, respectivamente. La que presenta el menor contenido en Zn está diseminada en la ganga, asociada a Bismuto, Bismutina y Calcopirita, a las que bordea; las otras forman parte de las subasociaciones Estannina-Calcopirita-Esfalerita y Estannina-Calcopirita que aparecen en el interior de la Arsenopirita.

La Estannoidita presenta menor variación en el contenido en Fe (8.36% y 10.2%) y Zn (1.63% y 3.56%) que la Estannina; en cambio, en la Mawsonita el contenido en estos elementos apenas varía, estando el Zn, prácticamente, ausente (contenidos inferiores a 0.03% en la mayor parte de los análisis, salvo en uno de ellos, con el 0.12%) y el contenido en Fe oscila entre el 11.5% y 12%.

La mayor variación de la razón Fe/Fe+Zn corresponde a la Estannina (0.56-0.97), indicando que se trata de términos de la solución sólida Estannina - Estannina rica en Zn; en la Estannoidita, representada por la estequiometría $Cu_8^+Fe_2^{3+}(Fe^{2+}, Zn^{2+})Sn_2^{4+}S_{12}$, de acuerdo con los resultados de Yamanaka y Kato (1976), oscila entre 0.70 y 0.86, y en la Mawsonita es próxima a la unidad. El bajo contenido en Zn de este último se explicaría porque, debido, probablemente, a que sólo contiene Fe^{3+} , es incapaz de admitir un catión divalente tal como el Zn^{2+} . Las composiciones de estos sulfuros se han proyectado en el diagrama ternario Sn-Cu-(Fe+Zn) (Fig.1) para mostrar sus interrelaciones. Este diagrama, sin embargo, no contempla el contenido en S y, a primera vista, podría dar la falsa impresión de que la razón metal/S es la misma en todos ellos, cuando, al igual que la razón Cu/Sn, es específica de cada uno (Tabla 1). En el diagrama Cu/Cu+Sn-Fe/Fe+Zn (Fig.2) se observa que la razón Fe/Fe+Zn experimenta mayor variación que la razón Cu/Cu+Sn. La secuencia de cristalización Estannina-Estannoidita-Mawsonita implica un incremento de la razón metal/S, Fe^{3+}/Fe^{2+} y Cu/Sn en estos sulfuros, de acuerdo con Shimizu y Shikazono (1987).

El análisis químico de los cobres grises de las dos asociaciones descritas en este yacimiento revela que se trata de Tenantitas sin Sb o con muy bajos contenidos en este elemento (inferiores al 0.07%). Las correspondientes a la primera asociación presentan altos contenidos en Fe (entre el 5 y 8%), más bajos en Bi (entre 0.7 y 2.2%) y, aún más bajos, en Ag (0.4 y 0.9%), Zn (entre 0 y 0.02%, excepcionalmente en uno, 1.4%), Cd (entre 0 y 0.06%, excepcionalmente en uno 0.85), Ga (entre 0 y 0.07), Mn (0 y 0.04%) y Sn (0 y 0.02%). Las de la segunda asociación son menos ricas en Fe (entre 0.3 y 5.6%). Otros elementos detectados son: Zn (entre 0 y 2.8%) y Cd, Ga y Mn (entre 0 y 0.09) (Tabla 1).

La Arsenopirita muestra contenidos en Arsénico entre el 34.9% y el 37% (Tabla 3) y la razón S/As fluctúa entre 0.80 y 0.91; su contenido en Ni y Co es inferior al 0.2%. La proyección de sus análisis químicos en el diagrama T-X de Kretschmar y Scott, 1976 (Fig.3) indica que el rango de temperaturas de la asociación estable Arsenopirita-Lollingita oscilaría entre 500 y 615°C, temperatura que constituiría el límite superior de cristalización del conjunto de fases sulfuradas objeto de este trabajo. La cristalización de Estannina y Estannoidita tendría lugar en el intervalo 500-390°C (Maning, 1983) y de

Estannoidita-Mawsonita entre 400 y 300°C (Lee et al., 1975). El límite inferior correspondería a temperaturas entre 200-150°, incluso, más bajas, como lo indica la presencia de Digenita (70° C, Barton, 1973).

	S	Zn	Cu	Bi	Fe	Ag	Cd	Sn	Mn	TOTAL	$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Fe}{Fe+Zn}$	$\frac{Fe^{2+}}{Zn^{2+}}$
	48.09	2.06	31.63	0.04	10.23	0.06	0.06	7.83	n.d.	99.32	0.80	0.83	0.98
	47.98	2.15	31.82	0.01	10.06	0.01	0.04	7.92	"	99.69	0.80	0.82	0.89
(1)	48.08	2.49	32.09	0.02	9.43	--	0.01	7.86	"	99.97	0.80	0.79	0.59
	48.05	2.36	32.13	0.02	9.46	--	--	7.98	"	99.94	0.80	0.80	0.66
	48.33	2.28	31.94	0.01	9.43	0.05	0.02	7.89	"	100.30	0.80	0.80	0.71
	47.82	2.78	32.13	0.06	9.15	0.02	--	8.04	--	100.22	0.80	0.76	0.43
	48.35	3.56	31.43	--	8.36	--	0.04	8.12	0.03	99.90	0.79	0.70	0.11
(2)	47.52	1.97	32.31	0.02	10.09	0.03	0.04	7.99	0.03	99.89	0.80	0.83	1.04
	48.14	1.63	31.83	0.03	10.24	--	0.02	8.10	--	99.59	0.79	0.86	1.42
	46.77	0.03	35.32	--	11.92	0.02	--	5.91	--	100.44	0.85	0.99	
	47.21	0.01	35.11	0.04	11.63	0.04	--	5.96	0.01	100.85	0.85	0.99	
(3)	47.03	0.02	34.97	0.01	11.95	0.08	--	5.91	--	98.88	0.85	0.99	
	46.44	0.01	35.69	0.04	11.54	0.84	--	5.39	0.02	100.53	0.86	0.99	
	46.78	--	35.12	0.01	12.07	--	--	6.00	--	99.51	0.85	1.00	
	49.64	4.90	25.44	--	6.99	--	0.66	12.38	"	99.10	0.67	0.58	
	49.49	4.70	25.52	0.03	7.23	0.01	0.72	12.30	"	99.33	0.67	0.60	
(4)	49.98	4.59	25.17	--	7.06	--	0.86	12.29	"	99.75	0.67	0.60	
	49.52	0.93	25.12	--	12.29	--	--	12.12	"	99.47	0.67	0.92	
	50.15	0.40	24.54	--	13.34	0.02	--	11.54	"	99.93	0.68	0.97	

Tabla 1.-Análisis a la microsonda electrónica, en % atómico, de la Estannoidita de la primera (1) y segunda (2) asociación, de la Mawsonita (3) y de la Estannina (4)

	As	S	Ga	Zn	Cu	Bi	Fe	Ag	Cd	Sn	Mn	Sb	TOTAL
	13.71	44.50	--	0.20	33.29	0.72	7.03	0.49	0.04	--	--	0.01	99.94
	13.97	43.57	0.01	0.18	33.28	0.87	7.43	0.59	0.06	0.01	0.03	--	100.10
	13.51	43.77	--	0.21	33.02	0.96	7.74	0.70	0.06	--	0.02	--	99.63
(5)	11.89	44.30	--	1.43	33.05	2.23	5.24	0.92	0.85	--	0.04	0.04	99.07
	12.94	44.28	0.07	--	33.02	1.11	8.01	0.52	--	--	--	0.05	100.60
	13.07	43.81	--	0.02	33.28	1.37	7.73	0.66	0.03	0.02	0.01	--	100.10
	12.77	44.81	0.01	1.22	34.22	1.25	5.63	0.08	0.03	--	--	--	100.64
	14.10	44.74	0.08	--	38.64	0.01	2.33	0.07	--	0.01	0.02	--	99.61
	12.13	44.59	--	0.44	36.87	0.86	4.74	0.27	--	0.01	0.09	--	100.52
	11.77	44.85	--	1.02	37.21	2.14	2.94	0.06	--	--	0.01	--	100.95
(6)	12.49	44.65	--	2.84	34.58	1.54	3.77	0.04	0.08	--	0.01	--	100.28
	13.07	46.25	0.05	0.07	38.00	--	2.38	0.18	--	0.01	--	--	99.56
	14.32	43.88	--	2.01	37.31	0.04	2.16	0.13	0.06	--	--	0.07	100.76
	12.49	44.65	--	2.84	34.58	1.54	3.77	0.04	0.08	--	0.01	--	100.28
	13.07	46.25	0.05	0.07	38.00	--	2.38	0.18	--	0.01	--	--	99.56
	12.79	49.43	0.03	--	37.18	0.02	0.36	0.10	0.02	--	0.06	0.02	100.16

Tabla 2.-Análisis químicos a la microsonda electrónica, en % atómico, de Cobre Gris (Tenantita de la 1ª asociación (5) y de la 2ª asociación (6)).

ESTUDIO MINERALOGICO Y QUIMICO DE LA ASOCIACION DE SULFUROS DEL YACIMIENTO DE LA BARQUILLA (SALAMANCA, ESPAÑA).

MURCIEGO, A. (1); PASCUA, I. (1); PELLITERO, E. (1); BABKINE, J. (2) y DUSAUSOY, Y. (2) y GONZALO CORRAL, F. J. (3)

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca.

(2) Laboratoire de Cristallographie et Mineralogie. Faculté de Sciences. Université de Nancy I. Boite Postale 239. 54.506 Vandoeuvre-les-Nancy. Francia.

(3) MYTA. C/ Independencia, 21, 3º. 50001 Zaragoza. España.

ABSTRACT

An assemblage of rare sulphides which appears, locally, in one of the mines of the Barquilla deposit has been studied by petrographic techniques and electron microprobe. Cernyite-Greenockite-Tetrahedrite-Merzembergite and, in smaller quantity, Chalcopyrite, Ag-Bi-Pb bearing-sulfosalts, Galena and native Bi are located at the Cassiterite-Montebrazite-Apatite-Albite-Q-Mica veins. In the country rock close to the veins, the most abundant sulphide is Chalcopyrite that forms part of different Fe-Zn-Cd-Cu-Sn bearing assemblages. Extensive substitutions are recognized in these minerals.

Key words : Barquilla deposit, (Cd, Fe, Zn), Cu and (Sn,Ge)-bearing sulphides, electron microprobe.

INTRODUCCION

El yacimiento de Barquilla, situado al SW de la provincia de Salamanca (España), está constituido por filones de dirección y buzamiento variables (de N-S a N70°E y de 5° a 70° al SE, respectivamente) encajados en materiales del Complejo Esquisto Grauváquico (esquistos, cuarcitas, calcoesquistos). La observación "de visu" y al microscopio petrográfico de más de un centenar de muestras permite definir la siguiente asociación mineral: Casiterita, Columbo-Tantalita, Microlita, Apatito, Montebrazita, Albita, Cuarzo, Sericita, Fluorita. Se han podido distinguir dos generaciones de Casiterita: la Casiterita I que se encuentra en el interior de los filones, en cristales de tamaño centimétrico, fracturados y corroídos por la sericita, y la Casiterita II que se presenta en cristales idiomórficos de tamaño micrónico a milimétrico, tanto en el filón como en el encajante sericitizados y marcando el límite filón-encajante. De las tres minas que forman la citada área minera, Aurora, La Inesperada y Fuentes Villanas, sólo en esta última, de forma muy localizada y en pequeña cantidad, se observa un conjunto de sulfuros (Babkine et al., 1990), algunos de ellos poco frecuentes o muy raros, que se citan por primera vez en España e, incluso, en el mundo. Estos bordean y rellenan fracturas en la Casiterita I, y también aparecen diseminados en el encajante próximo al filón formado por Sericita+Fluorita+Apatito, en el que la Casiterita II está ausente.

El objeto de este trabajo es la identificación de cada una de estas fases sulfuradas, la descripción de sus relaciones texturales y el estudio de la variación de su composición química mediante la observación al microscopio petrográfico y el análisis puntual por microsonda electrónica.

METODOLOGIA

El estudio de los distintos sulfuros se ha llevado a cabo mediante técnicas petrográficas y análisis químico por microsonda electrónica, modelo CAMECA SX-50

Las condiciones de análisis han sido: tensión de aceleración 20 kV, tiempo de conteo 10 s, cosecante del ángulo de salida 1.556, utilizándose los siguientes patrones y líneas de cada uno de los elementos analizados: Galena (Pb, M α), Arsenopirita (As, L α), Esfalerita (Zn, K α), Calcopirita (S, K α ; Cu, K α), Casiterita (Sn, L α), Pirita (Fe, K α), Estibina (Sb, L β), Greenockita (Cd, L α) y metales puros (Ag, L α ; Bi, M α ; Ge, K α).

RESULTADOS Y DISCUSION

Texturas y asociaciones minerales

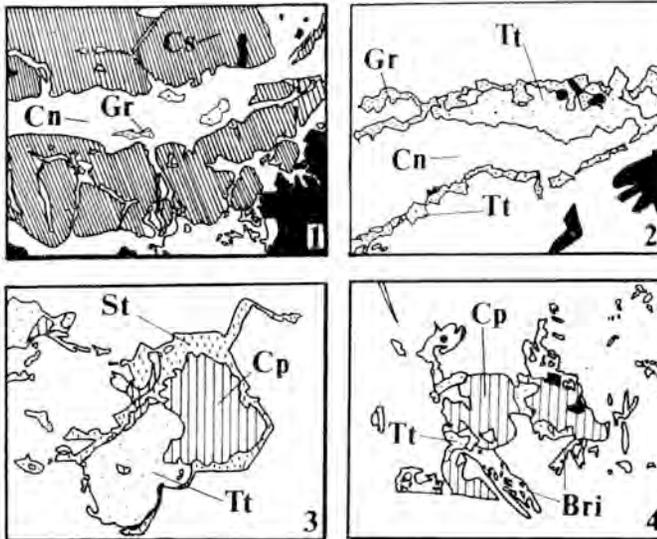
Se han caracterizado tanto los sulfuros presentes en el interior de los filones como aquéllos que se encuentran diseminados en el encajante próximo a ellos, distinguiéndose las siguientes asociaciones minerales :

* En los filones, generalmente, en las zonas de borde, aparecen Cernyita (Cu_2CdSnS_4), Greenockita (CdS), Tetraedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), Herzensbergita (SnS) y, en menor proporción, Calcopirita ($FeCuS_2$), Teallita ($PbSnS_2$), Galena y Bi nativo. Estos minerales bordean y rellenan fracturas en la Albita y en la Casiterita I (Dibujo 1), en ocasiones engloban a estos últimos y también al Apatito, Microlita y Manganocolumbita. La Cernyita, estannina de Cd, citada por primera vez en España (Murciego et al., 1991) es el mineral más abundante y reemplaza a la Casiterita, de la que se observan restos en su interior. La Greenockita se presenta tanto en los bordes como en el interior de la Cernyita; en este último caso, se encuentra, en ocasiones, asociada a la Tetraedrita, definiendo bandas de trazado irregular, corroídas y reemplazadas por la Cernyita (Dibujo 2). La Herzensbergita bordea a la Cernyita, Greenockita y Casiterita I y rellena fracturas en esta última; a veces, aparece junto a Bi nativo, Teallita y Galena. La Calcopirita es muy escasa y se halla en el interior de la Cernyita y formando un fino ribete a su alrededor, también en el contacto entre esta última y la Greenockita y en pequeñas fracturas que atraviesan ambos minerales. Sulfosales como la Schaphachita (Matildita) ($AgBiS_2$) y otros minerales que, aunque analizados, no han podido ser identificados, están incluidos en la Cernyita. El cuarzo, parcialmente sericitizado, corre a todas estas fases sulfuradas.

* En el encajante alterado próximo a los filones, constituido por Sericita+Fluorita+Apatito, el sulfuro más abundante es la Calcopirita que se presenta ya sea en granos aislados, o formando parte de diferentes asociaciones, de las que destacamos las siguientes : a) Calcopirita-Estannina (Cu_2FeSnS_4), b) Calcopirita-Tetraedrita, c) Calcopirita-Tetraedrita-Estannina, d) Calcopirita - Bornita (Cu_5FeS_4) - Digenita (Cu_9S_5) - Briartita cadmífera ($Cu_2(Cd,Fe,Zn)GeS_4$), e) Calcopirita - Mawsonita ($Cu_6Fe_2SnS_8$) - Estannoidita ($Cu_8Fe_2(Fe,Zn)Sn_2S_{12}$) - Digenita, f) Calcopirita - Mawsonita - Estannoidita - Briartita cadmífera + Mohita ($SnCu_2S_3$) \pm Tetraedrita. Se observan reemplazamientos de Calcopirita por Tetraedrita y Estannina (Dibujo 3), así como contactos rectos e irregulares entre los tres minerales. La Cernyita se encuentra en granos aislados definiendo una banda entre el filón y el encajante alterado próximo a éste. La Briartita, mineral cuya tonalidad violácea y aspecto fibroso la hacen fácilmente reconocible (Dibujo 4), se halla en contacto con la Calcopirita, Bornita, Mawsonita, Estannoidita, Estannina, Tetraedrita y Digenita, con límites tanto rectos como irregulares. La Tetraedrita y la Calcopirita aparecen, también, como inclusiones en ella. La Mawsonita y la Estannoidita se presentan íntimamente relacionadas, pudiéndose reconocer texturas de reemplazamiento o reacción entre ambas. Los contactos con los minerales a los que estos van asociados son unas veces rectos y otras irregulares. La Mohita, mineral que hasta ahora únicamente ha sido citado en un yacimiento en el Este de Uzbekistan, CEI, (Kovalenker et al., 1983) está escasamente representado en granos de pequeño tamaño (10 μ). Sus propiedades ópticas bajo luz reflejada son: color gris con tinte verdoso y

	As	S	Cu	Bi	Fe	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	Zn	Ge	TOTAL
TE	1.33	44.55	32.84	--	3.04	1.78	3.21	0.75	12.45	--	0.02	--	99.97
TRAE	3.86	44.97	34.56	0.03	2.08	0.58	2.45	--	10.32	--	0.83	--	99.68
DRI	0.79	44.38	34.94	0.03	5.19	0.50	0.40	0.07	13.59	--	--	0.09	99.98
TA	0.67	44.98	33.99	--	2.72	0.88	2.87	0.77	12.95	--	--	0.16	99.99
(*)	1.14	44.27	35.29	0.23	1.47	1.50	1.84	0.20	12.12	--	1.32	0.58	99.96
	1.80	44.27	33.17	--	0.85	1.17	5.87	--	12.30	--	0.32	0.23	99.98
	4.08	44.32	34.29	0.34	1.25	0.31	2.27	0.58	10.07	--	2.54	--	100.05
	3.83	44.52	34.84	0.28	2.12	0.24	0.94	0.01	10.52	--	2.48	--	99.78
	1.68	43.77	34.48	1.08	0.66	0.64	5.24	--	11.59	--	0.73	0.09	99.96
	1.97	44.25	33.96	0.09	1.42	0.80	4.26	--	12.25	--	0.67	--	99.64
TE	0.79	43.82	31.62	0.10	2.05	3.07	2.50	--	13.93	n.d.	2.10	n.d.	99.98
TRAE	0.84	43.72	31.43	0.08	2.08	3.29	2.47	--	13.89	"	2.20	"	100.00
DRI	0.74	43.45	33.49	0.06	2.17	1.41	2.34	0.05	14.05	"	2.23	"	99.99
TA	0.77	43.51	34.12	0.05	2.09	1.09	2.50	--	13.70	"	2.17	"	100.00
(**)	0.82	43.20	33.95	0.10	1.93	1.39	2.40	--	13.98	"	2.22	"	99.99
	0.73	43.39	29.95	0.10	2.01	4.95	2.37	--	14.21	"	2.29	"	100.00
	0.74	43.72	30.01	0.08	1.96	4.76	2.48	--	13.95	"	2.31	"	100.01
	0.73	42.73	34.48	0.06	2.07	1.08	2.49	0.02	13.98	"	2.36	"	100.00
	0.83	43.63	33.92	0.02	2.20	1.03	2.47	0.02	13.87	"	2.05	"	100.04
	0.79	43.64	33.73	0.08	2.08	1.02	2.43	--	14.15	"	2.08	"	100.00
B	--	49.45	27.67	--	3.12	0.48	8.21	1.75	--	0.11	0.01	9.08	99.96
R	--	49.89	25.66	--	2.58	0.29	10.23	--	--	0.01	0.07	11.12	99.85
I	--	49.71	26.46	--	3.26	--	9.36	--	--	--	0.07	11.00	99.86
A	--	49.90	25.63	0.01	1.20	0.05	11.56	--	--	--	0.01	11.61	99.97
R	--	49.41	26.66	0.04	1.78	0.42	10.61	--	--	0.02	0.07	10.96	99.97
T	--	49.76	25.31	0.02	0.48	0.46	11.18	--	--	--	0.14	11.85	99.20
I	--	49.94	25.41	0.04	0.75	--	11.30	--	--	--	0.10	11.71	99.25
T	--	49.40	26.24	0.03	1.54	--	10.01	--	--	--	0.20	11.57	98.99
A	--	49.60	25.86	--	1.07	--	11.45	--	--	--	0.07	11.56	99.61
MAW	0.03	46.95	35.22	--	11.77	0.03	--	5.92	--	--	0.04	--	99.96
SO	--	47.19	35.15	0.02	11.70	--	0.02	5.91	--	--	--	--	99.99
NI	--	47.07	34.94	0.01	11.99	0.06	--	5.86	--	--	--	0.03	99.96
TA	--	46.97	35.43	0.02	11.69	0.02	--	5.87	--	--	--	--	100.00
	--	46.64	35.55	0.02	11.81	--	--	5.96	--	--	--	--	99.98
	0.03	46.44	35.75	0.04	11.97	0.01	--	5.73	--	--	--	--	99.97
ES	--	47.71	32.17	--	10.07	--	0.33	8.03	--	--	0.89	--	99.20
TAN	0.01	47.68	32.21	0.01	10.20	--	0.35	7.92	--	--	0.56	--	98.94
NOI	--	48.10	31.90	0.02	9.31	--	0.33	8.04	--	--	2.20	--	99.90
DI	--	47.81	32.20	--	9.92	0.04	0.37	7.90	--	--	1.43	--	99.67
TA	0.03	48.24	31.77	0.04	9.58	--	0.36	8.17	--	--	1.58	--	99.77
	--	47.29	32.53	0.01	9.32	0.03	0.35	8.00	--	--	2.39	--	99.92
ES	--	49.57	25.20	0.03	6.55	--	4.29	12.53	--	--	1.50	--	99.67
TAN	--	49.57	25.89	0.02	10.04	0.23	0.49	12.80	--	0.15	0.16	0.03	99.38
NI	0.03	49.96	25.40	0.03	8.11	0.09	2.05	12.41	--	0.03	1.24	--	99.35
NA	0.02	49.48	26.22	0.03	11.52	0.22	0.40	11.38	--	0.42	--	0.04	99.73
	0.02	49.62	25.06	0.02	6.66	--	4.47	12.51	--	--	1.21	--	99.57
	--	49.84	25.21	0.02	7.41	--	2.86	12.55	--	--	1.13	--	99.02
	--	49.12	26.11	0.01	11.39	--	0.79	11.36	--	0.11	0.02	0.52	99.43
MOHITA	50.20	32.03	0.03	0.82			0.01	16.16	--	--	0.03	--	99.28

Tabla 1.- Análisis químico en % en átomos de algunas fases sulfuradas del yacimiento de Barquilla. (n.d.-- no determinado, * encajante, ** filón).



- Dibujo 1.-Cernyita (Cn) con Tetraedrita (Tt) y Greenockita (Gr) en su interior, bordeando y rellenando fracturas en la Casiterita (Cs), corroyéndola.
 Dibujo 2.-Bandas de Greenockita y Tetraedrita de trazado irregular en el interior de la Cernyita.
 Dibujo 3.-Calcopirita (Cp) reemplazada por Tetraedrita y Estannina (St), esta última bordea a la Tetraedrita.
 Dibujo 4.-Briartita (Bri) cadmifera en los bordes de Calcopirita asociada a Tetraedrita.

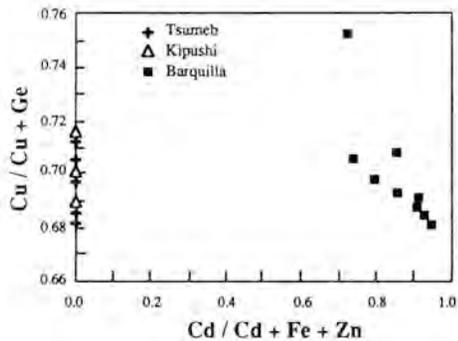
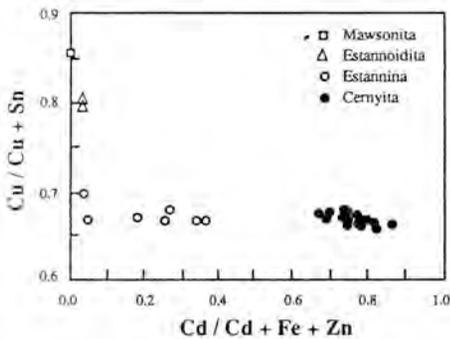


Fig.1.-Proyección en el diagrama Cu/Cu+Sn Cd/Cd+Fe+Zn de los análisis correspondientes a Estannina, Estannoidita, Mawsonita y Cernyita del yacimiento de Barquilla.

Fig.2.-Proyección en el diagrama Cu/Cu+Ge-Cd/Cd+Fe+Zn de los análisis de Briartita de Barquilla (este trabajo), Kipushi (Congo) y Tsumeb (SW de Africa).

anisotropía visible, similares a las de los minerales del grupo de la Estannina, a los que va asociada, lo que dificulta su identificación al microscopio. Debido a esto el mineral sólo ha podido ser reconocido gracias al análisis químico por microsonda electrónica. Al igual que en el filón, la mica parece corroer a las diferentes fases sulfuradas.

Composición química

El conjunto de sulfuros encontrados en el yacimiento de Barquilla (Salamanca, España) forma parte del sistema complejo S-(Sb,As,Bi)-Ag-Pb-(Fe,Zn,Cd)-Cu-(Sn,Ge). Los análisis químicos realizados sobre las diferentes fases sulfuradas (Tabla 1) muestran que:

El Cadmio se concentra, preferentemente, en la Cernyita (contenido máximo en Cd 11% en átomos) (Murciego et al., 1991) que evoluciona hasta la Estannina s.s., también en la Briartita cadmífera (Cd entre el 8 y el 12% en átomos) y, en mucha menor proporción, en la Estannoidita (máximo 0.4% en átomos), estando ausente en la Mawsonita. En el diagrama Cu/Cu+Sn-Cd/Cd+Fe+Zn (Fig.1) se ponen de manifiesto las variaciones composicionales de estos minerales. La razón Cd/Fe+Zn+Cu en la Cernyita varía de 0.7 a 0.8 y en la Estannina entre 0.03 y 0.4.

Los cobres grises presentan un amplio espectro composicional, que incluye los siguientes elementos: (Sb,As,Bi,Sn,Ge), (Cu,Fe,Cd,Ag,Zn) y S; son Tetraedritas en las que la razón Sb/As+Sb oscila entre 0.71 y 0.95. Se observa un contraste entre la composición química de las Tetraedritas del filón y las diseminadas en el encajante: las primeras son más ricas en Ag y Zn, y su contenido en Cd apenas varía, contrariamente a lo que ocurre en las del encajante, en las que la concentración de Cd está comprendida entre el 0.4 y 5.8%.

El Ge ha sido detectado, solamente, en los sulfuros del encajante, concentrándose, sobre todo, en la Briartita, en la que su contenido oscila entre 9 y 12% en átomos, y, en mucha menor proporción en la Tetraedrita (máximo 0.6% en átomos), Estannina (máximo 0.5% en átomos) y Mawsonita (máximo 0.03% en átomos). El bajo contenido en Ge en la Tetraedrita puede deberse a que la sustitución heterovalente Ge^{4+} --- $(Sb,As)^{3+}$ es poco probable. La Briartita de este yacimiento difiere de las hasta ahora citadas en la bibliografía, las de Kipushi y Tsumeb (Geier y Ottemann, 1972); se trata de Briartita cadmífera (Babkine et al., 1989) en la que la relación Cd/Fe+Zn+Cu es superior a 0.7 (Fig. 2). El pequeño tamaño que presenta y el hábito lamelar no han permitido hasta ahora la determinación de su estructura.

A la luz de los datos analíticos y de los trabajos experimentales disponibles en los sistemas Sn-Pb-Sb-Bi-Fe-S, Cu-Fe-Zn-Sn-S, Ag-Bi-Pb-S, Cu-Fe-Zn-Ge-S (Moh, 1975), posteriormente, se abordará el estudio de las relaciones de fases en cada uno de ellos para tener un mejor conocimiento de esta compleja asociación mineral y, así, poder establecer sus condiciones de formación.

