



Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

I.S.S.N. 0210-6558

Periodicidad anual

I.S.B.N. 84-86031-87-7

VI REUNION CIENTIFICA
de la Sociedad Española de Mineralogía
Zaragoza, 5-7 Junio 1986

Editor: F. López Aguayo



Volumen 9, 1986

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
y con el patrocinio de la Universidad de Zaragoza

Alenza, 1 — 28003 MADRID

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

I.S.S.N. 0210-6558

Periodicidad anual

I.S.B.N. 84-86031-87-7

VI REUNION CIENTIFICA
de la Sociedad Española de Mineralogía
VIII REUNION
de la Sociedad Española de Arcillas
Zaragoza, 5-7 Junio 1986

Editor: F. López Aguayo

Volumen 9, 1986

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
y con el patrocinio de la Universidad de Zaragoza

Alenza, 1 — 28003 MADRID

Sociedad Española de Mineralogía

Junta Directiva para el bienio 1985-86

<i>Presidente:</i>	EMILIO DEL VALLE MENENDEZ
<i>Vicepresidente:</i>	PURIFICACION FENOLL HACH-ALI
<i>Tesorero:</i>	GONZALO CORTIÑAS BRAVO
<i>Vicesecretario:</i>	ROGELIO DE LA VEGA PANIZO
<i>Secretario:</i>	JAVIER GARCIA GUINEA
<i>Vocales:</i>	RAFAEL ARANA CASTILLO
	MANUEL CARAMES LORITE
	FRANCISCO HERRERA ORTIZ
	FRANCISCO LOPEZ AGUAYO
	NICOLAS MACIAS FARACO
	JESUS MIÑANA SAINZ
	JOSE ORTIZ CORRIPIO
	FRANCISCO VELASCO ROLDAN
	FERNANDO VILLEGAS HERRERO

Han colaborado en la edición de este volumen:

- Universidad de Zaragoza
- Consejería de Industria de la Diputación General de Aragón
- Sociedad Española de Mineralogía
- Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT)

De acuerdo con la norma establecida en la edición anterior, todos los trabajos publicados en el presente volumen han sido revisados y corregidos para su aceptación. La dirección del Boletín agradece la inestimable ayuda de los supervisores.

Directora reponsable del Boletín
PURIFICACION FENOLL HACH-ALI

ÍNDICE

	Pág.
GALÁN, E. Las arcillas como indicadores paleoambientales	11
CÓRDOBA ESTEPA, M. ^a A.; SEBASTIÁN PARDO, E. M. Mineralogía de los «Tramos Rojos» del Mioceno medio (sector central de la Cordillera Bética)	23
POZO, M.; MARTÍN DE VIDALES, J. L.; MEDINA, J.; LEGUEY, S. Evolución de minerales de la arcilla de tipo esmectita-paligorskita en materiales carbonáticos del Campo de Calatrava (Ciudad Real)	31
MANCHEÑO, M. A.; ARANA, R.; LÓPEZ-AGUAYO, F. Mineralogía de las arcillas de algunos diapiros del Noreste de Murcia. Nota preliminar	43
GONZÁLEZ MARTÍNEZ, J.; FERNÁNDEZ-NIETO, C.; GONZÁLEZ LÓPEZ, J. M.; GONZÁLEZ, A. y LÓPEZ AGUAYO, F. Mineralogía del perfil de Sástago (Terciario del Sector central de la Depresión del Ebro, Prov. de Zaragoza)	53
CABALLERO, E.; REYES, E.; HUERTAS, F.; YÁÑEZ, J.; LINARES, J. Elementos traza en las bentonitas de Almería	63
AROSTEGUI, J. Consideraciones sobre la diagénesis de los minerales de la arcilla en el sector Gallarta-Serantes (Región minera de Bilbao)	71
JAÉN, M.; ARANA, R.; LÓPEZ-AGUAYO, F. Procesos de alteración de algunas metabasitas de la Provincia de Murcia	81
PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.; RODRÍGUEZ, P.; MAQUEDA, C.; VALERO, A.; MUDARA, J. L. y JIMÉNEZ, R. Mineralogía de la fracción arcilla de algunos inceptisoles y alfisoles de la Provincia de Huelva	89

MARTÍNEZ SANCHEZ, J.; LINARES, P.; ALÍAS, L. J. Mineralogía de arcillas de suelos formados a partir de fortunitas (Fortuna, Murcia) ...	97
MAQUEDA, C.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.; JUSTO, A. Estudio de pirofilita presente en un suelo ultic haploxeralf de la Provincia de Huelva	107
VICENTE, M. A. y SÁNCHEZ CAMÁZANO, M. Presencia, distribución y evolución de paligorskita en suelos sobre sedimentos terciarios de la Cuenca del Duero	115
JUSTO, A.; MAQUEDA, C. y PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. Estudio químico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz	123
HERMOSÍN, M. C. y CORNEJO, J. Reacción de sepiolita calentada a 600 °C (anhidra) con diazometano	131
CORNEJO, J. y HERMOSÍN, M. C. Efecto de la temperatura en la acidez superficial del producto obtenido por tratamiento ácido de sepiolita	135
ULIBARRI, M. A. y CORNEJO, J. Estudio de la estabilidad térmica de hidróxidos mixtos laminares	139
MORILLO, E. y PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. Intercambio decilamonio-aminotriazol en vermiculita y montmorillonita	145
OLIVERA PASTOR, P.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. y RODRÍGUEZ GARCÍA, A. Cambio iónico y caracterización de vermiculitas lantánidas	155
CARRETERO, M. I.; MAQUEDA, C.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. y JUSTO, A. Estudio de fosfatos precipitados en digestores anaeróbicos	161
DE SOUSA FIGUEIREDO GOMES, C. Limitações da difracção de Raios X na identificação de minerais argilosos. Caso da diquite em argilas do tipo «Fire-Clay»	169
GARCÍA RAMOS, G.; MESA, J. M. [§] ; RUIZ ABRIO, M. [§] T. y SÁNCHEZ SOTO, P. J. «Arcillas sericíticas» de garlitos (Badajoz): mineralogía y propiedades cerámicas ...	175
CAPEL, J.; YÁÑEZ, J.; HUERTAS, F.; LINARES, J. Elementos traza en cerámicas de la Edad del Bronce	185
PRIETO, A. C.; RULL, F.; DE SAJA, J. A. Definición de la geometría de la moléculas de agua de hidratación en monocristales de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	193
MARTÍN RAMOS, J. D. y MARTÍNEZ MARTÍNEZ, J. M. Goniometría de texturas por difracción de Rayos X, aplicación al análisis cinemático de fábricas miloníticas	201
HIDALGO LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ CLEMENTE, R. Cristalización de la langbeinita: $\text{K}_2 \text{Mg}_2 (\text{SO}_4)_3$ parámetros	207
MURCIEGO MURCIEGO, A.; MARTÍN POZAS, J. M. [§] ; GARCÍA SÁNCHEZ, A. Parámetros cristalinos de casiteritas de yacimientos españoles	217

FIGUEIREDO, M. O.; BASTO, M. J.; ÁLVAREZ, A.; BRIANSÓ, J. L. Minerales dos grupos pirite e marcasite: cristalografía e propiedades físicas dos compostos de ferro	225
OCAÑA, M.; FORNÉS, V.; SERNA, C. J. Análisis de la forma de las partículas de SiO ₂ por espectroscopía IR	231
RULL, F.; DEL VALLE, A.; VEINTEMILLAS, S. y SOBRON, F. Estudio de los mecanismos de crecimiento cristalino en solución acuosa por espectroscopía Toman: aplicación a cristales de KDP	239
LÓPEZ GALINDO, A. Naturaleza y significado de la clinoptilolita en sedimentos cretácicos de la zona Subbética	245
RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; FORTEZA, M. y GALÁN, E. Estudio de zeolitas de origen hidrotermal de la Sierra de Aracena	253
GARCÍA GUINEA, J.; GALÁN, E. Caracterización mineralógica de algunos topacios españoles	263
FORT GONZÁLEZ, R. Análisis mineralógico de la fracción pesada en los sedimentos detríticos terciarios próximos a Colmenar Viejo (Madrid)	273
GONZÁLEZ LÓPEZ, J. M.; GONZÁLEZ MARTÍNEZ, J.; FERNÁNDEZ-NIETO, C.; LÓPEZ-AGUAYO, F. Mineralogía de niveles pelíticos del Cámbrico de la Ibérica en la zona de Jarque (Prov. de Zaragoza)	283
LÓPEZ-AGUAYO, F.; ORTEGA HUERTAS, M.; VELILLA, N. Procesos de alteración supergénica en Sierra Almagrera: mineralogía de las rocas encajantes	291
MANCHEÑO, M. A.; ARANA, R. y PÉREZ SIRVENT, C. Nódulos de Sanidina asociados a rocas lamproíticas de Jumilla (Murcia)	299
MIRAS RUIZ, A. y PASCUAL MARTÍNEZ, E. Contribución al conocimiento del entorno geológico de las mineralizaciones de Fe al sur de El Pedroso (Sevilla)	307
GUIJARRO GALIANO, J. y MONSEUR LESPAGNARD, J. Presencia de pirrotina con textura en «bird's eyes» en las aureolas de metamorfismo de contacto relacionadas con los plutones adamaelíticos de Trujillo y de Logrosán (Cáceres, España)	317
GARCÍA DEL CURA, M. A.; ORDÓÑEZ, S. y CALVO, J. P. La unidad salina (Mioceno) en el área de Madrid. Características petrológicas y mineralógicas	329
MORENO GUTIÉRREZ, A.; GUIJARRO GALIANO, J.; GUTIÉRREZ MAROTO, A. Estudio geoquímico de las intercalaciones pizarrosas de la cuarcita del Criadero (Almadén)	339
GIL, P. P.; YUSTA, I.; HERRERO, J. M. y VELASCO F. Mineralogía y geoquímica de las concreciones carbonatadas del flysch negro (Albiense Sup. Cenomaniense Inf.) de armintza (Vizcaya)	347

HERRERO, J. M.; PÉREZ-ALVÁREZ, M. y VELASCO, F. Aproximación a la génesis de las fluoritas de Carranza (Vizcaya). Datos de inclusiones fluidas, tierras raras e isótopos C-O del encajante	357
LÓPEZ GARCÍA, J. A.; MANTECA, J. I.; ASTUDILLO, J. Geoquímica de las zonas de oxidación de los yacimientos de Fe-Pb-Zn de la Sierra de Cartagena (SE. de España)	367
CARDELLACH, E.; ZAMORANO, M.; MATA, J. M. Estudio de algunos indicios de Cu asociados a materiales terciarios de la forma- ción artes (Depresión Central Catalana, Prov. de Barcelona)	375
OSÁCAR SORIANO, M. C.; BESTEIRO RÁFALES, J. y POCOVÍ JUAN, A. Estudio de una mineralización de baritina en Aladrén (Zaragoza): des- cripción mineralógica y estructural	383
FONTAN, F. et FRANSOLET, A. M. Les phosphates de Fe et Mn des pegmatites de valmy, Massif des Alberes (Pyre- nees Orientales), France	391
MARTÍN, I.; HERRERO, J. M. y VELASCO, F. Pigmentos minerales del retablo renacentista plateresco de Andra-Mari (Galdáca- no, Vizcaya)	397
SORIANO J. y BUSTILLO, M. ^a A. Influencia de los minerales opalinos en la durabilidad del hormigón	403
LÓPEZ GÓMEZ, F. A.; MEDINA GARCÍA, F.; GARCÍA CARCEDO, F. y RUIZ SIERRA, J. C. Separación por líquidos orgánicos de minerales complejos de zinc y plomo	411
LÓPEZ GÓMEZ, F. A.; MEDINA GARCÍA, J. y LÓPEZ-AGUAYO, F. Eliminación de minerales pesados en rocas pegmatíticas, ensayos de laboratorio y planta piloto	421

LAS ARCILLAS COMO INDICADORES PALEOAMBIENTALES

Emilio Galán

Dpto. Geología. Facultad de Química. Universidad de Sevilla

Mayo, 1986

«Clay minerals can be used in interpreting and understanding such problems as tectonics, source, age, boundaries, facies, environments, zonation, correlation, and metamorphism»...

Ch. E. Weaver, 1958

Introducción

Los minerales de la arcilla aparecen en la parte más externa de la corteza terrestre, esencialmente como resultado de la interacción de la litosfera con los sistemas atmósfera, hidrosfera y biosfera. Los procesos edáficos y los procesos de meteorización producen la mayor parte de los minerales de la arcilla (*). Normalmente se originan a partir de otros silicatos (tectosilicatos, inosilicatos, vidrios, etc.) que son inestables en las condiciones de superficie. También se pueden formar por precipitación a partir de iones en solución, o por envejecimiento y cristalización de fases coloidales. Pero incluso se pueden formar por

transformación de otros minerales de la arcilla y filosilicatos.

Sea cual sea su origen, el mineral de la arcilla se considera estable en su ambiente de formación, de tal manera que existe una relación directa entre el tipo, composición química y cristalinidad de un mineral de la arcilla y las condiciones ambientales en que se originó (Keller, 1970). En este simple principio se basa fundamentalmente el uso de las arcillas como indicadores medioambientales.

Quizás en los últimos años se ha abusado de la interpretación sistemática y del valor paleoambiental de las arcillas, especialmente en lo que se refiere a condiciones paleoclimáticas (Singer, 1984). Es justo reconocer la gran utilidad de las arcillas en las reconstrucciones paleoambientales que se realizan en el estudio de cuencas sedimentarias, pero no se puede generalizar y

(*) Los procesos hidrotermales pueden originar concentraciones locales de arcillas, a veces importantes, pero insuficientes en el cómputo total de la superficie terrestre.

extrapolar las interpretaciones. Es necesario limitar las aplicaciones a casos concretos y tener en cuenta que la formación de minerales de la arcilla, a veces es muy complicada por la intervención de factores extraclimáticos y por las transformaciones que posteriormente sufren durante el transporte y depósito. En este sentido de revisión crítica se ha preparado este trabajo.

Supuestos básicos

La utilización de las paleoarcillas, arcillas formadas en épocas anteriores y conservadas en la actualidad (Singer, 1979-80), como indicadores paleoclimáticos, se basa esencialmente en los siguientes supuestos:

a) La formación de los minerales de la arcilla y ciertos parámetros climáticos (lluvia, temperatura) están cuantitativamente relacionados. Las relaciones establecidas arcilla/clima se fundamentan en la interpretación y extrapolación a épocas anteriores de las relaciones actuales entre suelos y perfiles de meteorización en formación y las condiciones climáticas observadas.

b) Una vez formados los minerales de la arcilla, son estables mientras el clima permanece invariable y no hay actividad tectónica (rejuvenecimiento).

c) En los paleosuelos y perfiles de meteorización existe una gradación de minerales de la arcilla que varía desde los más recientes, y en consecuencia formados en una etapa meteórica menos avanzada, abajo, a los más antiguos y evolucionados, arriba.

d) Las arcillas, una vez formadas, aunque sean recubiertas por otros materiales, permanecen estables.

e) En el transcurso del tiempo, las paleoarcillas se conservan invariables aunque las condiciones ambientales hayan variado, o hayan sido erosionadas y depositadas en medios marinos o continentales.

La probabilidad de que todos estos supuestos se hayan producido para un área determinada es muy pequeña. Normalmente, la composición de las arcillas no se puede relacionar directa y biunívocamente con el clima. No siempre la lluvia y la temperatura son las causas fundamentales de la formación de un determinado suelo. Además

las arcillas tampoco suelen representar un estadio final de equilibrio con el ambiente. Esto solo se consigue cuando hay tiempo suficiente para alcanzar ese equilibrio y éste es termodinámico y cinéticamente posible. Por otra parte, la erosión, los medios de transporte y los cambios postdeposicionales hacen que no todos los minerales lleguen a las cuencas en las mismas proporciones en que se encontraban en el suelo u horizonte meteórico, que algunos minerales puedan transformarse, reflejando las nuevas condiciones ambientales y no los factores exógenos del ambiente en que se formó, o bien incluso que durante el enterramiento se produzcan recristalizaciones y transformaciones diagenéticas.

Procesos generales en la formación de los minerales de la arcilla

En términos generales existe una zonación climática (Fig. 1) que supone que en cada zona, con el clima como determinante esencial del grado de intensidad de la

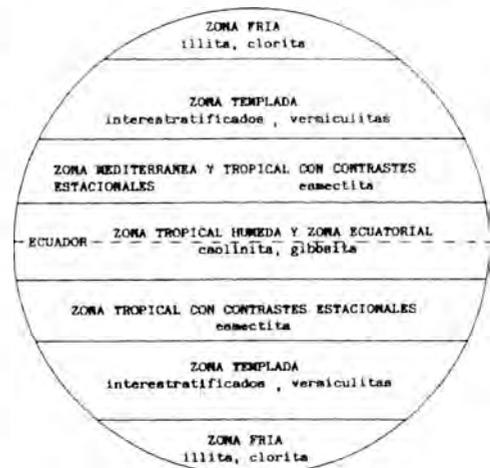


Figura 1. Minerales de la arcilla típicos de las distintas zonas climáticas (según Millot, 1979).

meteorización, se originan mayoritariamente unos determinados minerales de la arcilla (Millot, 1979). En las zonas frías se favorece la formación de illita y clorita, en las zonas templadas la vermiculita y los

edificios interstratificados, en las zonas tropicales y mediterránea con contrastes estacionales se produce principalmente esmectitas, y finalmente en la zona tropical húmeda y ecuatorial es la caolinita el mineral predominante junto con hidróxidos de aluminio y hierro.