BIBLIOGRAFIA

- Babkine, J.; Dusausoy, Y.; Murciego, A. y Gonzalo Corral, F.J. (1990): *Journées de Mineralogie et de Cristallographie*, Rennes, 120.
- Babkine, J.; Dusausoy, Y.; Murciego, A. y Gonzalo Corral, F.J. (1990): *C.R. de la Sté Fr. Miner. Cristallogr.*, 2/1, 47.
- Geier, B.H. y Ottemann, J. (1972): *N. Yb. Miner. Abh.*, 118, 1, 97-109.
- Kovalenker et al. (1983): *Int. Geol. Rev.* 25, 1, 117-120.
- Moh, G.H. (1975): *Chem. Erde Bd.*, 34, 1-61.
- Moh, G.H. (1975): *Chem. Erde Ed.*, 34, 201-238.
- Murciego, A.; Gonzalo Corral F. J.; Babkine, J.; Dusausoy, Y. y Suárez Barrios, M. (1991): *Boletín de la SEM*, 14-1, 112-113.

PHYSICO-CHEMICAL AND GEODYNAMIC CONSTRAINTS ON GENESIS OF MASIVE STIBNITE VEINS IN THE SOUTHWESTERN EUROPEAN VARISCAN BELT

MUNOZ, M.(1).; COURJAULT-RADE, P.(1) & TOLLON, F.(1)

(1) Laboratoire de Mineralogie (URA) 067, CNRS)-39, Allées J. Guesde F-31062 Toulouse Cedex France.s

Resumen .- La compilación de los datos en los estudios mineralógicos, microtermométricos, de la alteración hidrotermal y de la solubilidad de la estibina en sus yacimientos de la parte sudoeste de la cadena Hercinica, nos muestran que sus condiciones de cristalización son epitermales (270-150°C, #100 bars) y entre 1000 Y 450m de profundidad. Estas condiciones se desarrollan durante las etapas tardías de la orogénia Hercinica.

Plabras clave: estibina, cadena Hercinica, condiciones epitermales

Up to now many authors have produced a very homogeneous set of data on massive stibnite veins from the southwestern European Variscan Belt leading us to identify the main constraints on their genesis ; Chauris et al., (1977, 1985), Serment (1978), Fouquet (1980), Périchaud (1980), Ayora and al. (1981), Marcoux et al. (1984, 1988), Brill (1982, 1983, 1985), Gumiel and Arribas (1987), Munoz and Shepherd (1987), Gutierrez and al. (1988, 1989), Paniagua and al. (1988), Brill and Beaufort (1990), Boiron et al. (1990), Couto and al. (1990), Munoz (1990), , Munoz et al. (1990, 1992).

The massive stibnite veins of the French and Iberian Paleozoic basements are located close to faulted zones formed as satellites of main Late Variscan shear zones. Stibnite ore occurs within a complex dense network of millimetric-to-metric veinlets scattered within the altered host-rocks.

Mineralogical data

Stibnite always occurs as the last stage of a paragenesis starting with a discrete Fe-As stage. Intermediate stages are composed of zinc, lead and copper sulphides and/or sulfosalts. Stibnite was deposited massively only during the last stage.

Microthermometric data

Fluid inclusions data show that the first stage of the metallic sulfide paragenesis was precipitated from aqueous carbonic fluids. Then, the intermediate and late stages were deposited from aqueous fluids. The salinity was low and constant for the different stages (up to 6 % NaCl). The general trend for homogenization temperatures reveals a decrease ranging from 400°C to 150°C, with homogenization temperatures

ranging from 260°C to 150°C for the stibnite precipitation stage. The minimum pressures prevailing during the first Fe-As stage have been estimated as between 500-to-800 bars, and during the stibnite stage, as low as 25-50 bars.

Hydrothermal alterations data

The hydrothermal alteration assemblages are all composed of quartz, K-mica and subordinate chlorite, K-feldspar and carbonate, implying an acidic pH of the hydrothermal solutions.

Stibnite solubility data

The calculated antimony concentrations, from data of Krupp (1988) or of Spycher and Reed (1989), in a solution saturated with stibnite, show that the solubility of antimony greatly increases with temperature. For a H₂S activity between 10⁻² and 10⁻³, saturation with antimony appears to be improbable above 270°C because a Sb content within the hydrothermal fluid higher than 30 mg/Kg H₂O is unrealistic as it exceeds concentrations usually found in geothermal solutions. 150°C appears to be the lowermost temperature for massive stibnite vein formation, since an antimony concentration less than 0.5 mg/Kg H₂O may be considered too low to originate concentrations.

Conclusions

The calculated upper limit for stibnite crystallization is near the maximum homogenization temperature. Consequently, the estimated-minimum fluid pressure does not much undervalue the trapping pressure which should broadly approximate 100 bars. Consequently, P-T conditions of stibnite crystallization, imply that the formation of massive stibnite veins has occurred under very low pressure conditions (\pm 100 bars) corresponding to a very shallow depth : between 1000m and 450m in the hydrostatic or lithostatic pressure conditions.

Mineralized veins crosscut either catazonal gneisses or epizonal schists implying that the metamorphosed host rocks have been already brought up near the surface when the massive stibnite was deposited. Thus, close to the end of the Late Variscan uplift processes, brittle extensional shear zones have served as major heat sinks and important pathways for hydrothermal fluids that were drained to feed the mineralized veins near the surface. Within this process, antimony-bearing fluids have suffered a drastic decrease in temperature and pressure reaching the critical P-T conditions for massive stibnite crystallization.

REFERENCES

- AYORA C., CARDELLAC E. and PHILLIPS R. (1981) .- Mineralization from Vall de Ribes area (eastern Pyrenees, Spain), Miner. Deposita, 16, 729-746.
- BOIRON M.C., CATHELIN M. and DUBESSY M. (1990).- Fluids in Hercynian Au veins from the French Variscan Belt. Miner. Mag., 54, 231-244.
- BRIL H. (1982).- Fluid inclusions study of Sn-W-Au, Sb and Pb-Zn mineralizations from the Brioude-Massiac District (French Massif Central). Tschermaks Min. Petr. Mitt., 30, 1-16.
- BRIL H. (1985).- Conditions de stabilité des sulfures dans les filons de haute température du district Brioude-Massiac (Massif Central Français). Bull. Mineral., 108, 161-171.
- CHAURIS L., FOUQUET Y. and MOELO Y. (1977).- Les occurrences antimonifères de l'île de Sein et du Cap Sizun (Finistère). Leur place dans la métallogénie armoricaine. Bull. Soc. fr. Miner. Cristal., 100, 208-213.
- CHAURIS L., HOULGATTE E, LAFORET C. and PICOT P. (1985).- Un district antimoine-aurifère à gangue quartzo-carbonatée- Le Semnon (Ille-et-Vilaine, Massif Armoricain, France). Hercynica, 2, 111-119.
- COUTO H., ROGER G., MOELO Y. and BRIL H. (1990) .- Le district à antimoine-or Durico-Belrao (Portugal) : évolution paragenétique et géochimique ; implications métallogéniques, Miner. Deposita, 25 (Suppl.), S69-S81.
- FOUQUET M. (1980).- Les districts antimonifères de Quimper et du Cap Sizun (Finistère) leur place dans la métallogénie de l'antimoine dans le Massif Armoricain (France). Thèse 3ème cycle, Clermont-Ferrand, 191p.
- GUMIEL P. and ARRIBAS A. (1987) Antimony deposits in the Iberian Peninsula. Econ.Geol., 82, 1453-1463.
- GUTIERREZ J.L., PANIAGUA CONDADO A., RODRIGUEZ-PEVIDA L.S. and LUQUE C. (1989) .- An example of hydrothermal zoning between As-Sb-Au and Hg mineralizations in the Cantabrian zone (N. Spain) : the Perdosa del Rey, NE. Leon. Bol.Soc.Esp.Min., 12-1, 77.
- GUTIERREZ VILLARIAS J.L., RODRIGUEZ PEVIDA L.S. and PANIAGUA CONDADO A. (1988) .- La mineralizaciones polimineralias de Pb-Zn-Sb-Ag-Au de Escaro (nordeste de Leon) : controles geologicos, evolución mineralogica e implicaciones metalogénica. Bol.Soc.Esp.Min., 11-2, 10-121.
- KRUPP R.E. (1988).- Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, and equilibrium constants from 25° to 350°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 3005-3015.

MARCOUX E, SERMENT R and ALLON A. (1984).- Les gîtes d'antimoine de Vendée (Massif Armoricaïn, France). Historique des recherches et synthèses métallogéniques. Chr. Rech. Min., n°476, pp.3-30.

MARCOUX E., MOELO Y., PICOT P. and BAUBRON J.C. (1988).- Evolution minéralogique et isotopique (Pb) du filon sulfuré complexe des Borderies (Massif Central français). Implications métallogéniques. Miner. Deposita, 23, 58-70.

MUNOZ M. (1990). - Genèse des minéralisations polymétalliques des districts antimonifères du Versant Nord de la Montagne Noire (Massif Central, Français). Approche minéralogique, géochimique et thermodynamique. Thèse Etat, Université Toulouse III, 226p.

MUNOZ M. and SHEPHERD T.J. (1987).- Fluid inclusion study of the Bournac polymetallic (Sb-As-Pb-Zn-Fe-Cu...) vein deposit (Montagne Noire, France). Miner. Deposita, 22, pp 11-17.

MUNOZ M., COURJAULT-RADE P. and TOLLON F. (1990).- Relations entre métallogénie et cycle orogénique varisque dans les districts antimonifères du versant Nord de la Montagne Noire (Massif Central France). C.R. Acad. Sci., 33, II, pp. 1243-1249.

MUNOZ M., COURJAULT-RADE P. and TOLLON F. (1992) .- The massive stibnite lode-deposits of the French Paleozoic basement - A metallogenic marker of the Late Variscan extensional brittle deformation. Terra Nova, 4, in print.

PANIAGUA CONDADO A., RODRIGUEZ PEVIDA L.S. and GUTIERREZ VILLARIAS J.L. (1988) Mineralizaciones As-Sb-Au asociadas a rocas igneas filonianas del NE de Leon : las Minas de Buron. Bol.Soc.Esp.Min., 11-1, 35-46.

PERICHAUD J.J. (1980).- L'antimoine, les minéraux et les gisements. Synthèse géologique sur les gisements du Massif Central Français. Chr. Rech. Min., 456, pp.5-63.

SPYCHER N.F. and REED M.H. (1989).- Evolution of a Broodlands-Type epithermal ore fluid along alternative P-T paths : implications for the transport and deposition of base, precious and volatile metals. Econ. Geol. Vol.84, pp.328-359.

MORFOLOGIA Y ASOCIACION MINERALOGICA DEL YACIMIENTO DE Sb DE LANZUELA (TERUEL)

LOPEZ CIRIANO, A. (1); SUBIAS, I. (1) y FERNANDEZ-NIETO, C. (1)

(1) Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Zaragoza. Pl. San Francisco, s/n 50009 Zaragoza

ABSTRACT

The Sb-Pb ore deposit from Lanzuela are deposited in a shear zone and related fractures. The Sb-Pb sulfosalts have been identified by X-ray diffraction, ore microscopy and electron microprobe. The mineral succession is formed by three stages: an early stage (Fe-Sb) characterized by pyrite, stibnite and marcasite, and intermediate stage (Sb-Pb-Zn-Ag-Ba) constituted by fülöppita, zinckenite, arsenopyrite, miargirite, galena, sphalerite and barite, and a remobilization stage characterized by semseyite and bournonite.

Key words: shear zone, mineralogy, sulfosalts, electron microprobe.

1. INTRODUCCION

La explotación de las menas de Sb del yacimiento de Lanzuela se efectuó mediante dos pozos inclinados, uno principal, de 45 m de longitud, con salida al exterior (A) y otro interno, (B) de 25 m., cuyas bases están separadas unos 13 m. en la horizontal y comunicadas por la galería de acceso a la mina. El pozo interno constituye, en su parte superior, una galería inclinada de unos 10 m. de longitud que comunica con el pozo A mediante un estrecho y bajo pasadizo (fig. 1). En la intersección de la base del pozo exterior con la galería de acceso, se puede observar un voluminoso cuerpo masivo de dolomita espática blanca cuya exacta morfología y dimensiones se desconocen ya que continúa por debajo del nivel de la galería. No obstante aparenta ser una enorme junta de extensión de más de 1 m de anchura, con morfología lenticular, que se acuña en su parte superior prolongándose discontinuamente en juntas de extensión dispuestas "en échelon". Esta dolomita podría haberse formado por removilización de los carbonatos encajantes durante la mineralización (López Ciriano et al., en prensa).

La menas, constituidas fundamentalmente por sulfoantimoniuros de plomo, aparecen diseminadas en los carbonatos encajantes o formando pequeñas masas lenticulares y, ocasionalmente, constituyendo estrechos filones arrosariados, distribuidos irregularmente. En la zona inferior de la explotación, los filoncillos cortan a la masa de dolomita blanca.

Junto a la boca del pozo exterior se pueden observar numerosas vetas de cuarzo entrecruzadas de una anchura máxima de 5 cm que cortan o se adaptan a la estratificación, y que contienen pequeñas cantidades de sulfuros de Pb, Zn, Cu y Fe, así como algunos filoncillos milimétricos de baritina.

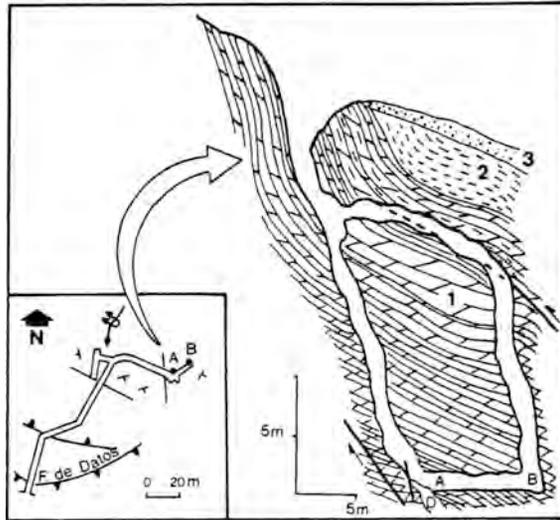


Figura 1: Esquema en planta y alzado de la mina de Sb de Lanzuela. 1: Calizas de cistoideos, 2: Pizarras de Orea, 3: escombrera. A y B: base de los pozos, D: masa de dolomita blanca.

2. ASOCIACION MINERALOGICA

La presencia de sulfosales de Sb-Pb como menas fundamentales del yacimiento ha obligado a efectuar un detallado estudio de su mineralogía. Por difracción de Rayos-X, método del Polvo Cristalino, se detectaron, en muestra total, esfalerita, pirita, cuarzo, dolomita y baritina. Posteriormente, se realizaron separaciones con líquidos densos (diyodometano), que permitieron el reconocimiento de zinckenita y semseyita, si bien la presencia de otros sulfoantimoniuros de plomo con líneas de difracción similares, hacía dudosa la correcta identificación con esta técnica.

El estudio por microscopía de luz reflejada permitió reconocer la zinckenita y la semseyita, así como otros sulfuros y sulfosales no detectados por Rayos-X. Sin embargo, puesto que las propiedades ópticas de los sulfosales de Pb y Sb son muy similares, la identificación final de las fases más complejas hubo de realizarse con microsonda electrónica.

Como consecuencia de estos estudios, difracción de Rayos-X, microscopía de luz reflejada y microsonda electrónica, se ha podido corroborar que las menas fundamentales del yacimiento de antimonio de Lanzuela eran zinckenita y semseyita, acompañados de pequeñas

cantidades de antimonita, piritita, marcasita, arsenopiritita, calcopiritita, esfalerita, galena y de otras sulfosales: fülöppita, miargirita y bournonita. Dolomita y cuarzo constituyen las gangas más abundantes, y en menor proporción aparece baritina.

Entre los minerales de alteración se han identificado ocre de antimonio, goethita, cerusita, anglesita, malaquita y yeso.

La relación paragenética de los distintos minerales ha sido deducida a partir de estudios texturales. Las numerosas secciones pulidas realizadas de todas las zonas mineralizadas del yacimiento han permitido conocer con bastante precisión la posición de cada una de estas especies en la secuencia paragenética. Se han distinguido dos fases principales de mineralización y una de removilización, posterior.

1ª FASE, ferroantimonífera, con una piritización precoz que precede al depósito de antimonita. Durante esta fase ocurre una fuerte removilización de los carbonatos encajantes y una posterior precipitación de dolomita en las juntas de extensión. Entre el depósito de piritita y de antimonita pudo formarse una sulfosal de Fe y Sb, tal vez berthierita, ya que es frecuente observar asociaciones alargadas de cristales hojosos de antimonita y diminutos granos vermiformes de piritita, que pudieran proceder de un proceso de sulfuración de dicha especie (Chauris et al., 1977).

2ª FASE, esencialmente plumbocincífera, durante la cual se produce el reemplazamiento de la antimonita por sulfosales de plomo y antimonio de alta relación Sb/Pb: zinckenita y fülöppita. Tiene lugar, también, la precipitación de arsenopiritita, calcopiritita, piritita (a veces recreciendo la de la primera fase), esfalerita y galena, que parece ser el último sulfuro en formarse. El último mineral de esta fase que incorpora Sb parece ser la miargirita que ocuparía una posición intermedia entre zinckenita y galena, puesto que según (Möelo, et al., 1989) este mineral puede ser compatible con las dos fases anteriores, que no lo son entre sí. El cuarzo precipita desde el comienzo de este segundo proceso, mientras que la baritina se formaría hacia el final del mismo.

REMOVILIZACION: Este último proceso parece ligado a causas tectónicas, ya que puede observarse una cataclasis general de la mineralización, que al parecer conlleva una precipitación de dolomita bien en fisuras que afectan a los minerales anteriormente formados, o bien recreciendo dolomitas de la primera fase. A veces, se observa una precipitación de cuarzo, esfalerita y sulfosales en cavidades sobre los recrecimientos de dolomita. Durante esta fase se produce una marcasitización de las pirititas y la formación de sulfosales de plomo y antimonio de baja relación Sb/Pb: semseyita y bournonita, con frecuencia reemplazando a zinckenita.

3. REFERENCIAS

- Chauris, L., Fouquet, Y., Möelo, Y. (1977): Les occurrences antimonifères de l'île de Sein et du Cap Sizun (Finistère). Leur place dans la métallogénie armoricaine. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 100: 208-213.
- Möelo, Y., Makovicky, E., Karup-Møller, S. (1989): Sulfures complexes plombo-argentifère: minéralogie et crystallochimie de la série andorite-fizelyita. (Pb , Mn, Fe, Cd, Sn)_{3-2x} (Ag , Cu)_x (Sb , Bi, As)_{2x} (S , Se)_s. *Docum. Bur. Rech. Geol. Min.*, 167: 107 p.

COMPOSICION MINERALOGICA DE LOS SULFUROS Y SULFOSALES DE LOS DEPOSITOS HIDROTERMALES DEL SECTOR SEPTENTRIONAL DEL RIF (NORTE DE MARRUECOS).

FKIHECH, A(1). y FENOLL HACH-ALI, P.(1)

(1) Dpto. Mineralogía-Petrología. Universidad de Granada. 18002 Granada.

Abstract

Hydrothermal sulfide and sulfosalt deposits from North Morocco, located at the Ghomarides/Sebtides contact of Oligocene-Miocene age, are studied by microscopy and electron microprobe. Five types of ore deposits have been identified depending on their mineralogical composition, their different assemblages and the silver content in the tetrahedrite-group sulfosalts. It is suggested a deep origin for the ore bearing fluid, and a forming temperature up to 400°C for the deeper deposits and around 250°C for the shallower deposits.

Key words: Hydrothermal sulfide-sulfosalts, Miocene, North Morocco.

Numerosos yacimientos e indicios hidrotermales de sulfuros y sulfosales de Pb-Zn-Cu-Co-Ni-Ag-(Au) se han explotado desde antiguo en la región comprendida entre Tetuán y Ceuta (N Marruecos) (Fkihech et al, 1991). Tectónicamente la zona está constituida, (fig.1), por la superposición de dos grandes complejos denominados, de abajo a arriba, Sébtides y Ghomárides. Este último está formado por tres unidades que cabalgaron sobre los Sébtides, durante el Oligógeno-Mioceno. Algunos de los contactos de cabalgamiento han actuado posteriormente al Burdigaliense (en el Tortoniense probablemente) dentro de un proceso extensional complejo (García-Dueñas y al. 1990; Chalouan, 1986) como superficies de despegue.

El metamorfismo alpino que afecta el conjunto de los mantos Sébtides y la base la unidad inferior Ghomárides (Akaíli), ha sido datado por Ouazzani (1986) por el método de K/Ar aplicado a biotitas y moscovitas de dichas unidades, obteniendo una edad de 22 millones de años. Ouazzani (1986) establece dos posibles hipótesis: 1) considerar que los Ghomárides se superpusieron a techo de los Sébtides cuando estos estaban todavía calientes a temperaturas superiores a 350°C, la base de los Ghomárides estaría entonces calentada y se iría enfriando simultáneamente con los Sébtides; 2) que el calentamiento de la base de los Ghomárides resultaría de la ascensión de un flujo térmico tardío a través de todo el conjunto Ghomárides/Sébtides ya superpuestos.

Las mineralizaciones se encuentran fundamentalmente en relación con el contacto Ghomárides/Sébtides, alineadas según una dirección NE-SW, viéndose afectada además toda la zona por fallas E-W. La mayor parte de estas mineralizaciones encajan en materiales devónicos ó carboníferos de la Unidad Akaíli (Ghomárides), mientras que la mineralización de Hriyech encaja en materiales más profundos del conjunto de mantos (filitas de la U. Tizgarine, Sébtides). El indicio

de Aïn Jir es un caso especial que se encuentra en materiales relativamente superiores (Devónico de la U. Koudiat-Tizian, Ghomárides).

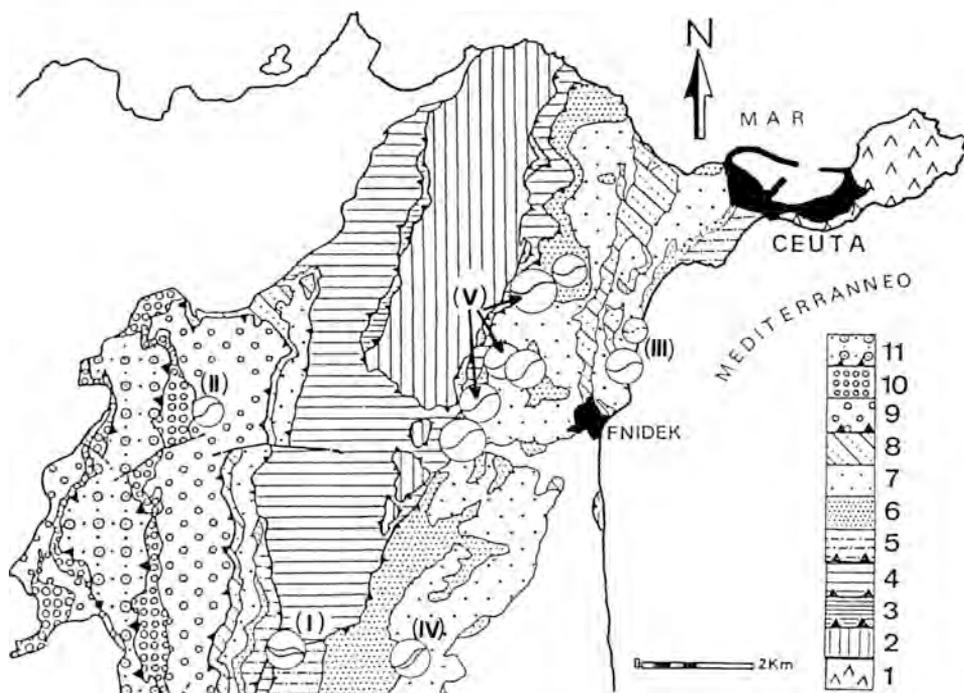


Fig.1- Mapa geológico y localización de yacimientos. Complejo de los Sebides: (1) gneises y serpentinitas de Monte Hacho; (2) esquistos (Pérmico), cuarzitas (Werfeniense), mármoles y dolomías (Anisiense?) de la Unidad Beni-Mzala; (3) esquistos (Pérmico), areniscas (Werfeniense) y dolomías masivas (Anisiense?) de la Unidad Boquete de Andjera; (4) esquistos-gauvacas (Devono- Carbonífero), esquistos-areniscas (Pérmico), cuarzitas (Werfeniense) y calizas-dolomías masivas (Anisiense) de la Unidad Tizgarin. Complejo de los Ghomárides: (5) pizarras y grauvacas (Silúrico), (6) calizas alabeadas (Devónico), (7) flyschs (Carbonífero), (8) areniscas y conglomerados (Permo-Triásico) de la Unidad Akafli; (9) flyschs grauvacopelíticos (Devono- Carbonífero), (10) areniscas conglomerados (Permo-Triásico) de la Unidad Koudiat-Tizian; (11) flyschs, s.l., (Devono-Carbonífero) y areniscas, conglomerados (Permo-Triásico) de la Unidad Beni-Hozmar. I) Hriyech; II) Aïn-Jir; III) Aïn-Gharraq y La Frontera; IV) Haydra; V) Sector Fnidek.

De acuerdo con las diferentes asociaciones minerales y las composiciones mineralógicas encontradas se puede distinguir los siguientes grupos de afloramientos:

I)- **Yacimiento de Hriyech.** Presenta una asociación mineral constituida por calcopirita, tetraedrita, siegenita, pirita, cobaltina, gersdorffita, ulmanita, bournonita y (esfalerita, galena),

en la cual se puede diferenciar una etapa de mineralización arseniada previa a otra antimonífera.

II)- **Indicio de Aín Jir.** Su asociación mineral incluye calcopirita, bornita, tetraedrita, esfalerita, galena, pirita y gersdorfitas.

III)- **Yacimiento de Aín-Gharnog e indicio de La Frontera.** Es del tipo B.G.P.C. y muestra una clásica asociación de pirita, calcopirita, esfalerita y galena, en proporciones variables; localmente se encuentran asociados a los yacimientos de antimonio.

IV)- **Yacimientos de Haídra.** Donde se puede identificar dos tipos:
A) asociación de galena, esfalerita, tetraedrita argentífera, freibergita, bournonita, pirita y calcopirita;
B) asociación de galena, esfalerita, freibergita, pirargirita, pirita y calcopirita.

En este yacimiento se puede diferenciar una etapa inicial cuprífera (sin plata) representada esencialmente por pirita y calcopirita con ganga de siderita, y otra etapa plomo-zincífera (con plata) marcada por la presencia de esfalerita, galena, tetraedrita-Ag, y freibergita, con ganga de fluorita y cuarzo, que finaliza con un enriquecimiento todavía más alto en plata que da lugar a la formación de pirargirita junto con galena y ganga de cuarzo y calcita.

V)- **Yacimientos antimoníferos del sector de Fnídek.** Donde se puede distinguir una etapa singenética representada por pirita framboídal asociada a materia carbonosa, una etapa meso-epitermal arseniada caracterizada por arsenopirita aurífera y pirita, seguida de una etapa epitermal antimonífera donde se manifiesta solamente la estibina, y finalmente una etapa supergénica donde la estibina se transforma parcialmente en valentinita, (Fkihech y Fenoll Hach-Alí, 1990).

A partir de la composición química de los minerales, que son comunes a los grupos de afloramientos indicados anteriormente, se puede establecer las siguientes diferenciaciones hidrotermales.

Las **tetraedritas** del grupo (IV) son las más diferenciadas gracias a su alto contenido en plata (8-10% wt; hasta 18.4% wt en freibergita), mientras que en el grupo (I) no supera (0.14% wt), las tetraedritas del grupo (II) además de su bajo contenido en Ag (0.04-1.66% wt) presentan el mayor contenido en As (0.5-4.68% wt). El comportamiento del Cu en general es inverso al de la plata.

Las **gersdorfitas** se diferencian en dos tipos, unas más cobaltíferas (Co:10.6-20.5 %wt; Ni:12.3-25.3 %wt) correspondientes al yacimiento del grupo (I), y otras más níquelíferas (Co:2.5-4.7 %wt; Ni:27.9-33.1 %wt) pertenecientes al indicio del grupo (II).

Las **siegenitas** del grupo (I) presentan una diferenciación gradual, representada por el enriquecimiento de algunas de ellas en Ni (Co:18.6-22.9 %wt; Ni:33.6-36.2 %wt) y de otras en Co (Co:25-27,7 %wt; Ni:22.5-26.5 % wt); entre estas dos existe un término intermedio que además contiene la mayor concentración de Fe (8.8-9.3 %wt).

Las *arsenopiritas* son auríferas y están presentes exclusivamente en el grupo (V). Su composición presenta contenidos en As relativamente bajos; indicaría, según el método de Sundblad et al. (1984), una temperatura de formación alrededor de 250°C, y una temperatura que varía aproximativamente entre 350 y 250°C según el método de Kretschmar y Scott (1976).

Las *piritas*, generalmente, presentan considerables contenidos en Co y Ni. La relación Co/Ni es en gran parte variable entre 1 y 10, raramente puede estar fuera de este intervalo, a excepción de las *piritas framboidales* del grupo (V) donde $0.1 < \text{Co/Ni} < 1$. Estas últimas se pueden considerar como una "herencia" de origen sedimentario (Brill, 1989); mientras que las *piritas idiomórficas* ($1 \leq \text{Co/Ni} \leq 10$) son del tipo de *piritas filonianas* con contenidos altos en Co y Ni próximos a los del tipo magmático (Brill, 1989), y se interpretarían posiblemente como consecuencia de un proceso hidrotermal donde la fuente de los metales (Co y Ni al menos) sería probablemente una roca magmática profunda.