Esta zonación, sugestiva y simplista, basada en la realidad global actual, es cierta sólo a gran escala, pero no en detalle. Las zonas además tienen bordes sinuosos por los efectos locales producidos por los océanos, los climas regionales, el relieve y la composición de la roca madre. En todo caso, un determinado perfil será siempre el resultado final de una superposición de procesos y no necesariamente reflejo directo del clima.

Además de esta zonación paralela al Ecuador, existe otra zonación vertical donde se puede seguir la transición desde la roca madre a la parte más superficial, donde precisamente abundan más los minerales de la arcilla y están más evolucionados y próximos al equilibrio con el ambiente.

En la evolución a lo largo del perfil intervienen la cantidad de agua caída, las condiciones de drenaje, que en parte dependen del tipo de roca, la topografía y los organismos. A este respecto son muy significativos los experimentos de Barshad (1966) (Fig. 2). La illita se forma a partir de rocas ácidas con cualquier precipitación y es sustituida por vermiculita en rocas básicas, mientras p. ej., las esmectitas son estables a altas precipitaciones pero en rocas básicas. Los drenajes son más intensos cuando la topografía es llana o con poca pendiente que en pendientes fuertes, pero en las depresiones el drenaje es escaso, no por ausencia de agua, sino por impedimentos topográficos. Por ej., la caolinita puede predominar en algunos suelos de pendiente escasa, mientras las esmectitas dominan en los suelos formados en las depresiones (Kantor y Schwertmann, 1974).

Los materiales arcillosos suponen más del 50 % del total de materiales heredados que se reciben en las cuencas sedimentarias (Konta, 1985). Estas arcillas pueden ser indicadores de unas determinadas condiciones de formación subaérea, pero es fre-

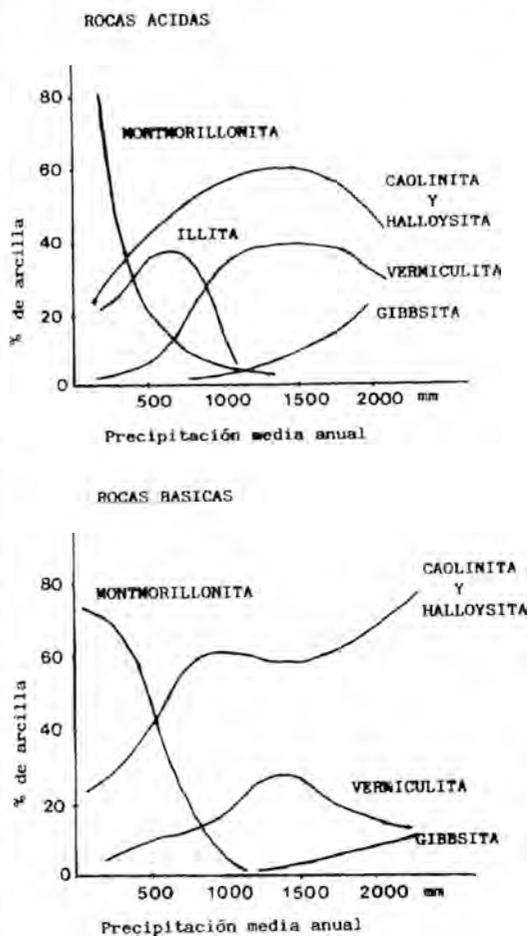


Figura 2. Efectos de la precipitación sobre la formación y frecuencia de los minerales de la arcilla en la parte superficial de los suelos formados sobre rocas ígneas ácidas y básicas. La precipitación está referida al invierno, con temperaturas entre 5-10 °C (Según Barshad, 1966)

cuente que los minerales de la arcilla desde la erosión a la sedimentación sufran una selección cuantitativa y cualitativa, e incluso transformaciones que alteren esta interpretación.

La erosión es normalmente selectiva. Las partículas más finas y más dispersas son más rápidamente erosionadas. Si la erosión es poco intensa permitirá que los suelos maduren y alcancen prácticamente el equilibrio con el ambiente, y en este caso los materiales erosionados reflejarán las condiciones ambientales originales, pero si

la erosión es activa, removerá los suelos y productos meteóricos inmaduros, inclusive hasta la roca madre y parecerá que los minerales de la arcilla se han producido en climas de poca agresividad (fríos-secos).

Los medios de transporte (agua, hielo, viento) pueden también ser decisivos. Los ríos, principal medio de transporte, disminuyen la carga de sedimentos con la distancia a la zona de arranque, al perder energía en su curso medio y último. Esto origina una grado-selección de arcillas. Además se producen frecuentes problemas de coagulación, que son todavía más importantes cuando los minerales llegan a las cuencas marinas o a medios salobres (Whitehouse et al., 1960).

A las cuencas llegan aportes de materiales de distintos orígenes, previamente seleccionados, y se mezclan, representado finalmente un promedio de los materiales desmantelados en el continente, interferido por procesos inherentes al tipo de erosión, medio de transporte y ambiente de depósito.

Por otra parte, en condiciones específicas, se pueden formar minerales de la arcilla en cuencas sedimentarias por mecanismos de precipitación (autigénesis), o de alteración de vidrios, rocas volcánicas y zeolitas, que si bien en ocasiones pueden caracterizar un determinado ambiente físico-químico, normalmente conducen a complicar la interpretación el origen del sedimento.

Finalmente, durante la etapa de enterramiento y diagénesis, los minerales de la arcilla recristalizan progresivamente, transformándose primero y llegando a desaparecer después en los primeros estadios del metamorfismo.

A pesar de todas estas desventajas y complicaciones, existe un gran número de casos en los que se puede aplicar el estudio de las arcillas para la interpretación paleoclimática y en general paleoambiental. Hay *minerales indicadores* como la caolinita, sepiolita y palygorskita que pueden utilizarse ventajosamente para este propósito, y por el contrario, otros minerales son muy sensibles a cambios posteriores, como clorita, vermiculita o esmectita y su

interpretación debe de hacerse con precaución.

La *caolinita* es un mineral que se forma en estados avanzados de meteorización química, con acusado drenaje y persiste estable aunque las condiciones climáticas varíen bruscamente y retrocedan a ambientes más fríos y secos. La *palygorskita* y más aún la *sepiolita* tienen un campo de estabilidad muy restringido y por eso su aparición en la superficie terrestre es escasa. Su presencia en suelos o en sedimentos es indicadora de condiciones áridas o semiáridas. La sensibilidad de estos minerales a los cambios diagenéticos sugiere además la interpretación de que aquellos sedimentos en donde aparecen no han debido sufrir apenas diagénesis.

Basándose en la aparición de litofacies con abundante caolinita (*facies siderolíticas*), más o menos bauxitizadas, a lo largo de la historia de la Tierra, Kuzvart y Konta (1968) han reconstruido las condiciones climáticas en Europa (Fig. 3). A su vez esta reconstrucción puede servir como criterio de prospección para yacimientos de caolín y de bauxitas (Kuzvart y Neuzil, 1972).

La distribución de *litofacies con palygorskita y sepiolita*, ha sido empleada por Callen (1984) para definir la paleolatitud de las zonas climáticas áridas o semiáridas en el mundo desde el Cámbrico hasta la actualidad. En general, estos minerales se han formado en latitudes bajas, 30°-40°, desde el Devónico superior al Carbonífero y desde el Pérmico superior al Triás, en el hemisferio Norte; y en el Eoceno inferior y superior, Oligoceno superior y Neógeno, y posiblemente Cretácico superior en ambos hemisferios. Durante el Neógeno la latitud osciló entre 20°-40° N. y 10°-35° S.

La *clorita* y la *illita* son más abundantes en suelos y sedimentos formados en latitudes altas (Biscaye, 1965; Jacobs, 1970). Ambos minerales detríticos son estables mientras prevalece la meteorización física, pero bajo climas húmedos, se pueden degradar a vermiculita o a montmorillonita, siendo las cloritas más lábiles.

La *illita* como mineral de la arcilla

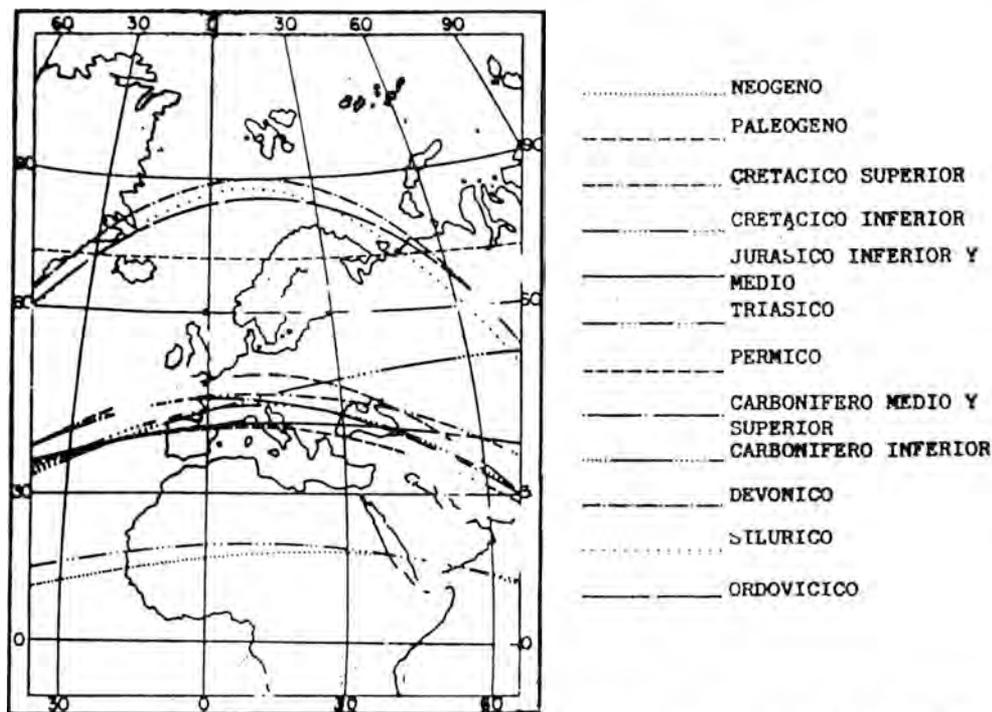


Figura 3. Posición del Ecuador durante la historia geológica (según Kuzvart y Konta, 1968).

predominante, caracteriza a facies de *areniscas rojas* (Millot, 1967-1970), materiales de origen continental formados por la acción combinada de una actividad tectónica y un clima árido bajo el que predomina la meteorización física.

La illita y clorita pueden caracterizar una facies en la que ambos minerales son heredados y representan un área fuente que soportó un clima árido y frío, o bien si la clorita es un mineral de transformación (agradación) representan una facies evolucionada de las «areniscas rojas» (López Aguayo y Caballero, 1973) en función del medio de depósito. La clorita se forma por transformación de esmectitas e illita en un medio de fuerte actividad química (salobre). Un ejemplo típico es la *facies de arcillas rojas del Triás* con illita, clorita y corren-sita.

Las condiciones de formación de las *esmectitas* parecen indicar un clima moderadamente cálido con contrastes estacionales de humedad y una estación seca pronunciada. No obstante, su origen es muchas

veces discutible porque hoy se forman bajo una gran variedad de climas que van desde los semi-áridos a los sub-tropicales.

En un sedimento puede ser detrítica o autigénica. Su estabilidad en medios marinos depende especialmente del contenido en potasio y magnesio, porque tiene tendencia a la captación de estos cationes y a transformarse en minerales micáceos o en clorita. Además, en medios subaéreos resiste mal la meteorización química y rápidamente se destruye. Por todo ello, su aparición es normalmente susceptible de más de una posible interpretación.

Las esmectitas, junto con la illita, caracterizan *litofacies margosas*, y *carbonatadas* (Millot, 1970) de origen marino, donde se supone que estos minerales son fundamentalmente heredados y en donde se preservan las características de cristalinidad.

Para sistematizar las aplicaciones de las arcillas como indicadores paleoambientales se pueden distinguir los siguientes casos:

a) Arcillas en sedimentos marinos (recientes y antiguos).

- b) Arcillas en sedimentos continentales.
- c) Arcillas en paleosuelos.

Arcillas en sedimentos marinos (recientes y antiguos)

Desde hace más de veinte años se vienen estudiando los testigos de los sondeos del Deep Sea Drilling Project, que junto a los de otros sondeos realizados para la prospección de yacimientos, han aportado un considerable número de datos sobre la naturaleza y distribución de los minerales de la arcilla en los océanos. Los trabajos de Biscaye (1965), Jacobs (1970), Carroll (1970), Rateev et al. (1969), Chamley (1967, 1975, 1979), Chamley y otros (1977), y Latouche (1978) entre otros, describen los resultados de estos estudios y analizan las implicaciones paleoclimáticas de los minerales, que consideran en su mayor parte como *heredados* de los continentes.

En términos generales, existen dos grupos de asociaciones: a) caolinita-gibbsita-montmorillonita, y b) clorita-illita. La primera está concentrada en cantidades máximas cerca de las zonas húmedas (latitudes 35° N - 35° S) y tienen distribución ecuatorial. La segunda se concentra en latitudes medias y altas, fundamentalmente en zonas frías y moderadamente húmedas, y tienen una distribución bipolar (Rateev et al., 1969). Las esmectitas aparecen más concentradas en el hemisferio Sur y la illita en el Norte. Las esmectitas son heredadas o neoformadas a partir de la alteración de material volcánico. La illita, clorita y caolinita son minerales heredados.

Otro criterio con implicaciones paleoambientales es el del grado de cristalinidad de los minerales de la arcilla, especialmente el de la illita. Las illitas «abiertas» de baja cristalinidad pueden ser indicativas del poder de hidrólisis del ambiente en el área fuente, o sea de condiciones de precipitación alta y temperatura moderada. Las illitas que preservan alta cristalinidad probablemente estuvieron sometidas a bajas temperaturas y escasa

humedad. Así se puede distinguir para un mismo área una posible alternancia glacial (período seco-frío) e interglacial (período húmedo). Además las illitas de alta cristalinidad pueden indicar el grado de diagénesis y metamorfismo que sufrió el área fuente, o su origen endógeno.

Illita (\pm clorita) y esmectitas, minerales muy frecuentes en los sedimentos, esencialmente en los mediterráneos, sugieren ambientes contrarios. La illita y la clorita se destruyen rápidamente por hidrólisis, y su presencia parece indicar un ambiente frío y seco en el área fuente. Las esmectitas se afectan menos por los fenómenos de hidrólisis si no hay un fuerte drenaje. Se pueden formar por degradación (en climas templados) o por neoformación (en climas semiáridos); su presencia sugiere un clima con contrastes estacionales. En situaciones ideales esmectitas e illita/clorita deben de estar inversamente relacionadas.

Aplicando estos criterios al mar Mediterráneo (Chamley, 1975; Chamley y Robert, 1980) han deducido que en los tiempos pre-Messinienses domina la sedimentación de illita y clorita, con interstratificados y esmectitas subordinadas (clima frío). Posteriormente, durante el Messiniense, cuando la cuenca mediterránea queda aislada, se produce una aridez en este área, aumenta la temperatura y periódicamente llueve, esto conduce a depósitos cíclicos de sedimentos detríticos ricos en esmectitas (épocas lluviosas) y sedimentos evaporíticos (épocas secas). En el Plioceno inferior termina el aislamiento de la cuenca y se reestablece la conexión con el Atlántico. Al principio, los sedimentos contienen palygorskita, óxidos de hierro e interstratificados, productos de la erosión de los materiales evaporíticos y detríticos y continúa después con la sedimentación detrítica de esmectita e illita, con clorita y caolinita subordinada, que llega hasta el Plioceno.

Esto indica un cambio climático del Messiniense, cálido y seco, al Plioceno inferior más húmedo. Además, cuando la cristalinidad de la illita disminuye, también disminuye la clorita y su cristalinidad, aumentan esmectitas y la caolinita, y dis-

minuyen los feldespatos; lo inverso ocurre cuando la illita está bien cristalizada. Lo primero sugiere un ambiente hidrolizante y lo segundo un ambiente de mayor aridez.

En detalle, estos cambios han sido observados por Galán et al. (1985) al estudiar los materiales de la Cuenca de Vera (Almería). El tránsito Mioceno-Plioceno está caracterizado por la asociación illita + esmectita \pm palygorskita \pm sepiolita \pm clorita/caolinita \pm paragonita, indicadores de un depósito en un medio salobre, lacustre o perimarino, con minerales de neoformación junto con otros detríticos procedentes de un área fuente hidrolizada en etapas más húmedas. El Plioceno inferior está caracterizado por la asociación: illita + esmectita + clorita/caolinita \pm paragonita, propio de ambiente marino abierto. La cristalinidad de la illita es superior en el Plioceno y en el tránsito disminuye coincidiendo con un aumento de esmectita.

La interpretación simplista: clorita = mineral de alta latitud, caolinita = mineral de baja latitud, empleada exhaustivamente para el final de los tiempos cenozoicos, puede ser errónea. En el Ocenao Artico, al Norte de Alaska y Oeste de Canadá (Darby, 1975; Naidu et al. 1982) se encuentra una alta relación caolinita/clorita ($\cong 1$), junto con illita, asociación impropia para estas latitudes. La caolinita deriva de pizarras y paleosuelos del Norte de Alaska y Canadá, y de sedimentos mesozoicos ricos en caolinitas drenados por el río Mackenzie. Esto evidencia que en otras épocas el clima fue muy distinto al actual y que los minerales de la arcilla se han conservado desde entonces.