Las *esfaleritas* muestran una variación del contenido en Fe: desde 0.45-0.51 %mol. (grupo II); 5-6.65 %mol. (grupo IV); hasta 6.10-15.60 %mol. (grupo III). La gran variación que existe dentro de este último grupo es debida a la presencia de la *calcopirita "disease"* (Barton y Bethke, 1987) en la *esfalerita*, que parece producir una disminución local del contenido en hierro. En efecto, en el caso presente, se ha observado constantemente un decrecimiento del contenido en Fe de la *esfalerita* desde la zona más pura (4.5-7.3% wt) hasta la más rica en inclusiones de *calcopirita "disease"* (3.4-4.75% wt). Por ello, en este caso se acepta la interpretación de la textura "disease" como un proceso de reemplazamiento selectivo de las zonas originalmente más ricas en Fe de una *esfalerita* (probablemente zonada ó bandeada) por soluciones hidrotermales que aportan el Cu y utilizan el Fe de la *esfalerita*, lo cual produce un empobrecimiento en Fe de las zonas afectadas (Barton, 1978; Kalogeropoulos y Economou, 1987).

Las *cloritas* utilizadas como geotermómetro, dieron como resultado unos valores de temperatura que varían, de 230-260°C (métodos de Walshe y Solomon, 1981; Walshe, 1986), y de 250-325°C (métodos de Cathelineau, 1988; Cathelineau y Nieva, 1985), para el grupo (III); mientras que en el grupo (I), las temperaturas oscilaban entre 215-244°C (Walshe y Solomon, 1981), 275-301°C (Walshe, 1986), 250-354°C (Cathelineau y Nieva, 1985) y 287-435°C (Cathelineau, 1988). De hecho se puede concluir que el grupo (I) se formaría, relativamente, a más altas temperaturas y en condiciones más profundas.

Discusión

De lo anteriormente expuesto se puede concluir que el contacto del cabalgamiento de la Unidad Akañli (Ghomárides) sobre la de Tizgarine (Sébtides), y/o su funcionamiento ulterior en despegue extensional, ha jugado un papel determinante en la movilización de las soluciones mineralizadoras.

La existencia de asociaciones con Co-Ni-As y la superposición de otras con Sb-Cu-Pb-Zn-Ag-(Au), sugieren un origen profundo de las soluciones relacionado probablemente con las rocas ultramáficas y las migmatitas existentes en la base de los Sébtides y una evolución espacio-temporal de las mismas durante su migración hacia la superficie (Fkihech et al. 1991).

Se propone un esquema global multifásico de la evolución del proceso mineralizador: la primera fase estaría marcada por la formación de piritas y calcopiritas, casi general en todos los grupos, seguidas por los sulfoarsenuiros de Co-Ni (cobaltina-gersdorffita) de los grupos (I) y (II), y las arsenopiritas auríferas del grupo (V); la segunda estaría representada por los sulfuros de Pb-Zn-Cu (calcopirita, esfalerita, y galena) del grupo (III) y parte del grupo (II); la tercera, sería la responsable de la formación de los sulfosales de Cu pobres en plata (tetraedrita y bournonita) del grupo (I) y (II); la cuarta se marcaría con el enriquecimiento en plata de los sulfosales (tetraedrita-Ag, freibergita, pirargirita) del grupo (IV); la última fase estaría representada por las mineralizaciones de Sb (estibina) del grupo (V).

Referencias bibliográficas

- Barton, P.B. Jr. (1978), *Mining Geology*, 28, 293-300
Barton, P.B. y BETHKE, P.M. (1987), *Am. Mineralogist*, 72, 451-467
Brill, B.A. (1989), *Canad. Mineralogist*, 27, 263-274
Cathelineau, M. (1988), *Clay Minerals*, 23, 471-485
Cathelineau, M. y Nieva, D. (1985), *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 235-244
Chalouan, A. (1986), *Thèse Doctorale, Univ. Estrasburgo, Francia*, 317p.
Fkihech, A. y Fenoll Hach-Alí, P. (1990), *Bol. Soc. Española Mineralogía*, 13-1, 82-83
Fkihech, A., Fenoll Hach-Alí, P. y Gervilla, F. (1991), *Bol. Soc. Española Mineralogía*, 14-1, 97-98
García-Dueñas, V., Balanya, J.C., Esteras, M., Sandoval, N. y Bahmad, A. (1990), *Geologie*, 1-21, Marrakech (Maroc)
Kalogeropoulos, S.I. y Economou, G.S. (1987), *Canad. Mineralogist*, 25, 639-646
Kretschmar, U. y Scott, S.D. (1976), *Canad. Mineralogist*, 14, 364-386
Ouazzani-Touhami, M. (1986), *Thèse Doctorale, Univ. Estrasburgo, Francia*, 170p.
Sundblad, K., Zaghrisson, E., Smeds, S.-A., Berglund, S. y Alinder, C. (1984), *Economic Geology*, 79, 1660-1668
Walshe, J.L. (1986), *Economic Geology*, 81, 681-703
Walshe, J.L. y Solomon, M. (1981), *Economic Geology*, 76, 246-284

(Este trabajo está subvencionado por el Proyecto PS88-107 de la CICYT y por el Grupo de Investigación (GIMPY) Nº 4028 de la Junta de Andalucía).

**GEOLOGIA Y CONTROL TECTONICO DE LA MINERALIZACION
HIDROTHERMAL SUBMARINA DE HERRERIAS (CORDILLERAS BETICAS).**

LOPEZ GUTIERREZ, J.(1); MARTINEZ FRIAS, J.(2); LUNAR HERNANDEZ, R
(1) y LOPEZ GARCIA, J.A.(1)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Univ.
Complutense Madrid.

(2) Instituto Andaluz de Geología Mediterránea (C.S.I.C.- Universidad de
Granada), Granada.

ABSTRACT

The seafloor, hydrothermal deposit of Herrerías consists of a simple paragenesis of Fe-Mn oxides, base metal sulphides, native silver, baryte, siderite, jasper and gypsum (scarce). Its geotectonic setting corresponds to a positive "flower structure", of Upper Miocene age, within which the N-S and N150E faults were the main channels for the emplacement of the ore fluids. This mineralized structure has been formed according to a subvolcanic doming in a shear zone.

Key Words: Seafloor mineralization, Herrerías, Betic Cordillera

Introducción

La mineralización de óxidos de Fe-Mn, sulfuros de metales base y plata nativa de Herrerías forma parte del cortejo de yacimientos de metales preciosos que caracterizan el SE Ibérico. Las primeras investigaciones realizadas (Martínez Frías et al, 1989 y Martínez Frías et al, 1992 a y b) han abordado, fundamentalmente, la identificación de su mineralogía y secuencias paragenéticas, así como su relación con los procesos geotermales que aparecen íntimamente asociados dentro del área mineralizada.

En este trabajo, se realiza el estudio detallado de la geología del yacimiento, se establece el control tectónico del hidrotermalismo metalogénico y se propone un modelo integrado, de carácter local, que permite explicar el origen y emplazamiento, en ambiente submarino, de los fluidos mineralizadores, durante el Mioceno superior-Plioceno, en relación con los últimos estadios del magmatismo calcoalcalino presente en el área (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980).

En términos generales, los rasgos geológicos más representativos que definen la zona de Herrerías son los siguientes: 1) se trata de un área tectónicamente activa desde el

Mioceno inferior hasta la actualidad (Alvarez et al, 1989); 2) la sedimentación neógena ha sido afectada intensamente por un proceso hidrotermal muy localizado, que condiciona la existencia de transformaciones petrológicas y neofORMACIONES minerales asociados a formación y emplazamiento del depósito y 3) existen evidencias de la importancia del geotermalismo en relación con la génesis del yacimiento (Martínez Frías et al, 1992 a y b)

Geología y control tectónico de la mineralización

El área mineralizada principal constituye una zona elevada, con morfología romboédrica, que presenta un relieve escalonado según el cual las cotas van disminuyendo hacia el NE. La máxima cota la presenta el cerro Virtud con 67 metros sobre el nivel del mar, situado al sur del pueblo de Las Herrerías. La morfología de la zona ha sido modificada por la intensa actividad minera, apareciendo grandes volúmenes de escombreras que, en algunos casos, enmascaran la topografía natural y dificultan la investigación litológica.

Los sedimentos marinos miocenos a los que se asocia la mineralización (paragénesis simple de óxidos de Fe-Mn, barita, jasperoides, siderita, plata nativa, galena, esfalerita, pirita, calcopirita y yeso), presentan características similares a las del resto de materiales que aparecen en otras zonas de la fosa de Vera-Garrucha. La secuencia general ha sido descrita por Alvaro (1986) y Martínez Frías et al, (1989) incidiendo bien en aspectos puramente litológicos, o en la influencia del hidrotermalismo sobre los tipos petrológicos primarios. Atendiendo a los datos paleobatimétricos establecidos por Montenat y Ott D'Estevou (1977) para el periodo de emplazamiento de los fluidos, y a las características paragenéticas del yacimiento (similares a las de los depósitos que se están formando actualmente en el "East Pacific Rise", Francheteau et al, 1979; Bonatti, 1983), se ha propuesto (Martínez Frías et al, 1992 a y b) que el depósito se emplazó en un ambiente submarino, como consecuencia de actividad hidrotermal, según el modelo de "convection through crack zones" (Strens y Cann, 1982).

En conjunto, se puede distinguir una zonalidad vertical caracterizada por la existencia, de muro a techo, de: 1) zona de óxidos; 2) zona de sulfatos (fundamentalmente barita) y 3) zona de jasperoides (con mezclas de cuarzo y barita). De acuerdo con este esquema, el yacimiento presenta una morfología estratoligada, en combinación con zonas diseminadas, especialmente ricas en Pb, Zn, Ag, Mn y Fe (Martínez Frías et al, 1989). Un hecho de vital importancia es la posibilidad de observar, directamente sobre el terreno (cerro Virtud), las zonas de alimentación del sistema. Estas se asocian a intersecciones de fracturas N-S y ONO-ESE, y podrían ser los conductos de salida responsables del emplazamiento de parte de la mineralización y de las coladas de hierro que aparecen al sur del pueblo de Las Herrerías. Los conductos cortan a los materiales Tortonienses pero no a las margas mesinienses. De

hecho, las coladas de hierro fluyen sobre la superficie del techo del Tortoniense. La manifestación superficial de estas zonas de alimentación corresponde a depósitos de derrame, muy porosos, caracterizados por la presencia de barita, jasperoides y óxidos de hierro, así como a zonas muy localizadas de alteración hidrotermal (silicificación y sericitización) generadas por el ascenso de los fluidos. Estos depósitos de derrame son similares, en cierto modo, a los denominados "sinter" silíceos típicos de los sectores apicales de los complejos epitermales.

Por otra parte, desde el punto de vista tectónico, la zona de Herrerías se caracteriza por un alto grado de fracturación. Las fracturas pueden agruparse en tres sistemas:

1) Desgarres NNE-SSO senestrales, pertenecientes al corredor de Palomares. Limitan la zona por el E y por el O. Se desarrollan en el Tortoniense, aunque los grandes movimientos en esta zona se producen en el Messiniense Superior. Utilizando como marcadores las rocas volcánicas, y las filitas triásicas a las que afectan (Sierra Almagrera y Sierra Cabrera), se puede calcular un salto en dirección de unos 8 Km aproximadamente. Es bastante probable que estas fallas sigan activas en la actualidad, ya que los epicentros de los terremotos recientes se alinean según direcciones NNE-SSO y E-O. Los dos desgarres que limitan el área de Herrerías podrían interpretarse como un sistema en "Echelon" en el que la zona de interferencia coincidiría exactamente con el área mineralizada.

2) Fallas subverticales ONO-ESE. La ausencia de buenos marcadores hace difícil la apreciación de su sentido de movimiento. Además los saltos originales han sido trastocados posteriormente por las fallas del tercer sistema. Sin embargo utilizando como marcador el límite Messiniense-Plioceno o el límite Tortoniense - Pleistoceno, (cuando falta el Messiniense), se puede deducir que se trata de fallas inversas con cierta componente direccional. Estas fracturas dan lugar a la zona de interferencia entre los desgarres del corredor de Palomares. Esta zona presenta una morfología romboédrica dividida en bloques, limitados, a su vez, por las fallas de este segundo sistema.

3) Fracturas subverticales con orientación variable: N-S N190E y N150E. Estas fallas han actuado, en algunos casos, como normales puras y, en otros, con una componente inversa, utilizando como marcadores las cotas a las que aparecen, en bloques contiguos, el Messiniense y/o el Pleistoceno. Las fallas N-S y N190E son las más importantes; las primeras por presentar los saltos mayores (hasta 60 m en la vertical), y las segundas por presentar el control aparente de la mineralización. Finalmente, las fracturas N150E son normales, y se pueden apreciar a nivel métrico y hectométrico. A escala métrica siempre van asociadas a escape de fluidos afectando a las margas mesinienses (Martínez Frías et al, 1992a y b), con desarrollo local de estructuras fumarólicas submarinas, especialmente ricas en Mn y Fe (máximos de 1640 ppm y 10.46%) y plata nativa. Estas fracturas aparecen, en otras zonas de

la fosa de Vera-Garrucha, rellenas de yeso fibroso, con el eje mayor de los cristales perpendicular a las paredes de la fractura, indicando una dirección de extensión N60E. En zonas próximas al yacimiento, se han encontrado fracturas con estas mismas características, que presentan una orientación N180E.

A escala hectométrica, estas fallas limitan la zona de estudio por el oeste, con saltos en la vertical de hasta 10 metros. En general, este tercer sistema ha generado el relieve final de Las Herrerías, según una tectónica de bloques limitados por fallas subverticales. Estas fracturas se consideran post-mesinienses aunque durante el Pleistoceno parecen haber actuado en varios pulsos, ya que los conglomerados aparecen a veces adaptándose a un relieve previo o bien cortados por este mismo sistema.

En la figura 1 pueden observarse algunas relaciones entre los principales sistemas de fracturación que afectan a los sedimentos del área mineralizada de Herrerías.

Modelo genético

El modelo propuesto se inicia con el volcanismo shoshonítico del Tortonense superior. Posteriormente, la existencia de esfuerzos compresivos, con orientación NO-SE, condicionaría los desplazamientos de los grandes desgarres, entre los que se encuentra el accidente tectónico más importante de la zona de estudio (falla de Palomares). La geometría de esta falla no sería la de un único plano, sino que, al menos, aparecen dos zonas principales: una al oeste del pueblo de Las Herrerías, y otra que pondría en contacto la Sierra Almagrera con los sedimentos marinos miocenos. Su desplazamiento sería posterior a las manifestaciones volcánicas shoshoníticas, y podría considerarse una zona de cizalla senestral, con corredores menores asociados. Dentro de estos corredores, los esfuerzos compresivos, N150E-N180E, se resolverían en zonas con compresión y extensión locales, originando dúplex en forma de flor positiva (en las zonas sometidas a transpresión), y en flor negativa (en las zonas sometidas a transtensión).

Por lo tanto, de acuerdo con este modelo, la zona de Herrerías correspondería a una estructura en flor positiva - de acuerdo con Barragán et al, 1990 -, con forma romboédrica ("Rombohorst") (finales del Messiniense), como consecuencia de la actuación combinada de dos procesos: a) transpresión dentro de un sector anómalo de la zona de cizalla senestral (zona de interferencia de un sistema en "Echelon") y b) posible emplazamiento (Plio-Pleistoceno) de un domo subvolcánico no aflorante (la zona se encuentra aún activa en cuanto a geotermalismo y sismicidad), que originaría una tectónica de bloques, y que modificaría, al menos en parte, la morfología original condicionada por la falla de Palomares.

Por último, teniendo en cuenta que durante el Plio-Pleistoceno la orientación de los esfuerzos compresivos varía entre N150E y N-S,



Fig. 1A- Cerro Virtud: área mineralizada principal. Fracturas subverticales del tercer sistema, dando lugar a una tectónica de bloques. Obsérvese el claro control que ejercen estas fracturas sobre las zonas mineralizadas.

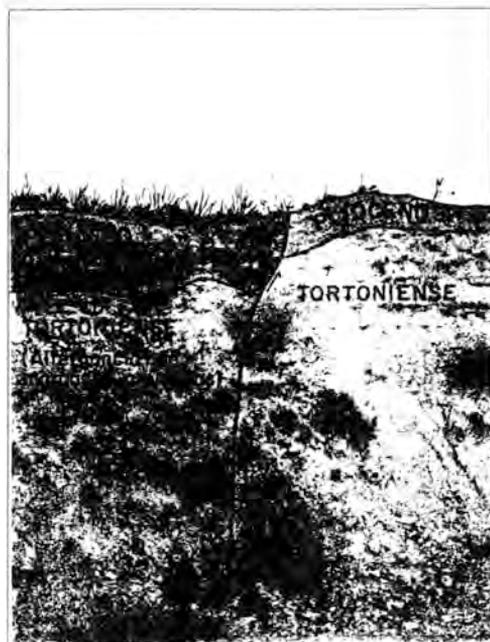


Fig. 1B- Fractura del segundo sistema afectando al Tortoniense y al Plio-Pleistoceno.

se generarían, en esta zona, fracturas de tracción paralelas al eje compresivo, pero con dirección de extensión perpendicular (N60E), indicada por la orientación de los cristales de yeso fibroso. Parece lógico pensar que el domo y los fluidos mineralizadores, en su ascenso, aprovecharían estos planos de debilidad, por lo que la mineralización de Herrerías estaría controlada por las fracturas N-S y N150E, o por la intersección de estas fracturas con las del sistema ONO-ESE.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto PB87-0372, financiado por la DGICYT, y del proyecto IGCP (IUGS/UNESCO) N°318. Agradecemos al Dr. Sanz de Galdeano sus comentarios y sugerencias, así como la lectura crítica del manuscrito.

Referencias

Alvado, J.C. (1986): *Thesis Sc., Mém. Sc. Terre, Univ. P. et M. Curie*, 86-23, 232p.

Alvarez, F.; Aldaya, F. y Navarro-Vilá, F. (1989): *Estudios Geol.*, 45, 369-374.

Barragán, G.; Montenat, C. y Ott d'Estevou, Ph. (1990): En: *Iberian Neogene Basins, Paleontología y Evolución*, 2, 322 p.

Bonatti, E. (1983): En: *Hydrothermal Processes at Seafloor spreading centers*, Plenum Press, 796p.

Francheteau, J.; Needham, H.D.; Choakroune, P.; Juteau, T.; Seguret, M.; Ballard, R.D.; Fox, P.J.; Normark, W.; Carranza, A.; Canbon, P. y Hekikinian, R. (1979): *Nature*, 277, 523-528.

López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980): *Estudios Geol.*, 44, 243-251.

Martínez Frías, J.; García Guinea, J.; López Ruiz, J.; López García, J. y Benito, R. (1989): *Bol. S.E.M.*, 12, 261-271.

Martínez Frías, J.; García Guinea, J. y López Ruiz, J. (1992a): *Acta Univ. Carol.* (en prensa)

Martínez Frías, J.; García Guinea, J.; López Ruiz, J. y Reynolds, G.A. (1992b): *Economic Geol.* (en prensa)

Strens, M.R. y Cann, J.R. (1982): *Geophys. J.R. Astron. Soc.*, 71, 225-240.

**QUIMISMO DE LAS PARAGENESIS ASOCIADAS AL VULCANISMO
TERCIARIO DEL SECTOR AGUILAS-SIERRA ALMAGRERA (SE DE ESPAÑA)**

MORALES RUANO, S. (1) y FENOLL HACH-ALI, P. (1)

(1) Dpto. Mineralogía-Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea.
Universidad de Granada y CSIC. 18002 Granada.

Abstract. BPGC filonian deposits, with Fe-Co-Ni sulfides and sulfoarsenides, and Cu-Ag-Zn-Fe sulfosalts are related with Tertiary vulcanism of SE Spain. Both field and laboratory observations (mineral parageneses, textures and mineral chemistry) indicate that all these deposits were generated by a four-stages hydrothermal process.

Key words. Hydrothermal ore deposits, sulfides, sulfoarsenides, sulfosalts, SE Spain, Tertiary vulcanism.

Introducción

Asociadas a las rocas calcoalcalinas potásicas y shoshoníticas del SE de España aparecen una serie de depósitos filonianos de tipo BPGC encajados en los materiales Alpujárrides y Nevado-Filábrides de la Cordillera Bética aflorantes en el sector Aguilas-Sierra Almagrera. Algunos de estos depósitos fueron explotados en el pasado aunque en la actualidad tan sólo existen labores mineras de aprovechamiento de escombrera.

Este tipo de yacimientos ha sido ampliamente estudiado en afloramientos más septentrionales (zona de Cartagena, Oen et al. 1975; Kager, 1980) o más meridionales (zona de Cabo de Gata, Cunningham, 1990; Sanger von Oepen, 1990) pero en el área objeto de este trabajo (Sierra Almagrera, Sierra del Aguilón, Loma de Bas) los únicos trabajos que se disponen (Martinez et al., 1989 y Castroviejo 1990) describen la mineralogía y su relación con las rocas de caja. En esta comunicación se presentan los primeros resultados de la investigación sobre quimismo mineral que se está llevando a cabo en las paragénesis encontradas en el sector.

Materiales encajantes

Los materiales encajantes de la mineralización pertenecen (Alvarez, 1987) al Complejo Alpujárride, tramo inferior de la Unidad de Loma de Bas con micaesquistos y esquistos cuarzosos con grafito, y al Complejo Nevado-Filábride, Unidad del Cantal con micaesquistos y cuarcitas con estauroлита, granate, distena y sillimanita.

Relacionados espacialmente con la mineralización, aparecen rocas volcánicas shoshoníticas y calcoalcalinas potásicas (Lopez Ruiz, 1984). En la zona de Aguilas, además, se ha detectado la presencia de pórfidos microtonalíticos asociados con la mineralización (Castroviejo, 1990).

Morfología de la mineralización

La mineralización se presenta en forma de filones o diseminada en la roca de caja cercana a los mismos. Los filones encajan aprovechando fracturas, -de dirección N10W en Sierra Almagrera y E-W en Aguilas-, coincidentes con sistemas de carácter regional, tienen un espesor variable que oscila entre unos centímetros y algo menos de un metro, y están rellenos de sulfuros y carbonatos de carácter primario o brechoide. En ambos casos, cuando afloran, se encuentran transformados a óxidos de hierro y/o sulfatos de alteración. Las mejores muestras se observan en las escombreras de los correspondientes pozos de explotación.

Mineralogía y texturas

La mineralización esta constituida, en orden de abundancia, por galena, esfalerita, calcopirita, pirita y marcasita; como minoritarios aparecen arsenopirita, pirrotina, bismuto nativo, bismutinita, sulfosales de Pb-Bi, pirita arsenical, gersdorffita, sulfoarseniuros de Fe-Co-Ni, bournonita, tetraedrita, veenita, argentopentlandita y cubanita; siderita, barita y cuarzo en la ganga y limonita, covellina, cerusita, malaquita, alunita y jarosita como productos de alteración.

Las características más relevantes de los sulfuros son las que se indican a continuación.

La *calcopirita* es muy abundante y se encuentra según tres variedades texturales principales:

- * englobando fases de alta temperatura (argentopentlandita y cubanita) e inclusiones de esfalerita en forma de estrella; esta calcopirita presenta maclas lamelares. Otras veces la calcopirita se encuentra dentro de la esfalerita, en forma de pequeñas inclusiones tipo "disease" (Barton et al. 1987). Ambos tipos forman parte de la primera etapa de cristalización de las menas.

- * en una segunda etapa, la calcopirita aparece englobando a los sulfuros y sulfoarseniuros de Fe-Co-Ni y a minerales del grupo del bismuto. Este textura de carácter pecilítico es la más frecuente.

La *esfalerita* es también muy abundante. Se presenta en un amplio rango de la secuencia paragenética. Cuando va asociada a la calcopirita de la etapa I, aparece como cristales hipidiomorfos de gran tamaño observándose en algunos de ellos inclusiones de calcopirita "disease". En la etapa II, aparece con menor tamaño y en menor proporción. En una etapa posterior (etapa IV), aparece como pequeños cristales con textura colomorfa y recrecidos sobre ellos mismos. El contenido en hierro es alto en las esfaleritas de las etapa I y prácticamente nulo en las de la etapa IV. Las esfaleritas de la etapa I ricas en hierro y sin inclusiones de calcopirita, presentan una zonación composicional con mayor concentración de hierro en el centro de los cristales (hasta 8.09 % atómico) y menor en el borde (6.25 % atómico), mientras que las esfaleritas que presentan inclusiones de calcopirita tienen mayor porcentaje de hierro (hasta un 9.85 % atómico).

La *argentopentlandita* es muy escasa y se presenta incluida en la calcopirita con hábitos subredondeados. El contenido en plata oscila alrededor del 10 % atómico.

La *cubanita* es muy escasa y también se presenta incluida en la calcopirita. Este hecho ha sido interpretado por Ramdohr, (1980) como indicativo de una temperatura de formación entre 250°C y 300°C.

La *bismutinita* se presenta como inclusiones idiomorfas aciculares dentro de la pirita o de la calcopirita de la etapa II. Frecuentemente está reemplazada, total o parcialmente, por una sulfosal de Pb-Bi que, aunque su análisis mediante microsonda electrónica se hace extremadamente difícil por el pequeño tamaño de grano que presenta, podría ser asimilado al tipo *Lindströmita* (?).

El *bismuto nativo* es muy escaso y se encuentra siempre en relación con la bismutinita. Esto puede ser debido a un reemplazamiento de bismutinita por bismuto, ya que en los agregados de cristales que se forman hay una gran variedad de composiciones intermedias que justificarían este proceso.

La *pirita* es muy abundante. Se encuentra generalmente asociada a la *marcasita* sin que se pueda decir cual de ellas es anterior puesto que se pueden encontrar cristales de marcasita incluidos en la pirita y viceversa -menos frecuente-. Ambas se presentan en un amplio rango de la secuencia paragenética, lo cual les da una gran variedad textural: cristales idiomórficos de gran tamaño, de hasta 3 cm; bandeados botroidales que pueden contener niveles alternantes de ganga; agregados globulares frecuentemente recrecidos por cristales idiomórficos; estructuras concéntricas formadas por cristales idiomórficos recrecidos por pirita/marcasita de tamaño de grano más fino; pirita framboidal, etc. Frecuentemente la pirita está recrecida por una pirita arsenical (As= 1.71 % atómico), en especial cuando aparece en la etapa I.

La *marcasita* en ocasiones precipita intercrecida sobre la esfalerita. En otras ocasiones pseudomorfiza posibles cristales de pirrotina y puede estar rodeada por arsenopirita. Esto ha sido interpretado en la zona de Cartagena (Arribas et al., 1980) como el resultado de un descenso brusco de la temperatura.

La *pirrotina* se presenta como inclusiones de pequeño tamaño dentro de la pirita o de la marcasita. En algunas ocasiones muestra secciones hexagonales aunque es difícil que se preserven cristales idiomórficos. Es pseudomorfizada por la marcasita y frecuentemente aparecen bien desarrolladas las texturas en "ojo de pajaró".

La *gersdorffita* es poco abundante. Se presenta muy idiomorfa con desarrollo de secciones pentagonales muy definidas. Está diseminada en la siderita o englobada por la calcopirita. Presenta sistemáticamente una zonación química con mayor contenido de Ni (y menor contenido de Fe y Co) en el centro de los cristales (Ni= 32.66; Fe= 0.64; Co= 0.68 % atómico), y menor en el borde (Ni= 31.03; Fe= 2.63; Co= 0.73 % atómico).

Los **sulfoarseniuros de Fe, Co y Ni** son poco abundantes. Cuando se encuentran cristales de suficiente tamaño se puede observar también una zonación composicional que se manifiesta como un bandeo simétrico que comienza en un núcleo de pirita rica en arsénico, continúa con sulfoarseniuros con proporciones variables de Fe, Co, Ni, y culmina con la formación de gersdorfita.

La **arsenopirita** es poco abundante. Se presenta como pequeños cristales diseminados. En los de mayor tamaño, se observa un núcleo a partir del cual crece una segunda generación de arsenopirita.

La **galena** fue, junto con la esfalerita, el sulfuro más explotado en el sector. Es el mineral que caracteriza la etapa III. Los valores de Sb son altos (1.51 % atómico) y los de Ag casi nulos. Su hábito es xenomorfo. En las fases de la etapa IV, asociadas a la barita fibrosa, presenta morfologías dendríticas.

En relación con la galena de la etapa III aparecen sulfosales de Pb de tipo veenita, bournonita y tetraedrita.

La **veenita** aparece en forma de agregados, a veces fibrosos o fibroso-radiales, que frecuentemente incluyen cristales de calcopirita y de tetraedrita. La **bournonita** tiene hábitos hipidiomorfos y en ocasiones desarrolla cristales de gran tamaño. La **tetraedrita** suele ser xenomorfa y aparece según dos variedades: una rica en Ag y Fe (Ag= 8.7%; Fe= 4.71%; Cu= 29.24%; Zn= 1.89% atómico) y otra sin Ag y Fe y más rica en Cu y Zn (Ag= 0.13%; Fe= 0.01%; Cu=33.88%; Zn= 6.67% atómico). En algunas ocasiones desarrolla cristales hipidiomorfos que presentan una alternancia de bandas claras y oscuras en la imagen de electrones retrodispersados. Esta ritmicidad es debida a un mayor grado de sustitución de As por Sb (hasta un 5% atómico) en las bandas más oscuras.