Otro caso espectacular es el descrito por Nilsen (1973) y Nilsen y Kerr (1978). En el DSDP 336 al NE de Islandia se perforó un paleosuelo laterítico del Terciario inferior de unos 30 m de potencia sobre un plateau basáltico (Fig. 4). Este paleosuelo indica un clima cálido y húmedo por lo que suponen que la Faeroe Ridge en Islandia estaría sobre el nivel del mar durante el Terciario inferior y bajo un clima tropical. Otros datos del mismo área (Atlántico Norte y Océano Artico), tales como bauxitas, lignitos, y lateritas, asociadas a secuen-

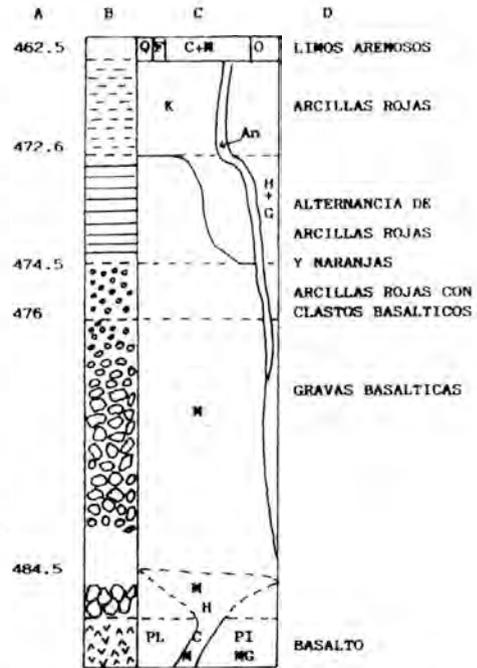


Figura 4. Litología y Mineralogía del paleosuelo laterítico submarino del Terciario inferior.

DSP, situación 336 (según Nilsen y Kerr, 1978)

A = Profundidad bajo el fondo del mar

B = Columna estratigráfica a partir del sondeo

C = Composición mineralógica

D = Litología

Q = Cuarzo; F = Feldespato; C + M = Clorita = Montmorillonita; K = Kaolinita; O = Opacos; H + G = Hematites + Gohetita; M = Montmorillonita; PL = Plagioclasas; PI = Piroxenos; MG = Magnetita; H = Heulandita, An = Anatasa.

cias basálticas continentales, y la presencia de restos de vertebrados, plantas y microfósiles corroboran que el clima durante el Terciario inferior fue cálido-húmedo y uniforme para un área extensa.

Arcillas en sedimentos continentales y paleosuelos

En el caso de las arcillas de sedimentos continentales, pueden predominar también los minerales heredados como en los sedimentos marinos. Esto ocurre en la facies siderolítica o en la de arenas rojas, pero puede también en muchos casos predominar los minerales neoformados.

Cuando los minerales de la arcilla son heredados, hay que suponer que no han

sufrido cambios postdeposicionales (fundamentalmente climáticos), y que no han sido alterados sustancialmente durante la erosión y transporte. Si las arcillas son autigénicas, la interpretación paleoclimática se refiere esencialmente al ambiente de depósito. La distinción entre arcillas detríticas y autigénicas es siempre problemática, se basa en criterios de morfología, distribución, cristalinidad, textura, estructura, etc., pero aun considerándolos en su conjunto es a veces difícil llegar a una decisión.

Otra posibilidad de distinción se basa en el estudio de las proporciones de O^{18}/O^{16} , y D/H. Se ha comprobado que un determinado mineral de la arcilla o hidróxido formado en una zona de meteorización, tiene una proporción O^{18}/O^{16} y D/H constante en todo el perfil, por lo que el análisis isotópico de una sola muestra proporciona la relación característica representativa de una localidad.

Una vez formado, ese mineral ya no cambia sus proporciones isotópicas por la acción de la meteorización y de alguna manera indica el equilibrio que alcanzó con las aguas meteóricas (Lawrence and Taylor, 1972).

Inclusive, los minerales después de miles de años en contacto con el agua del mar no han alcanzado el equilibrio con el medio (Savin y Epstein, 1970). Sólo con transformaciones drásticas se alteran las relaciones isotópicas originales. Por otra parte, los minerales autigénicos presentan diferentes relaciones isotópicas, por lo que heredados y neoformados pueden así diferenciarse.

Además, como la composición isotópica de las aguas de lluvias no son uniformes, dependiendo su concentración de la cantidad de precipitación y de la temperatura de evaporación, se puede relacionar la concentración en algunos minerales con las condiciones de aridez de ciertas áreas. Los minerales formados en climas húmedos tienen relaciones isotópicas O^{18}/O^{16} más bajas que los formados en climas áridos.

En España se han descrito algunos ejemplos interesantes de interpretaciones paleoambientales basadas en la mineralogía de arcillas de materiales de origen continental.

Quizás, el caso más sugestivo y extensamente representado es el de las facies siderolíticas bajamente ferrolíticas desarrolladas durante el Cretácico inferior (facies Weald, Neocomiense-Barremiense, y Utrillas, Albense). Se trata de formaciones detríticas con arenas caoliníferas, y proporciones variables de illita, derivadas de perfiles lateríticos caoliníferos, bajos en hierro.

Estos perfiles se formaron durante etapas biotásticas en granitos de la Cordillera Central, y en otros conocidos o supuestos macizos de rocas ácidas del Macizo Ibérico, bajo climas subtropicales y fueron erosionados y transportados durante etapas relictásticas bajo climas más áridos.

A escala regional, estas facies, representadas ampliamente en la Cordillera Ibérica, están formadas de tramos arenosos alternantes con otros limo-arcillosos. Los primeros, niveles blancos con caolinita como mineral de la arcilla característico, y los segundos, niveles rojos, con caolinita, illita y óxidos de hierro. A veces aparecen, completando el ciclotema, lechos de lignitos. La secuencia está compuesta de arenas en la base, limos y una capa carbonosa en el techo. Las intercalaciones frecuentes de calizas aptenses marinas indican la proximidad a la línea de costa del Cretácico inferior.

El transporte de estos materiales es fluvial y se pueden reconocer fácilmente las estructuras de paleocanales. El caolín de origen residual es arrastrado por las arenas, cementándolas y recubriéndolas (armored mud balls), o como aglomerados coagulados, y se depositan juntos.

La aparición de estas facies fluvio-del-tásticas indican la existencia de un paleoclima laterizante durante el Cretácico inferior y Albense sobre el Macizo Ibérico, con alternancias hacia climas más áridos. Bajo estas condiciones bioresistásticas se producen los perfiles lateríticos y su erosión y deposición invertida (Martín Vivaldi, 1969; López Aguayo et al. 1971; López Aguayo y Martín Vivaldi, 1973; Galán, 1972; Galán y Martín Vivaldi, 1972; Galán et al. 1975). Localmente este clima alcanza condiciones más intensas, llegando a dar arcillas bauxíticas (Galán et al., 1976). El proceso de caolinización en parte prosiguió

en el área de depósito al mismo tiempo que otros perfiles se formaban en el área fuente (Galán et al., 1975).

Otro caso de interés es el de las margas palygorskíticas de Lebrija, Sevilla (Tierras de Lebrija). Estos materiales se han formado durante el Plioceno superior. La serie está constituida por un tramo «margoso-calcáreo» en la base y otro «palygorskítico» en el techo. En la base de la serie se encuentran calizas silicificadas, chert y diatomitas. El tramo «margoso-calcáreo» está representado por la asociación sepiolita-palygorskita-illita-esmectita, aumentando la illita y la esmectita hacia techo. El tramo palygorskítico está caracterizado por palygorskita + illita.

De la información paleoambiental de estos materiales y teniendo en cuenta la geología regional, se deduce (Galán y Ferrero, 1982) que la sedimentación en un principio se produjo en un ambiente lacustre salobre o perimarinero, con aporte de Mg de dolomitas y ofitas triásicas, y sílice de diatomas, en condiciones de estabilidad tectónica bajo un clima árido a $\text{pH} \sim 8$ (presencia de sepiolita en la base). Posteriormente, el clima fue más húmedo (minerales detríticos, formación de palygorskita). Se supone que la illita y esmectitas son heredadas, la sepiolita neoformada y la palygorskita neoformada y/o transformada a partir de illita.

Otro caso muy distinto y también de gran interés es el relativo a la frecuente aparición de gibbsita en suelos sobre granitos del Sistema Central (Sánchez Camazano, 1974; Sánchez Camazano et al. 1974; García Sánchez et al. 1974; Gallardo et al. 1976; Torrent y Benayas, 1977) y de Galicia (Galán y Carames, 1974; Macías et al. 1980) bajo condiciones climáticas actuales, lo que induce a pensar que no puede seguir considerándose a este mineral como característico de climas tropicales, y que sólo excepcionalmente aparece en latitudes más templadas.

La gibbsita puede acumularse a cierta profundidad porque el aluminio liberado de minerales primarios queda acompañado por ácidos fúlvicos, y es transportado como complejo órgano-metálico, y por una posterior oxidación y biodegradación es libe-

rado, pudiendo precipitar como gibbsita (Sánchez Camazano et al. 1974; García Sánchez et al. 1974; Galán et al. 1974).

Martín Patino et al. (1985) han puntualizado que la gibbsita en estos suelos es actual. Se produce en un ambiente de hidrólisis alcalina, directamente a partir de micas, e indirectamente a partir de feldespatos vía caolinita y halloysita, pero está siempre en relación con la presencia de ácidos fúlvicos.

La gibbsita se puede formar a partir de cualquier tipo de roca pero esencialmente en las de altos contenidos en plagioclasas, por procesos de intenso lavado, bajo climas templados y húmedos (Sánchez Furtado, 1973; Macías et al. 1980). No debe por tanto utilizarse como indicador exclusivo de alteraciones tropicales y/o de larga duración.

Conclusiones

Los indicadores paleoambientales más utilizados en sedimentología son los fósiles, el polen, las esporas, las relaciones isotópicas, especialmente de oxígeno, los elementos traza y los minerales de la arcilla. En general, todos tienen limitaciones, por ejemplo la validez de las deducciones paleoecológicas del polen y esporas disminuyen rápidamente con la edad y está limitada al Cenozoico y finales del Mesozoico. La interpretación ecológica de plantas paleozoicas y mesozoicas es problemática porque hay actualmente pocas especies supervivientes como aquellas, y en general han sufrido diferentes adaptaciones.

Las variaciones de las relaciones $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ en esqueletos fósiles marinos, por ejemplo foraminíferos, parece estar relacionada con la salinidad y densidad del agua más que con la temperatura del agua (Singer, 1984).

Los minerales de la arcilla son buenos indicadores sólo en ciertos casos. Por consiguiente, las reconstrucciones paleoambientales, que implican condiciones paleoclimáticas, paleogeográficas, paleogeomorfológicas, tectónicas, paleoecológicas y físico-químicas, son trabajos interdisciplinares.

El papel de las arcillas es muy impor-

tante, especialmente cuando los otros indicadores no pueden utilizarse, pero lo ideal es poder complementar y contrastar la información que de ellos se obtiene.

Varios problemas merecen especial atención en el futuro, entre ellos es de gran importancia poder distinguir entre minerales autigénicos y heredados, especialmente en esmectitas, mineral muy abundante y de origen variado, y en palygorskita. Los criterios texturales, de cristalinidad, de elementos raros y de relaciones isotópicas O^{18}/O^{16} , D/H , pueden contribuir a esta distinción.

En las relaciones arcilla/paleoclima interfiere factores extraclimáticos, especialmente la topografía, la litología de la roca madre y el tiempo, que pueden eliminar el valor paleoclimático de ciertos minerales. Así, las esmectitas pueden formarse en clima seco, semiárido, húmedo e incluso subtropical, dependiendo de la situación geomorfológica y de las condiciones de drenaje.

Los cambios sufridos por el transporte, el ambiente sedimentario y la diagénesis también pueden invalidar el carácter de indicador paleoclimático del área fuente de una arcilla, pero puede a cambio sugerir datos paleoambientales de la propia cuenca de depósito.

A pesar de estas limitaciones, cuando se selecciona cuidadosamente un área, p. ej. una cuenca o una zona perimarina, evitando estuarios, deltas, plataformas, etc., y se hace un estudio crítico de la mineralogía de arcillas y de los factores condicionantes, se puede obtener una información de gran interés para el análisis paleoambiental. Son buenos indicadores la caolinita, palygorskita y sepiolita, y en menor proporción clorita, illita, esmectita y vermiculita.

Se puede esperar que en el futuro con el mejor conocimiento de los mecanismos de formación de los minerales de la arcilla y con la aplicación sistemática de métodos rutinarios de identificación mineralógica, se utilice cada vez más el estudio de las paleoarcillas como indicadores de las condiciones ambientales de la superficie de la Tierra a lo largo de su historia geológica.

Bibliografía

- Barshad, I. (1966). *The effect of a variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rocks*. Proc. Int. Clay. Conf. Jerusalem, 1, 167-173.
- Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and adjacent Seas and Oceans*. Geol. Soc. Amer. Bull., 76, 803-832.
- Callen, R. A. (1984). *Clays of the palygorskite-sepiolite group: Depositional environment, age and distribution*. In: A. Singer and E. Galán (Eds) *Palygorskite-Sepiolite Occurrence, Genesis and Uses*. Elsevier. Amsterdam, 1-37.
- Carroll, D. (1970). *Clay minerals in Arctic Ocean sea-floor sediments*. J. Sediment. Petrol., 40, 814-121.
- Chamley, H. (1967). *Posibilités d'utilisation de la cristallinité d'un mineral argileux (illite) comme témoin climatique dans les sédiments récents*. C.R. Acad. Sci. 265, 184-187.
- Chamley, H. (1975). *Sédimentation argileuse au Mer Tyrrhénienne au Pliocène-Pléistocène d'après l'étude du Forage JOIDES*, 132. Bull. Groupe Franç. Argiles, 27, 97-137.
- Chamley, H. (1979). *Les successions argileuses de l'Atlantique Nord, echo des changements Mésozoïques et Cénozoïques de l'environnement. Exemple du Bassin de Cap Vert*. C. R. Acad. Sci. D. 289, 769-772.
- Chamley, H.; Giroud d'Argoud, G. et Robert, C. (1977). *Genèse des smectites messiniennes de Sicile: implications paleoclimatiques*. Geol. Médit., 4, 371-378.
- Chamley, H. et Robert, C. (1980). *Sédimentation argileuse au Tertiaire Supérieur dans le domaine méditerranéen*. Geol. Médit. 7, 25-34.
- Darby, D. A. (1975). *Kaolinite and other Clay Minerals in Arctic Ocean Sediments*. J. Sediment. Petrol., 45, 272-279.
- Galán, E. (1972). *Los yacimientos españoles de caolín*. Geología, mineralogía y

- génesis*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid, 594 pp.
- Galán, E. and Martín Vivaldi, J. L. (1972). *Genetic classification of the Spanish kaolin deposits and their typology*. In: J. M. Serratos (Ed). Proc. Int. Clay. Conf. Madrid. División Ciencias C.S.I.C. Madrid, 737-748.
- Galán, E. y Carames, M. (1974). *Contribución al estudio de los depósitos caoliníferos de Pontevedra. El yacimiento de Santa Tecla*. Estudios geol. 30, 315-326.
- Galán, E.; Martín Vivaldi, J. L. and López Aguayo, F. (1975). *Mineralogy and genesis of the Wealdian sediments in the Southern Cordillera Ibérica (Spain)*. Clays Clay Minerals, 23, 323-330.
- Galán, E., López Aguayo, F. and Aza, S. (1976). *Bauxitic clays of NE. Teruel (Spain)*. 7th Conf. on Clay Mineral. and Petrol. Karlovy Vary. J. Konta Ed. Charles University Prague, 487-497.
- Galán, E. and Ferrero, A. (1982). *Palygorskite-Sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain*. Clays Clay Minerals 30, 191-199.
- Galán, E., González López, M., Fernández Nieto, C. and González, I. (1985). *Clay minerals of Miocene-Pliocene materials at the Vera basin, Almería, Spain. Geological interpretation*. Miner. Petrogr. Acta, 29A, 259-266.
- Gallardo, J.; Sánchez Camazano, M. Saavedra, J. y García Sánchez, A. (1976). *Influencia de la materia orgánica en la génesis de gibsita y caolinita en suelos graníticos del centro-oeste de España*. Clay Miner. 11, 241-249.
- García Sánchez, A.; Saavedra, J. y Sánchez Camazano, M. (1974). *Génesis de la gibbsita en suelos sobre granitos del Sistema Central, España*. Agrochimica, 18, 142-149.
- Jacobs, M. B. (1970). *Clay mineral investigations of Cretaceous and Quaternary deep sea sediments of the North American basins*. J. Sediment. Petrol. 40, 864-868.
- Kantor, W. and Schwertmann, U. (1974). *Mineralogy and genesis of clays in red-black soil toposequences on basic rocks in Kenya*. J. Soil. Sci., 25, 67-78.
- Keller, W. D. (1970). *Environmental aspects of clay minerals*. J. Sediment. Petrol. 40, 788-813.
- Konta, J. (1985). *Man and Clay*. 5th Meeting of the European Clay Groups. Prague 1983. J. Konta Ed., Charles University, Prague, 11-23.
- Kuzvart, M. and Neuzil, J. (1972). *Genesis of Kaolin. An example of the deposits in Czechoslovakia*. 2nd Kaolin Symposium. Madrid, 81-110.
- Kuzvart, M. and Konta, J. (1968). *Kaolin and lateritic weathering crust in Europe*. Acta Universitatis Carolinae. Geol. 1-2, 1-19.
- Latouche, C. (1978). *Clay minerals as indicators of the Cenozoic evolution of the North Atlantic Ocean*. In: M. M. Mortland and V. C. Farmer (Eds.) 1978 Int. Clay Conf. Oxford, Elsevier. Amsterdam, 271-279.
- Lawrence, J. R. and Taylor, H. P. Jr. (1972). *Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles*. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1377-1393.
- López Aguayo, F.; Galán, E. y Martín Vivaldi, J. L. (1971). *Sobre la mineralogía y génesis de dos yacimientos de caolín de la provincia de Valencia*. Estudios geol. 27, 145-152.
- López Aguayo, F. y Caballero, A. (1973). *Los minerales de la arcilla y su contribución a la diferenciación de facies sedimentarias*. Estudios geol. 29, 131-143.
- López Aguayo, F. y Martín Vivaldi, J. L. (1973). *Mineralogía de las arcillas de la facies Wealdense española*. Parte III. Estudios geol. 29, 413-437.
- Macías, F.; García-Rodeja, E.; Guitián, F y Puga, M. (1980). *Origen y distribución de la gibbsita en Galicia*. An. Edaf. y Agrobio, 39, 1533-1563.
- Martín Paüno, T.; Saavedra, J. and Millán, A. (1985). *A mineralogical study of aluminium hydroxides and oxihydroxides in profiles of granitic alterations in Spain Mid-West*. 5th Meeting of the European Clay Groups, Prague 1983. J. Konta, Ed. Charles University, Prague, 182-186.
- Martín Vivaldi, J. L. (1969). *Kaolin*

- deposits of Spain*. 23 th. Inter. Geol. Congr., Prague 1968, 15, 225-261.
- Millot, G. (1967). *Signification des études récentes sur les roches argileuses dans l'interprétation des faciès sédimentaires (y compris les séries rouges)*. *Sedimentology*, 8, 259-280.
- Millot, G. (1970). *Geology of Clays*. Masson et Cie. Paris, 429 pp.
- Millot, G. (1979). *La arcilla*. *Investigación y Ciencia*, n.º 33, junio, 47-57.
- Naidu, A. S.; Creager, J. S. and Mowatt, T. C. (1982). *Clay mineral dispersal patterns in the North Bering and Chukchi Seas*. *Mar. Geol.*, 47, 1-15.
- Nilsen, T. H. (1978). *Lower Tertiary laterite on the Iceland Faeroe Ridge and the Thulean Land Ridge*, *Nature*, 274, 786-788.
- Nilsen, T. H. and Kerr, D. R. (1978). *Paleoclimate and paleogeographic implications of a Lower Tertiary laterite (latosol) on the Iceland-Faeroe Ridge, North Atlantic region*. *Geol. Mag.* 115, 153-182.
- Rateev, M. A.; Gorbunova, Z. N.; Lisitzyn, A. P. and Nosov, G. (1969). *The distribution of clay minerals in the Oceans*. *Sedimentology*, 13, 21-43.
- Sánchez Camazano, M. (1974). *Gibbsita en suelos sobre granitos del Sistema Central*. *An. Edaf y Agrobio.* 33, 991-1.001.
- Sánchez Camazano, M.; Saavedra, J. et García Sánchez, A. (1974). *Presence de gibbsite dans les sols sur granites du Systeme Central, Espagne*. *Bull. Groupe. Franç. Argiles*, 26, 287-295.
- Sanches Furtado, A. F. A. (1973). *Sobre a presença de gibbsite em solos derivados de rochas graníticas em climas tropicais e temperados*. *García de Orta, Ser. Geol.* 1, 15-22.
- Savín, S. M. and Epstein, S. (1970). *The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 43-63.
- Singer, A. (1979-80). *The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles*. *Earth-Sci. Rev.* 15, 303-326.
- Singer, A. (1984). *The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments. A review*. *Earth-Sci. Rev.* 21, 251-293.
- Torrent, J. and Benayas, J. (1977). *Origin of gibbsite in a weathering profile from granite in west-central Spain*. *Geoderma*, 19, 37-49.
- Weaver, C. E. (1960). *Possible uses of clay minerals in the search for oil*. *Clays Clay. Min.* 8th. *Natl. Conf.*, 1958, 214-227.
- Whitehouse, U. G.; Jeffrey, L. M. and Debrecht, J. D. (1960). *Differential settling tendencies of clay minerals in saline waters*. *Clays Clay Min.* 7th *Natl. Conf.*, 1958, 1-79.

MINERALOGIA DE LOS «TRAMOS ROJOS» DEL MIOCENO MEDIO (SECTOR CENTRAL DE LA CORDILLERA BÉTICA)

M.^a A. Córdoba Estepa¹ y E. M. Sebastián Pardo¹⁻²

¹ Dpto. de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Univ. Granada.

² Instituto Andaluz de Geología Mediterránea.

ABSTRACT. — In the Internal Zones of the Betic Range, the Upper Serravallian is formed by red clastic sediments, whose mineralogical composition differs in the different outcrops. The dominant mineralogical association is the following: calcite, dolomite, quartz, feldspars and clay minerals (illite, chlorite, kaolinite and smectites). Ankerite, palygorskite, talc and paragonite have occasionally been identified. From the mineralogical composition of these red facies can be established: the depositional environment (of restricted water circulation and alkaline pH); the existence of different source areas depending on the outcrop considered, and the climatic conditions —fundamentally subtropical— prevailing during the deposition.

Key words: Clay minerals, Depositional environment, Source area, climatic conditions, Miocene.

RESUMEN. — En las Zonas Internas de la Cordillera Bética, el Serravallense Superior está constituido por sedimentos detríticos de color rojo que muestran composiciones mineralógicas diferentes según los afloramientos. La asociación mineralógica dominante es la siguiente: calcita, dolomita, cuarzo, feldespatos y minerales de la arcilla (ilita, clorita, caolinita y esmectitas). Ocasionalmente se han identificado ankerita, paligorskita, talco y paragonita. A partir de la mineralogía se establece el medio de depósito (un medio con circulación de aguas restringida y pH alcalino), la existencia de áreas fuentes distintas según sea el afloramiento que se considere y las condiciones climáticas, fundamentalmente subtropicales, que se dieron durante el depósito de estos tramos rojos.

Palabras clave: Filosilicatos, Ambiente sedimentario, área fuente, paleoclima, Mioceno.

Introducción

El Serravaliense Superior de la Zona Bética está constituido por un conjunto de materiales de color rojo que se presentan en afloramientos dispersos, irregulares y muy tectonizados. Estos tres rasgos hacen difícil una buena caracterización del medio en que se depositaron, por lo que con este trabajo se intenta conseguir un conocimiento más profundo de las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales en que se acumularon. Asimismo se pretende conocer las áreas fuentes más probables para cada uno de los afloramientos. Para ello partimos, básicamente, del conocimiento de la mineralogía constituyente de dichos tramos rojos, tanto de la mineralogía de la muestra global como de la fracción limo y la fracción de tamaño arcilla.

Localización y Litología

Se han muestreado cinco afloramientos cuya situación geográfica se esquematiza en la Fig. 1. Todos ellos se sitúan en el Valle

de Lecrín, al Sur de Granada, cerca del contacto entre las Zonas Internas y Externas de la Cordillera Bética.

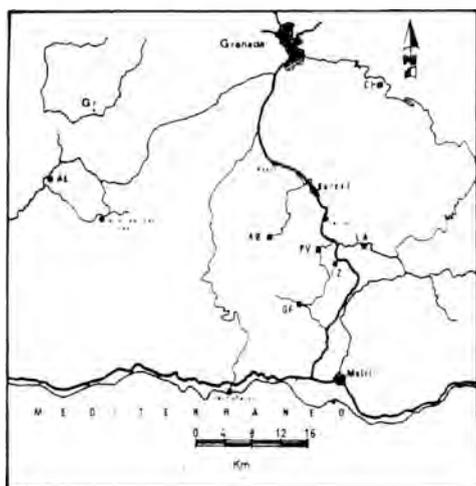


Figura 1. Mapa de situación.

Estos materiales detríticos rojos han sido interpretados anteriormente (Rodríguez Fernández, 1982) como equivalentes al miembro detrítico rojo que constituye la base de la Formación La Peza, cuya edad es Mioceno Medio-Superior. Se trata de conglomerados, arenas finas y arcilla de un color rojo muy llamativo que se disponen de forma discordante sobre el sustrato Alpujárride. Los conglomerados están constituidos, a veces, por cantos de un tamaño muy heterogéneo según los afloramientos, llegando en algún caso (Guájar Faragüit) a incluir bloques superiores a un metro y siendo la mayoría de los cantos de procedencia Alpujárride. La matriz está formada bien por limos o por arenas finas. En otras ocasiones los conglomerados presentan cantos bastante más pequeños, e incluso pueden faltar y tratarse únicamente de arenas y arcillas. En este sentido, en el afloramiento situado en Lanjarón los materiales presentan un tamaño de grano característico de la fracción arcilla. Otras veces, como en Albuñuelas, la litología es fundamentalmente arenosa y esporádicamente se intercalan algunos niveles de conglomerados.

El depósito de estas facies rojas coincide con un descenso importante del nivel de los océanos que se manifiesta en esta zona por una sedimentación irregular y que conlleva una gran variabilidad en la potencia de los materiales.

Metodología

La falta de una estratificación bien definida de estos tramos rojos en la mayoría de los afloramientos, ha impedido la realización de un muestreo seriado metódico, por lo que se ha optado por recoger las muestras, en los casos en que era posible, siguiendo el orden espacial que presentan, intentando la mayor ordenación posible y tomando como referencia los materiales infra y suprayacentes.

Los datos mineralógicos se han obtenido, fundamentalmente, a partir del análisis por difracción de rayos X, para lo cual se ha utilizado un equipo Philips PW-1710. Se analizó la muestra íntegra y las fracciones arcilla y limo ($< 2 \mu$ y entre 2 y 20μ respectivamente), en agregados orientados naturales, solvatados con Etilen-Glicol y Dimetil-Sulfóxido y sometidos a tratamiento térmico ($550 \text{ }^\circ\text{C}$). Los factores reflectantes utilizados para el cálculo de las proporciones en que se encuentran los distintos minerales son los de Schultz (1969) y Barahona (1974). La medida de los parámetros cristalo-químicos ha sido efectuada en la fracción limo principalmente. Las medidas se han obtenido en las condiciones experimentales indicadas por Martín Ramos (1976) y Nieto García (1983).

Mineralogía

Mineralogía de la muestra total

La mineralogía media de cada afloramiento se expone en la Tabla 1; además en la Fig. 2a se han representado los datos relativos a la composición mineralógica de las muestras íntegras. Las características más destacables de dicha composición son las que a continuación se detallan:

Los minerales comunes a todos los

afloramientos son calcita, dolomita, cuarzo y filosilicatos. Además de los carbonatos ya mencionados, aparece ocasionalmente ankerita. La dolomita es el carbonato dominante en Guájar Faragüit e Izbor, en tanto que la calcita es más abundante en Albuñuelas y Lanjaron; Pinos del Valle presenta porcentajes intermedios entre ambos casos. Se han identificado feldespatos sólo en «LA», «PV» y «AB». Guájar Faragüit e Izbor son los afloramientos que muestran menores porcentajes de filosilicatos y cuarzo.

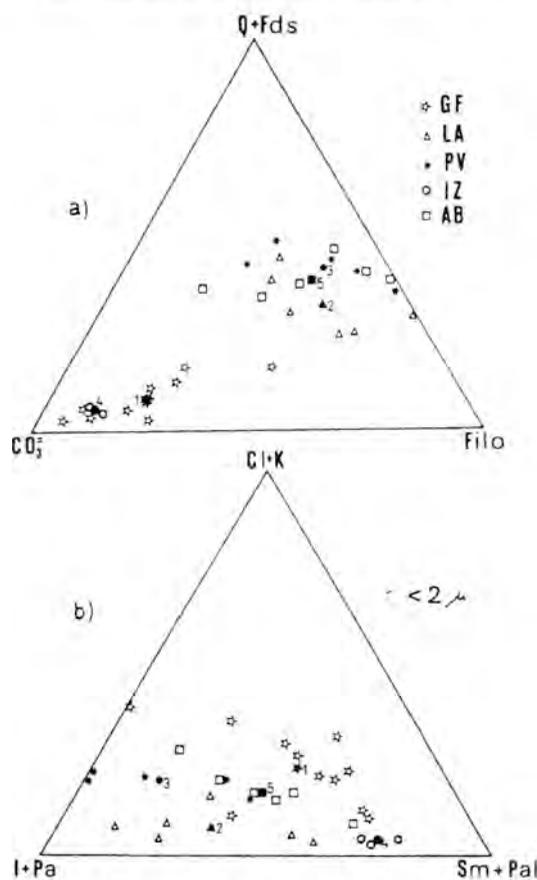


Figura 2. Diagramas triangulares de composición. a) Muestra total; b) Fracción < 2 μ

Mineralogía de las fracciones arcilla y limo

Los resultados correspondientes a la fracción menor de 2 micras quedan expuestos en la Tabla 2 y en la Fig. 2b. La asociación mineralógica común a todos los

afloramientos está compuesta por: illita, esmectitas, clorita y caolinita. Además de estos filosilicatos se han identificado pargorskita, talco y paragonita en determinados puntos.

Tabla I

Afloramiento	Ca	Do	Ank	Q	Fds	Filo
GF	20	46	5	8	—	21
LA	16	4	—	27	4	49
PV	6	7	1	38	4	44
IZ	10	73	—	5	—	12
AB	13	6	—	38	2	43

Tabla II

Afloramiento	I	Pa	T	Cl	R	Sm	Pal
GF	33	—	1	23	1	3	41
LA	49	10	—	5	2	34	—
PV	60	4	—	17	2	17	—
IZ	22	—	—	4	1	11	62
AB	43	—	—	16	1	29	12

La mineralogía de la fracción limo es similar a la encontrada en la fracción arcillosa, si se exceptúa la ausencia de pargorskita.

Es importante destacar los altos porcentajes de clorita encontrados en Guájar Faragüit («GF»). Estas cloritas presentan unas características muy peculiares. Pensamos que se trata de cloritas muy pobres en Fe, como se puede deducir a partir de las razones de intensidad de las reflexiones basales (001), ya que la altura de las reflexiones (001) y (003) es mayor que la de las reflexiones (002) y (004) respectivamente, rasgo que se acentúa en la fracción limo; por otra parte, en varias muestras se observa cómo, a partir de la reflexión (002), los picos comienzan a desdoblarse, sugiriendo la presencia de dos tipos de cloritas (ver Fig. 3). Las cloritas encontradas en los restantes afloramientos no muestran estas características y además aparece en cantidades bastante más reducidas.

Se ha encontrado talco únicamente en Guájar Faragüit, siempre en pequeñas cantidades, aunque sus proporciones aumentan

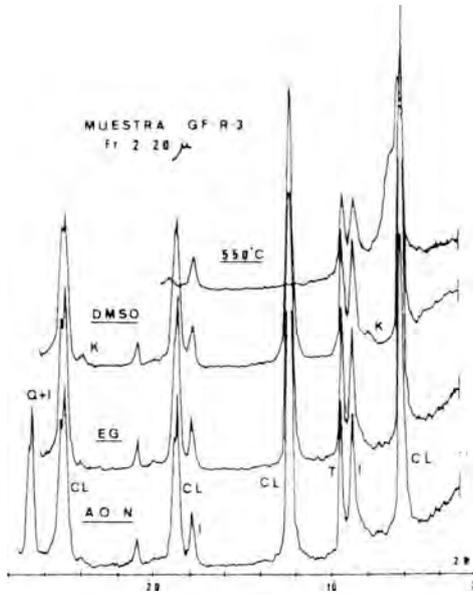


Figura 3. Diagramas de difracción.
Muestra GF-R-3 (2-20 μ)

notablemente en la fracción limo. La paragonita sólo se ha identificado en los afloramientos de Pinos del Valle y Lanjarón.

Hemos de señalar, igualmente, que todas las muestras contienen pequeñas cantidades de goeíta.

Discusión de los resultados

En la representación triangular de la mineralogía total de los distintos afloramientos (Fig. 2a) se aprecian dos poblaciones diferentes, una de ellas formada por las muestras de «IZ» y «GF», muy rica en carbonatos; y otra por los restantes afloramientos, en los que dominan el cuarzo, los feldspatos y los filosilicatos. Esta tendencia se manifiesta de nuevo si comparamos, mediante representaciones binarias, estos mismos minerales (ver Fig. 1). En estos gráficos se observa también cómo las proporciones de cuarzo más feldspatos, por una parte, y de filosilicatos, por otra, se relacionan inversamente con los porcentajes de carbonatos.

La existencia de dos poblaciones, claramente diferentes en cuanto a su composi-

ción mineralógica total, pensamos que se debe a la influencia de áreas fuentes distintas más que a otras circunstancias, como podría ser la existencia de diferentes medios de depósito, de tal forma que en unos puntos se alcanzarían las condiciones necesarias para la formación de carbonatos y en otros no. Esta hipótesis viene corroborada además, por la litología, ya que en «GF» e «IZ» los conglomerados incluyen cantos y grandes bloques de dolomía, mientras que en el resto de los afloramientos los cantos son fundamentalmente de filitas y micasquistos.