MINERALOGIA	ETAPA I	ETAPA II	ETAPA III	ETAPA IV	SUPERGENICO
CALCOPIRITA					
ESFALERITA					
PENTLANDITA-Ag					
CUBANITA					
PIRROTINA					
BISMUTO					
BISMUTINITA					
SULFOSAL DE Bi-Pb					
MARCASITA					
PIRITA					
PIRITA-As					
SULFOARSENIURO Fe-Ni-Co					
GERSDORFITA					
ARSENOPIRITA					
GALENA					
BOURNONITA					
TETRAEDRITA					
VEENITA					
COVELLINA					
MALAQUITA					
AZURITA					

Figura 1. Etapas de depósito y secuencia de cristalización.

Discusión

En la Figura 1, se da una síntesis de la secuencia de cristalización de las menas en el sector Aguilas-Sierra Almagrera, en la que se aprecia que las mineralizaciones que aparecen en la zona estudiada se pueden agrupar en cuatro etapas hidrotermales y una posterior de alteración supergénica.

La primera etapa está caracterizada por la presencia de argentopentlandita y cubanita englobadas por calcopirita y esfalerita; la segunda etapa es cuantitativamente la más importante y se caracteriza por la presencia de calcopirita pecilítica que engloba los sulfuros y sulfoarseniuros de Fe-Co-Ni y a los minerales del grupo del bismuto; la tercera etapa se caracteriza por la presencia de galena y sulfosales de Cu y Pb y, por último, en la cuarta etapa aparecen galenas dendríticas, esfaleritas colomorfas y piritas botroidales, que se pueden asociar a las etapas finales del hidrotermalismo.

La mineralización se puede interpretar como producto de un hidrotermalismo en varias fases, asociado a los últimos estadios del vulcanismo miocénico de la región, que varía desde mesotermal, en las etapas iniciales, hasta epitermal en las finales.

Referencias bibliográficas

- Alvarez, F. (1987). Tesis Doctoral, *Universidad de Salamanca*, 371 pp.
- Arribas, A.; Espinosa, J. y Moro, C. (198X), *Tecniterrae*, 54, 12-40.
- Barton, P.B. y Behtke, P.M. (1981), *Amer. Mineralogist*, 72, 452-467.
- Castroviejo, R.; Nodal, T.; Podwysocki, M.H. y Insua, M. (1991), *Bol. Soc. Española Mineralogía*, 14, 183-200.
- Cunninghaam, C.G.; Arribas, A.; Rytuba, J.J. y Arribas, A. (1990), *Mineralium Deposita*, 25, s21-s28.
- Lopez Ruiz, J. y Rodriguez Badiola, E. (1980), *Estudios Geológicos*, 36, 5-63.
- Martinez Frías, J.; García Guinea, J.; Lopez Ruiz, J.; Lopez García, J. y Benito García, R. (1989), *Bol. Soc. Española Mineralogía*, 12, 261-271.
- Kager, P. (1980). Tesis doctoral, *Universidad de Amsterdam*, 203 pp.
- Oen, I.S.; Fernandez, J.C. y Manteca, J.I. (1975), *Economic Geology*, 70, 1259-1278.
- Ramdohr, P. (1980), *The ore mineral and their intergrowths*, Pergamon Press, Oxford, 1169 pp.
- Sanger-von Oepen, P.; Friedrich, G. y Kisters, A. (1990), *Mineralium Deposita*, 25, s36-s41.

(Este trabajo está financiado por el Proyecto PS88-107 de la CICYT y por el Grupo de Investigación (GIMPY) n° 4028 de la Junta de Andalucía).

CONTENIDO EN PLATA DE LAS MINERALIZACIONES DE PLOMO-ZINC DE LA REGION DEL VALLE DE ALCUDIA (CIUDAD REAL). IMPLICACIONES EN LA GENESIS DE YACIMIENTOS HIDROTERMALES DE METALES BASE.

PALERO FERNANDEZ, F.J. (1) y MARTIN IZARD, A. (2).

(1) Dpto. de Geología de Minas de Almadén S.A.

(2) Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad de Oviedo.

ABSTRACT.- In the Alcudia Valley region (Central-south of Spain), 5 different types of Pb-Zn ores can be found. the most important of them is the 4th type, wich is made up by veins hosted in open fractures affecting the Precambrian-Lower Paleozoic metasedimentary sequence. The ore was formed during 3 main and 2 later successive atapes. Ag content in ores of fourth type show a clear regional pattern, showing a preferential distribution according with corridors where Ag content increase towards residual thermal focus related with hercinian granitics rocks.

KEY WORDS.- Lead-zinc, silver, Alcudia Valley, hidrothermal ore-deposits, ore-forming processes.

La región del Valle de Alcudia (Ciudad Real), situada en el sector meridional de la Zona Centroibérica, ha sido un importante centro productor de minerales de Pb-Zn desde finales del siglo pasado hasta hace muy poco tiempo. Su importancia metalogénica se refleja en la gran profusión de indicios mineros, estando catalogados 485 casos en un territorio de poco más de 2500 Km².

Desde el punto de vista geológico, las rocas que afloran en la región son mayoritariamente detríticas, distribuidas en tres conjuntos litoestratigráficos bien definidos que son, de muro a techo, el Precámbrico ("Alcudiense"), equivalente al Complejo Esquisto-grauwáquico de Salamanca y Extremadura; el Paleozoico Inferior, potente serie de alternancias de ortocarcitas, areniscas y pizarras negras; y el Carbonífero Inferior ("Culm"), potente y monótona serie de conglomerados, areniscas y pizarras negras. Recubriendo a estas rocas aparecen sedimentos post-orogénicos del Carbonífero Superior, terciarios y cuaternarios.

La estructuración geológica de la región se debe a la orogenia hercinica, la cual se manifiesta mediante dos fases deformativas. La primera fase es la más importante y consistió en un plegamiento generalizado producido por un aplastamiento casi N-S. La 2ª fase tuvo lugar como consecuencia de un acortamiento E-O, que produjo una deformación heterogénea puesta de manifiesto, principalmente, por fracturación y bandas de cizalla levóginas de rumbo NO-SE.

Por último, grandes cuerpos intrusivos de rocas graníticas tardi-hercinicas aparecen localizadas hacia los límites de la región. Así, todo su borde meridional corresponde al batolito de los Pedroches, y en su parte más occidental se encuentra el plutón de Fontanosas.

El gran número de indicios mineros de esta región no responden a un único modelo de yacimiento. Por contra, se reconocen unas tipologías muy bien caracterizadas y diferenciables entre sí, que muestran la actividad de distintos procesos metalizadores a lo largo de la historia geológica de la región. Estos grupos tipológicos, establecidos y estudiados en detalle por PALERO (1991), quedan definidos de la siguiente forma:

***TIPO-I:** Son filones deformados de esfalerita y galena con ganga de cuarzo, que aparecen encajados en fracturas de cizalla en las rocas precámbricas.

***TIPO-II:** Son yacimientos filonianos muy deformados de piritita, esfalerita, galena y calcopirita con ganga de cuarzo, encajados en la formación de Ordovícico Inferior denominada Estratos Pochico.

***TIPO-III:** Son yacimientos filonianos de morfología irregular, emplazados en fracturas que afectan a las alternancias más altas de la serie del Paleozoico Inferior. Presentan mineralizaciones de esfalerita y galena con ganga de cuarzo y carbonatos.

***TIPO-IV:** Son mineralizaciones filonianas que aparecen como rellenos de espacios abiertos en fracturas con un marcado carácter distensivo, las cuales afectan de forma indistinta a toda la serie sedimentaria plegada. Están constituidas básicamente por galena y carbonatos, pero con cantidades variables de sulfosales, esfalerita, barita y otros sulfuros.

***TIPO-V:** son mineralizaciones estratoides de esfalerita, galena, cuarzo y carbonatos, que aparecen en forma de diseminaciones y vetillas en el único nivel carbonatado de la serie paleozoica (Caliza Urbana).

Fuera de esta clasificación tipológica referida a los yacimientos de Pb-Zn, los cuales constituyen el 93.6% del total, hay unas pocas mineralizaciones de As-W-Sn, de Bi, de Cu y de Sb, que, aunque son pequeñas, tienen un valioso significado genético.

Dentro de los yacimientos de Pb-Zn, los del TIPO-IV son el grupo más importante con un 69.8% del total de casos. Su importancia es aún mayor teniendo en cuenta las dimensiones de los criaderos, pues todas las grandes minas pertenecen a este grupo. Tanto es así que se puede estimar que el 85% del plomo producido y más del 95% de la plata han salido de filones de este grupo.

Con la finalidad de conocer el contenido en Ag de todas las mineralizaciones de Pb-Zn, se procedió al análisis de este noble metal por absorción atómica. Las muestras utilizadas fueron del todo-uno de cada yacimiento y los resultados analíticos fueron referidos a la ley de Pb+Zn de cada muestra, con la intención de homogeneizar los datos respecto a un valor absoluto (gramos de Ag metal respecto a tonelada de Pb+Zn metal).

En la tabla adjunta se indican los valores medios y la desviación estándar de la Ag contenida en todas las tipologías.

Lo primero que llama la atención es la corta variación de valores en cada una de ellas, con desviaciones estandard muy próximas a la media a excepción de las mineralizaciones del tipo-IV. Esto significa que, exceptuando dichos yacimientos, los contenidos en plata en cada uno de los grupos tipológicos tiene una distribución gaussiana normal, es decir, que las poblaciones están perfectamente definidas sin que existan valores anómalos. Reflejo de esto es el histograma general, que tiene una acusada forma lognormal (fig. 1), y en el que sólo aparece con claridad una población anómala en los contenidos superiores a 1585 gr Ag/Tn Pb+Zn.

	Media	Desviación	Nº de casos
	aritmética	estandard	analizados
Tipología-I.....	332.40	293.04	25
Tipología-II.....	298.95	216.85	45
Tipología-III.....	419.05	350.43	21
Tipología-IV.....	740.08	1189.65	310
Tipología-V.....	271.28	329.56	7
Valores ponderados para todos los yacimientos.....	640.77	1059.49	408

TABLA-I

TABLA-I

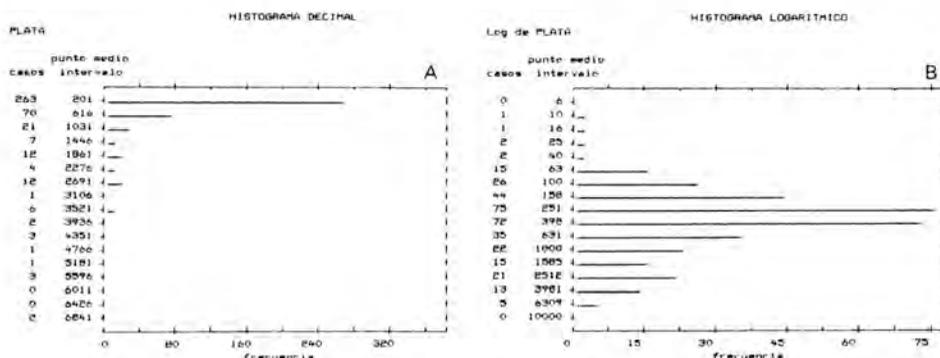


Figura 1.- Histogramas de frecuencia del contenido en plata en los yacimientos de la región del Valle de Alcudia.

Muy interesante resulta el análisis estadístico exclusivo de los contenidos en Ag de las mineralizaciones del tipo-IV. En estos yacimientos, el valor alto de la desviación estandard, 1193.89 sobre un valor medio de 738.5 gr Ag/tn Pb+Zn, indica la existencia de valores marcadamente anómalos dentro del conjunto.

El histograma de frecuencia muestra una acusada distribución logaritmica (fig. 2A). En el histograma logaritmico (fig. 2B) aparece también una población anómala, la de contenidos superiores a 1585 gr Ag/Tn de Pb+Zn, que coincide con el valor deducido en el procesamiento conjunto de todos los tipos. Eliminando los cuatro valores inferiores a 40 gr, se obtiene un histograma con tamaño de clase más pequeño y que es marcadamente multimodal. En el se diferencian claramente varias poblaciones, las cuales quedan definidas por los siguientes umbrales (fig. 2C):

- Valores menores de 118 gr Ag/Tn Pb+Zn.
- Valores comprendidos entre 118 y 219 gr Ag/Tn Pb+Zn.
- Valores comprendidos entre 220 y 758 gr Ag/Tn Pb+Zn.
- Valores comprendidos entre 759 y 1412 gr Ag/Tn Pb+Zn.
- Valores superiores a 1412 gr Ag/Tn Pb+Zn.

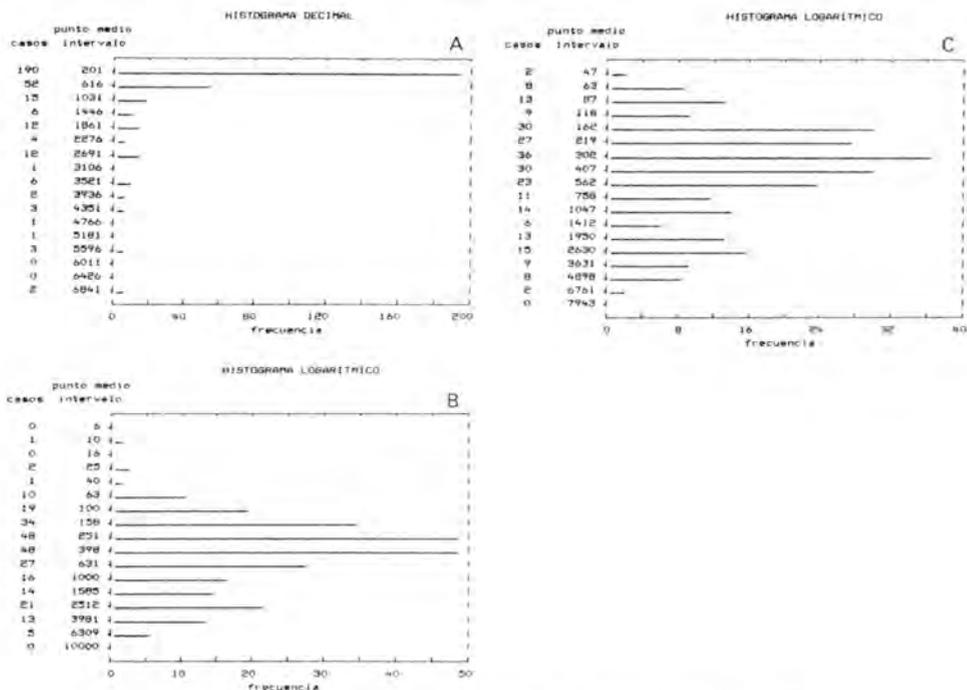


Figura 2.- Histogramas de frecuencia del contenido en plata en los yacimientos de la tipología-IV.

La distribución regional de estas poblaciones es realmente sorprendente. En la figura 3 se puede observar que las distintas poblaciones quedan perfectamente definidas mediante un mapa de contornos. Estos contornos señalan claramente unos corredores donde los contenidos de Ag se ajustan perfectamente a una distribución sumamente regular, de tal forma que los valores son mayores cuanto más cerca se halla una mina al comienzo del corredor argentífero.

La conclusión es obvia: los contenidos en Ag de los yacimientos de tipo-IV se distribuyen estadísticamente con una clara pauta regional. Es decir, el contenido en Ag en una mineralización del tipo-IV depende de su posición geográfica, lo que indica la existencia de factores genéticos que regulan su distribución.

El significado de esta distribución en "corredores argentíferos" puede ser interpretado como el camino seguido por las soluciones hidrotermales desde unos focos térmicos residuales, pequeñas apófisis graníticas situadas cerca del contacto de los grandes cuerpos intrusivos, que habrían dado lugar a grandes circuitos convectivos según un modelo semejante al propuesto por SIMPSON et al. (1979) y PLANT et al. (1982).

Varios argumentos invitan a pensar que esta hipótesis es cierta. En primer lugar, todos estos yacimientos presentan una evolución paragenética común que consiste en una sucesión de 5 etapas de cristalización. Las 3 primeras son las que definen propiamente a esta tipología y consisten en una deposición continua de una fase precoz, caracterizada por mispíquel y pirrotina, de una fase argentífera, reflejada por la aparición de sulfosales, y de una fase principal, cuyos minerales más representativos son la galena y la dolomita-ankerita. La distribución regional de estas fases de cristalización es absolutamente equivalente a los "corredores argentíferos". La presencia en la paragénesis de minerales de la fase precoz depende grandemente de la proximidad respecto a los cuerpos intrusivos, y solo en los yacimientos situados muy cerca de ellos se reconocen la pirrotina y el mispíquel. Otro hecho muy significativo es que los "corredores argentíferos" arrancan de zonas donde existen yacimientos de claro origen ígneo, en los 2 corredores meridionales serían los de Bi y Sn-W-As de Conquista y de Bi de Venta de Azuél; y en el septentrional los de W-As de El Moto.

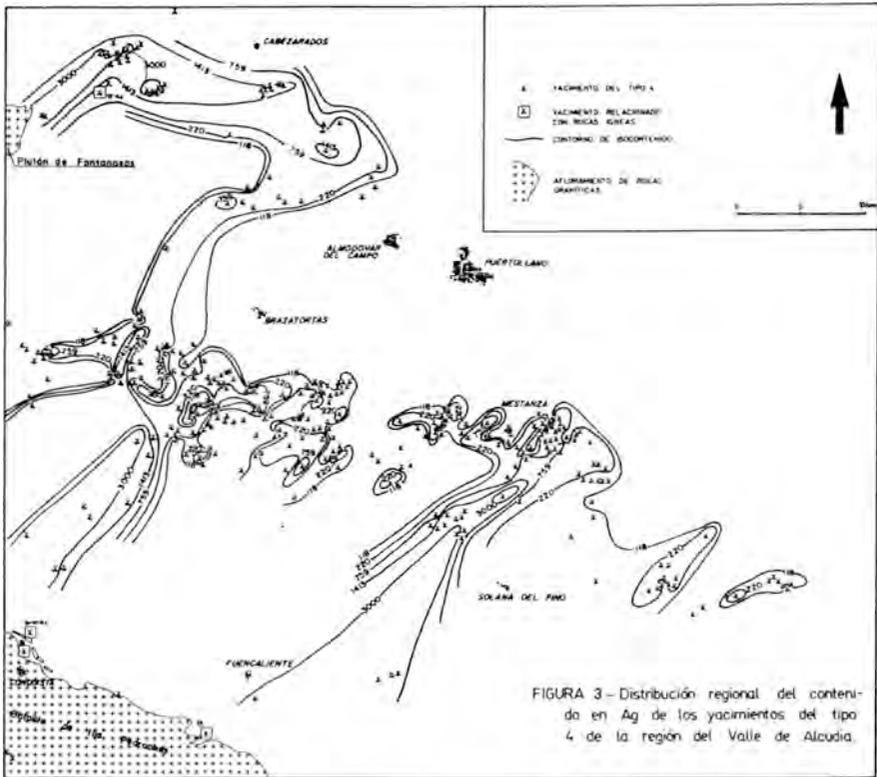
Los datos de isótopos estables de azufre muestran, tanto en las galenas como en las esfaleritas, unos valores δS^{34} cercanos a 0/‰, sobre todo en los yacimientos más próximos a las apófisis ígneas, lo que indicaría una participación importante de las rocas graníticas en el proceso metalizador.

Los estudios de inclusiones fluidas muestran soluciones acuosas de alta salinidad y con gran cantidad de cationes. Las temperaturas de homogenización son bajas, valores próximos a 100°C, que parecen ser ligeramente más bajos en los yacimientos situados más lejos de los cuerpos ígneos, aspecto que debe ser confirmado en posteriores trabajos de investigación.

En resumen, el principal proceso metalizador en la región del Valle de Alcudia tuvo su origen en la intrusión de los stocks graníticos tardihercínicos, en especial las pequeñas apófisis, las cuales representaron focos de calor residual una vez finalizado el proceso intrusivo. Este hecho ocasionó el establecimiento de un importante sistema hidrotermal convectivo, que dio lugar a una zonación paragenética desde mineralizaciones propias de las rocas ígneas, encajadas en ellas o en su inmediato entorno, a otras exclusivamente plumbíferas en zonas alejadas de los granitos. El contenido en Ag de todos los yacimientos reflejarían perfectamente la disposición espacial del sistema hidrotermal, el cual tuvo lugar mediante 3 corredores, 2 en relación con el batolito de Los Pedroches, y el otro en relación con el plutón de Fontanosas.

Referencias.-

- Palero, F. J. (1991): *Evolución geotectónica y yacimientos minerales de la región del Valle de Alcudia (sector meridional de la Zona Centroibérica)*. Tesis doctoral, Univ. de Salamanca.
- Plant, J. A.; Simpson, P. R.; Green, P. M.; Watson, J. V.; and Fowler, M. B. (1983). *Metalliferous and mineralized caledonian granites in relation to regional metamorphism and fracture systems in northern Scotland*. *Trans. Inst. Min. Metall. (sect. B: Appl. Earth Sci.)*, vol. 92, pp. 33-42.
- Simpson, P. R.; Brown G. C.; Plant, J. A.; and Ostle D. (1979): *Uranium mineralization and granite magmatism in the British Isles*. *Trans. R. Soc. Lond. A.*, vol. 291, pp. 385-412.



ANÁLISIS MULTIVARIANTE EN ROCAS CARBONATADAS Y SU RELACION CON LAS MINERALIZACIONES DE Pb-Zn EN EL FLANCO SUR DEL SINCLINAL DE BIELBA DEL OESTE DE CANTABRIA (ESPAÑA).

BRAVO FERNANDEZ, J.I. (1)

(1) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

ABSTRACT

Aptian carbonate rocks were sampled in the proximity of Pb-Zn mineralizations in western Cantabria. Multivariate analysis and petrographic studies have been made in order to clarify the origin of this kind of mineralizations. Limestones and dolostones show high Zn and Fe contents, so mineralizations could be present in both lithologies. In general sphalerite is more abundant in Fe-rich dolostones "ankerites" since petrographic studies show that high porosity is associated to dolomitization processes, which are the main ore-bearing vehicle.

Key Words: Aptian, Carbonate rocks, Lead-Zinc, Cantabria west, ankerite, Mineralizations.

Los estudios realizados mediante análisis multivariante (componentes principales, gráficas bivariantes y cluster de variables), dentro del "paquete" BMDP, han servido para conocer de una manera mucho más clara el comportamiento de una serie de variables: Ca, Mg, Fe, Mn, Pb, Zn, Sr y Cu, en rocas carbonatadas próximas a las mineralizaciones de Esfalerita-Galena del Cretácico inferior de una zona del oeste de Cantabria.

Las muestras se han recogido en afloramientos superficiales dentro del flanco sur del sinclinal de Bielba siendo el total de las mismas 140; estas corresponden a los siguientes cortes -de oeste a este-: 1- Casamaria (27)*, 2- Otero (16), 3- Puente de Arrudo (14), 4- Rábago (20), 5- Norte de Celis (39) y 6- Cuévanos (24). Todas ellas situadas dentro de la Hoja 57 (Cabezón de la Sal) del Mapa Geológico de España a escala 1: 50.000.

En primer lugar se han obtenido los valores medios de dichos elementos tanto en calizas como en dolomías de forma que para las primeras el Pb, Sr y Cu con 59, 357 y 14 g/t, son superiores a los obtenidos en las dolomías con 57, 49 y 11 g/t, respectivamente. El Fe, Mn y Zn, por el contrario, es más abundante en esta última litología con 8153, 329 y 110 g/t, que en las calizas con 6705, 259 y 41 g/t., respectivamente.

En relación al análisis multivariante -Componentes principales-, se obtiene una variación explicada del 85% de un total de cinco factores de manera que si tomamos los tres primeros que son los que más explicación nos dan (78%), tenemos que en el primer factor el Ca y el Sr presentan una relación directa muy alta con 0,907 y 0,825, mientras que con el Mg la presenta alta pero inversa con -0.888; el segundo factor nos da unas relaciones entre el Fe

* entre paréntesis aparece reflejado en cada uno de los cortes, el número total de muestras estudiadas.

y Mn muy altas y directas de 0,956 y 0,899. Por último y para el tercer factor, nos aparece una relación también alta y directa del Cu y Pb con 0,933 y 0,914.

La matriz de correlación nos da las relaciones que tienen todas las variables entre sí, tanto si son directas como inversas, y del "cluster de variables" la proximidad de las mismas aparece independientemente de que esta sea directa o inversa mediante los correspondientes "índices de agregación". Para una mejor visualización de los mismos, se construye el correspondiente "dendograma". En este programa aparecen tres cluster muy bien diferenciados que son: 1° (Mn-Fe), 2° (Ca-Mg) y 3° (Pb-Cu), con "índices de similitud" de 84, 83 y 71 respectivamente. También se ve en el propio cluster que el Zn con las variables que más relación tiene son con el Pb y Mg y Fe, lo que explica que no solo estén ligadas las mineralizaciones de Galena Esfalerita, sino que el Zn está muy ligado a las dolomías y al hierro en las denominadas dolomías ferrosas o bien dolomías ricas en hierro "ankeritas".

De los estudios realizados tanto estadísticos como petrográficos, se observa que tanto para el Fe como para el Mn los valores medios en dolomías con 8153 y 329 g/t se sitúan por debajo de los que citan otros autores tales como Bustillo et al. (1985) y Bravo et al. (1989), para zonas más orientales, lo que indica que en los procesos de dolomitización los valores de estos elementos son más bajos. En cambio, las relaciones Mn/Fe = 0,047 son muy similares a los que cita Bravo (1991) y Yusta et al. (1991) para zonas más orientales.

Si consideramos el corte más occidental (1-Casamaria), el contenido en Fe en calizas es superior al de las dolomías con 11680 y 5360 g/t y curiosamente es en el único corte en donde los valores de Zn son superiores en las calizas que en las dolomías, 28 y 24 g/t, respectivamente. Esto nos indica de una manera muy clara que el vehículo de las mineralizaciones ricas en Esfalerita acompañan contenidos altos en hierro indistintamente de que sean en calizas o en dolomías aunque es evidente que son en las dolomías ferrosas donde las mineralizaciones son mucho más abundantes por ser las que tienen mayores contenidos en Fe.

De los estudios petrográficos se deduce la baja porosidad tanto en calizas como en dolomías en comparación con zonas más orientales tales como Novales, Reocín y Santander; esto nos indica que las condiciones de mineralización aquí, son menos favorables que en las zonas anteriormente citadas. Por el contrario en zonas aún más orientales tales como La Cavada, la porosidad vuelve a ser más baja y en consecuencia se ve claramente que estas mineralizaciones vuelven a ser de menor importancia a la vez que los contenidos de Fe también son bajos.

En cuanto al Cu, puede decirse que dado que sus valores son muy bajos por lo que desde el punto de vista geoquímico apenas tiene importancia. Por último y en relación con el Sr no se puede decir nada nuevo ya que con medias de 357 y 49 g/t en calizas y dolomías se sitúan en parámetros similares a los ya citados para zonas más orientales y nos vienen a decir que los procesos de dolomitización son diagenéticos a partir de mezclas de aguas meteóricas y marinas (Veizer, 1983).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BRAVO, J.I. (1991): Variaciones de elementos traza (Pb,Zn,Sr,Mn y Fe) en rocas carbonatadas próximas a las mineralizaciones de Esfalerita-Galena de la zona centro de Cantabria (España). Bol. Soc. Esp. Min. 14, 135-144.
- BRAVO, J.I.; GARCIA IGLESIAS, J. y LOREDO, J. (1989): Estudio geoquímico de formaciones carbonatadas con yacimientos estrato-ligados Zn-Pb, del Cret. inf. de Cantabria. Bol. Soc. Esp. Min., 12, 295-301.
- BUSTILLO, M. y ORDONEZ, S. (1985): Los yacimientos Pb-Zn del tipo de Reocín en el sector O. de Cantabria: Estudio comparativo y aspectos genéticos. Bol. Soc. Esp. Min., TXCVI, 626-631.
- I.G.M.E. (1978): Hoja nº 57 (Cabezón de la Sal) de escala 1:50.000 del Mapa Geológico de España. Segunda serie-Primera edición.
- VEIZER, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. S.E.P.M., short course, nº 10, 3-300.
- YUSTA, I.; HERRERO, J.M. y VELASCO, F. (1991): Pautas de distribución de Sr/Ca, Mg/Ca y Mn/Fe en carbonatos urgonianos del oeste de Vizcaya (España). Geogaceta, 10, 100-103.

EL YACIMIENTO DE Zn-Pb DE SAN JOSE (LEGORRETA, GUIPUZCOA)

BOIXEREU, E. (1); LOCUTURA, J. (1) y ROBADOR, A. (2)

(1) Dirección de Recursos Minerales. ITGE.

(2) Dirección de Geología y Técnicas Básicas. ITGE.

ABSTRACT: The limestone units of the Urganian Complex in the Cantabrian Basin host several stratabound Zn-Pb ore bodies. They have been interpreted as epigenetic, related to basinal brines expelled all along the diagenetic evolution of the basin, or as syngenetic ones, linked to hydrothermal fluids involved in deep convective cells (sedex). The study of the San José ore body shows its epigenetic but postdiagenetic character. It fits an aborted sedex model, as the hydrothermal fluids have not been able to reach the sea bottom and have mineralized a favourable level.

Keywords: Stratabound, Zn-Pb, dolomitization, silicification, Lower Cretaceous, Basque-Cantabrian Basin.

1. Introducción.

Los materiales del Complejo Urganiano de la cuenca vasco-cantábrica constituyen un importante metalotecto de Zn-Pb-Fe de carácter regional. A él están asociadas numerosas mineralizaciones estratiformes o estratoligadas (incluyendo algunas manifestaciones filonianas) entre las que destacan las de siderita de Bilbao y las de sulfuros de Zn-Pb-Fe de Reocín, Novales, La Florida, Carranza, Lanestosa, Arcentales-Trucios, Coto Chomin, Troya, Legorreta, etc.. (IGME, 1983) que tienen (Gallarta-Bilbao, Reocin o Troya) o han tenido hasta tiempos recientes (años 70-80) una importante significación económica.

Estas mineralizaciones son, en general, estratiformes y están situadas en rocas carbonatadas de edad Aptiense-Albiense en facies de borde de plataforma o de tránsito plataforma-talud. Aparecen casi siempre en asociación con procesos de silicificación y dolomitización de las rocas carbonatadas encajantes (EVE-ITGE 1991).

En los últimos años han sido propuestos para ellas modelos genéticos diversos. Fernandez Martínez et al. (1988) argumentan un origen exhalativo-sedimentario para el yacimiento de Troya; Gómez (1989) considera un origen análogo para el de Coto Chomin. Herrero et al. (1986) proponen un origen diagenético de baja temperatura para los de Carranza y Trucios. Finalmente Herrero et al. (1987) sugieren el mismo origen para el yacimiento de Legorreta.

En este trabajo se presentan parte de los resultados de un estudio más amplio realizado por el ITGE en el yacimiento de San José (Legorreta, Guipuzcoa) que incluye además el análisis de los halos geoquímicos primario y secundario con él relacionados. La mineralización de Zn-Pb de San José, que fué explotada hasta 1987 por A.Z.S.A. y representa una concentración (tonelaje inicial) de unas

300.000 t con 10% Zn , 3% Pb y contenidos apreciables de Ag (unos 600 g/t de Ag en el concentrado de galena).

2.Marco geológico.

La mineralización estudiada se encuentra en los materiales del Complejo Urganiano del extremo SE del anticlinorio Norvizcaino. El Complejo Urganiano es un conjunto sedimentario de edad Aptiense-Albiense medio en el que predominan las rocas carbonatadas aunque con frecuentes intercalaciones terrígenas, y que se caracteriza por la presencia de calizas con rudistas. Estos sedimentos se depositaron en un ambiente controlado por la tectónica distensiva que estructuró y compartimentó la cuenca en numerosas zonas elevadas (plataformas o altos relativos) y deprimidas (surcos o cuencas intraplataforma), condicionadas por sistemas de fallas sinsedimentarias de dirección N120-130 y en menor medida N30-40. Las plataformas carbonatadas se desarrollaron en los altos mientras que en los surcos se depositaron lutitas y margas negras e incluso sedimentos detríticos en facies turbidíticas. Ello ha dado lugar a una estratigrafía compleja, con frecuentes cambios de facies.

En el sector estudiado la sucesión urgoniana está compuesta por tres tramos:

- una serie inferior de lutitas y areniscas con intercalaciones calcareníticas. En una de ellas está encajada la mineralización. El conjunto se interpreta como de facies de plataforma con barras mareales.
- una unidad de calizas con calcarenitas en su base consideradas como depósito de isla barrera, que pasan hacia arriba a calizas micríticas de plataforma abierta.
- un tramo superior de lutitas y margas negras depositadas en ambiente de plataforma externa.

Las estructuras principales producidas por la tectónica alpina son pliegues isoclinales apretados de vergencia al N. y de dirección E-O. Una fase frágil posterior desarrolló una serie de fallas (re-activación de otras anteriores) con juego normal, unas de dirección ONO-ESE con buzamiento al Sur y otras más tardías SO-NE verticales.

3.Descripción del yacimiento.

La mineralización de San José de Legorreta está encajada en un nivel de calcarenitas (grainstone arenoso), intercalado en la parte superior de la serie lutítico-areniscosa, con geometría lenticular y disposición subvertical, cuya potencia, que alcanza 40 m, decrece progresivamente hacia el Oeste y hacia cotas superiores, llegando a aflorar tan solo puntualmente en un nivel decimétrico de calcarenita mineralizada.

3.1.Alteraciones.

Los materiales en los que está situada la mineralización muestran alteraciones que, por su significación y distribución, podemos separar en dos tipos:

a) Alteración diagenética regional.

Las calizas muestran silificaciones que se manifiestan en algunos niveles decimétricos de cherts, discontinuos, de color gris y aspecto homogéneo, nodulosos aunque con disposición en general concordante con respecto a la estratificación, muestran contactos netos con las calizas no alteradas. Su origen, dada su frecuente presencia en las series carbonatadas y su similitud con otras rocas silíceas de la cuenca, es probablemente debido a procesos diagenéticos.

b) Alteración de alcance local.

La calcarenita en la que se halla la mineralización, así como los materiales de serie inferior, han sido sometidos a un intenso y complejo proceso de alteración cuyo desarrollo es máximo en el entorno inmediato del yacimiento, También puede apreciarse su acción, a escala local, en superficie, afectando incluso a materiales carbonatados de la serie superior. Las alteraciones están centradas en la barra calcarenítica y definen una envolvente de extensión variable alrededor de la mineralización, prolongándose también hacia la superficie a favor de planos de discontinuidad (fallas sobre todo, y la estratificación) y aprovechando litologías favorables (calizas, y areniscas en menor medida).

El proceso de alteración es polifásico, y en él se reconocen las siguientes etapas:

-Silicificación. Particularmente intensa en el entorno inmediato de la mineralización, transforma a la calcarenita en un jasperoide, constituido por una matriz cripto a microcristalina de cuarzo en la que permanecen fantasmas de estructuras anteriores (fósiles). Está atravesada por pequeñas venillas de cuarzo con estructura en peine. Reemplaza a la calcarenita a partir de pequeñas fracturas o más frecuentemente en forma difusa a partir de superficies intergranulares. Los tránsitos entre roca inalterada y silicificada son graduales y poco netos.

-Dolomitización. La dolomitización se superpone siempre, al menos en la calcarenita, a la silicificación previa, borrando las estructuras anteriores preservadas por aquella. En algunos casos la intensidad de la dolomitización enmascara los efectos de la silicificación. Avanza en general en forma difusa y se manifiesta en distintas formas: rellenos de pequeñas fracturas a partir de las cuales se extiende, cristales romboédricos dispersos, nubes o agregados policristalinos, dolomita "barroca" en cavidades o venas.

Se observan corrosiones de cristales de dolomita y recrecimientos de dolomita idiomórfica alrededor que indican diversos pulsos de dolomitización.

-Desdolomitización. Consiste en el remplazamiento tardío de la dolomita por calcita y el crecimiento de cristales de calcita en fracturas. Es posterior a la mineralización.

3.2. Mineralización.

La mineralización, alojada en la barra calcarenítica, consta de un cuerpo principal con forma más o menos tubular ("run") con inclinación de 30 al NO y de varios satélites paralelos con menor desarrollo longitudinal. Tienen una sección lenticular y se sitúan a techo de la capa de calcarenitas presentando un contacto neto con las lutitas de la serie detrítica. A muro y lateralmente sus límites son más irregulares. En los niveles inferiores de la mina, la mineralización tiende a separarse del techo de la capa aunque su límite superior siguen siendo niveles de lutitas en este caso intercaladas en la calcarenita.

En varios puntos de la mina es posible observar, siempre a muro y ocasionalmente en el interior de la mineralización, una densa red de filoncillos de cuarzo con dolomita accesoria y sulfuros que parecen constituir **stockwork basal**. Restituyendo la estratificación a la horizontal forman un conjunto de planos subverticales de dirección NO-SE, acorde con la situación distensiva que caracteriza al Urgoniano.

Este sistema de filones se diferencia claramente de otros más irregulares, con relleno esencialmente carbonatado (calcita-dolomita, cuarzo subordinado), con distribución más general (tanto a techo como a muro) y que se originan por **removilización** más tardía.

Se distinguen varias facies en la mineralización:

-**Facies masiva.** Es la más importante, ya sea cuantitativa o cualitativamente. No se observan en ella estructuras sedimentarias. Tanto microscópica como macroscópicamente se aprecian estructuras y rasgos de remplazamiento de la roca silicificada y dolomitizada, indicadoras de su carácter epigenético.

-**Facies bandeadas.** En los niveles topográficamente inferiores de la mina aparecen alternancias de jasperoides y bandas piríticas producidas por remplazamientos selectivos.

-**En fracturas.** Los sulfuros aparecen diseminados y el tamaño del grano es mayor. A este tipo pertenecen la mineralización ligada al stockwork y las removilizaciones.

La asociación paragenética es simple: esfalerita-pirita como minerales principales y freibergita-jamesonita-boulangerita-bourbonita, con cuarzo, dolomita, calcita y sericita en proporciones variables. Las esfaleritas son pobres en Fe (0.1-2%) con contenidos variables aunque significativos en Cd (200-2000 ppm) y Ge (200-1300ppm).

Existe una zonalidad sutil, marcada por una mayor abundancia de galena en cotas topográficamente superiores y de pirita en las inferiores, así como por un ligero decrecimiento de la intensidad de la alteración hacia arriba.

Las inclusiones fluidas primarias atrapadas en el cuarzo son bifásicas (5-25% de vapor acuoso) y tienen temperaturas de

homogeneización altas (220-270°C), y salinidades de las disoluciones relativamente bajas (7% en peso equivalente de NaCl).

4. Interpretación y conclusiones.

San José de Legorreta forma parte de un conjunto de mineralizaciones estratoligadas de Zn-Pb, encajadas en rocas carbonatadas del Aptiense-Albiense del Complejo Urgoniano que se asocian al desarrollo de un sistema plataforma-cuenca en régimen distensivo condicionada por fallas activas NO-SE. En un marco análogo y ligados a las salmueras liberadas durante la evolución de la cuenca se reconocen en general dos tipos de mineralizaciones, posiblemente convergentes, las diagenéticas y las sedimentarias exhalativas.

La estrecha asociación de la mineralización estudiada con alteraciones hidrotermales diferenciabiles de las diagenéticas, su relación cronológica con los estilolitos diagenéticos y tectónicos, la presencia de un stockwork basal coherente con el sistema de fallas distensivas, la naturaleza de los fluidos mineralizadores (temperaturas relativamente altas y salinidades bajas), y la proximidad geográfica de una mineralización (Troya) en una situación estratigráfica similar y reconocida como sedimentaria exhalativa, son hechos que inducen a pensar en un sistema análogo para ella.

Sin embargo, la ausencia de estructuras sedimentarias en la mineralización, las estructuras de remplazamiento y su caracter epigenético la diferencian de aquella.

Por todo lo expuesto, se propone el modelo que denominamos como **SEDEX FRACASADO**, en el que los fluidos hidrotermales generados en un sistema similar y canalizados a favor de fallas distensivas NO-SE no pudieron alcanzar el fondo de la cuenca, al haberse sedimentado ya las lutitas suprayacentes que actuaron como una barrera impermeable, produciendose entonces el remplazamiento y mineralización del nivel poroso y fisicoquímicamente favorable de calcarenitas.

5. Bibliografía.

EVE-ITGE (1991). Mapa geológico del País Vasco a escala 1:200.000.

FERNANDEZ, et. al. (1989). La Cuenca de Lanestosa (Vizcaya). Distribución de facies en el subsuelo y mineralizaciones de Zn-Pb. XII Congreso Español de Sedimentología 1989. Simposios (Anexos), pp25-39

HERRERO, J.M.; VELASCO, F. y FANO, H. (1987) Dolomitización, silicificación y concentración de sulfuros de Zn, Pb, Fe en calcarenitas urgonianas (Mina de Legorreta, Guipuzcoa). Bol. Geol. y Min. T. XCVIII, Fasc. 4

HERRERO, J.M. (1989). Las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya: mineralogía, geoquímica y metalogenia. Tesis Univ. País Vasco (ined) 285pp.

IGME (1983) Inventario de Recursos Minerales del País Vasco.

LA MINA DE Zn-Pb "VIRGEN DEL CARMEN" DE SANTA CRUZ DE NOGUERAS: MORFOLOGIA DEL YACIMIENTO."

LOPEZ CIRIANO, A. (1); BAULUZ LAZARO, B. (1) y FERNANDEZ-NIETO, C. (1)

(1) Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza. Pl. San Francisco s/n. 50009 Zaragoza.

ABSTRACT

The "Virgen del Carmen" mine (Zn-Pb) is located in the NE palaeozoic domain of the Iberian Chain. The ore is enclosed within limestones which constitute the basal member of Nogueras Formation, Gedinnian in age. The tectonic setting is characterized by the presence of an inverse fault and two normal faults which are mineralized. Nevertheless, the most important ore body is stratabound: irregular masses enclosed within the bioclastic limestones.

Key words:

Pb-Zn ore, stratabound, Iberian Chain.

1. INTRODUCCION

La mina de Zn-Pb "Virgen del Carmen", está situada a 2,9 km al NW de Santa Cruz de Nogueras, un pequeño municipio del N de la provincia de Teruel, localizado en las estribaciones meridionales de la Sierra de Herrera.

A esta mina, denominada "Imperial" en el siglo XIX, se le atribuye toda la producción de mineral de Pb de la provincia de Teruel en 1873. Aunque es probable que su explotación se iniciara antes, lo cierto es que desde esa fecha ha venido trabajándose intermitentemente hasta 1982. Desde 1966 ha sido objeto de investigación por parte de distintas compañías mineras: Río Tinto-Patiño, S.A. (1968-1972), Peñarroya (1972-1976) y M.I.S.A.N.O., S.A. (1978-1982). Las dos últimas llegaron a explotar la mineralización, obteniendo para el periodo 1972-1980 unas 1240 Tm de esfalerita y unas 392 Tm de galena.

Aunque en las publicaciones de Cortázar (1885), Benito et al. (1925) y Cardellach et al. (1988) se hacen breves referencias a su morfología y mineralogía, las descripciones más detalladas del yacimiento aparecen en los informes inéditos efectuados por los ingenieros de minas Gadaix (1926), Michel (1973) y Burg (1981). A pesar de haber sido de interés económico hasta hace una década, no hay ninguna referencia de trabajos de investigación detallados sobre el yacimiento.

Desde un punto de vista geológico las minas de Santa Cruz de Nogueras se localizan en el sector central de la rama paleozoica nororiental de la Cordillera Ibérica, en los afloramientos devónicos

más extensos de la Unidad de Herrera (Gozalo y Liñán, 1988), localizados en la Depresión del río Cámaras (fig. 1). En esta zona de la Cadena afloran numerosos cuerpos hipovolcánicos calcoalcalinos, de composición andesítica, que se emplazaron en el Estefaniense-Pérmico.

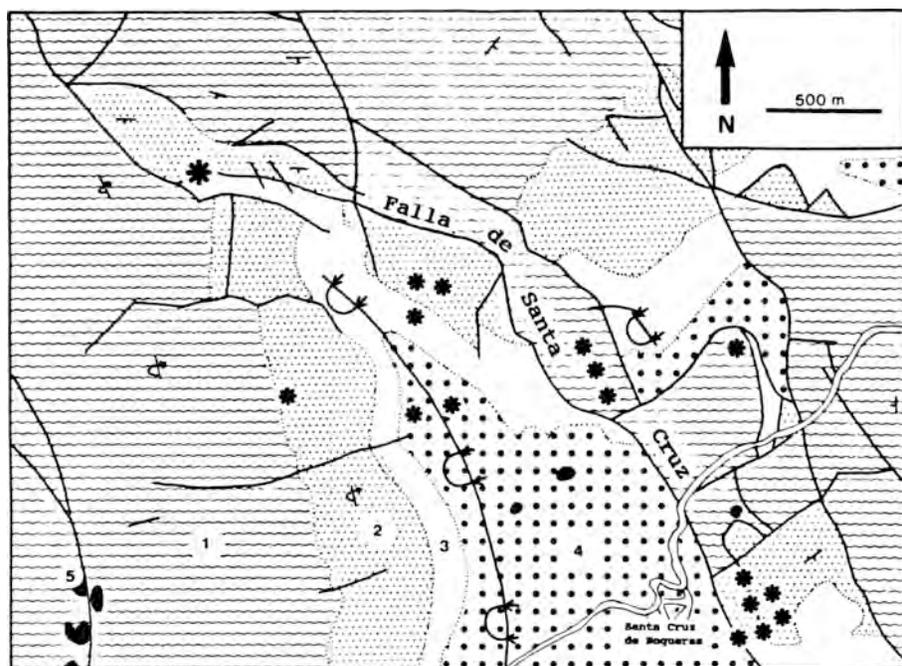


Figura 1: Cartografía geológica de los alrededores de la mina "Virgen del Carmen" (Carls, 1965, modificado). 1: Fm. Bádenas (Llandovery inf.-Ludlow sup.). 2: Fm. Luesma (¿Ludlow?-Pridoliense-Gedinnense basal). 3: Fm. Nogueras (Gedinnense inf.- Siegiense inf.). 4: Fm. Santa Cruz (Siegiense med.-Emsiense basal). 5: andesitas. * : Mina "Virgen del Carmen". * : indicios de Pb-Zn.

En algunos niveles areniscos y carbonatados de las formaciones Bádenas, Luesma, Nogueras y Santa Cruz (Carls y Gandl, 1967), a ambos lados de la que denominaremos Falla de Santa Cruz y a lo largo de todo su recorrido (unos 8 km en dirección NW-SE), existen numerosos indicios de minerales de Pb-Zn, que se han situado sobre la cartografía de la figura 1, además de una explotación minera abandonada en 1968 (mina "Angelita", localizada junto a la localidad de Santa Cruz de Nogueras), y el yacimiento objeto de este trabajo.

La mineralización "Virgen del Carmen" encaja en los escasos niveles carbonatados del techo de la Fm. Luesma y, principalmente, en el miembro inferior, esencialmente carbonatado, de la Fm. Nogueras, datados por Carls y Gandl (1967) como Devónico inferior (Gedinniense). En esta zona de la Cadena Ibérica, el Gedinniense constituye el primer tramo carbonatado de la serie paleozoica de la Unidad de Herrera, al haber sido totalmente erosionada la Fm. Calizas de Cistoideos del Ordovícico superior debido, según Carls (1983), a su emersión local en este sector durante la glaciación del tránsito Ordovícico-Silúrico.

Desde el punto de vista estructural la mineralización está incluida en un bloque hundido entre dos fallas, una inversa de escaso salto y recorrido, dirección aproximada E-W e inclinada al S, y la otra, la falla de Santa Cruz, normal, de mayor salto (unos 125 m en el yacimiento) y una orientación aproximada NE-SW en la mina, debido a una inflexión local de su trayectoria general.

2. MORFOLOGIA DEL YACIMIENTO

La mineralización de la mina "Virgen del Carmen" está constituida fundamentalmente por esfalerita y galena, acompañadas de pequeñas cantidades de pirita y calcopirita. Las gangas principales son dolomita y cuarzo.

La explotación, subterránea hasta 1976, se efectuó mediante tres pozos verticales, comunicados por complejos entramados de galerías horizontales a distintas profundidades. Según Benito et al. (1925) se explotaban dos "filones-falla" de dirección NE-SW y gran buzamiento al SE, de 30 cm de potencia, y dos "mantos galenoblandos" interestratificados en las calizas "devonianas", cortados por dichos filones.

A partir de 1978 comenzó la explotación a cielo abierto, efectuándose una corta de contorno subrectangular, alargada en dirección N-S y de unos 200 m de longitud, 150 m de anchura y 80 m de profundidad, a cuya base se accede mediante un pasillo horizontal de unos 120 m de longitud y 10 m de anchura, que atraviesa la Fm. Luesma.

En la pared E de la corta (fig.2) puede observarse la falla de Santa Cruz, que pone en contacto los niveles cuarcíticos y areníticos de la Fm. Luesma (2) con los miembros inferior (carbonatado) e intermedio (lutítico) de la Fm. Nogueras (3 y 4) y a unos 10 m al S, otra falla subparalela a la anterior, de mayor buzamiento y escaso salto, que parece converger hacia la falla de Santa Cruz en profundidad. En los hastiales de sendas fracturas hay pequeñas cantidades de galena y en menor proporción esfalerita. La posición de estas fallas coincide, según se deduce de los planos existentes en los informes inéditos, con la de los dos "filones-falla" antes citados, aunque la zona más intensamente mineralizada no ha podido ser observada por haber sido desmantelada al realizarse la corta.

La estratificación del bloque mineralizado presenta dirección

NE-SW y buzamiento general hacia el NW, de ángulo variable, ya que está afectada por pliegues asimétricos de eje E-W y plano axial inclinado hacia el S, de ángulo inferior a 35°, con frecuencia de flanco N fallado inversamente. A lo largo de algunas de las fallas que afectan a dichos pliegues quedan restos de la mineralización, en forma de cuerpos lenticulares limoníticos de hasta 1 m de longitud. Además, se observan numerosas vetas blancas de dolomita que cortan a los niveles carbonatados o se adaptan a la estratificación en las zonas de mayor buzamiento, y, en menor proporción, vetas de cuarzo.

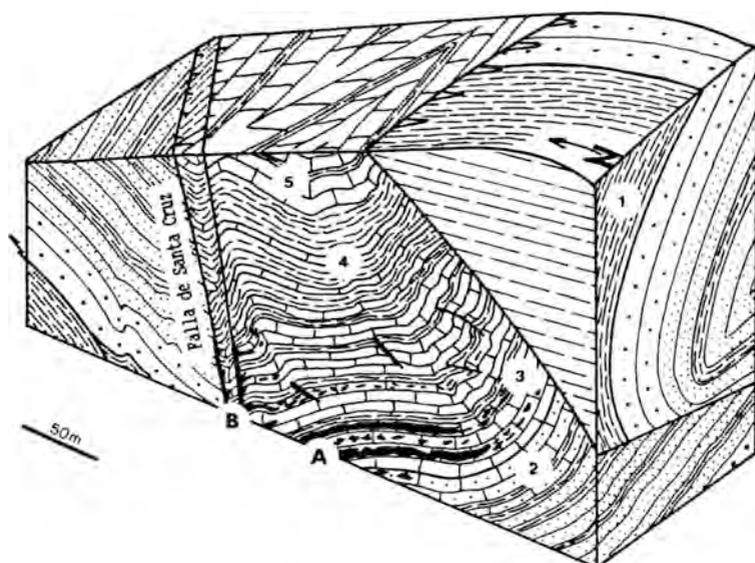


Figura 2: Esquema de la pared E de la corta. 1: Fm. Bádenas. 2: Fm. Luesma. 3, 4 y 5: Miembros inf., med. y sup. de la Fm. Noqueras. A: Mineralización estratiforme. B: Mineralización filoniana.

La mayor parte de la mineralización se presenta, no obstante, estratoligada, ya que se concentra en dos tramos carbonatados, de unos 2 metros de potencia cada uno, separados por unos 4 metros de niveles poco mineralizados. En estos cuerpos estratiformes las menas constituyen masas irregulares y diseminaciones que son mucho más abundantes junto a los filones, llegando a desaparecer a unos 150 m al S de éstos. El conjunto mide unos 8 m de potencia, distinguiéndose claramente los niveles mineralizados, de colores oscuros, marrón a negro, de los estériles, que presentan colores claros, ocres y grises. Es frecuente encontrar delgadas vetas de galena cortando los tramos mineralizados.

El conjunto carbonatado mineralizado está intensamente dolomitizado. Este paquete, en las proximidades de la falla inversa que limita el yacimiento al sur, se corresponde lateralmente con los niveles de espesor decimétrico de la base de la Fm. Nogueras. Son estratos bioclásticos con laminación cruzada, intercalaciones oolíticas ferruginosas y pequeñas concrecciones negras de fosforita.

La mineralización afectó así mismo a otros niveles carbonatados, tanto del techo de la Fm. Luesma como de la parte inferior y media del miembro inferior de la Fm. Nogueras, que pueden reconocerse fácilmente en la corta por presentar también colores oscuros. En estos niveles, aislados entre estratos estériles, las menas aparecen tan diseminadas que su ley fue insuficiente para ser explotados.

La asociación mineralógica es similar en los diferentes cuerpos mineralizados del yacimiento, pero no así su proporción: la galena es el mineral predominante en los filones y la esfalerita en los cuerpos estratoides.

3. REFERENCIAS

- Benito, F., Alfaro López, J., Menéndez y Puget, L. (1925): Memoria relativa a los yacimientos de plomo de la provincia de Teruel. *Bol. Of. Min. Metal.*, 93: 99-131.
- Burg, J. (1981): La mina "Virgen del Carmen". 40 p., 9 fig. (inédito).
- Cardellach, E., Besteiro Raffles, J., Osacar Soriano, C., Pocovi, A. (1988): Aspectos geológicos y metalogenéticos del Area de Herrera de los Navarros (Cadena Ibérica Oriental, Zaragoza-Teruel). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 11-2: 84-87.
- Carls, P. (1983): La Zona Asturoccidental-Leonesa en Aragón y el Macizo del Ebro como prolongación del Macizo Cantábrico. En: J.A. Comba (edit.): *Libro Jubilar J.M. Rios*, III: 11-32.
- Carls, P., Gandl, J. (1967): The Lower Devonian of the Eastern Iberian Chains (NE Spain) and the distribution of its Spiriferacea, Acastavinae and Asteropyginae. *Intern. Symp. Dev. System*, 2: 453-464.
- Cortázar, D. De (1885): Bosquejo físico-geológico y minero de la provincia de Teruel. *Bol. Com. Mapa Geol. España*, XII: 262-607.
- Gadaix, M. (1926): Rapport sur les mines "Virgen del Carmen", "Cuatro Amigos" y "San Ramón" de Santa Cruz de Nogueras, province de Teruel. 6 p., 3 fig. (inédito).
- Gozalo, R., Liñán, E. (1988): Los materiales hercínicos de la Cordillera Ibérica en el contexto del Macizo Ibérico. *Est. Geol.*, 44: 399-404.
- Michel, B. (1973): Mina Virgen del Carmen (Teruel). Estudio preliminar. 5 p., 2 fig. (inédito).

MEDIO GEOTECTONICO DE FORMACION DE LAS MINERALIZACIONES ESTRATIFORMES DE BARITA ASOCIADAS A LOS METASEDIMENTOS SILURICOS DEL SINFORME DE ALCAÑICES (ZAMORA)

MORO, M.C. (1); HERNANDEZ, E. (1); CEMBRANOS, M.L. (1) y PEREZ DEL VILLAR GUILLEN, L. (2).

(1) Dpto. Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca.

(2) Dpto. Técnicas Geológicas. CIEMAT. Madrid.

Abstract

The geotectonic environment in which the barite deposits associated to the Alcañices Synform formed has been studied in this work. To that purpose, the geochemistry of the Siluro-Devonian host-rocks has been addressed, together with the metalogeny of the mineralization, with special emphasis being placed in the fluid inclusion and stable sulphur isotopic study of the barites. Finally, a comparison is made between these mineralizations and those of the USA, also Palaeozoic in age.

Key words: Geotectonic environment, stratiform barite deposits, Alcañices Synform.

INTRODUCCION

Las mineralizaciones de barita asociadas a los metasedimentos silúricos del Sinforme de Alcañices (Zamora) dieron lugar a varias explotaciones en la región. Estas son: Mina Ambiciosa, Mari Carmen y Astur, localizadas en las proximidades de Vide de Alba, San Blas y Nuez de Aliste respectivamente. Además, cabe señalar los indicios de Gallegos del Río, en los que se han realizado solamente labores de reconocimiento, así como las descubiertas recientemente en el Cerro de La Cogolla. Estas mineralizaciones han sido estudiadas, desde distintos puntos de vista, por Moro (1980); Moro y Arribas (1980); Moro et al (1981); Poole et al. (1990), Pérez del Villar et al. (1991) y Hernández et al (1991).

En este trabajo se ha intentado establecer el medio geotectónico de formación de dichas mineralizaciones, teniendo en cuenta las características de los materiales silúrico-devónicos, las características geoquímicas de las rocas encajantes, las características metalogénicas de las mineralizaciones, fundamentalmente las inclusiones fluidas y la $\delta^{34}\text{S}$ en las baritas, así como las semejanzas existentes entre estas mineralizaciones y las de los EEUU, también paleozoicas.

CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES SILURICO-DEVONICOS

Los materiales silúrico devónicos del Sinforme de Alcañices, en general de naturaleza volcano-sedimentaria, presentan litologías muy variadas, entre las que destacan las pizarras silíceas, liditas, cherts, calizas, metavulcanitas, ampelitas, grauvacas y cuarcitas

feldespáticas. Estos materiales han sido descritos, en distintos sectores del Sinforme de Alcañices, por diversos autores, denominando a la formación encajante de las mineralizaciones de barita con los nombres siguientes: Formación Cerro de la Cogolla (Turrión, 1988), Manzanal del Barco (Vacas y Martínez Catalán, 1987); Alba (Quiroga, 1981) y, tramo basal de la Formación San Vitero (Martínez García, 1973). En definitiva, todas ellas corresponden a una misma formación sedimentaria que, con cambios laterales de facies, más o menos importantes, se ha atribuido al Llandovery medio -Wenlock superior.