En el diagrama triangular representativo de la mineralogía de la fracción arcilla no aparecen estas dos poblaciones de puntos y las muestras se sitúan más aleatoriamente. A pesar de ello, en un cuidadoso análisis se puede constatar que los afloramientos que presentan mayor contenido en carbonatos son los que alcanzan menores porcentajes de illita + paragonita. Este hecho queda ressaltado si nos remitimos únicamente a los valores medios de cada afloramiento (ver Fig. 2b, puntos 1 y 4).

En la Fig. 5 se han representado las relaciones que existen entre paligorskita e illita y entre la suma de paligorskita más esmectitas respecto a la illita. En ambos casos la correlación es negativa, hecho lógico si suponemos un origen opuesto para cada grupo. La illita es claramente detrítica y sin embargo la paligorskita y posiblemente parte de las esmectitas son de neoformación. Sobre la neoformación de la paligorskita se volverá más adelante; respecto a las esmectitas hay que señalar que no tenemos datos suficientes para confirmar o desechar que sean neoformadas, puesto que la asociación de minerales con los que aparecen, no han permitido realizar medidas de sus parámetros b_0 y aunque se ha determinado el índice de Biscaye (1965), éste no suministra gran información, ya que sus valores oscilan entre márgenes excesivamente amplios (0,33 a 0,85); sin embargo, el sentido negativo ($r = -0,91$) de la correlación entre illita, por un lado, y paligorskita + esmectitas, por otro, puede avalar, en cierto modo, nuestra hipótesis, pues pone de manifiesto la inexistencia de

una relación genética entre illita y esmectitas. En estos gráficos observamos, nuevamente, la existencia de dos poblaciones, principalmente en el que se relaciona paligorskita con illita.

El grupo de filosilicatos que consideramos detríticos se compone de illita, clorita, caolinita, talco y paragonita. Este último mineral sólo aparece en «LA» y «PV», circunstancia a destacar teniendo en cuenta que las condiciones de meteorización y transporte debieron ser aproximadamente iguales para todos los afloramientos y no queda más alternativa que pensar en composiciones litológicas diferentes de las áreas fuentes. En este sentido se conoce la existencia de paragonita en micasquitos del Complejo Nevado Filábride (tanto el manto del Veleta como el del Mulhacén) y en filitas del Complejo Alpujárride, pero no se ha identificado, entre otros tipos de rocas, en los esquistos del complejo Alpujárride.

Las cloritas identificadas en «GF» son muy diferentes de las del resto de los afloramientos; como ya se indicó, posiblemente sean cloritas con elevado contenido en Mg. Este hecho, unido a la presencia de talco y dolomita, nos permite establecer que el área de influencia para este afloramiento es claramente diferente del resto. Por otra parte observamos que esta zona presenta una anomalía geoquímica en cuanto a la elevada concentración de magnesio.

A partir del análisis de algunos parámetros cristalocquímicos se ha intentado establecer tanto las áreas fuentes más influyentes como los procesos evolutivos experimentados por estos sedimentos. En este sentido, los índices de cristalinidad de las illitas (Kübler, 1968) (los valores medios obtenidos oscilan entre 0,17 y 0,20), de paragonita (entre 0,15 y 0,20) y de cloritas (nunca supera valores de 0,29) nos hace pensar en procesos de meteorización poco intensos, así como en un transporte corto. Los valores del parámetro b_0 de la illita varían entre 8,985 y 9,006, cifra que en ningún momento excluye a un determinado conjunto petrológico si los comparamos con los datos que Martín Ramos (1976) encuentra en micas de la Zona Bética (s.s.). La misma consideración se puede hacer

respecto al espaciado basal de la illita, el cual varía entre 9,958 y 10,080, y de la paragonita (valores medios de «LA»: 9,618 y de «PV»: 9,624).

Por todo lo anteriormente expuesto pensamos que se puede establecer que en «GF» influye un área fuente composicionalmente diferente a la de los restantes afloramientos, en tanto que las otras cuatro zonas se agrupan en parejas en cuanto a áreas fuentes se refiere. Una de ellas la componen «IZ» y «AB» —en ambos casos falta totalmente la paragonita y, sin embargo, aparece paligorskita— y la otra pareja está constituida por «LA» y «PV», semejantes en cuanto a la litología de los cantos, mineralogía global, mineralogía de arcillas y valores medios de casi todos los parámetros cristalocquímicos. No resulta fácil deducir, con los datos que se tienen hasta el momento, qué conjunto litológico puede ser el área fuente más influyente, pero ciertas indicaciones (presencia de paragonita, litología de los cantos, etc.) confluyen hacia las filitas del Complejo Alpujárride, al menos en las zonas de Lanjarón y Pinos del Valle. En el caso de Izbor y Albuñuelas, pensamos que podrían ser también materiales del Complejo Alpujárride, pero que han sufrido un metamorfismo más alto —por encima de la zona de distensa-estauro-illita— ya que por encima de este gradiente la paragonita desaparece para dar lugar a la formación de andalucita + albita (Chatterjee, 1972).

Respecto al medio de depósito de estas facies rojas, que, como se indicó en la primera parte del trabajo, no está establecido, pensamos que la mineralogía de arcillas puede ayudar, en parte, a confirmar que el depósito de estos sedimentos se produjo bajo una lámina de agua relativamente somera (aunque no se pueda dilucidar si se trata de un ambiente lacustre o marino), ya que según diversos autores (Weaver y Beck, 1977; Singer, 1979, 1980, 1984; Galán, 1981) los ambientes donde se forma paligorskita, sea diagenéticamente por transformación de esmectitas, sea por precipitación a partir de una solución, se caracterizan por ser medios de aguas someras con circulación restringida, pH alcalino y alta actividad de magnesio (este último requisito

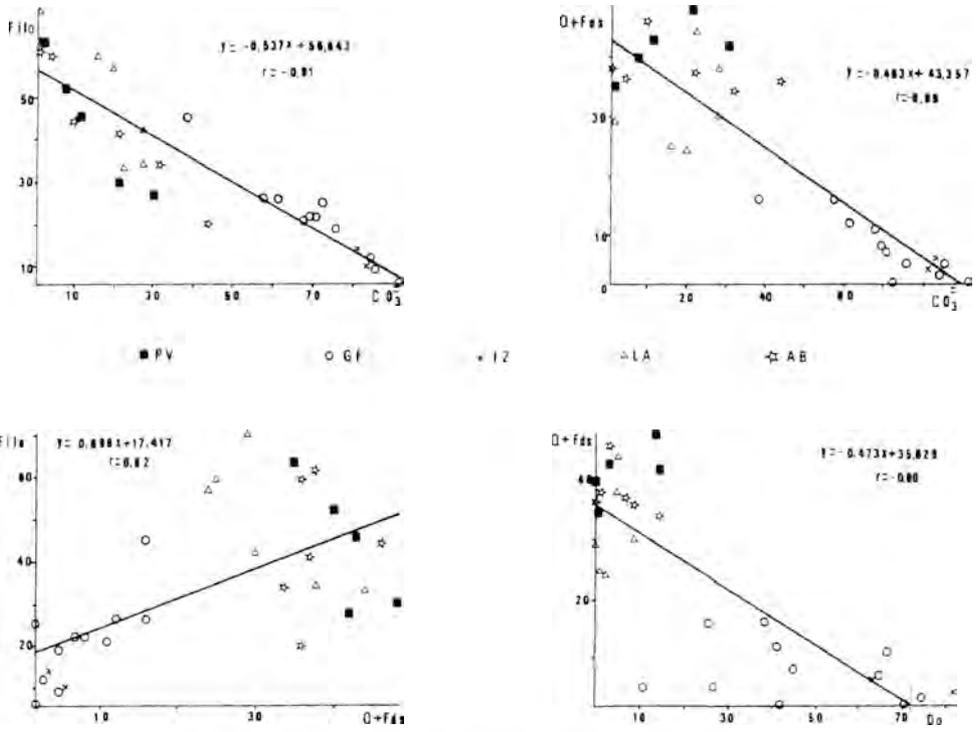


Figura 4. Correlaciones lineales entre distintos minerales.

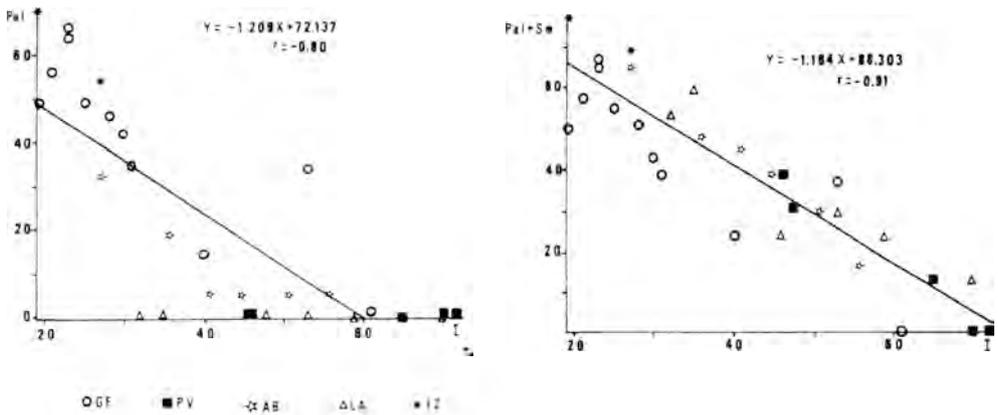


Figura 5. Correlaciones lineales entre minerales de la arcaite.

está asegurado en «GF», como se deduce de la presencia de minerales magnesianos: dolomita, talco y cloritas ricas en magnesio). Los mismos autores indican la necesidad de temperaturas relativamente elevadas y cierta humedad para la formación de paligorskita.

En definitiva, la presencia de paligorskita en varios afloramientos nos permite establecer, al menos en las zonas donde se ha encontrado (Guájar Faragüit, Izbör y Albuñuelas), que los materiales se depositaron en un medio acuoso, estable en el tiempo, de carácter básico y con una concentración iónica importante, (su ausencia en los restantes puntos —Lanjarón y Pinos del Valle— se deberá al incumplimiento de alguno de estos requisitos). Este hecho unido al color rojo intenso que presentan los sedimentos, indica que el clima durante el depósito de los mismos debió caracterizarse por temperaturas altas que irían acompañadas de épocas con un régimen de fuertes lluvias alternantes con estaciones secas de duración prolongada.

Finalmente, la existencia de paligorskita nos permite asegurar la ausencia de fenómenos sin o postsedimentarios significativos, ya que este mineral es particularmente sensible a los incrementos de presión litostática y/o de temperatura.

Bibliografía

- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Sec. Publ. Univ. Granada. 398 pp.
- Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic and adjacent seas and oceans*. Bull. Geo. Soc. Amer. Vol. 76, pp. 803-832.
- Chatterjee, M. (1972). *The upper stability limit of the assemblage paragonite-quartz and its natural occurrences*. Contr. Min. Petrol. 34, pp. 288-303.
- Galán, E. (1981). *Some consideration regarding palygorskite-sepiolite genesis. Spanish examples*. Th. International Clay Conference. Abstract. pp. 96-97.
- Kübler, B. (1968). *Evaluation quantitative du Métamorphisme pour la cristallinité de l'illite*. Bull. Centre Rech. Pau. S.N.P.A. 212, pp. 285-307.
- Martín Ramos, J. D. (1976). *Las micas de la Cordillera Bética (Zonas Internas)*. Tesis doctoral. Univ. Granada, 244 pp.
- Nieto García, F. (1983). *Las cloritas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Sec. Publ. Univ. Granada. 249 pp.
- Rodríguez Fernández, J. (1982). *El Mioceno del sector central de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Univ. Granada. 224 pp.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierce Shale*. Geol. Surv. Prof. Paper. 391-C.
- Singer, A. (1979). *Palygorskite in sediments: detrital, diagenetic or neofomed-critical review*. Geol. Rundschau. Vol. 68, pp. 496-1008.
- Singer, A. (1980). *The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soil and weathering profiles..* «Earth-Science Rev». Vol. 15, pp. 303-326.
- Singer, A. (1984). *The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments—a Review*. «Earth-Science Rev», Vol. 21, pp. 251-293.
- Weaver, C.E. and Beck, K.C. (1977). *Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a perimarine environment*. Sed. Geol. Vol. 17, pp. 1-24.

Este trabajo forma parte del Proyecto «Análisis sedimentológico, mineralógico y evolución tectosedimentaria de las depresiones béticas orientales, el cual está subvencionado por la C.A.I.C.Y.T. y el C.S.I.C

EVOLUCION DE MINERALES DE LA ARCILLA DE TIPO ESMECTITA-PALIGORSKITA EN MATERIALES CARBONATICOS DEL CAMPO DE CALATRAVA (CIUDAD REAL)

M. Pozo, J. L. Martín de Vidales, J. Medina y S. Leguey

Dpto. de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.
Cantoblanco. 28049 Madrid.

ABSTRACT. — The mineralogical, textural and fabric features of carbonate materials belonging to the upper Tertiary from Calatrava region (Central Spain); have been done. A representative section have been sampled in detail. The mineralogical assemblage is characterized by dolomite as main component; however calcite is also present, increasing at top. Clay mineralogy (lesser than 2 μm fraction) assemblage, shown dioctahedral smectite and palygorskite with scarce illite and sepiolite. The mineralogical assemblage, sedimentological features with gypsum pseudomorphs, implies a mud flat environment belonging to a «playa lake» complex. Clay mineralogy evolution in this environment is related with regressive and expansive stages of the of the lake, because tectonic and/or paleoclimatic changes. Dolomitization and dedolomitization so as gypsum genesis and dissolution processes are inferred from textural and fabric features. S.E.M. studies, point out the growth of palygorskite fibers from dioctahedral smectite borders. A dessication-compaction stage is inferred for this process.

Key words: Calatrava field, mud flats, playa lake, smectites, palygorskite.

RESUMEN. — Se ha realizado el estudio mineralógico y de textura y fábrica de materiales carbonáticos correspondientes al Terciario superior del área de Poblete

(Campo de Calatrava, Ciudad Real), muestreándose en detalle un corte representativo. El estudio mineralógico, pone de manifiesto el carácter dolomítico de estos materiales, en los que se detecta un progresivo incremento en el contenido en calcita a techo de la serie estudiada. La mineralogía de la fracción arcilla, muestra la asociación esmectita dioctaédrica-paligorskita, con indicios de illita y sepiolita. Esta asociación mineralógica, junto a los rasgos sedimentológicos y existencia de pseudomorfs de yeso, puestos de manifiesto en el estudio petrográfico, indican un subambiente de llanura de fangos (mud flat) correspondiente a un complejo de «playa lake». En este ambiente, la evolución mineralógica está relacionada con fases expansivas y retractivas del lago, como consecuencia de los cambios paleoclimáticos y de la tectónica. El estudio de la textura y la fábrica permiten inferir procesos de dolomitización y dedolomitización alternantes, así como de génesis y disolución de yesos intersticiales. Los estudios realizados por M. E. B. con EDAX incorporado, muestran crecimientos de fibras de paligorskita en los bordes de las esmectitas dioctaédricas, proceso íntimamente relacionado con la desecación-compactación de estos materiales, en medios con elevadas relaciones Mg/Ca en fase acuosa.

Palabras clave: Campo de Calatrava, mud flat, playa lake, carbonatos continentales, esmectita dioctaédrica, paligorskita.

Introducción

En el presente trabajo, se aborda el estudio mineralógico, petrográfico y evolución geoquímica de una serie de materiales carbonatados con intercalaciones de niveles arcillosos que afloran en el Campo de Calatrava (Ciudad Real); en estos sedimentos se ha detectado la presencia de abundante paligorskita y esmectita.

Los materiales carbonatados del Campo de Calatrava han sido datados como Miocenos (Molina, 1975). Aparecen discordantes rellenando pequeñas cuencas producidas por basculamientos del basamento hercínico. Los materiales que constituyen este basamento son, fundamentalmente, pizarras y cuarcitas ordovícicas que forman grandes pliegues de anticlinales y sinclinales de dirección E-W, intensamente tectonizados con direcciones preferentes E-W, N-S y NN-SE, NE-SW, que configuran la morfología de la región (Molina, op. cit.). Sobre estos materiales se desarrolla una intensa actividad erosiva de tipo laterítico, con formación de corazas ferralíticas y restos de materiales detríticos con cementos ferruginosos. Esta superficie de erosión, fue datada por Royo Gómez (1926), como del Oligoceno medio, aunque recientemente ha sido considerada como preterciaria (Molina et al., 1985).

Dentro de los materiales Neógenos, Molina (1975), diferencia dos unidades discordantes entre sí, una inferior que aflora episódicamente, constituida por calizas recubiertas por sedimentos detríticos con pizarras y materiales volcánicos de carácter básico, y otra superior de carácter margoso-calcáreo, donde nosotros encontramos paligorskita que, en muchas zonas se encuentra recubierta por emisiones volcánicas recientes.

La necesidad de contar con elevadas actividades de Mg^{2+} para la formación de paligorskita, requiere dilucidar su procedencia, que debe de encontrarse relacionada con la alteración del basamento pizarroso y/o de los materiales volcánicos de la unidad inferior. Por esta razón, se ha seleccionado una columna litológica en la zona oriental del Campo de Calatrava, situada entre Poblete y Corral del Almaguer; en ella,

existen evidencias de cenizas volcánicas en la unidad inferior.