Otra característica del Silúrico de esta región es la presencia constante, en el Llandovery medio, de rocas volcánicas básicas interestratificadas, con afinidad tholeítica (Ancochea et al., 1987). En el Wenlock superior también aparecen rocas volcánicas que, si bien fueron citadas por Puyg y Larraz (1883); Martínez García (1973) y Quiroga (1981), fueron caracterizadas por Ancochea et al. (1987) y Montero et al. (1992) como riolitas, dacitas y andesitas de la serie calcoalcalina, con tendencia potásica e incluso shoshonítica. Quiroga (1981) cita también rocas volcánicas básicas interestratificadas en los materiales del Ludloviense inferior.

Los materiales silúricos del Sinforme de Alcañices se caracterizan, además, por presentar mineralizaciones estratiformes de variscita, Fe, Mn y trazas de sulfuros masivos situadas en posiciones estratigráficas próximas a las de la barita. (Moro, 1990).

CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LAS ROCAS ENCAJANTES

Dado que las mineralizaciones de barita están asociadas a un tramo del Wenlock superior constituido esencialmente por cherts, liditas, pizarras silíceas y pizarras ampelíticas, se han analizado

Tabla 1.- Comparación entre la composición química de los cherts y pizarras encajantes de los yacimientos de barita tipos "MC", "RC" (1) y "Zamora".

(a)													
	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	Mn	Co	Ni	Cu	Co+Ni+Cu	Sr	Ba	Zn	Pb	Zn+Pb
Chert "MC"	0,20	0,40	0,50	227	10	40	128	178	100	10297	55	15	70
Chert "RC"	0,08	1,59	0,05	123	2	16	18	36	820	5047	35	13	48
Chert "Za"	0,22	0,40	0,74	253	5	22	125	152	43	1164	30	10	40
Pizarras "MC"	0,94	3,13	0,30	345	32	154	144	330	113	1290	101	37	138
Pizarras "RC"	0,36	3,37	0,11	33	3	40	28	71	380	6550	129	24	153
Pizarras "Za"	0,84	3,50	0,25	222	8	33	38	79	104	2236	60	7	67

(b)										
	Sc	V	Cr	Mn	Zn	Ga	Y	Zr	Mo	La
Chert "MC"	1	376	48	277	55	20	43	31	3	26
Chert "RC"	nr	29	5	123	35	nr	nr	89	11	nr
Chert "Za"	2	232	28	278	31	3	14	24	10	nd
Pizarras "MC"	15	610	170	345	101	73	41	230	27	48
Pizarras "RC"	nr	280	61	330	129	nr	nr	110	4	nr
Pizarras "Za"	85	316	47	222	60	nd	36	239	nd	nd

"MC" = Márgenes continentales; "RC" = Rift cartónicos; (1) Maynard (1991); "Za" = Zamora.

un total de 82 muestras distribuidas de la siguiente manera: 56 de cherts y liditas y 26 pizarras silíceas y ampelíticas. De los resultados obtenidos, sólo se han tenido en cuenta Na₂O, K₂O, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Ba, Zn, Pb, Sc, V, Cr, Zn, Ga, Y, Zr, Mo y La, por ser los elementos más indicativos del medio de formación de estas rocas, (Maynard, 1991).

Estos resultados se han comparado con los recopilados por dicho autor para las rocas encajantes de los yacimientos de barita que se encuentran en los márgenes continentales y en los "rift" cratónicos. (Tablas la y b.)

CARACTERISTICAS METALOGENICAS DE LAS MINERALIZACIONES DE BARITA

Las características metalogénicas comunes a todas las mineralizaciones e indicios de barita estudiadas son:

1°. Están situadas en las inmediaciones de grandes fallas inversas que, según Quiroga (1981) y Vacas & Martínez Catalán (1987), corresponden a superficies de cabalgamiento.

2°. Todas están asociadas a los mismos tipos de rocas como son: cherts, liditas, pizarras silíceas y ampelíticas.

3°. Todos tienen morfología lenticular y se encuentran alineados siguiendo probablemente el mismo tramo de la serie silúrica. Las diferencias consisten sobre todo en la variación, de un yacimiento a otro, de la potencia de los niveles de barita masiva, lo que puede explicarse por cambios laterales de facies. Esto parece confirmarse al observar, en alguno de los yacimientos, que los niveles de barita masiva son poco potentes y están intercalados con otros de rocas, silíceas o carbonatadas, más o menos baríticas.

4°. En todas ellas se han diferenciado los mismos tipos de barita: masiva, lenticular, nodular y en cristales, y las rocas silíceas o carbonatadas más estrechamente asociadas con ellas contienen una mayor o menor proporción de dicho mineral (rocas baríticas).

5°. La presencia de sulfuros diseminados o formando lechos, y de materia orgánica, actualmente en forma de vitrinita (Poole et al., 1990), así como el color oscuro y el carácter fétido de la barita, son características constantes en todas las mineralizaciones.

6°. En todos los yacimientos existen facies baríticas (barita conglomerática y/o brechoide) indicativas de cierta inestabilidad en la cuenca de depósito.

7°. Desde el punto de vista químico y geoquímico, todas las mineralizaciones son muy semejantes entre sí.

8°. Las inclusiones fluidas mejor representadas y estudiadas en la barita masiva y en la barita en cristales son bifásicas. La fase líquida es normalmente de baja salinidad (= 5% NaCl eq.) aunque, en ocasiones, puede alcanzar hasta el 15% NaCl eq. Esta variabilidad

puede explicarse por la existencia o no de CH₄ disuelto en la fase líquida, respectivamente. La fase gaseosa está constituida por CO₂, en ocasiones muy puro, de acuerdo con la temperatura de fusión -57°C. La temperatura de homogeneización de estas inclusiones varía entre 275 y 325°C. A partir del diagrama de puntos temperaturas de homogeneización-temperaturas de fusión del hielo se deduce la existencia de un solo tipo de fluido en las inclusiones estudiadas que, de acuerdo con el diagrama P-T, habría sido atrapado a = 350°C y = 1500 bares.

9°. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de todos los tipos de barita diferenciados en los yacimientos de Vide de Alba y San Blas varían entre +26,21 y +35,75‰. Los valores más bajos corresponden a la barita de la matriz de las rocas baríticas. En mina Astur, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la barita son inferiores a los observados en los yacimientos anteriores y variables entre +19,56 y +27,00‰, correspondiendo el valor mínimo también a la barita de la matriz de las rocas baríticas (Tabla 2). Estos valores indican que las baritas de los dos primeros yacimientos están generalmente enriquecidas en ^{34}S con relación a las aguas marinas silúricas, cuyo $\delta^{34}\text{S}$ varió entre el +27 y +25‰ (Claypool et al, 1980). No obstante, el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de la barita de la matriz de las rocas baríticas está dentro de los márgenes admitidos para las aguas marinas silúricas. Por ello, este tipo de barita podría considerarse como la de precipitación directa o estrictamente sinéctica.

Tabla 2.- Composición isotópica del azufre de las baritas de los yacimientos de Zamora.

Yacimiento	Edad	$\delta^{34}\text{S}$ Barita	Yacimiento	Edad	$\delta^{34}\text{S}$ Barita
Vide de Alba	Silúrico (Wenlock sup.)		San Blas	Silúrico (Wenlock sup.)	
Ba. masiva		+33,22	Ba. masiva		+35,75
Ba. laminar		+30,74	Ba. nodular		+34,18
Ba. en cristales		+30,61	Barita matriz		+26,21
Ba. en cristales		+29,89	Ba. en cristales (matriz cálcica)		+32,66
Ba. en nódulos		+34,41	Ba. en cristales masiva		+30,29
Ba. + Carbonatos		+30,82	Astur	Devónico(?)	
Ba. en nódulos		+29,17	Ba. masiva		+27,00
Ba. en matriz		+27,57	Ba en nódulos		+20,33
Ba. en lentejones		+31,59	Ba en matriz		+19,56
			Ba masiva		+23,04

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los tipos de barita diferenciados en el yacimiento de Astur parecen estar más de acuerdo con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de las aguas marinas devónicas, variables entre el +25 y el 17‰. En este caso, dicho yacimiento podría ser devónico, y el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de la barita de la matriz de las rocas baríticas podría representar, aproximadamente, el de las aguas marinas durante dicha época.

Todas las características descritas sugieren que el proceso mineralizador fue de tipo sedimentario. La barita, los carbonatos, la sílice y los sulfuros se habrían formado por precipitación química, y en la interfase redox de una cuenca caracterizada por episodios con escasos aportes terrígenos, importante acumulación de materia orgánica, probablemente sapropélica, y con cierta inestabilidad ocasional. Durante la diagénesis y/o el metamorfismo ligado a la primera deformación hercínica se produjeron la recristalización de la barita masiva, en nódulos y en cristales, así como la de los sulfuros y carbonatos. Igualmente se habría originado el reemplazamiento de los restos fósiles por sulfuros, barita y sílice.

Los rasgos texturales observados en los lechos, cristales y nódulos de barita, así como en los cristales de piritita (boudinado, giros y sombras de presión), parecen indicar que dichos minerales actuaron como elementos precinemáticos en relación con la primera fase hercínica de deformación.

Las temperaturas deducidas a partir del estudio de las inclusiones fluidas (275° y 325°C), así como la existencia de vitrinita, formada aproximadamente a 350°C, marcarían el límite superior de temperaturas alcanzado por estas mineralizaciones. Estos valores están de acuerdo con los deducidos por Antona (1990) a partir del parámetro b_0 de las ilitas del tramo de la serie silúrica en el que encajan las mineralizaciones de barita. En consecuencia, los datos disponibles hasta el momento parecen indicar que el metamorfismo regional de grado muy bajo a bajo, sería el responsable de las características texto-estructurales observadas en las baritas de los yacimientos estudiados.

Por otra parte, el enriquecimiento en ^{34}S que se observa en todas las formas de barita recristalizada pudo haberse producido durante los procesos de disolución-recristalización relacionados con dicha fase metamórfica. No obstante, el enriquecimiento en ^{34}S en baritas puede originarse también durante la diagénesis precoz, y en relación con la disolución-reprecipitación de la barita en medios reductores (-300mV), aproximadamente neutros y favorecidos por la presencia de bacterias capaces de reducir los SO_4^{2-} y metabolizar el ^{32}S (Mizutani & Rafter, 1973 y McCready & Krouse, 1980). De esta manera la barita posteriormente reprecipitada, en ambientes más oxidantes, estaría enriquecida en ^{34}S .

Respecto al origen del Ba y elementos asociados se sugiere que fueron aportados a la cuenca por focos exhalativo-hidrotermales submarinos. Esta hipótesis está fundamentada en las siguientes observaciones:

- La existencia de rocas volcánicas positivamente anómalas en Ba e interestratificadas en la serie silúrica.
- La naturaleza volcanosedimentaria de la propia serie silúrica.
- La coexistencia de mineralizaciones de P, Fe, Mn y trazas de sulfuros masivos, interpretados como de origen volcanosedimentario.

- La presencia de tramos potentes de lalitas y cherts anómalos en Ba, cuya sílice, aunque depositada fundamentalmente por procesos biogénicos, pudo ser de origen exhalativo hidrotermal.

En resumen, los yacimientos estudiados se pueden clasificar como del tipo exhalativo-sedimentario, posteriormente modificados por los procesos diagenéticos y metamórficos que afectan a la serie silúrica.

COMPARACION ENTRE LOS YACIMIENTOS PALEOZOICOS ESTRATIFORMES DE BARITA DE LOS EEUU Y ZAMORA.

	MONTAÑAS ROCOSAS (NEVADA)*	ARKANSAS**	APALACHES***	ZAMORA
Edad	Ordovícica y devónica principalmente	Missisipiense inferior	Devónico medio	Silúrico superior-Devónico inferior
Litologías y rocas encajantes	Argilitas-limolitas, cherts, calizas, dolomitas, areniscas.	Pizarras ampelíticas, limolitas y/o areniscas, cherts.	Pizarras, limolitas (posiblemente turbiditas).	Cherts, lalitas, ampelitas y pizarras silíceas.
Volcanismo	Cineritas y lavas.	Cineritas	Cineritas a muro de las mineralizaciones	Cineritas, metavulcanitas y rocas ácidas y básicas intercaladas serie silúrica
Diagénesis, Metamorfismo y Diferenciación	Diagénesis y plegamiento	Diagénesis y plegamiento y fracturación completos.	Diagénesis y plegamiento complejo.	Metamorfismo bajo grado y deformaciones hercínicas.
Geoquímicas rocas encajantes	Ver Tablas 1a y 1b	Ver Tablas 1a y 1b	Ver Tablas 1a y 1b	Ver Tablas 1a y 1b
Morfología yacimientos	Estratiformes	Estratiformes	Estratiformes	Estratiformes
Formas de barita	Lechos, rosetas, cristales, conglomerados, nódulos, rocas baríticas, lentejones fósiles baritizados.	Laminada, masiva, nodular, lenticular, conglomerática, rocas baríticas.	Concreciones, nodular, conglomerática, lechos, cristales, ammonites baritizados, rocas baríticas	Masiva, lechos, lentejones, nódulos, cristales, conglomerática y microorganismos baritizados.
Sulfuros asociados	Pirita y sulfuros de metales base.	Pirita.	Pirita.	Pirita fundamentalmente, trazas de sulfuros base.
Materia orgánica	Sapropélica en pizarras ampelíticas, en forma de hidrocarburos sólidos en venas e inclusiones olor fétido	Pizarras negras ricas en materia orgánica. Olor fétido	Pizarras negras, olor fétido, inclusiones fluidas con compuestos orgánicos	Pizarras ampelíticas, vitrinita, olor fétido, CH ₄ en inclusiones fluidas
Inclusiones fluidas	-	-	En cristales secundarios de barita Th = 72-142°C, 15,6-23,1 % NaCl eq. En ammonites Th = 40-70°C; 0,8-7% NaCl eq.	En cristales secundarios y barita masiva Th = 275-325°C, 1NaCl eq. 5% variable hasta 15%.
$\delta^{34}S$ en baritas	Devónicas Masiva: 24,40/00 Rosetas: 37,30/00 Concreciones: 41,40/00. Rye et al, (1978)	Masiva: 20,90/00 Modular: 21,60/00 En cristales: 18,70/00. Laney (1980)	Barita nodular variable entre 28,0 y 47,40/00.	En matriz variable: (19,56; 26,21 y 27,57 0/00). En recristalizada variable: (20,3-27,0; 30,29-35,75; 29,17-34,410/pp).
Génesis	Singénética diagenética, + $\Delta^{34}S$ en baritas. Condiciones interfase redox. Mezcla de SO ₄ ²⁻ del agua marina y fluidos hidrotermales enriquecidos en Ba	Singénética Condiciones restringidas, interfase redox. Sin + $\Delta^{34}S$. Mezcla de fluidos subsuperficiales ricos en Ba con SO ₄ ²⁻ de las aguas marinas	Singénética a diagenética precoz con procesos epigenéticos de removilización. Condiciones anóxicas con influencia de aguas poco oxigenadas. Cuenca eusínicas, alteración biogénica; + $\Delta^{34}S$	Singénética-diagenética-metamórfica. Interfase redox. + $\Delta^{34}S$ por diagénesis y/o metamorfismo. Ba aportado por focos exhalativo-hidrotermales submarinos +SO ₄ ²⁻ del agua del mar.

* Poole (1988); ** Howard & Hanor (1987); *** Nuelle & Selton (1986); * Rye et al. (1978); ** Laney (1980)

MEDIO GEOTECTONICO DE FORMACION DE LOS YACIMIENTOS DE BARITA DE LA PROV. DE ZAMORA.

De acuerdo con la comparación realizada en el apartado anterior, los yacimientos de barita de la provincia de Zamora se habrían

originado, por precipitación química, en cuencas marinas restringidas, empobrecidas en oxígeno y por la interacción de los sulfatos de las aguas marinas y el Ba aportado por focos exhalativo hidrotermales.

Por otra parte, considerando las características geoquímicas de los cherts y de las pizarras negras encajantes, así como la comparación establecida en las Tablas la y b, se llega a la conclusión de que la cuenca donde se originaron los yacimientos de la provincia de Zamora se habría desarrollado en un margen continental.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo forma parte del Proyecto PS88-0039, financiado por la D.G.I.C.Y.T.

REFERENCIAS:

- Ancochea, A.; Arenas, A.; Bradle, J.L.; Peinado, M. y Sagredo, J. (1987). *I Reunión Ibérica de Geoquímica*. Universidad de Aveiro (Portugal).
- Antona, F. (1990): *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Salamanca. 87p
- Claypool, G.E.; Hoker, W.T.; Kaplan, I.R.; Sakai, H. & Zak, I. (1980): *Chem Geology*, v 28, 199-260.
- Hernandez, E.; Moro, M.C. & Cembranos, M.L. (1991): *Plinius*, Nº 5, 102-103.
- Howard, K.W. & Hanor, J.S. (1987): *Economic Geology*, v 82, 1377-1385.
- Laney, S.E. (1980): *Unpublished M.S. thesis*, University of Arkansas, 98p
- Martínez García, E. (1973): *Stvd. Geologica Salm*, 5, 104-108.
- Maynard, J.B. (1991): *Rew. Economic Geology*. Ch 14, 177-185.
- McCready, R.D.L. & Krouse, H.R. (1980). *Geomicrobiology Jour.*, v2, 55-61.
- Mizutani, Y. & Rafter, A. (1973): *Geochem. Jour*, v 6, 183-191.
- Montero, J.M. (1991): *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Salamanca.
- Moro, M.C. (1980): *Tesis Doctoral*. Universidad de Salamanca.
- Moro, M.C. & Arribas, A. (1980): *I Symposium Diagenesis Rocas Sedimentarias*. Barcelona, 325-338.
- Moro, M.C. (1990): *Memoria Inédita*.
- Nuelle, L.M. & Shelton, K.L. (1986): *Economic Geology*, v 81, 1408-1430.
- Pérez del Villar, L. Moro, M.C. & Cembranos, M.L. (1991): *Clay Minerals* (en prensa)
- Poole, F.G. (1988): *In Proceedings seventh IAGOD Symposium*. Stuttgart.
- Poole, F.G., Moro, M.C.; Lopera, F. & Arribas, A. (1990): *8th IAGOD Symposium Ottawa*. Canada., A21-A22.
- Puig y Larraz (1883): *Memorias y Comunicaciones*. Mapa Geológico de España, I., 1-488.
- Quiroga, J.L. (1981): *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.
- Rye, R.O.; Shawe, D.R. & Poole, F.G. (1978). *Journal of Research U.S. Geological Survey*, v 6, 221-229.
- Turrion, L.F. (1988): *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Salamanca.
- Vacas, J.M. & Martínez Catalán, J.R. (1987): *Stvd. Geol. Salm.*, XXIV, 151-175.

EL EQUILIBRIO Bi-Bi₂S₃: ALGUNAS PRECISIONES A PARTIR DE PARAGENESIS NATURALES DEL SKARN DE SARRAERA, VALL D' ARAN (LLEIDA).

DELGADO MARTIN, J. (1); SOLER I GIL, A. (1)

(1) Dpto. de Cristallografía, Mineralogía i Deposits Minerals. Universitat de Barcelona.

Abstract:

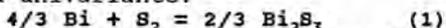
Native Bi and bismuthinite are common minerals in many ore deposits associated with pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite and a number of other sulfides. The presence of native Bi inclusions in pyrite crystals from a Hercynian skarn in the Pyrenees is in apparent disagreement with a formation temperature higher than 300 °C, deduced from geothermometric data. Nevertheless, the discussion and criticism of the available thermodynamic data for Bi-Bi₂S₃ and pyrite-pyrrhotite equilibria, lead to the conclusion that native Bi and pyrite may coexist in equilibrium at such high temperatures.

Bi-Bi₂S₃ EQUILIBRIA, ORE DEPOSITS, HERCYNIAN PYRENEES, SKARN

Introducción:

El bismuto nativo, así como su fase sulfurada más abundante, la bismutinita, son dos minerales metálicos muy frecuentes en gran diversidad de depósitos minerales. Suelen acompañar de manera accesoria a otras fases metálicas comunes tales como pirita, arsenopirita, calcopirita, galena, esfalerita, etc., junto con metales preciosos, sulfosales, telururos, etc. Cuando la concentración de estos es suficientemente importante pueden ser beneficiados como menas de bismuto.

La transformación del bismuto nativo (en adelante Bi) en bismutinita (Bi₂S₃) se produce por un incremento en la actividad de S₂ según la reacción isobárica univariante:



ampliamente reconocida en diferentes mineralizaciones. Por ello, dicha reacción puede ser utilizada como límite superior ó inferior de las condiciones de actividad de S₂ y hasta para estimaciones mínimas y máximas de temperatura cuando la fugacidad de S₂ puede ser aproximada de una manera independiente. Sin embargo, aunque sea posible demostrar el equilibrio entre Bi y Bi₂S₃ (circunstancia en absoluto vanal), éstas son, generalmente, tan poco relevantes en volumen que su capacidad de tamponamiento efectivo de la fugacidad de S₂ queda limitada a distancias muy pequeñas alrededor de estos minerales.

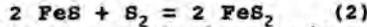
Situación geológica y descripción del problema:

El skarn de Sarraera es una mineralización hidrotermal de alta temperatura desarrollada en el contacto intrusivo entre calizas devónicas y el batolito de La Maladeta, en el Hercínico de la Zona Axial Pirenaica. En él se distinguen dos estadios de formación principales: la formación de un potente frente hedenbergítico, seguido por una serie de paragénesis de retrogradación del mismo, junto con sulfuros.

La presencia de inclusiones de Bi nativo dentro de cristales de pirita del Skarn de Sarraera fue reconocida ópticamente, y después

alrededor de los 1010 K (fusión congruente de la bismutinita), de acuerdo con los experimentos de Cubicciotti (1963).

La reacción



es clave en el estudio de asociaciones minerales con presencia de fases sulfuradas de hierro. Por tanto la localización precisa del equilibrio ha sido objeto de numerosos trabajos (Toulmin y Barton, 1964; Scott y Barnes, 1971; Rau, 1976; Barker y Parks, 1986; Kishima, 1989).

Barker y Parks (1986), así como Kishima (1989) discuten los diversos datos publicados para el equilibrio pirita-pirrotina (en adelante Py-Po). Las diferencias más substanciales se producen por debajo de los 550 °C, habiendo una máxima divergencia de alrededor de 0.7 unidades log a 300 °C entre los resultados de Scott y Barnes (1971) y los de Toulmin y Barton (1964). Las ecuaciones ofrecidas por Barton y Skinner (1979) y Kishima (1989) son prácticamente coincidentes (Fig. 2) e intermedias respecto de las dos anteriores. La extrapolación de los datos de Rau (1976) a temperaturas inferiores a los 547 °C (Kishima, 1989, Barker y Parks, 1986) también se sitúa entre los datos de Scott y Barnes (1971) y de Toulmin y Barton (1964).

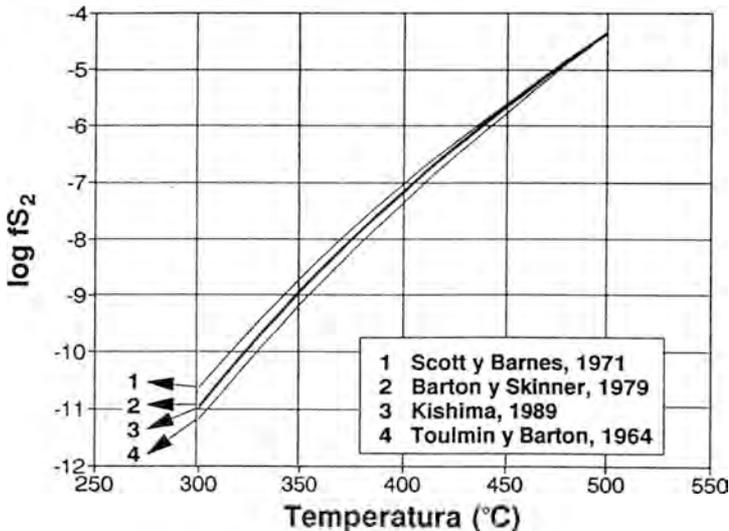


Fig. 2: El equilibrio Py-Po, a partir de los datos diversos autores.

Discusión:

Para intentar justificar la existencia de inclusiones de Bi en pirita se nos presentan dos posibles soluciones:

- a) Metaestabilidad del Bi respecto de la pirita
- b) Imprecisión en los datos termodinámicos empleados en el cálculo

produce alrededor de los 294 °C, a 1 bar de presión, que está todavía en desacuerdo con nuestras paragénesis. No obstante, si consideramos la contribución al ΔG_r de la variación de volumen de las fases sólidas (fácilmente calculable a partir de los datos presentados en la tabla I), esta intersección se desplaza a temperaturas superiores, más aún si consideramos el hecho de que el ΔV de la transformación Bi-Bi₂S₃ es alrededor de dos veces el de la transformación FeS-FeS₂. Por tanto, a tres kilobares de presión, la intersección se produciría alrededor de los 325 °C ó, incluso por encima, si tenemos en cuenta los errores asociados (± 0.2 unidades log, Fig. 1).

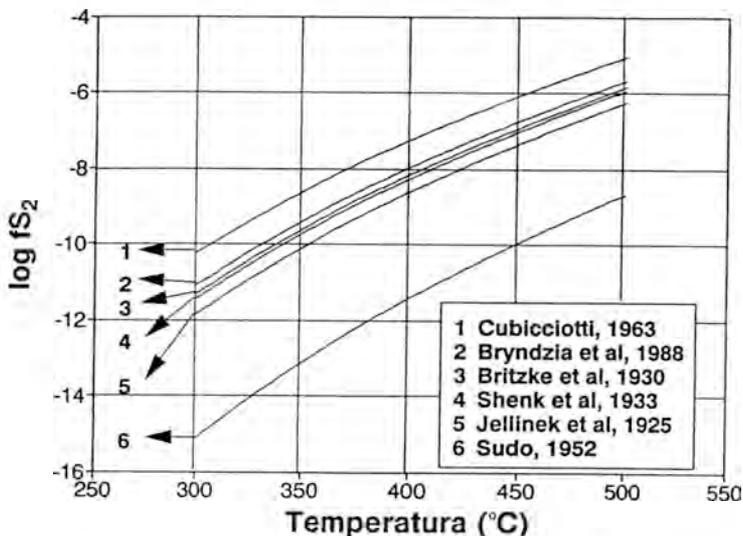


Fig. 3: El equilibrio Bi-Bi₂S₃, calculado a partir de los valores de $\Delta H_{f,298}$ de diversos autores presentados en la tabla II.

Conclusiones:

Comparando el conjunto de datos termodinámicos disponibles para las fases bismuto nativo, bismutinita, pirita, pirrotina y S₂ respecto de la paragénesis natural encontrada en un skarn, vemos que es posible la coexistencia de Bi y pirita a temperaturas del orden de 300 °C a 1 bar y unos 25 °C por encima a una presión correspondiente a los 3 Kbar. Si tomamos como valor de referencia para el $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ el de Bryndzia y Kleppa (1988), el ΔG_r resultante para la reacción 1 sería:

$$\Delta G_r = -51828 + 39.85T \text{ (en cal/mol. } 544 < T < 723 \text{ K)}$$

Agradecimientos:

Este trabajo se ha visto beneficiado por los comentarios y sugerencias del Dr. C. Ayora. La financiación se ha realizado a través del proyecto GEO90-0507 de la CICYT y un Ajut a Joves Investigadors (convocatoria 1991) de la CIRIT (Generalitat de Catalunya)

Tabla I. Parámetros termodinámicos de las fases de interés.

	V_{298}^*	Ref	S_{298}^*	Ref	A	B	C	D	Rango (K)	Ref	$\Delta G_{f,298}^*$	Ref
Bi ^a	21.31	(1)	56.74	(1)	29.89	-0.02	-1.38	-19.24	298-1000	(1)	0	-
S ₈	-	-	228.16	(3)	35.16	2.62	-0.06	-2.79	298-1800	(3)	79.687 KJ/mol	(3)
Pirita	23.94	(1)	52.93	(1)	-20.45	50.35	17.90	-32.03	298-1000	(1)	-159.82 KJ/mol	(5)
Troilita	18.20	(1)	60.33	(1)	-298.36	107.66	83.45	-147.51	598-1468	(1)	-96.19 KJ/mol	(4)
Bismutinita	75.52	(1)	200.40	(1)	114.11	27.85	0.07	-0.10	298-1100	(2)	Ver Tabla 1b	-

^a El volumen molar del Bi(1) es 20.602 cc/mol, con un 3.32% de expansión al solidificarse (Weast,1977)

$$C_p = A + 10^{-3}BT + 10^2CT^{-1/2} + 10^4T^{-2} \quad (\text{Volumen en cc/mol. Entropía en J/molK})$$

Tabla II. Entalpía y energía libre de formación de la bismutinita.