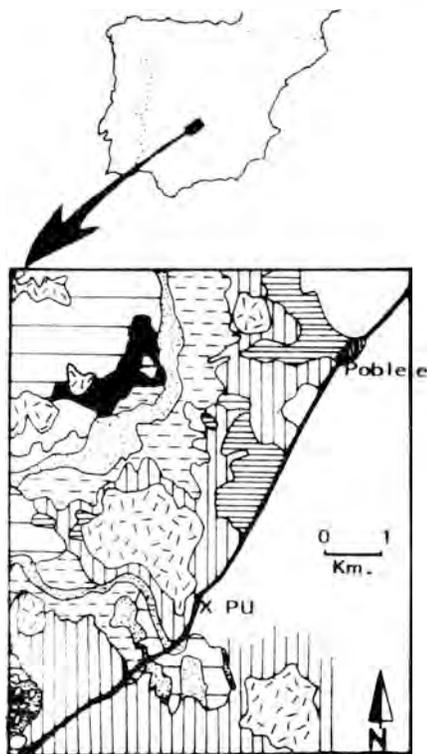
Localización y metodología

1. Localización y descripción de la columna

La columna litológica estudiada se localiza en el Km. 184 de la carretera N-420, entre Ciudad Real y Puertollano (Fig. 1). Las coordenadas y cota del techo de la columna son las siguientes: Latitud $38^{\circ} 52' 10''$, Longitud $4^{\circ} 02' 20''$, Altitud 615 metros.

Se ha efectuado un corte con orientación N-S, habiéndose diferenciado tres tramos, que de base a techo se relacionan seguidamente:

- Tramo inferior, compuesto de tres metros visibles de fangos dolomíticos blancos, con inclusiones de agregados calcínicos de pequeño tamaño, distribuidos de forma variable (PU-1).
- Tramo medio, constituido por 1,5 m. de fangos carbonáticos blanco-grisáceos con calcita y dolomita en contenidos variables. El incremento en calcita, motiva una mayor compacidad de los niveles, observándose además que sus contactos son irregulares. La calcita, presenta una disposición en agregados de tamaños variables y muy heterógeneamente repartidos. Así, es posible diferenciar en la zona inferior el paso de un material con cierta laminación y calcita dispersa en el fango dolomítico (PU-2) a niveles más compactos donde la calcita es dominante, formando una costra (PU-3). Por encima de ésta, se vuelven a presentar fangos dolomíticos con lentículas dispersas de composición calcítica, observándose que disminuyen de tamaño y concentración a techo (PU-4 y PU-5). El nivel que culmina este tramo, apenas contiene agregados calcínicos, mostrando laminación debida a intercalaciones de material pelítico verdoso, en el que se ha detectado indicios de restos vegetales (PU-6).
- Tramo superior, se compone de 1,5 m. de calizas sacaroideas blancas, com-



Según Molina (1975)



Figura 1. Marco geológico y localización de la columna estudiada.

pactas con contactos irregulares (PU-7), e intercalaciones de escasa potencia constituidas por fangos dolomíticos y niveles laminados grisáceos de aspecto pelítico, donde se han observado indicios de impresiones vegetales (PU-8).

2. Métodos experimentales

El estudio mineralógico de las muestras se ha llevado a cabo mediante D.R.X., tanto en las muestras totales como en sus fracciones arcilla ($< 2\mu\text{m}$), efectuándose el análisis semicuantitativo utilizando los poderes reflectantes recopilados por Barahona (1974), Huertas (1969) y Schultz (1964). Además, para la fracción arcilla se prepararon muestras orientadas saturadas en Mg^{2+} , solvatadas con etilen-glicol y calcinadas a 550°C . Por otra parte, con el fin de dilucidar el carácter di o trioctaédrico de las fases esmectíticas, se recurrió a la medida correspondiente al espaciado d_{060} .

El estudio petrográfico se ha efectuado en lámina delgada, mediante embutido en plástico, previa desecación en nitrógeno líquido y desvaste con petróleo. Dado el carácter carbonatado de las muestras, se ha procedido en las mismas a la tinción diferencial de calcita y dolomita con rojo de alizarina-S, según el método de Warne (1962).

El estudio de la fábrica se ha realizado mediante M.E.B., en muestras seleccionadas, con análisis puntual EDAX incorporado.

Resultados

1. Mineralogía

Como ya se ha indicado en la localización y descripción de la columna, se diferencian claramente tres tramos. En la Fig. 2 se recoge la mineralogía de la columna litológica estudiada. Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la fracción inferior a $2\mu\text{m}$ saturada con magnesio y solvatadas con etilen-glicol, se recogen en la Fig. 3.

El tramo inferior, es predominantemente dolomítico, alcanzando este mineral porcentajes de hasta el 40 %, encontrándose fundamentalmente en tamaños muy finos,

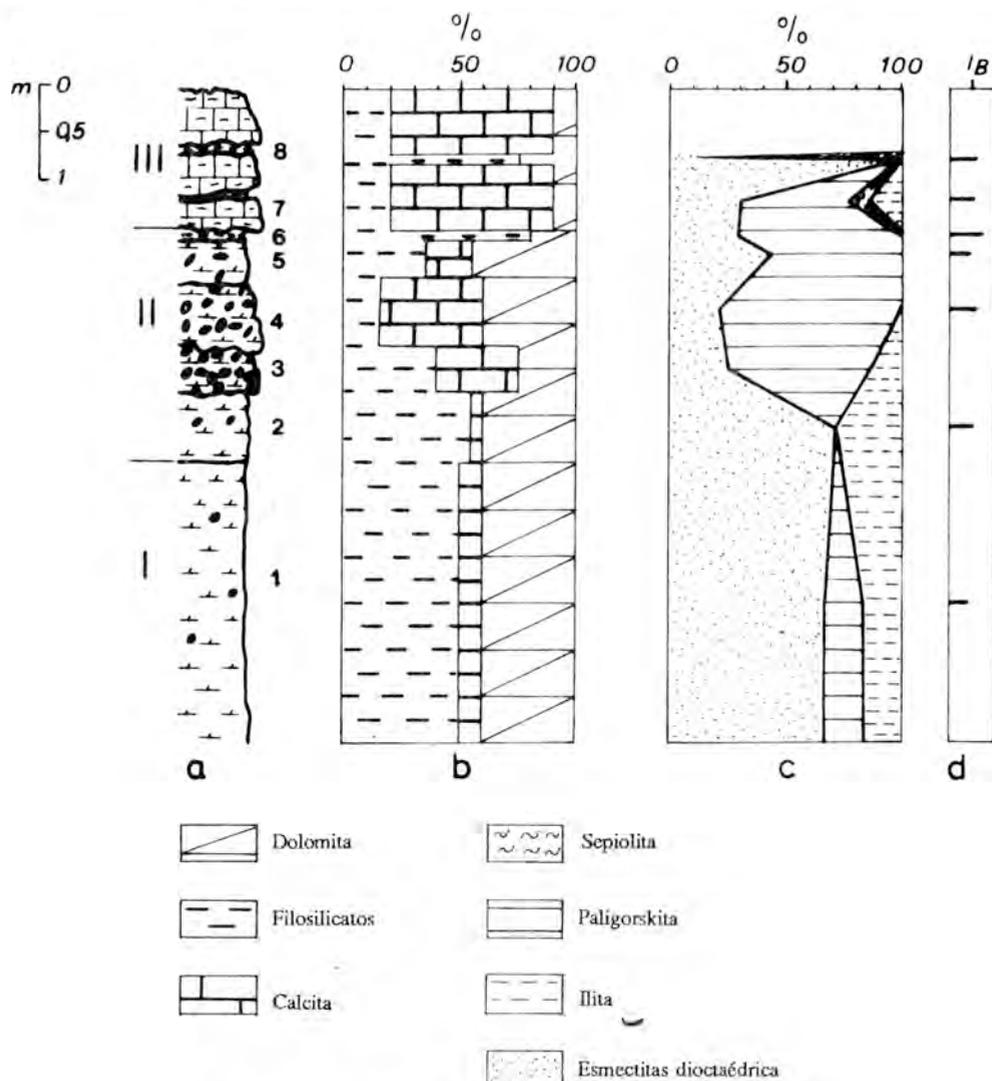


Figura 2. Columna estratigráfica y variaciones de la mineralogía.

habiéndose detectado en la fracción arcilla. Subordinada, aparece la calcita con contenidos próximos al 10 %, siendo notable su ausencia en la fracción arcilla. Destacan, por otra parte, contenidos significativos en filossilicatos, de hasta el 50 %.

El estudio mineralógico de la fracción $<2\mu\text{m}$, pone de manifiesto el predominio de esmeclita dioctaédrica ($d_{060} \sim 1,50 \text{ \AA}$), con moderado ordenamiento (I.B.* = 0.42). Además, se detectan indicios de minerales ilíti*

cos y caoliníticos heredados, así como de minerales fibrosos de la arcilla.

El tramo medio es de carácter dolomítico-calcáreo, con predominio de una u otra fase según el nivel considerado. Así, los contenidos en dolomita varían entre el 15 y 45 %, mientras que los de calcita se encuentran entre el 5 y 45 %, destacando su ausencia a techo del tramo. Por otra parte, aquellos niveles con contenidos significativos en calcita presentan una mayor compacidad. De forma similar al tramo inferior, la dolomita se encuentra preferentemente en tamaños muy finos, mientras que la calcita

* I.B. = Índice de Biscaye..

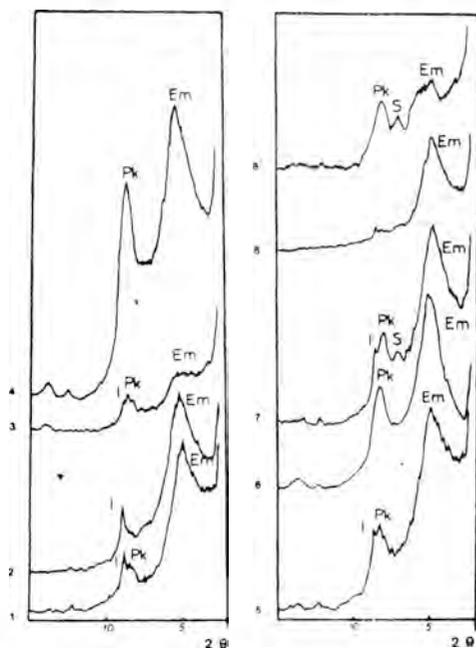


Figura 3. Diagramas de difracción de Rayos X ($2 \mu\text{m}$). Muestras orientadas saturadas con magnesio y solvatadas con etilenglicol. I = Illita; Em = Esmectita; Pk = Paligorskita; S = Sepiolita.

se presenta en tamaños mucho mayores, en todos los casos superiores a las $2 \mu\text{m}$. Los contenidos globales de los minerales de la arcilla, varían entre el 15 y 55 %, destacando por sus elevados contenidos, alcanzando el 85 % en el nivel superior de este tramo.

La composición mineralógica de la fracción $< 2 \mu\text{m}$., pone de manifiesto la presencia de paligorskita en contenidos importantes y, siempre asociada a dolomita, que es el único carbonato presente en esta fracción. Además, debido a la heterogeneidad del tramo, indicada por su mineralogía global, se pueden diferenciar las siguientes asociaciones: un nivel basal, caracterizado por la presencia de esmectitas dioctaédricas como componente mayoritario que, presentan un ordenamiento ligeramente superior al observado en el tramo inferior (IB. = 0.56), así como la presencia abundante de illita ligeramente abierta, como ponen de manifiesto los indicios de hidromicas detectadas. En este nivel, destacan los escasos contenidos de minerales fibrosos.

Los restantes niveles del tramo, pre-

sentan como asociación característica es esmectitas dioctaédricas y paligorskita. El hecho más destacable es la relación directa existente entre el grado de cristalinidad de las esmectitas y el grado de cristalinidad de la paligorskita, carácter que se presenta alternante en este tramo, para culminar finalmente, a techo del mismo, en un nivel en el que la esmectita muestra un elevado índice de cristalinidad (IB. = 0.84); además, se pone de manifiesto la elevada cristalinidad de la paligorskita. Por otra parte, en todo el tramo se observan indicios de illita heredada. Finalmente, en todos los niveles destaca la presencia de dolomita como único carbonato acompañante de los minerales de la arcilla.

El tramo superior, es predominantemente calcítico, alcanzando este mineral valores de hasta 70 %, mientras que, la dolomita no supera el 10 %. Destacan, por otra parte, la existencia de niveles intercalados de muy escasa potencia, donde la dolomita alcanza contenidos de hasta el 55 %, encontrándose ausente la calcita. Los contenidos medios en minerales de la arcilla son del 20 %, a excepción de los niveles laminados de composición dolomítica, donde alcanzan el 75 %.

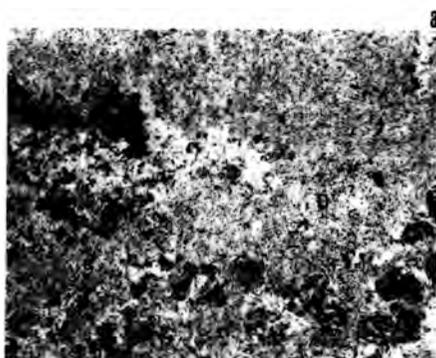
La mineralogía de la fracción $< 2 \mu\text{m}$, muestra un predominio en esmectita dioctaédrica (IB. = 0.57-0.64), destacando la presencia de minerales fibrosos de la arcilla con baja cristalinidad (paligorskita y sepiolita) en los materiales calcíticos, mientras que en los de carácter dolomítico la esmectita dioctaédrica es, casi exclusivamente, la única fase presente.

2. Textura y fábrica

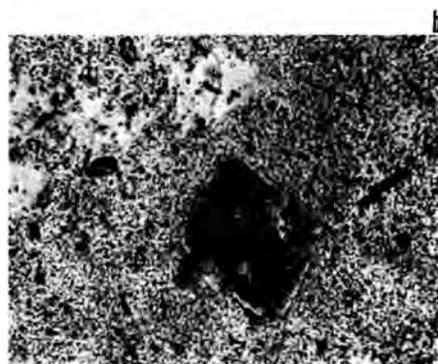
El estudio petrográfico en lámina delgada y la descripción de la fábrica estudiada por M. E. B. con sistema EDAX incorporado, se relacionan seguidamente. En la lámina I se muestran las fotografías, correspondientes al estudio petrográfico. En las láminas II y III se muestran las fotografías correspondientes al estudio de la fábrica por M.E.B.

El tramo inferior se encuentra caracterizado por dolomicritas, con rasgos de desecación y removilización (gravelización y fisuración), destacando de forma puntual la

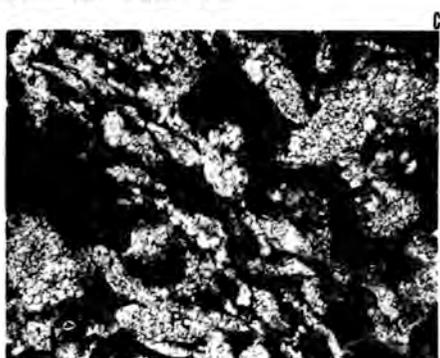
Lamina I



a) Aspecto general de la muestra PU-1, constituida por fangodolomítico (D) con incipiente formación de calcita en agregados de mayor tamaño (Ca). Destaca la presencia de opacos (O). (x250). N II.



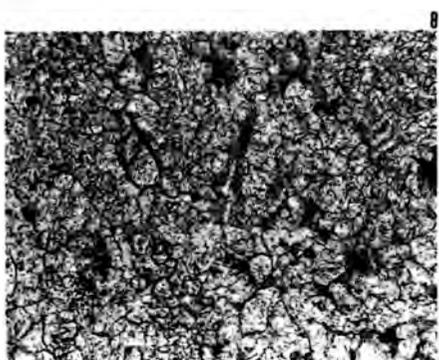
b) Detalle de cristal euhédrico de calcita (Ca) en fango dolomítico (D), PU-1 (x 780). N II.



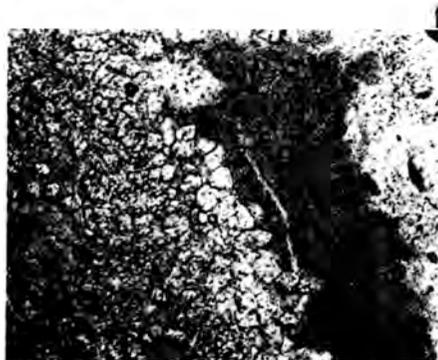
c) Pseudomorfos de yeso con cemento calcítico (Pc), incluidos en fango (D). PU-5 (x780). N II.



d) Fango dolomítico con rasgos de desecación (D) e intercalaciones de paligorskita (Pk). ((x 100). N II.

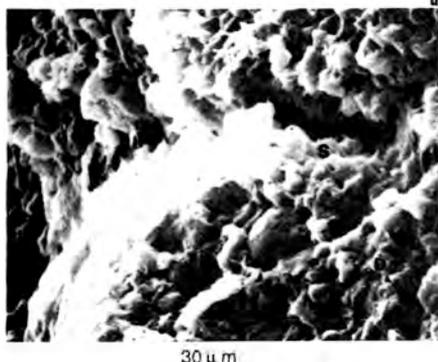


e) Pseudoesparita (Ca) con relictos de dolomícrita (D) y opacos dispersos. PU-7 (x 780). N II.

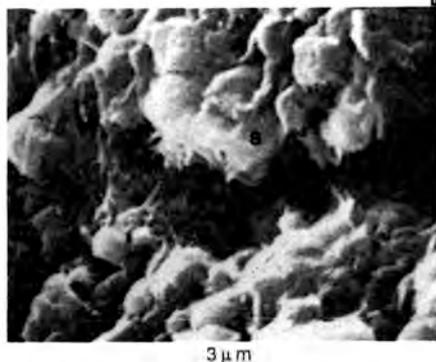


f) Detalle del contacto entre pseudoesparita (Ca) y dolomícrita (D). PU-7 (x 250). N II.