$\Delta G_{f,298}^*$	$\Delta H_{f,298}^*$	Referencia
-136.382 KJ/mol	-138.91±12.6 KJ/mol	Britzke y Kapustinskii (1930) ^a
-145.168 KJ/mol	-147.70±12.6 KJ/mol	Jellinek y Zakowski (1925) ^a
-138.474 KJ/mol	-141.00±4.2 KJ/mol	Schenk y Pardun (1933) ^b
-199.142 KJ/mol	-201.67±4.2 KJ/mol	Sudo (1952) ^b
-118.809 KJ/mol	-121.34±20.9 KJ/mol	Cubiccioiti (1963)
-132.658 KJ/mol	-135.19±2.4 KJ/mol	Bryndzia y Kleppe (1988)

(1) Robie et al (1979)

(2) Mills (1974) (las referencias marcadas con ^b fueron obtenidas aquí)

(3) Chase et al (1985)

(4) Richardson y Jeffes (1952) (en Barton y Skinner, 1979)

(5) Toulmin y Barton (1964)

Bibliografía:

- BARKER, W.W. y PARKS, T.C. (1986) 'The thermodynamic properties of pyrrhotite and pyrite: a re-evaluation' Geochim. Cosmochim Acta 50, 2185-2194
- BARTON, P.B. Jr. y SKINNER, B.J. (1979) 'Sulfide mineral stabilities' en *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2ª ed. (Ed. H.L. Barnes), 278-403, Wiley-Interscience
- BRYNDZIA, L.T. y KLEPPA, O.J. (1988) 'Standard enthalpies of formation of sulfides and sulfosalts in the Ag-Bi-S system by High Temperature, Direct Synthesis Calorimetry', Econ. Geol. 83, 174-181
- CHASE, M.N.Jr., DAVIES, C.A., DOWNEY, J.R.Jr., FRURIP, D.J., MCDONALD, R.A. y SYVERUD, A.N. (1985) 'JANAF Thermochemical tables', 3ª ed., J. Phys. Chem. Ref. Data 14, suplement. 1 y 2, 1856 pp
- CRAIG, J.R. y BARTON, P.B.Jr. (1973) 'Thermochemical approximations for sulfosalts', Econ. Geol. 68, 493-506
- CUBICCIOTTI, D.J. (1963) 'Thermodynamics of liquid solutions of bismuth and sulfur', J. Phys. Chem. 67, 118-123
- HOLLAND, H.D. (1959) 'Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. I. Stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue metals', Econ Geol. 54, 184-233
- HOLLAND, H.D. (1965) 'Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II. Mineral assemblages and the composition of ore forming fluids. Econ. Geol. 60, 1101-1166
- KISHIMA, N. (1989) 'A thermodynamic study of the pyrite-pyrrhotite-magnetite-water system at 300-500 °C with relevance to the fugacity/concentration quotient of aqueous H₂S', Geochim. Cosmochim. Acta 53, 2143-2155
- KRETSCHMAR, U. y SCOTT, S.D. (1976) 'Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application', Canadian Mineral. 14, 364-386
- MILLS, K.C. (1974) 'Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides', Londres, Butterworths, 845 pp.
- POULSON, S.R. y OHMOTO, H. (1989): 'Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with application to magma-pelite interaction' Cont. Min. Pet. 101, 418-425
- RAU, H. (1976) 'Energetics of defect formation and interaction in pyrrhotite Fe_{1-x}S and its homogeneity range', J. Phys Chem. Solids 37, 425-429
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S. y FISHER, J.R. (1979) 'Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures', U.S. Geol. Surv. Bull. 1452, 456 pp.
- SCOTT, S.D. y BARNES, H.L. (1971) 'Sphalerite geothermometry and geobarometry', Econ. Geol. 66, 653-669
- SHARP, Z.D., ESSENE, E.J. y KELLY, W.C. (1985) 'A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages', Canadian Mineral. 23, 517-534
- TOULMIN, P.III. y BARTON, P.D.Jr. (1964) 'A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite', Geochim. Cosmochim. Acta 28, 641-671

EL SKARN MAGNESICO DE MAGNETITA-LUDWIGITA DEL CAÑUELO (CORDILLERAS BÉTICAS OCCIDENTALES).

CURRAS, J. (1) y TORRES-RUIZ, J. (1)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Instituto Andaluz de Geología Mediterránea.

Abstract

The skarn bodies of Cañuelo are located in marbles of the Blanca Unit (Alpujarride Complex, Betic zone). They correspond to magnetite-ludwigite magnesian "exoskarns" produced by interaction of magmatic fluids on dolomite marbles, during post-S_p phase of Alpine metamorphism. Mineral assemblages are made up of forsterite, spinel, brucite (periclase), calcite, humite, chondrodite, phlogopite, serpentine, chlorite, magnetite, ludwigite, szaibelyite. Temperature of the skarns formation has been estimated from $\approx 750^{\circ}\text{C}$ to 450°C at $P_n \leq 2\text{Kb}$.

Key words: Magnesian skarn, Blanca Unit, Magnetite, Ludwigite, szaibelyite, chondrodite.

Introducción

El Skarn del Cañuelo se localiza en materiales carbonáticos de la Unidad de Blanca, perteneciente al Complejo Alpujarride (Zona Bética). En este área (zona del Robledal), la Unidad de Blanca aparece como una pequeña escama tectónica situada entre las peridotitas de Ronda (a techo) y la Unidad de Nieves (a muro), y está compuesta por una formación de gneises coronada por un delgado paquete de mármoles dolomíticos. La formación de gneises tiene carácter de brecha polimíctica, con fragmentos líticos angulosos, englobados en una matriz sin deformar de naturaleza feldespática y rica en cordierita, que ha sido denominada "gneises con litoclastos" (Lundeen, 1978; Muñoz, 1991). El contacto actual entre las peridotitas y la Unidad de Blanca es de carácter extensional. En las proximidades de dicho contacto, las rocas muestran estructuras de milonitas y cataclásitas (Balanyá y García-Dueñas, 1986 y 1988).

Skarns

Las rocas de skarn corresponden a zonas de "exoskarn" de tipo magnésico. La asociación mineral está constituida por: forsterita, espinela, brucita (periclasa), calcita, humita, condrodita, flogopita, serpentina, clorita, magnetita, ludwigita y szaibelyita. En este área no se han detectado rocas de "endoskarn" o "periskarn". Las masas de skarn son de tamaño pequeño (desde escala centimétrica a varios metros) y muestran morfologías irregulares y en filones, con predominio de las primeras. Las texturas y relaciones estructurales con las rocas de caja indican que los skarns se han producido con posterioridad al desarrollo de la esquistosidad principal alpina. En

los materiales de la Unidad de Blanca, esta fase post-Sp representa el máximo de metamorfismo de BP-AT y durante ella se producen procesos de fusión parcial (Westherhof, 1975; Torres-Roldán, 1979; Tubía, 1985,). Las condiciones estimadas para el comienzo de la fusión parcial son de 660-800°C a presiones entre 4,5-5,5 Kb. Muñoz (1991) señala el emplazamiento tardío de cuerpos leucograníticos, que provocan metamorfismo de contacto en los clastos de los gneises con litoclastos, en facies de corneanas piroxénicas, bajo unas condiciones estimadas de 700°C y 3kb.

La zonalidad petrológica, tipo de asociaciones minerales, y composición química de zonas y fases minerales de los skarns, indican que los cuerpos de skarns son el resultado de un metasomatismo de tipo esencialmente infiltracional, desarrollado de acuerdo con los siguientes estadios y procesos:

1) Desarrollo de **skarn anhidro (progresivo) de estadio magmático**. Durante este estadio se produce la siguiente secuencia zonal: marmol dolomítico / zona de periclasa-calcita / zona de forsterita-espínela-calcita (calcifiro) / zona de forsterita-espínela. La zona de periclasa-calcita aparece en el contacto entre los mármoles dolomíticos y calcifiro. Actualmente toda la periclasa está pseudomorfizada a brucita (nematita). En este estadio se inicia la cristalización de magnetita en las zonas de forsterita-espínela.

2) Desarrollo de **skarn hidratado (retrógrado)**. Corresponde a una alteración postmagmática del skarn anhidro temprano. Durante este estadio se forma una asociación constituida por flogopita, humita, condrodita, magnetita y ludwigita, la cual reemplaza parte de las rocas generadas en el estadio anterior, y cristalizan magnetita y ludwigita en pequeñas fracturas. Durante este estadio se produce la transformación de periclasa a brucita.

3) **Alteración hidrotermal postskarn**. Produce el desarrollo de serpentinización y formación de clorita magnesiana a partir de los silicatos magnesianos previos y la formación de szaibelyita como relleno de fracturas y espacios intergranulares.

La forsterita muestra una composición que oscila entre $Fe_{98,5}$ y $Fe_{88,3}$ en las zonas de skarn anhidro. El contenido en Fe del olivino aumenta en zonas donde este está fuertemente reemplazado por serpentina y magnetita, con contenidos comprendidos entre $Fe_{71,8}$ y $Fe_{70,7}$. La espínela tiene un contenido en FeO comprendido entre 0,35 y 1,24 % en peso (espínela s.str.) en el calcifiro y entre 17,66 y 36,8 % en peso (pleonasto) en las zonas de forsterita-espínela. La flogopita es una fase minoritaria, desarrollada a partir de forsterita+espínela, y tiene escaso contenido en FeO (0,05-0,4 % en peso) y un porcentaje en Al_2O_3 de 12-12,5 % en peso. Humita y condrodita aparecen asociadas en las zonas de calcifiros, formadas por reemplazamiento de la forsterita. Los valores de X_F de ambos minerales oscilan entre 0,253-0,255 (humita) y 0,327-0,352 (condrodita). La condrodita aparece también en la zona de forsterita-espínela con valores de X_F comprendidos entre 0,378 y 0,550. La magnetita comienza a cristalizar en la etapa magmática tardía; desarrolla cristales euhedrales, generalmente con textura

granoblástica poligonal, los cuales contienen diminutas exsoluciones de ulvoespinela según planos (100) y presenta una composición rica en MgO (11-15% en peso) y en Al₂O₃ (2-3,7% en peso). Las exsoluciones de ulvoespinela son de tamaños inferiores a 15 micras de largo y 1-2 micras de ancho. La mayor abundancia de este mineral corresponde, sin embargo, a la etapa postmagmática. En ella se desarrollan cristales anhedrales, con texturas masivas e intersticiales y su composición muestra un progresivo empobrecimiento en Mg, Al y Ti, hasta valores de MgO (0,5-0,6 % en peso) y cantidades ínfimas de Al₂O₃ y TiO₂ (< 0,1% en peso). La ludwigita se desarrolla durante la etapa postmagmática, en parte coetánea con la cristalización de magnetita tardía y, sobre todo, con posterioridad a la formación de esta. Se localiza en las zonas de calcifiro y skarn de forsterita-espinela fundamentalmente y, en menor proporción, en mármoles dolomíticos recrystalizados. La mayor parte se presenta asociada a la magnetita, en general como agregados fibrosos rodeando cristales de magnetita, y rellenando fisuras y espacios intergranulares. Su composición corresponde a una magnesio-ludwigita (fm= 3-8,5). La szailbelyita se encuentra como agregados fibrosos de dimensión máxima de fibra inferior a 5 micras y se localiza esencialmente como rellenos de fisuras y de espacios intergranulares en las zonas de periclasa-calcita, calcifiro y skarn de forsterita-espinela. Este mineral, así como la ludwigita contienen pequeñas proporciones de Sn (entre 1000-3000 ppm).

El Skarn de magnetita-ludwigita del Cañuelo se produce como consecuencia de la interacción de fluidos de derivación magmática con mármoles dolomíticos de la Unidad de Blanca. La procedencia de estos fluidos se relaciona con los movilizados leucograníticos generados durante la fase de metamorfismo alpino post-S_p.

La presencia de rocas constituidas por brucita (periclasa) + calcita como aureolas en torno al skarn s.str. (facies originales con periclasa), limitan el desarrollo de estos skarns a facies de profundidad hipoabisal. La intersección de las isopletras X_{CO2} para el sólido haplogranítico y disociación de dolomita, para los valores X_{CO2} típicos del estadio magmático temprano (0,2-0,4, Pertsev, 1991), indican unas condiciones de P₀-T del orden de 2Kb y 750-780°C. Las condiciones de T, no obstante, debieron ser algo menores, habida cuenta de las altas concentraciones de F y B, lo que desplazaría el comienzo de la fusión granítica y formación del skarn a menores temperaturas (Pertsev, 1991). En este estadio las características de las paragénesis estuvieron determinadas esencialmente por μ_{Ca} y μ_{Fe} . La etapa postmagmática del skarn temprano se produce con el descenso de T y está caracterizada por un aumento de la acidez de los fluidos (inicialmente alcalinos), disminución de X_{CO2} y aumento de la actividad de H₂O, F y B, con desarrollo de minerales ricos en álcalis, boro y grupos OH y F (formación de flogopita, minerales del grupo de la humita y boratos). Las paragénesis están en gran medida determinadas por μ_{Fe} y μ_K y su estabilidad permite estimar unas condiciones mínimas de T en torno a 450°C.

Desde el punto de vista metalogénico, estos skarn pueden ser clasificados como de tipo I.2 en la clasificación genética de Zharikov, 1970, (Skarns magnésicos de magnetita-ludwigita).

Referencias

- Balanyá, J.C. y García-Dueñas, V. (1986): *Geogaceta*, 1, 19-21.
- Balanyá, J.C. y García-Dueñas, V. (1988): *Simposio Cinturones Orogénicos. II Congr. Geol. España, Granada*, 35-44.
- Lundeen, M.T. (1978): *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 89, 172-180.
- Muñoz, M. (1991): *Geogaceta*, 9, 10-13.
- Torres-Roldán, R. (1979): *Tesis Univ. Granada*, 230 pp.
- Tubía, J.M. (1985): *Tesis Univ. País Vasco*, 263 pp.
- Pertsev, N.N. (1991): *Skarns-Their Genesis and Metallogeny*, 299-324.
- Westherhof, A.B. (1975): *G.U.A. papers*, 6, 1-216.
- Zharikov, V.A. (1970): *Int. geol. Rev.*, 12, 540-559, 610-647, 760-775.

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación PB87/0274 de la DGICYT y por el Grupo nº 4028 de la Junta de Andalucía.

SEDIMENTOLOGIA DE ALGUNOS PLACERES DE ORO EN TERRAZAS FLUVIALES DE LA PENINSULA IBERICA (LEON Y CACERES-BEIRA BAIXA)

PÉREZ GARCÍA, L.C. (1)

(1) Borax España, S.A. y Universidad de León.

ABSTRACT:

Hereby are described, from their genesis and morphology standpoint, the placers deposits contained in the low terraces of four rivers belonging to the Iberian Peninsula, drilled and also evaluated between 1981 and 1991. Special attentions is given to the comparative analysis of the main channels in the deposits of gold within the sediment and its vertical distribution inside it

KEY WORDS: Gold placer, fluvial terrace, autochthonous placer, straight channel, braided channel, León, Cáceres.

INTRODUCCION:

Dentro de los placeres de oro, las terrazas fluviales han constituido los yacimientos más importantes en los últimos siglos, tanto por el número de operaciones como por su ley, en comparación con otros tipos de placeres.

La Península Ibérica no ha sido una excepción, y las terrazas fluviales se beneficiaron desde los tiempos prerromanos por sistemas artesanales que han perdurado hasta hace pocos años (Sil, Genil...). Durante el Imperio romano se movieron solamente en el NO de la Península, 100 millones de m³, (Sánchez-Palencia, 1983), a pesar de que las terrazas actuales permanecieron prácticamente vírgenes por la existencia de un nivel freático que impidió su explotación a los antiguos mineros. A finales del siglo XIX y primera mitad del siglo XX se instalaron dos dragas en el cauce del Sil (León) y otra en el Omañas (León). Posteriormente, en los 40, un pontón-lavadero alimentado por una dragalina funcionó en el Omañas. A partir de 1972, motivada por una subida espectacular en el precio del oro comenzó una investigación sobre placeres de oro en España (Pérez García 1977) que ha desembocado en la evaluación y estudio de viabilidad de las terrazas de 4 ríos que, en la actualidad, se encuentran en el filo de la rentabilidad, debido al retroceso que ha experimentado el precio en los últimos 3-4 años (Pérez García, 1991).

Los ríos prospectados con mejores resultados de volúmenes y leyes (Fig.1):

- Río Omañas (León): Terraza actual.
- Río Eria (León): Terraza actual.
- Río Duerna (León): Terrazas 3,4 y 5.
- Río Erjas (Cáceres-Beira Baixa): Terrazas 4,5 y actual.



Fig.1: Situación de los ríos prospectados

ANALISIS DEL MEDIO Y DEL DEPOSITO:

Se trata, lógicamente de medios fluviales de alta energía, con corrientes tipo "stright" y "braided". La potencia de los depósitos varía entre 4 y 6 m., apoyándose en un "bed-rock" arcillosos de edad miocena, y con unos perfiles verticales que siguen el modelo "Scott" (Miall, 1978), limitado a un único ciclo fluvial, o a lo sumo a dos. La granulometría del conjunto es elevada; en la mitad inferior de los perfiles, la fracción + 7 mm. supera el 65% y el centil puede alcanzar 1 m. Los depósitos sedimentarios más importantes son barras longitudinales y depósitos residuales ("lag"). Solamente el río Erjas, el de menor pendiente de los cuatro, genera facies de llanura de inundación en sus diferentes terrazas.

De acuerdo con Boyle (1977) se pueden clasificar estos placeres como autóctonos o placeres instalados en la fase erosiva. El transporte del oro es pequeño, variando entre 5 Km. en el Duerna a menos de 1-2 Km. en el Erjas, siendo más importante el transporte de los finos no pesados. La concentración se efectúa, entonces, por eliminación de material y no por agradación. en ciertas partes del depósito, de los minerales pesados.

Con el concepto anterior podríamos agrupar las terrazas como pertenecientes a cuencas cerradas o abiertas. En las primeras el área fuente se encuentra muy cerca y el componente de aporte más importante es el lateral. El Erjas es un magnífico ejemplo: el río viene discuriendo encajado en esquistos, atraviesa un conglomerado mioceno con oro, originándose un ensanchamiento del valle y la formación de terrazas; aguas abajo del Mioceno, se vuelve a encajar en esquistos. Antes y después del Mioceno ni existen aluviones, ni prácticamente oro en el lecho del río; es decir, éste ha actuado como "jig" sobre los materiales del Mioceno, eliminando los finos no pesados y originando una concentración de oro sin apreciable transporte.

En las cuencas abiertas, las terrazas se disponen a la salida de las montañas, sobre extensas llanuras, donde el río cambia rápidamente de curso (Duerna). El transporte del oro es mayor, ya que el área fuente se encuentra a cabecera de los depósitos.

Los casos del Omañas y Eria se clasificarían como intermedios

Una característica común a todos es que se han originado por el retrabajamiento de otros placeres anteriores. Así, abanicos aluviales del Mioceno y las terrazas más antiguas que las del placer considerado han constituido las sucesivas áreas fuente de todos y cada uno de los placeres estudiados. En el Omañas y el Duerna hay que intercalar entre los abanicos aluviales y las terrazas, los depósitos de la Raña (Plioceno). Además todos tienen un pequeño porcentaje de oro aportado directamente del zócalo paleozoico.

CANALES PREFERENTES EN LA DEPOSICION DEL ORO (PLACERES s.s.):

En los depósitos de terrazas fluviales existen canales con contenidos mayores de oro. Se sitúan en la base y corresponden a depósitos residuales. Sus trayectorias son más rectilíneas que los trazados de los cursos actuales, como corresponden a momentos de más alta energía que el actual (Fig.2).

En las terrazas de más pendiente (Omañas, Eria, Duerna) este canal preferente es de tipo "straight". Aguas arriba de la zona con contenido de oro mayores, su anchura es la mitad aproximadamente de la que posee en la zona rica. Este cambio coincide con una ruptura de pendiente, de mayor a menor, y el comienzo de la deposición generalizada de las partículas de oro. En el Duerna el canal "straight" evoluciona a "braided" de baja sinuosidad, todavía dentro de la zona evaluada. Las anchuras de canal varían entre 150-200 m. en el Omañas a 400-700 m. en el Duerna. El recorrido, al ser la pendiente similar (0,8-1,0 %) se sitúa en todos los casos en 3.500 m. aproximadamente.

En las terrazas de menos pendiente (Erjas), los canales preferentes dan una morfología "braided" muy clara, con anchuras entre 150 y 450 m. (en las confluencias), y un recorrido total de 4.000 m.

Las dimensiones de estos canales nos dan una idea bastante aproximada del volumen de los placeres que se pueden encontrar en regímenes fluviales como los de los ejemplos descritos.

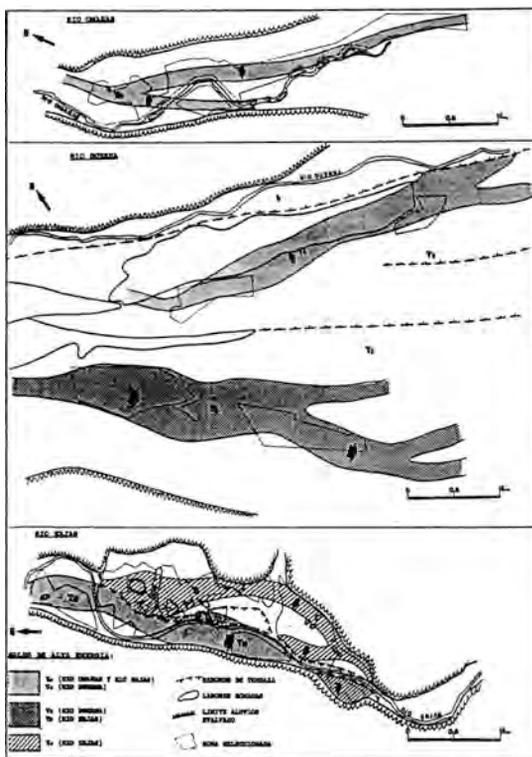


Fig.2: Trazado de los canales preferentes de deposición de oro en los ríos Omañas, Duerna y Erjas.

DISTRIBUCION VERTICAL DEL CONTENIDO EN ORO:

En todos los placeres existe un incremento del contenido hacia el contacto inferior del mismo. En los casos de terrazas fluviales con un solo ciclo de deposición, la concentración en la base se debe a una diferenciación en el transporte (mayor energía en la base de la terraza, partículas de oro mayores) y a una diferenciación en la sedimentación (gran peso específico del oro).

El valor cuantitativo de la distribución vertical es fundamental, ya que si el incremento de valores hacia la base es muy acusado, su conocimiento nos permitirá programar una minería selectiva, considerando el tramo superior de baja ley como recubrimiento estéril.

Además de este recubrimiento "subjetivo", existe otro "natural", como es el suelo vegetal (que hay que reponer, una vez restaurado el terreno después de la explotación), arcillas y arena de llanura de inundación, y depósitos sobrepuestos a las terrazas (abanicos aluviales), cuyo contenido en oro es despreciable.

En las terrazas consideradas, la mitad inferior contiene del 78 al 85 % del oro total (Fig.3).

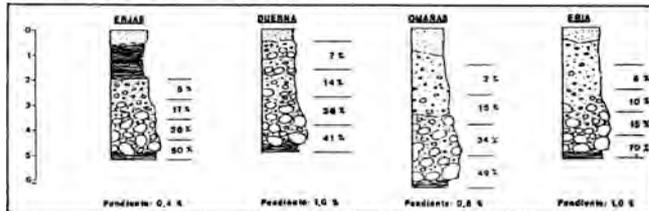


Fig.3: Secciones tipo, distribución porcentual del uso (por cuartos) en la vertical, y pendientes de las Terrazas.

CARACTERISTICAS DE LAS PARTICULAS DE ORO:

En el Duerna se ha realizado un análisis granulométrico sobre más de 7.000 partículas de oro, que se podría extrapolar a placeres de parecidas características (Omañas y Eria). Solamente 4 partículas sobrepasaron 1 mm. y representaron el 15 % en peso del total. El tamaño medio es de 0,22 mm. que corresponde a un peso de 0,10 mg.

La forma más representada es la laminar, generalizada en las partículas de -1 mm., en las mayores de 1 mm. se comienzan a observar algunas de formas subsféricas.

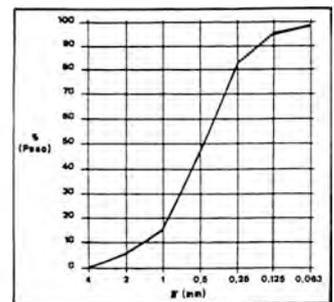


Fig.4: Curva Granulométrica de las partículas de oro en el Duerna.

La finura del oro es muy elevada como consecuencia del retrabajamiento de placeres anteriores, variando entre 920 y 980 milésimas en todas las terrazas estudiadas.

BIBLIOGRAFIA:

- Boyle, R.W. (1979): "*The geochemistry of Gold and its Deposits*" Bull. 280. Geol. Survey of Canada. 584 pp.
- Miall, A.D. (1978): "*Lithofacies types and vertical profile models in braided river deposits: a summary*". In of Petrol Fluvial Sedimentology. (Miall, A.D. ed.) Canadian Soc. of Petrol. Geologist, Calgary, Alberta, Canada, 597-604.
- Pérez García, L.C. (1977): "*Los sedimentos auríferos del NO. de la Cuenca del Duero (León, España) y su prospección*". Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo (inédita), 429 pp.
- Pérez García, L.C. (1991): "*Métodos de Prospección de oro en diferentes depósitos aluvionares en España*". Simposio Internacional sobre yacimientos aluviales de oro, La Paz, Bolivia (en prensa).
- Sánchez-Palencia Ramos, F.J (1983): "*La explotación de oro en Asturias y la Gallaecia en la Antigüedad*". Tesis Doctoral. Univ. Complutense, Madrid (inédita), 735 pp.

LAS MEDULAS DE CARUCEDO (LEÓN), CONTRIBUCION A SU CONOCIMIENTO GEOLOGICO

PEREZ GARCIA, L.C.

(1) Borax España, S.A. y Universidad de León.

ABSTRACT:

Las Médulas de Carucedo (León) has been the biggest mining earthworks for the past eighteen centuries. This orebody is settled in close deposits of alluvial fans in the S.W border of Bierzo rift. The orebody is framed from the sedimentological and paleogeographical point of view and its different gold contents within its own deposit are susceptible of being compared with other similars located in Duero basin.

KEY WORDS: Alluvial fan, gold, paleocurrents, Miocene, Las Medulas gold roman mine.

INTRODUCCION:

Durante el Imperio Romano, la minería del oro, principalmente en el NW. de la Península Ibérica, tuvo un periodo de expansión comparable, si no mayor, a la fiebre del oro en California y Alaska a finales del siglo pasado. 700 millones de m³ de aluviones y rocas fueron removidos en la región, en más de 500 parajes. A la unidad minera de Las Médulas de Carucedo (León) le corresponde un movimiento de 228 millones de m³ (Sánchez-Palencia, 1983). El yacimiento se sitúa en las zonas proximales de un sistema de abanicos aluviales depositados durante el Mioceno, en el borde SW. de la fosa del Bierzo. Para el arranque, transporte y evacuación de estériles se utilizó exclusivamente agua, que se llevaba a la explotación por 13-16 canales que totalizan de 1.170 a 1.440 km. (Fernández-Posse y Sánchez Palencia, 1988).

EL ZOCALÓ:

Lo forman materiales paleozoicos (Cámbrico-Devónico) de los dominios de manto de Mondoñedo y Truchas (Pérez Estaun, 1978). El conjunto es una potente serie detrítica, donde destacan: las cuarcitas y pizarras de la Serie de Los Cabos (Cámbrico-Ordovícico), las pizarras negras de la Serie Luarca (Ordovícico) y las pizarras esquistosas (Silúrico). Existen intercalaciones carbonatadas importantes en el Cámbrico medio (Vegadeo), Ordovícico superior (Aquiñana) y Devónico inferior.

Desde el punto de vista de organización estructural, destacan de N a S: Sinclinal de Peñalba (dominio del manto de Mondoñedo, núcleo devónico, vergencia N.); terminación periclinal del Anticlinorio del Teleno (dominio Truchas, núcleo variando en sentido E-W desde Serie de Los Cabos a Calizas de Aquiñana, vergencia N.), y terminación periclinal del Sinclinatorio del Sil (dominio de Truchas, núcleo silúrico y vergencia N.)

Durante el hundimiento de la fosa del Bierzo (Paleógeno-Mioceno), estos materiales constituyeron el área fuente de los abanicos aluviales de borde, y del oro asociado a ellos. A diferencia de otras zonas en la Cuenca de Duero, donde si están bien articulados los yacimientos en roca dura-yacimientos aluvionares (Pérez García, 1977), en Las Médulas no se conocen restos de explotaciones antiguas en el zócalo.

LOS DEPOSITOS ROJOS (MIOCENO):

Nos hemos basado en la división de Heraíl (1984). Distinguimos de muro a techo (Pérez García en Fernández-Posse y Sánchez-Palencia, 1988) (Fig.2,3,4,5 y 6):

* Facies Orellán: Es un depósito aluvial de baja energía y de origen local, que se corresponde con el primer signo de inestabilidad en la zona. Gravas con cantos de pizarra de diámetro inferior a 10 cm., e intercalaciones de arenas y arcillas. Potencia entre 0 y 25 m. Su color es rojo intenso. En algunos puntos se observa claramente su canalización labrada sobre el Paleozoico.