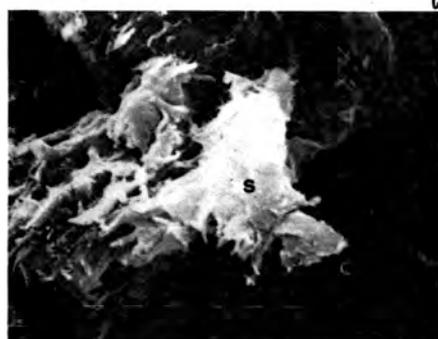
Lámina II



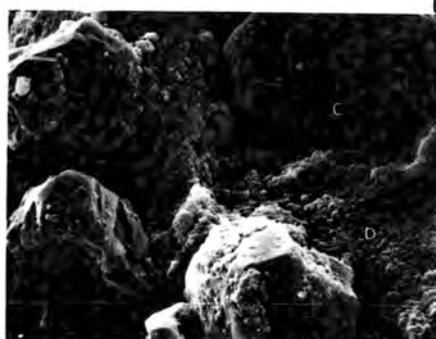
a) Fábrica «tipo matriz» constituida por cristales euhédricos de dolomita (D), en contacto con láminas de esmectita (P) en sus bordes, Muestra PU-1 (x 780). N II.



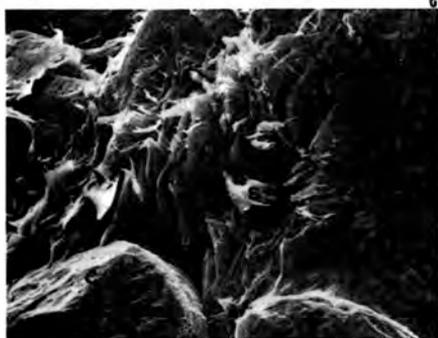
b) Detalle de las láminas de esmectita (S) con crecimientos de paligorskita (P) en sus bordes. PU-1 (x 10.000). (M.E.B.).



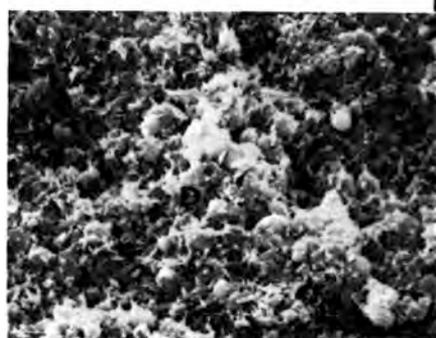
c) Aspecto «desflechado» de láminas de esmectita (S) asociado a cristales de calcita (C). PU-1 (x 1250) (M.E.B.).



d) Detalle de las fases carbonáticas; calcita (C), dólomita (D). PU-1 (x 1250). (M.E.B.).

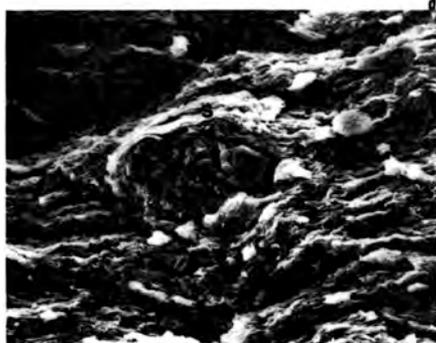


e) Aspecto general del contacto entre láminas de esmectita (S) y cristales de calcita (C). Destacan los crecimientos de fibras de paligorskita (P) en bordes de esmectita (S). PU-3 (x 2500) (M.E.B.).



f) Aspecto general de la fábrica «tipo matriz» en la zona dolomítica 9D del nivel, PU-6, donde se observan cristales de dolomita y fibras de paligorskita (x 5000). (M.E.B.).

Lámina III

30 μm

a) Fábrica «tipo turbulenta» de carácter esmectítico (S), destacando la presencia de granos de cuarzo (Q) detrítico PU-6 (x 640) (M.E.B.).

3 μm

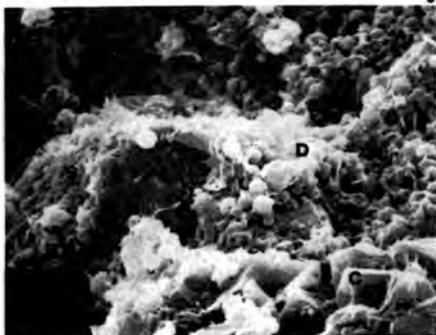
b) Aspecto detallado de láminas de esmectita (S) en las que se observan claramente crecimientos de fibras de paligorskita (P) en sus bordes. PU-6 (x 5000) (M.E.B.).

3 μm

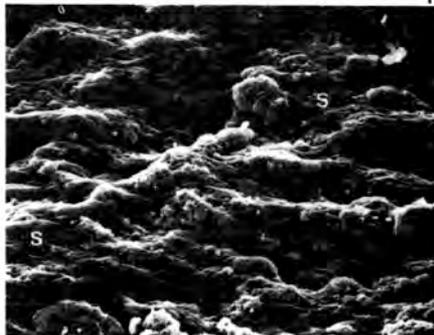
c) Detalle de cristal de cuarzo (Q) con fenómenos de disolución y láminas de esmectita (S) con crecimientos de paligorskita (P). PU-6 (x 5000) (M.E.B.).

30 μm

d) Aspecto general de cristales de calcita (C), y cristales de dolomita (D) con fenómenos de disolución (dedolomitización). PU-7 (x 1250) (M.E.B.).

60 μm

e) Asociación de cristales de calcita (C) y dolomita (D) con láminas de esmectita (S) y crecimiento de fibras de paligorskita (P) en sus bordes. PU-7 (x 2500) (M.E.B.).

30 μm

f) Aspecto general de la fábrica de «tipo laminar turbulenta» de la muestra PU-8 (x 640) (M.E.B.).

presencia de calcita ligada a morfologías lenticulares (pseudomorfos). El contenido en cuarzo es inferior al 5 %, mostrando fenómenos de corrosión y destacando además indicios de chert rellenando poros. Localmente se detectan opacos y tintes ferruginosos (Lám. I-a y I-b).

El estudio de la fábrica del tramo inferior (PU-1), pone de manifiesto la presencia de cristales de dolomita y de esmectitas con incipientes crecimientos de fibras de paligorskita. El análisis puntual por EDAX de estas esmectitas confirman su carácter dioctaédrico aluminico, como se indicó en el estudio mineralógico. El fango dolomítico presenta tamaños muy finos, menos de 5 μ m. (Lám. II-a). En la Lám. II-b, pueden observarse incipientes crecimientos de paligorskita en los bordes de la esmectita; las fibras de paligorskita presentan pequeños tamaños, ~1 μ m., y grosores de ~0.1 μ m., encontrándose asociadas a cristales de dolomita euhédrica. Puntualmente, destaca la existencia de agregados de cristales de calcita, de tamaños muy superiores a los de la dolomita (>50 μ m.). En estas zonas calcíticas (Lám. II-c), aparecen agregados de esmectita de aspecto desfilcado, lo que parece indicar que éstas se están formando. Además, destaca que la arcilla se encuentra siempre asociada a dolomita; por otra parte, los análisis puntuales de dolomita siempre presentan sílice que se encuentra recubriéndola, mientras que los de calcita no. En la Lám. II-d, se observan grandes cristales de calcita (> 50 μ m), que parecen haberse formado a expensas de la dolomita.

El estudio petrográfico del tramo medio, pone de manifiesto la existencia de niveles dolomicríticos con fenómenos de desecación, dada la importante fisuración que presentan. Destaca la existencia de abundantes morfologías lenticulares cementadas por calcita (pseudomorfos) (Lám. I-c). El nivel que culmina el tramo, es una dolomicrita laminada en la que destaca la existencia de fisuras subparalelas en relación con minerales fibrosos de la arcilla, englobando en su interior cristales de dolomita (Lám. I-d).

Con respecto a la fábrica de este tramo medio, es posible diferenciar (PU-3) un

mayor contenido de cristales de calcita de gran tamaño. De la misma forma que en el tramo inferior, destacan zonas de esmectitas ligadas a calcita. La paligorskita formada a expensas de la esmectita (Lám. II-e) presenta fibras mejor desarrolladas, de ~3 μ m. de longitud. En este nivel inferior, la dolomita muestra peor cristalinidad. A techo del tramo (PU-6), pueden diferenciarse dos subniveles; uno inferior constituido por cristales de dolomita de muy pequeño tamaño (~0.5 μ m. Lám. II-f), que no presenta hábitos euhedrales y que aparentemente se está disolviendo. El superior muestra una fábrica turbulenta que engloba granos de cuarzo de más de 70 μ m. de diámetro, sobre los que se amoldan sucesivas láminas de material arcilloso (Lám. III-a). Estas masas laminares son esmectitas aluminicas, observándose con gran claridad en sus bordes, crecimientos de fibras de paligorskita (Lám. III-b) de longitudes 1-2 μ m. y 0.1 μ m. de grosor. Este tipo de fábrica turbulenta, se encuentra ligada a fenómenos de desecación-compactación. En la Lám. III-c se observa en detalle un contacto entre granos de cuarzo y láminas de esmectita aluminica, en las que se manifiesta un progresivo incremento de los crecimientos de fibras de paligorskita en sus bordes. Además, los granos de cuarzo presentan fenómenos de corrosión. Dado que las láminas de esmectitas se encuentran bien formadas, como ponen de manifiesto sus bordes nítidos y gran tamaño, se infiere la herencia de las mismas.

Los materiales calcáreos del tramo superior se clasifican como pseudoesparitas con porosidad fenestral acusada, así como laminación irregular relacionada con actividad algácea. Además, se observan relictos dolomicríticos de material deposicional (Lám I-e y I-f).

El estudio de la fábrica del nivel inferior (PU-7) de este tramo, muestra la presencia de dolomita de hábito euhédrico de mayor tamaño (~2 μ m.), que aparece como relictos entre cristales de calcita de gran tamaño (50-60 μ m.) (Lám. III-d). Por otra parte, asociada a los cristales de calcita, se observa esmectita aluminica de hábito laminar, con crecimientos de paligorskita en sus bordes, similares a los del nivel PU-3. (Lám. III-e).

A techo de este tramo (PU-8), es posible diferenciar un nivel heterogéneo con zonas arcillosas compactas y fábrica laminar dolomítico-arcillosa. La arcilla se encuentra cementada por dolomita de muy pequeño tamaño $\sim 1\mu\text{m}$. (Lám. III-f). Por otra parte, se observan episodios con diferente orientación (domains), así como la presencia de granos de cuarzo.

Discusión y conclusiones

De los resultados obtenidos se infieren varias consideraciones. Desde un punto de vista sedimentológico, los materiales estudiados corresponden a un subambiente de llanura de fangos (mud flat) ligado a un complejo de «playa lake», en el sentido de Eugster y Hardie (1975). Esto, queda claramente puesto de manifiesto por la composición predominantemente dolomítica, con pseudomorfos de yesos intersticiales y encostramientos calcíticos, relacionados con fases expansivas y retráctivas de este ambiente.

Así, es posible diferenciar un estadio inicial de ambiente lacustre somero carbonatado, en el que una disminución de la $p\text{CO}_2$ origina la precipitación de calcita micrítica de bajo contenido en magnesio. Este hecho, da lugar a un enriquecimiento de Mg^{2+} en el medio. El paso a condiciones de mayor aridez (estación seca) provoca un descenso del nivel del lago por evaporación progresiva, lo que debido a la escasa pendiente origina la exposición de materiales que previamente constituían el fondo del lago. De esta forma, se origina una llanura de fangos en la que se producen fenómenos de dolomitización, con relaciones Mg/Ca en las aguas intersticiales mayores de 3 (Yébenes et al. 1973), así como yesos intersticiales que se originan en condiciones similares a las descritas por Cárenas et al. (1982), debidos a un proceso de evaporación por bombeo. Esta llanura dolomítica es equivalente al cinturón dolomítico descrito en ambientes similares por varios autores (Truc, 1978; Ordóñez et al. 1981; Santos, 1984 y Pozo y Leguey 1984).

El paso a condiciones de mayor humedad (estación de lluvias) con aportes de

aguas meteóricas, trae como consecuencia la disolución de los yesos y parcialmente de la dolomita, correspondientes a una etapa de «freshening» del lago.

Las variaciones paleoclimáticas y/o tectónicas estacionales, dan lugar a la repetición cíclica de esta evolución sedimentológica. La secuencia descrita, se observa en la serie litológica estudiada, habiéndose reconocido la existencia de yeso por la presencia de sus pseudomorfos; destaca además, la ausencia de calcita micrítica precursora de la dolomita, debido al avanzado estado de dolomitización de estos materiales.

Finalmente, la escasa presencia de minerales detríticos, indica que los aportes de agua que justifican las fases expansivas y retráctivas observadas, debieron ser fundamentalmente subterráneas, en íntima relación con la circulación de acuíferos.

La evolución sedimentoquímica comentada, queda plenamente justificada por la evolución mineralógica de la fracción arcilla.

En primer lugar, como ya se indicó en la introducción, el basamento sobre el que se asientan estos sedimentos, se encuentra constituido por materiales paleozoicos de composición cuarcítico-pizarrosa. El estudio mineralógico del basamento muestra una asociación constituida por cuarzo, clorita trioctaédrica ($d_{060} \sim 1,54 \text{ \AA}$) y micas, así como escasos contenidos en plagioclasas. Además, los materiales que constituyen este basamento, muestran importantes fenómenos de alteración.

Por otra parte, Molina et al. (1985) han reseñado la presencia de materiales vulcanoclásticos entre el basamento y la serie litológica estudiada.

Este conjunto de materiales, justifican el origen de las fases precursoras, así como del calcio, magnesio y sílice en disolución.

Las esmectitas dioctaédricas, filosilicato predominante en el primer tramo de la serie litológica, son el resultado de la alteración hidrolítica de las fases cloríticas del basamento con la consiguiente liberación de Mg^{2+} al medio por disolución de las capas brucíticas interlaminares, según un modelo similar al propuesto por Galán y Castillo (1984) para la base de Torrejón (Provincia de Cáceres). Este proceso, trae

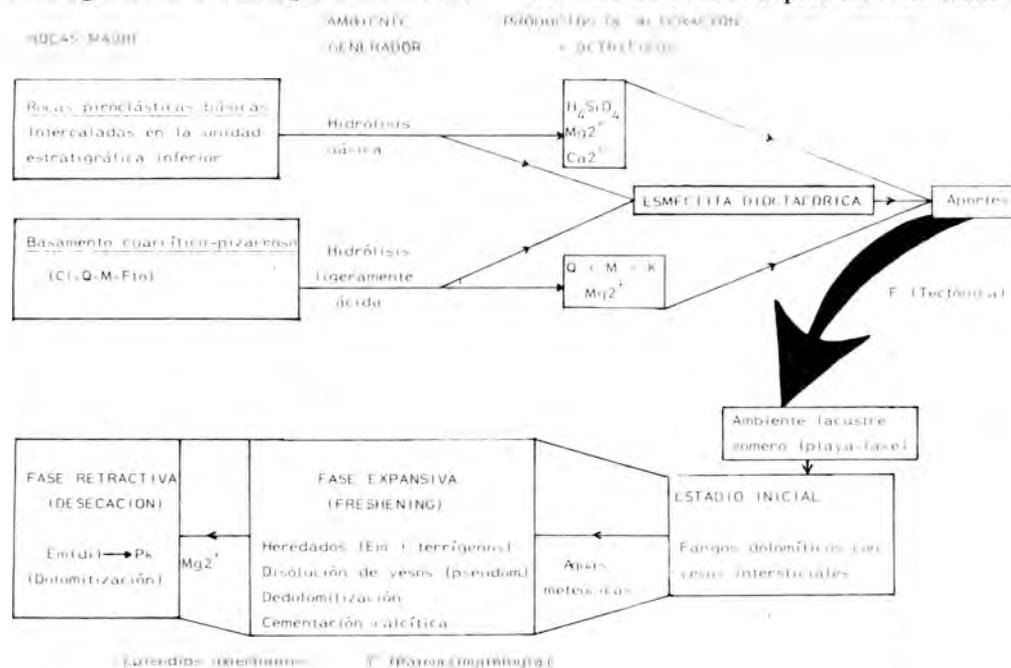
además como consecuencia la presencia de minerales detríticos (cuarzo y micas) especialmente en los niveles inferiores de la serie litológica. Por otra parte, la alteración de los materiales vulcanoclásticos, dan lugar a la formación de esmectitas dioctaédricas y a la liberación de Mg^{2+} , Ca^{2+} y H_4SiO_4 a la fase acuosa.

El papel fundamental en la evolución mineralógica de la fracción arcilla, lo juegan las relaciones Mg/Ca en aguas intersticiales junto con los procesos de desecación y compactación. Así, cuando estas razones aumentan considerablemente, las fases esmectíticas dioctaédricas se saturan en Mg^{2+} de cambio. A medida que comienzan a actuar los procesos de desecación-compactación, las aguas intersticiales incrementan paulatinamente su actividad en Mg^{2+} , lo que unido a la elevada presión hidrostática da lugar a la inestabilización parcial de las fases esmectíticas, inestabilización producida en sus bordes, dada la elevada reactividad de éstos; esto, de una forma generalizada, da lugar a la distorsión

de la red del filosilicato. Mediante esta acción, provocada por el Mg^{2+} en fase acuosa, unido al aporte de H_4SiO_4 en disolución, comentado anteriormente, da lugar a la aparición incipiente de crecimientos de fibras de paligorskita a expensas de la estructura esmectítica precursora. Este hecho se ha puesto claramente de manifiesto en el estudio de la fábrica de los niveles carbonatados del tramo medio.