* Facies Santalla: Facies proximal de abanico aluvial. Se puede apoyar en la F.Orellán o sobre el Paleozoico. Existe organización sedimentaria, reconociéndose depósitos residuales de canal y de barras longitudinales. La granulometría es muy elevada, el centil puede alcanzar 0,8 m. Según ascendemos en la serie disminuye la imbricación entre los cantos, aumenta la matriz y los bancos de arena tienden a extenderse lateralmente Su potencia oscila entre 0 y 30 m.

* Facies Las Médulas: Alternancia de bancos conglomeráticos, sin organización interna, imbricación de cantos no generalizada, abundante matriz, con bancos de limos y arenas muy extensos. Se apoya generalmente en la F. Santalla, pero a veces lo hace directamente sobre el Paleozoico. Localmente, su contacto con la F. Santalla presenta episodios erosivos. Se explica esta facies como depósitos torrenciales violentos, seguidos de períodos de calma donde se sedimenta el material en suspensión. Potencia superior a 100 m.

TECTONICA TERCIARIA:

Las fracturas responsables de la formación de la fosa del Bierzo, siguen jugando con posterioridad a los depósitos rojos, provocando saltos que pueden alcanzar 70-90 m. (falla al sur de la explotación) máximo. Se organizan en graderío, aunque hay bloques con movimientos anómalos al sentido general.

En la zona de Las Médulas la complicación de esta tectónica de bloques aumenta y dificulta la interpretación paleogeográfica. Las fracturas más importante son los 60-70° que definen la morfología de la parte occidental del Bierzo.

PALEOGEOGRAFIA:

En las Fig.3 y 4 se representa el área cubierta interpretada y las direcciones de flujo de los materiales de las facies Orellán y Santalla, respectivamente.

El esquema se mantiene en una y otra facies, solamente se destaca el carácter expansivo de la F. Santalla, lo que se traduce en un retroceso de la cabecera del abanico aluvial hacia el E., y un ensanchamiento de las salidas al NNE y W. Sigue existiendo el macizo montañoso entre las dos salidas, que provoca aportes locales.

En la Facies Las Médulas, el sistema se generaliza, la cabecera retrocede aún más y la elevación de NE, entre las dos salidas queda enterrada por los nuevos aportes.

En resumen, el aporte general era E-W con una ramificación al NNE, que coincide con la dirección de drenaje de la cuenca. Desestimamos la dirección S-N que dábamos en trabajos anteriores (Pérez García, en Fernández-Posse y Sánchez-Palencia, 1988).

DISTRIBUCION DEL ORO:

En la Fig.2 se constatan los entornos de leyes de oro de cada facies. La Facies Orellán, allí donde existe se puede considerar el "bed-rock" del aluvión mioceno con oro.

Otros yacimientos en abanicos aluviales de la cuenca del Duero son más ricos que las Médulas. En las Omañas, al pie de la Cordillera Cantábrica, los depósitos rojos (60-75 m. prospectados sin alcanzar el "bed-rock") tienen 40-50 mg. Au./m³ (Pérez García, 1977). En el Duerna, los últimos metros junto al contacto pueden alcanzar una ley de 500-1000 mg. Au./m³ (Herail, 1984; Pérez García y Sánchez-Palencia, 1985). El estudio comparativo de las partículas de oro (Herail, 1984) también nos indica facies más distales del sistema.

La distribución de la leyes en la vertical nos induce a pensar que los antiguos mineros consideraron recubrimiento estéril a, por lo menos, la totalidad de las Facies Las Médulas, que sería desmontada sin lavar (para lo cual se aplicarían unos sistemas de minería muy concretos), y así dejar al descubierto en F. Santalla con valores más elevados, sobretodo cerca de su contacto inferior (Pérez García y Sánchez-Palencia, 1992). Nos apoyamos también en la ausencia de estériles gruesos apartados antes de los teóricos emplazamientos de los canales de concentración, y en la mezcla de muy gruesos y finos en los grandes depósitos de estériles fuera de la explotación. Es decir, si hubieran lavado todo el material arrancado, antes de la concentración (la granulometría debe de ser lo más pareja posible) tendrán que haber separado los bloques y no los encontraríamos en los estériles del lavado. En la actualidad se está evaluando de nuevo la explotación romana con esta premisa.

- Este trabajo refleja parte del Proyecto de Investigación ZONA ARQUEOLOGICA DE LAS MEDULAS, subvencionado por la Junta de Castilla y León y realizado por desde el Departamento de Arqueología del C.S.I.C.

BIBLIOGRAFIA:

- Fernández-Posse y Sánchez-Palencia (1988): "La Corona y el Castro de Corporales II". Excavaciones Arqueológicas en España. 262 pp. Ministerio de Cultura. Madrid.
- Heraill, G. (1984): "Geomorphologie et géologie de l'or détritico. Piémonts et bassins intramontagneux du Nord-Ouest de l'Espagne" C.N.R.S. Toulouse.
- Pérez Estaun, A. (1978): "Estratigrafía y estructura de la rama sur de la zona Asturoccidental-Leonesa". Memoria del Inst.Geológico y Minero de España, T.92. Madrid. 149 pp.
- Pérez García, L.C. (1977): "Los sedimentos auríferos del NO de la Cuenca del Duero (León, España) y su prospección". Tesis Doctoral Univ. de Oviedo (inédita) 429 pp.
- Pérez García, L.C. y Sánchez-Palencia, F.J. (1985): "Yacimientos auríferos ibéricos en La Antigüedad". Investigación y Ciencia, nº 104 p.64-75.
- Pérez García, L.C. y Sánchez-Palencia, F.J. (1992): "Los yacimientos de oro de Las Médulas de Carucedo (León)" en Yacimientos Minerales Españoles, col. Textos Universitarios C. S.I.C. (en prensa).
- Sánchez-Palencia Ramos, F.J. (1983): "La explotación del oro de Asturias y Gallaecia en La Antigüedad" Tesis Doctoral Univ. Complutense, Madrid (inédita), 735 pp.

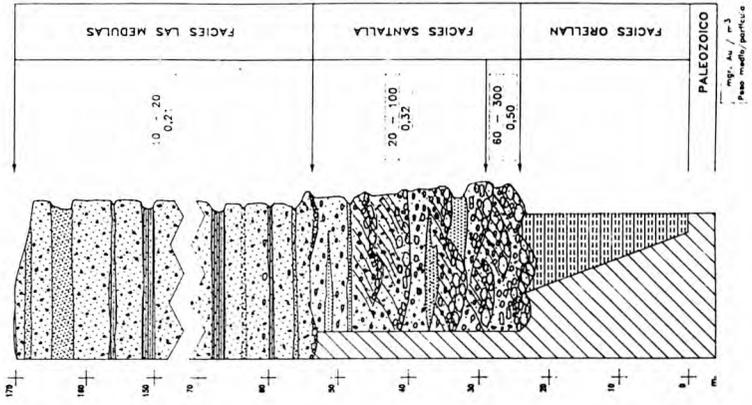


Fig.2: Las Médulas. Columna estratigráfica sintética y leyes de oro. (peso medio/partícula en mg.)

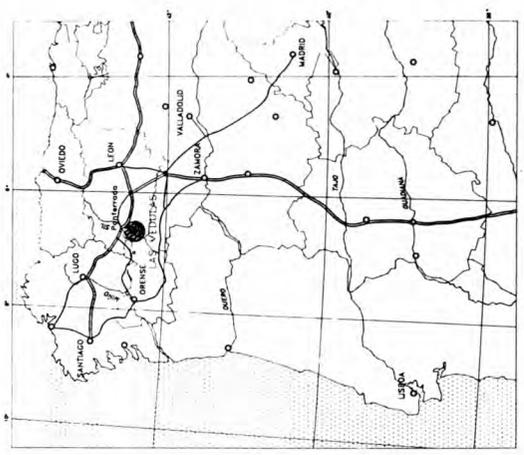


Fig.1: Situación.



Fig.3: Las Médulas. Direcciones de aporte en la Facies Orellán.

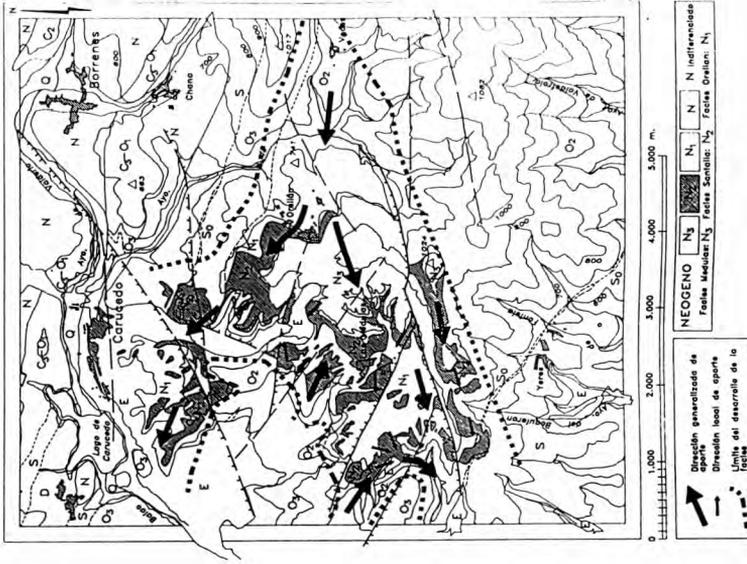


Fig.4: Las Médulas. Direcciones de aporte en la Facies Santalla.

LAS MEDULAS DE CARUCEDO (LEON): SISTEMAS DE EXPLOTACION EN LA ANTIGUEDAD.

SANCHEZ-PALENCIA, F.J. (1); FERNANDEZ-POSSE, M.D. (2); OREJAS, A. (1) y PEREZ GARCIA, L.C. (3).

(1) Dpto. Historia Antigua y Arqueología del C.E.H. "Rodrigo Caro" CSIC.

(2) Dpto. Arqueología I.C.R.B.C. Ministerio de Cultura.

(3) Borax España, S.A. y Universidad de León.

ABSTRACT:

Hereby are described the different mining methods, depending of handling the overburden or washing the auriferous gravel, employed by the roman miners in the alluvial gold mine of Las Médulas de Carucedo (León). The relative cronology of the mining works, the hydraulic substructure, sluicing, and overburden and tailings disposal are discussed as well.

KEY WORDS: Las Médulas, León, alluvial gold, hydraulic mining methods

EL DESARROLLO DE LA MINERIA DEL ORO:

Mientras que los textos literarios grecolatinos referidos a época prerromana sólo mencionan a la rica Gallaecia al referirse al oro del NO peninsular, a lo largo del siglo I d.c., diversos autores se hacen eco ampliamente del oro Astur, y en el último tercio de la misma centuria, Plinio el Viejo establece la primacia de Asturia (esencialmente Asturias y León) sobre Gallaecia y Lusitania (Sánchez-Palencia, 1983,1989).

La explotación hidráulica de los grandes yacimientos astures no se pudo realizar sin una previa prospección sistemática. La cronología absoluta de la misma es difícil de establecer, pero el análisis de superposición entre las diversas zonas explotadas y sus redes de abastecimiento de agua, nos permite conocer cuál fue su cronología relativa: La explotación solía iniciarse en las zonas más bajas de los valles, y los iba remontando, beneficiando desde las terrazas más modernas hasta los aluviones del Terciario, para alcanzar a la postre, si eran explotables, los yacimientos primarios en roca dura, origen de los anteriores.

En el caso de Las Médulas, las numerosas explotaciones que jalonan la cuenca media del Sil, desde su confluencia con el río Lor, irían guiando la prospección a la batea ("alveus") hasta alcanzar las proximidades de la futura gran mina. Una vez dentro de la explotación, la intrincada topografía actual hace difícil de entender el desarrollo de la minería, si no se analiza en detalle. En líneas generales la explotación siguió las siguientes pautas (Fernández-Posse, y Sánchez-Palencia, 1988): Los frentes de explotación avanzaron independientemente (Fig.1) en tres grandes sectores, I, II y III. Las primeras labores pudieron ser simultáneas en

I y II, explotándose casi todo el sector III con posterioridad al I, y siendo la mayor parte del II contemporánea de los primeros trabajos del III. En el último momento se podría estar trabajando en tres frentes a la vez: sectores III i, III j y III k. Se puede estimar en 228 millones de m³ el material movido en toda la explotación (Sánchez-Palencia, 1983).

LA INFRAESTRUCTURA HIDRAULICA:

La importancia del agua en el laboreo, hizo que la red hidráulica de las minas de oro romanas alcanzase una envergadura sin paralelo en el Mundo Antiguo. El mejor exponente son Las Médulas, donde los canales (de 13 a 16), tienen una longitud media de 80-100 Km., totalizando más de 1.200 Km. (Fernández-Posse, M.D. y Sánchez-Palencia, F.J., 1988), trasvasando, alguno de ellos, aguas desde la cuenca del Duero (Río Eria) a lo del Sil (Fig.2).

Una vez determinada la altura a que debía de llegar el agua en la explotación, se procedía a determinar el recorrido del canal. La captación se hacía, esencialmente, mediante presas de derivación. La pendiente del canal ("Corrugus") oscila alrededor de 0,5 ‰ y la anchura es de 3-4 pies romanos (90-120 cm.). Su trazado se realizaba mediante el empleo de niveles de pínulas ("dioptrae"), niveles de agua ("librae aquariae"), y sobre todo con el "chorobates", regla para trazar visuales muy similar al "boning rod" que se ha utilizado en las explotaciones modernas (Griffith, 1960). Si consideramos que los canales suelen estar construidos en laderas de fuerte pendiente y con escasas obras auxiliares (túneles y muros de contención), es fácilmente comprensible la importancia del cuidado de los mismos, manteniéndolos limpios de sedimentos y los muros y bancales en buen estado. Como cifra provisional de caudal aportado por un canal de estas características con una profundidad de agua de 0,3 m. se puede citar 2.800 m³/h.

Alcanzadas las proximidades de los frentes de explotación, el agua era controlada y enviada hacia las diversas zonas de trabajo mediante una compleja red de canales de distribución y de depósitos de regulación o explotación, como aún es observable con claridad a ambos lados del Pico de Placias. Una vez almacenada el agua en los depósitos se abrían las compuertas, provocando riadas que abatían y transportaban el material a minar. El avance de las explotaciones exigió, sin duda, una continua rectificación y replanteo de la red hidráulica que debería alcanzar cotas más altas y, por lo tanto, abastecerse de nuevos canales. Esto se evidencia en el sector situado al N. y por debajo del Pico Gallegos, donde se aprecian los depósitos y canales escalonados en la ladera y sucesivamente abandonados.

LOS SISTEMAS DE EXPLOTACION:

Se basan, esencialmente, en la transformación de la energía potencial del agua situada a una altura determinada sobre la base del aluvión a abatir, en energía cinética que se emplea bien en erosionar y transportar el citado aluvión, o bien en provocar la

explosión del aire comprimido atrapado en una red de conductos subterráneos realizados al efecto.

Las diversas morfologías de los frentes de explotación y de los vaciados mineros nos marcan la existencia de los distintos sistemas empleados. En general, podemos hablar de dos grandes grupos, según se hayan aplicado a desmontar recubrimientos de muy baja ley (Facies Las Médulas: 10-20 mg Au/m³) sin proceder a su lavado y concentración de oro, o a arrancar, transportar y concentrar material de más alto contenido (Facies Santalla: 20-100 mg/m³ en la parte superior y 60-300 mg. Au/m³ en la base) (Fig.3).

A. Sistemas extensivos (desmonte de recubrimiento de baja ley)

A.1. Zanjas-Canal: se basan en el arrastre del aluvión como si de una cárcava natural se tratara, gracias a la existencia de un desnivel considerable entre los depósitos de agua de cabecera y la base de la zona a explotar (sector I o III j, Fig.1). Una primera estimación sobre el agua necesaria para este tipo sería de 40 m³/1 m³ de aluvión.

A.2. Cortas de minado ("ruina montium"): se realiza una red de galerías y pozos dentro de la masa del aluvión a abatir, sin salidas hacia el interior de la explotación. Posteriormente se hace penetrar de golpe un gran caudal de agua donde los depósitos de cabecera, produciéndose una compresión del aire atrapado en la red subterránea que termina por hacer saltar el material de manera similar al empleo de explosivos. El agua acaba de erosionar y arrastrar el material ya abatido. Se usa sobre recubrimientos de gran potencia (sector III k, Fig.1)

B. Sistemas selectivos o intensivos (explotación del aluvión aurífero)

B.1. Surcos Convergentes: se hace pasar el agua por grandes surcos (2-8 m. de profundidad y centenares de longitud), arrastrando el aluvión hasta una salida común a todos ellos, donde se emplaza el canal de lavado. A lo largo de un surco, los operarios van apartando a los lados el material más grueso. La operación se repite surco a surco, quedando al final los cantos rodados de gran tamaño apilados en alineación (sector II, Fig.1). La cifra provisional de consumo de agua se estima en 15 m³/1 m³ de aluvión.

B.2. Minería Subterránea: no es muy común, se usa sobre las zonas más ricas del contacto Facies Santalla-Facies Orellán, aplicándose la Técnica de cámaras y pilares, utilizándose los cantos rodados extraídos para rellenar las cavidades (La Malladica y quizás otras galerías en torno al pueblo de Las Médulas).

LOS CANALES DE LAVADO:

Estaban formados por unos largos canalones de madera, de sección cuadrangular y abierta ("agogae"). Su anchura e inclinación estarían en función de la cantidad y granulometría del material y del agua disponible. Sobre el fondo reposarían, bien grandes piedras, bien travesaños de madera que sujetarían ramas de brezo o urz. En Las Médulas no es fácil de establecer su ubicación, ésta no debería estar excesivamente distante del frente de explotación, y, necesariamente iría precedida de un estrechamiento que encauzaría la masa a lavar. Su límite final estaría marcado por el comienzo de la acumulación de las colas (sector II, Fig.1)

EVACUACION DEL RECUBRIMIENTO Y DE LAS COLAS DE LAVADO:

El recubrimiento estéril fue evacuado directamente. Una prueba de que no fue lavado es que no quedan restos de los montones de bloques y cantos gruesos que los mineros apartaban antes de conducir el material a los canales de lavado. Al no hacerlo, nos encontramos con esos elementos de granulometría elevada mezcladas con la grava y arena, en los abanicos de estériles que flanquean la explotación. La evacuación fue conducida por grandes canales, fáciles de identificar por su típica morfología, con perfil en forma de U abierta, superficie del fondo más o menos plana y pendiente hacia la salida.

Las colas de lavado formadas a partir de los canales de lavado, se depositan en los mismos lugares que el recubrimiento y prácticamente mezclado con él, ya que la historia de la explotación es compleja y se alternan o coexisten episodios de desmonte con los de lavado.

De las 6 grandes acumulaciones de estériles que irradian de la explotación, destaca la de Chaos de Maseiros, al NO. Se formó con los aportes del sector I y sobre todo del III. Funcionó hasta el final de los trabajos y fue el responsable del cierre, no intencional, del antiguo valle del A^o de Balao y, por lo tanto de la formación del lago de Carucedo.

Hay que señalar que la fracción arcilla y, probablemente, parte de la arena, no se detuvo en las acumulaciones de estériles, incorporándose a la carga de la cuenca del Sil, no debiendo sedimentar hasta el Atlántico, dada la pendiente del río, con lo que el "avance de las tierras de Hispania mar adentro", que escribió Plinio, a causa del vertido de estériles a los ríos, parece responder a la realidad. Sólo la fracción arcilla (-63 micras) del material movido en Las Médulas, alcanza 20 millones de m³.

- Este trabajo refleja parte del Proyecto de Investigación ZONA ARQUEOLOGICA DE LAS MEDULAS, subvencionado por la Junta de Castilla y León y realizado desde el Departamento de Arqueología del C.S.I.C.

BIBLIOGRAFIA:

- Fernández-Posse, M.D. y Sánchez-Palencia (1988): "La Corona y el Castro de Corporales II". Excavaciones Arqueológicas en España. 262 pp. Ministerio de Cultura. Madrid.
- Griffith, S.V. (1960): "Alluvial Prospecting and Mining" London (2ª ed.) 245 pp.
- Heraïl, G. (1984): "Geomorphologie et géologie de l'or détritico. Piémonts et bassins intramontagneux du Nord-Ouest de l'Espagne" C.N.R.S. Toulouse.
- Sánchez-Palencia, F.J. (1983): "La explotación del oro de Asturias y Gallaecia en La Antigüedad" Tesis Doctoral Univ. Complutense, Madrid (inédita), 735 pp.
- Sánchez-Palencia, F.J. (1989): "La explotación del oro en la Hispania romana: sus inicios y precedentes". Minería y metalurgia en las antiguas civilizaciones mediterráneas y europeas. Ministerio de Cultura, Madrid, II, 35-53.

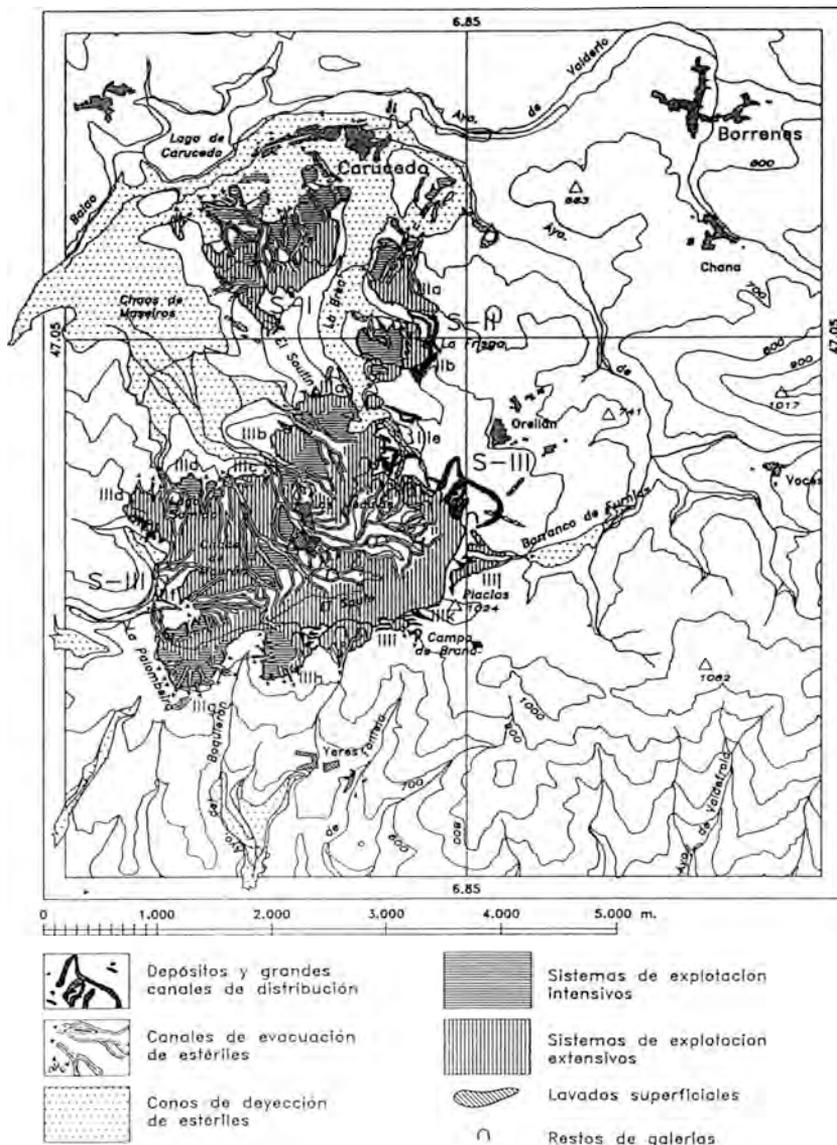


Fig.1: Las Médulas. Sistemas de explotación, evacuación y emplazamiento de los estériles.

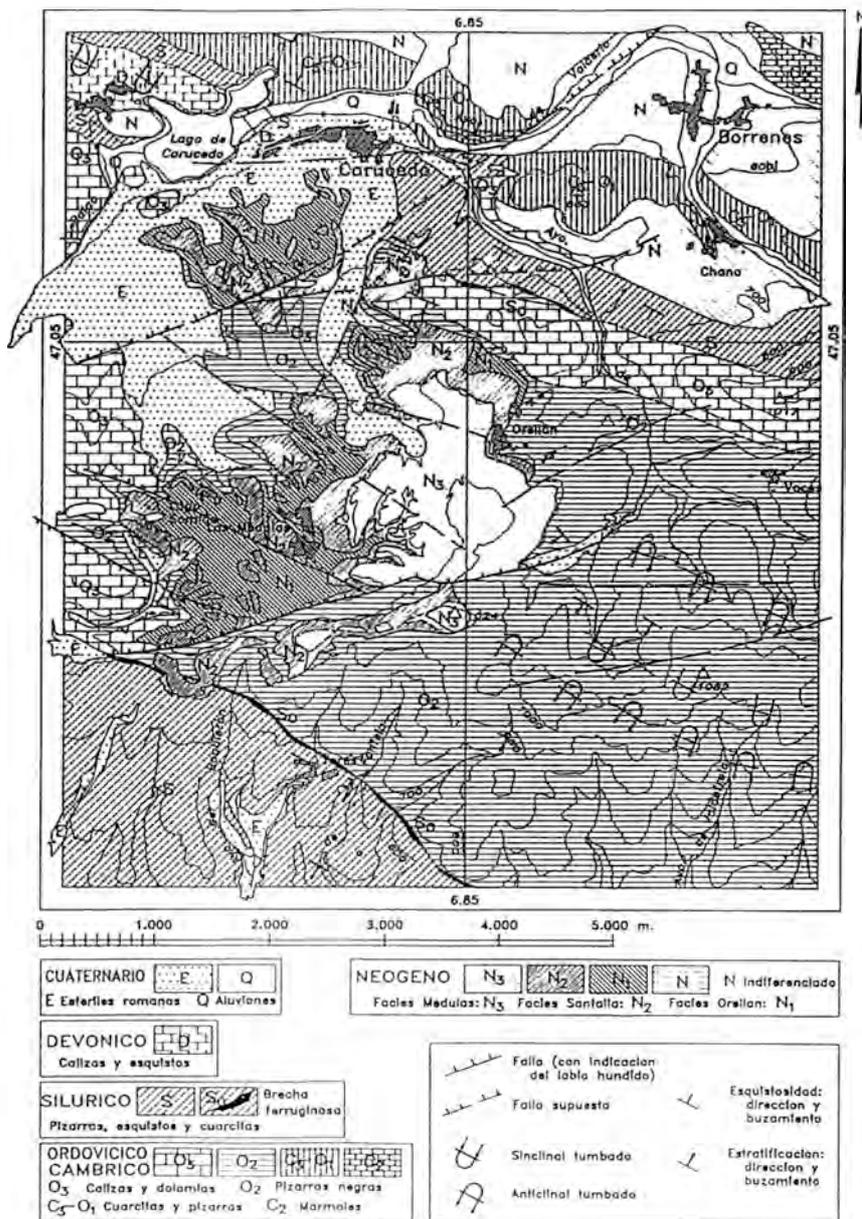


Fig.3 Las Médulas. Mapa Geológico.

Instrucciones a los Autores para la presentación de manuscritos

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Original y Dos Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Las dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.

1- Trabajos originales y revisión de artículos

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

1/ Planificación

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

2/ Título

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo.

3/ Título abreviado

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

4/ Nombre(s) de autor(es)

Deberá incluirse el primer nombre completo y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) completa(s) del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

5/ Resumen - Abstract

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

6./ Palabras clave - Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

7./ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras. Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté & Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté & Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco et al., 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley & Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir subrayadas así: mineralogía

. en **negrita**, deberán ir subrayadas así: mineralogía.

Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordstar o Wordperfect para compatibles PC.

8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

Referencias

- Bliss, N.W. & MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 973-990.
- Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 53, 217-229.
- Guinier, A. (1956): *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod ed., Paris, 736 p.
- McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "the Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, ed. Manchester University Press, 379-423

- Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.
- & Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their potential as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.
- & — (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

9/Tablas

Todas las tablas se reproducirán reduciendo un 50% y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere un espaciado de uno y medio y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura de las tablas será de 13,5 cm (para reducir a una columna) o de 28 cm (para reducir a dos columnas).

10/ Figuras

El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

11/ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID.

☎ (91) 441.71.38 (L, Mi, V de 17.30 a 20.30 h.)

Ficha de Inscripción

Nombre Apellidos

..... Fecha y lugar de nacimiento

Domicilio

Código postal, población y provincia

Teléfono part. Teléfono trabajo Profesión

Dirección del centro de trabajo

..... Código postal, población y provincia

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; estudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio .

Interesado en los siguientes temas: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos .

Inclusiones Flúidas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.:

Fdo.:

Cuotas vigentes para el año 1991			
Socio ordinario	5.000 Ptas.	Socio estudiante	2.500 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	25.000 Ptas. (Empresas, Departamentos, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.		

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque o transferencia bancaria a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía. Las de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, cumplimentando estos datos:

☒ Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía
Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta que poseo en la entidad :

BANCO/CAJA DE AHORROS Código

Sucursal/Agencia.....Código Población

Domicilio entidad

Atentamente,

Firma

Nombre y Domicilio

☒ Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros

Sucursal y dirección

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente

Firma

Firmado: Sr. D.

Domicilio

Nº cuenta