Simultáneamente, las elevadas razones Mg/Ca en las aguas intersticiales, dan lugar a procesos de dolomitización favorecidos por las elevadas presiones hidrostáticas (elevadas pCO_2), razón por la que existe una íntima relación espacial entre dolomita y paligorskita.

Tras la exposición de estos materiales y la llegada de una nueva etapa paleoclimática húmeda, se produce una dedolomitización, proceso que exclusivamente se lleva a cabo en condiciones continentales superficiales (telogénesis) proceso que ha quedado puesto de manifiesto por la presencia de cristales relictos de dolomita parcialmente susti-



Cuadro I

Modelo del esquema genético y evolutivo de los materiales carbonáticos terciarios del Campo de Calatrava (Ciudad Real). Em = Esmectita. Pk = Paligorskita. Q = Cuarzo. M = Micas. K = Caolinita. Cl = Clorita; Fto = Feldespatos; F = «en función de». (Ver explicación en el texto.)

tuidos por grandes cristales de calcita. Durante la dedolomitización y cementación calcítica, las aguas en la llanura de fangos se cargan en Mg^{2+} . En la fase reactiva, la evaporación paulatina del lago provoca que la actividad del Mg^{2+} vaya incrementándose hasta llegar al límite de la desecación, con la repetición de los procesos comentados (crecimientos de fibras de paligorskita a expensas de las esmectitas dioctaédricas).

Finalmente, a techo, los procesos de calcitización con génesis de costras calizas paleoedáficas, dan lugar a que las fases estables sean las esmectitas dioctaédricas que, dada la baja actividad del Mg^{2+} en disolución, los crecimientos de fibras de paligorskita en los bordes de éstas son muy escasos, si bien, de forma puntual es posible detectar la presencia de finos niveles laminados dolomíticos, en los que se manifiestan los procesos de desecación con aparición de minerales fibrosos de la arcilla. En el Cuadro I se recoge el modelo propuesto.

Bibliografía

- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Univ. Granada. Secret. Public. n.º 49. 398 pp.
- Carenas, B., Marfil, R. y De La Peña, J. A. (1982). *Modes of formation and diagnostic features of recent gypsum in a continental environment, La Mancha (Spain)*. Estudios Geol. 38. 345-359.
- Eugster, H. P. and Hardie, L. A. (1975). *Sedimentation in an ancient playa—lake complex: The Wilkins Peak Member of the Green River formation of Wyoming*. Bull. Geol. Soc. Am. 86. 319-334.
- Galán, E. and Castillo, A. (1984). *Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: genetical patterns in continental environments*. In: Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology 37, 87-124. Singer A. and Galán, E. Editors.
- Huertas, F. (1969). *Minerales fibrosos de la arcilla: su genética en cuencas sedimentarias españolas y sus aplicaciones tecnológicas*. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid. 260 pp.
- Molina, E. (1975). *Estudio del Terciario Superior y del Cuaternario del Campo de Calatrava (Ciudad Real). Trabajos sobre Neogeno-Cuaternario (C.S.I.C.)* 3. 1-106. Madrid.
- Molina, E., Blanco, J. A., Pellitero, E., Cantano, N. y Jorda, J. (1985). *Esquema sobre la evolución del relieve del Macizo Hespérico en el sector Castellano-Extremeño*. Stvdia Geológica Salmantina XX, 115-126.
- Ordóñez, S., García del Cura, M. A. y López Aguayo, F. (1981). *Chemical carbonated sediments in continental a basins: The Duero Basin*. IAS. 2nd. Eur. Mtg. Bologna, 1981. Abstr.
- Pozo, M. y Leguey, S. (1984). *Estudio mineralógico y geoquímico de las facies cuesta en el sector suroriental de la Cuenca del Duero*. I Congreso Español de Geología, 2, 265-283.
- Royo Gómez, J. (1926). *Tectónica del Terciario Continental Ibérico*. Bol. Com. Map. Geol. de España, XLVII, 131-168.
- Santos, J. A. (1984). *Interpretación de un episodio evaporítico en Valdeganga (Prov. de Albacete)*. I Congreso Español de Geología, 1, 247-258.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. U.S. Geological Survey Prof. Paper, 391-C, 31 p.
- Truc, C. (1978). *Lacustrine sedimentation in an evaporitic environment: The Luddian (Paleogene) of the Mormoiron basin, southeastern France*. Sp. Public. I.A.S., n.º 2. 187-203.
- Warne, S. (1962). *A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals*. J. Sed. Petrol. 32. 29-38.
- Yebenes, A., De La Peña, J. A. y Ordóñez, S. (1973). *Sedimentos dolomíticos paractuales: la «Tierra Blanca» de La Roda (Albacete)*. Estudios Geol. 29. 343-349.

MINERALOGIA DE LAS ARCILLAS DE ALGUNOS DIAPIROS DEL NORESTE DE MURCIA. NOTA PRELIMINAR

M. A. Mancheño¹; R. Arana¹ y F. López-Aguayo²

¹ Dpto. Geología Univ. Murcia. 30001 Murcia.

² Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

ABSTRACT. — Clay materials (Keuper facies) of some Triassic diapires, located at NE of Murcia, are studied.

The main mineralogical association is: phyllosilicates, calcite, gypsum, quartz and magnesite. Sporadically, dolomite, aragonite and hematite appear as minor amounts, in some samples.

Illite is the dominant clay mineral followed by chlorite and, in sometimes, chlorite-vermiculite interstratified clay minerals. The crystallochemical parameters, measured in both minerals, indicate that exists a «celadonitization» process. Chlorites correspond to clinochlores.

Genetically, the inheritance is the main geological process. However, some clay minerals could be transformed during a diagenetic stage of scarce development.

Key words: Clay minerals, Trias Keuper, illite, chlorite, diapirism.

RESUMEN. — Se estudian los materiales arcillosos de diversos diapiros triásicos del Noreste de la provincia de Murcia, que presentan una facies tipo Keuper.

La asociación mineralógica básica consiste en filosilicatos, yeso, calcita, cuarzo y magnesita. Ocasionalmente aparecen pequeñas cantidades de dolomita, aragonito y hematites.

La illita es el mineral de la arcilla dominante, seguido de clorita y, en algunas mues-

tras, de interestratificados, clorita-vermiculita. Los parámetros cristalquímicos de ambos minerales indican la existencia de un cierto contenido en Fe de la illita, mientras que las cloritas se corresponden con clinochlores.

Genéticamente, la herencia es el proceso principal, si bien, alguno de los minerales de la arcilla puede sufrir una transformación parcial en un proceso diagenético poco desarrollado.

Palabras clave: Mineralogía de arcillas, Trias germano-andaluz, illita, clorita, diapirismo.

1. Introducción

En el Noreste de la provincia de Murcia y zona limítrofe con la de Albacete, se localizan una serie de afloramientos diapíricos, todos ellos de facies Keuper (Brinkmann, 1933; Navarro y Trigueros, 1961 y Ortí Cabo, 1974).

En el término municipal de Jumilla se encuentran los de «La Rosa» (R) y «El Morrón» (J), en las cercanías de Yecla hay otro del mismo nombre (Y), mientras en el límite de las provincias de Murcia y Albacete, entre el término municipal de Jumilla y la pedanía de Cancarix, aparecen los denominados «La Celia I» (CI) y «La

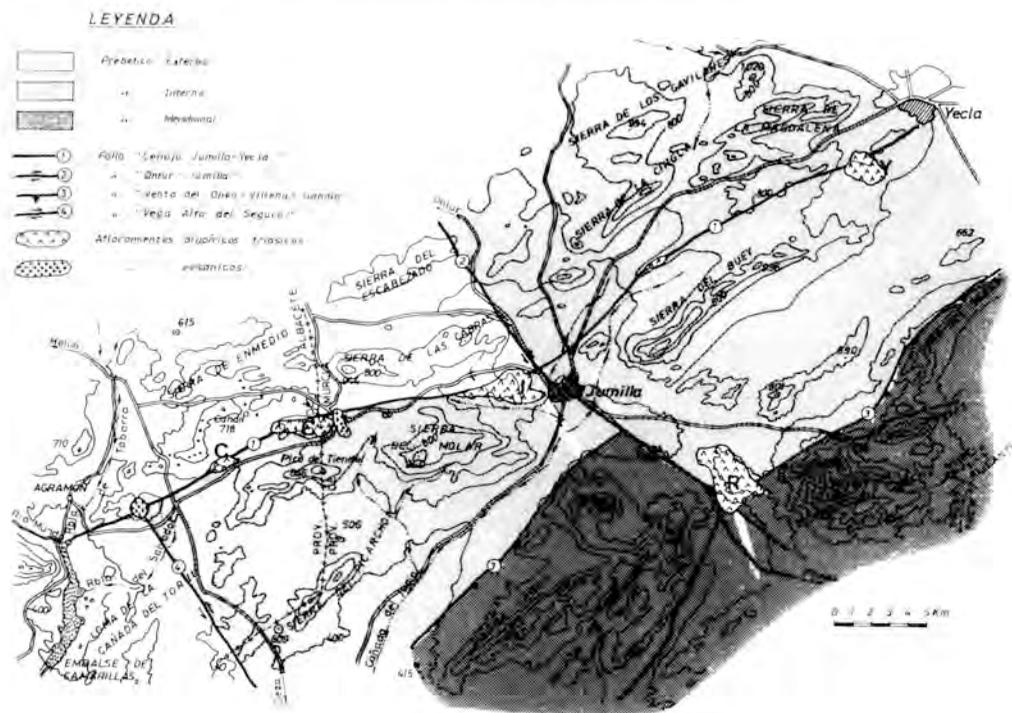


Figura 1. Esquema geológico regional y localización de los diapiros

Celia II» (C2), recogidos todos en la Fig. n.º 1.

Estos diapiros están emplazados el dominio Prebético, concretamente el de «La Rosa» se sitúa en la confluencia del Prebético meridional e interno, el de «Yecla» en el Prebético interno, el de «Jumilla» en la serie de transición entre externo e interno y «La Celia I y II» en el límite externo/interno (Rodríguez Estrella, 1977; Baena, 1981 y Azema, 1965 y 1977).

Todos ellos se han inyectado a favor de ciertas fallas profundas de carácter regional, jalonando la falla de la «alineación diapírico-volcánica de Cenaja-Jumilla-yecla» de dirección N 55 E, que separa el Prebético externo del interno, salvo el de «La Rosa» que presenta un alargamiento N 30 W, como consecuencia de su adaptación a la falla «Ontur-Jumilla» de desgarre tipo levógiro/dextrógiro (Rodríguez Estrella, 1979).

Estratigráficamente, se aprecian en ellos cuatro tramos, que de muro a techo son: (1) Tramo arcilloso-dolomítico, de color ocre-amarillento, con una potencia

aproximada de unos 30 m.; (2a) secuencias de argilitas de color rojo intenso, que en profundidad pueden pasar a gris azuladas y potencia media de 10 m., que no aparece en todos los afloramientos; (2b) tramo formado por yesos y arcillas predominantemente rojas o abigarradas, con una potencia próxima a los 120 m., y finalmente, (3) el techo de la secuencia, con 45 m. de yesos grises bandeados, bien estratificados, con intercalaciones de niveles dolomíticos (Fig. 2).

Asociados al tramo 2b aparecen diversos afloramientos de rocas lamprofíticas ultrapotásicas (jumillitas) en los diapiros «La Celia I y II», mientras que en los de «La Rosa» y «Yecla» son ofitas y en el de «Jumilla» aparecen ambos tipos de rocas (Mancheño y Rodríguez Estrella, 1985).

Asimismo, y asociadas también al tramo 2b, se advierten manifestaciones salinas o auténticos yacimientos, siendo el de mayor envergadura el de «La Rosa», con un nivel de halita, que ocupa una posición estratigráfica real inferior al tramo 1.

En este trabajo se estudian las arcillas

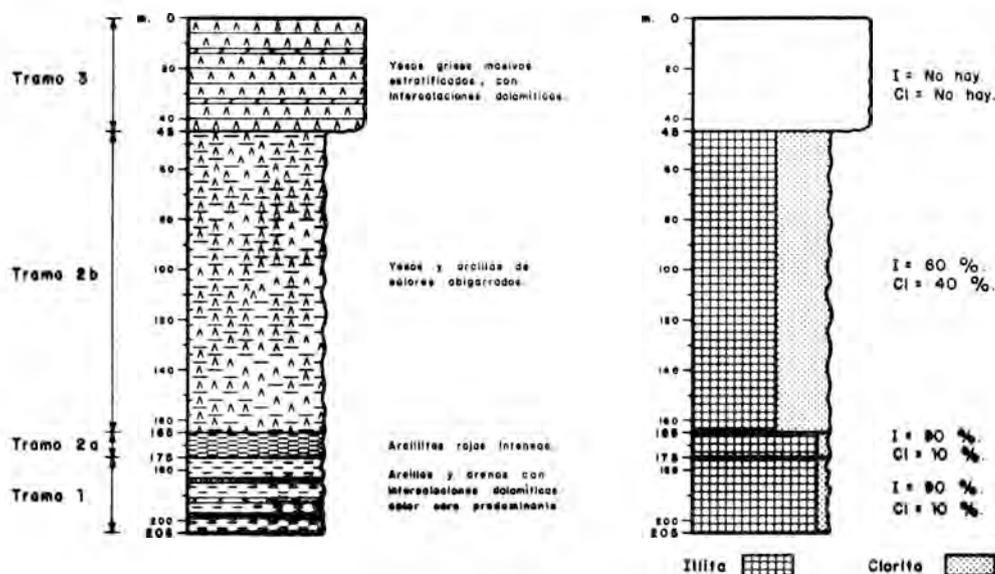


Figura 2. Perfil estratigráfico sintético de los diapiros, variación mineralógica media del perfil.

triásicas de los tres tramos inferiores de la serie, para tratar de analizar las variaciones producidas por la intrusión de las rocas volcánicas y el proceso halocinético.

Estudio mineralógico

Las muestras seleccionadas fueron estudiadas sistemáticamente por DRX. En la Tabla I se recoge el análisis mineralógico semicuantitativo de la muestra total y fracciones entre 2-20 μ y menor de 2 μ . En todos los casos se aplicaron los poderes reflectantes propuestos por Barahona (1974). Las dos fracciones se obtuvieron después de eliminar carbonatos y materia orgánica.

Los parámetros cristalquímicos medidos en los minerales de la arcilla se recogen en la Tabla III e incluyen:

a) Determinación del espaciado basal en ambos minerales, a partir de la reflexión (005) en la illita y (003), (004) y (005) en clorita.

b) Medida del b_0 en illita y clorita según la técnica propuesta por Martín Ramos (1976). En el caso de la clorita se realizaron concentraciones previas, para eliminar el cuarzo de las muestras.

En ambos casos se utilizaron programas tipo MAX, desarrollados para un difractor Philips PW-1710, con las siguientes condiciones básicas: distancia entre saltos, 0.005" (2 ϕ); tiempo de medida por salto, 1 segundo y 40 saltos a ambos lados del máximo, usando cuarzo o silicio como standard internos. Estos programas consisten en la búsqueda del máximo de difracción con medidas a intervalos regulares.

c) Determinación del grado de interstratificación de la illita según el método de Sröder (1984), cuyos resultados se recogen en la figura n.º 3.

d) Determinación del tamaño de cristalito en la reflexión a 10 Å de la illita y cálculo de la relación de intensidades $I(004)/I(002)$.

A partir de estas medidas se establecieron las composiciones químicas de las illitas, siguiendo las ecuaciones propuestas por Martín Ramos (1976) y Guidotti (1984), cuyos resultados se recogen en la Tabla VI.

Simultáneamente, se realizó el análisis químico de 12 muestras con contenido en illita superior al 93%, por absorción atómica, para efectuar las comparaciones pertinentes.

Tabla I
Análisis Mineralógico por DRX

		MUESTRA TOTAL								FRACCIÓN 2-20 μ					FRACCIÓN < 2 μ				
AFL	TR	MTRA	FIL	Q	FD	Y	CC	Mg	OTROS	FIL	Q	FD	Mg	OTROS	IL	CL	Q	Mg	Y
R	2B	R-1	58	5	3	24	5	-	Ar(5)	77	17	6	-	-	79	21	TR	TR	-
R	2B	R-2	74	9	3	1	-	1	Dol(12)	85	9	6	-	-	71	27	1	-	-
R	2B	R-3	81	11	3	1	1	1	Dol(2)	92	3	3	2	-	91	8	1	-	-
R	2A	R-4	78	14	3	-	2	-	HEM(3)	88	12	-	-	-	88	3	9	-	-
R	1	R-5	68	21	4	6	1	-	-	88	9	3	-	-	80	20	TR	-	-
R	1	R-6	84	9	3	1	-	1	ANH(2)	93	6	1	-	-	83	15	2	-	-
R	1	R-7	86	6	2	2	2	2	-	85	4	1	-	-	99	1	TR	-	-
R	1	R-8	82	7	3	1	1	2	Dol(4)	92	5	2	1	-	56	44	-	-	-
R	1	R-9	58	2	2	-	16	20	Dol(2)	79	3	2	16	-	72	14	2	12	-
R	1	R-10	67	18	3	1	5	6	-	83	10	3	3	-	88	12	TR	-	-
R	1	R-11	73	7	2	-	1	17	-	87	3	1	8	-	77	16	1	6	-
R	1	R-12	64	6	2	3	2	23	-	84	4	1	11	-	73	20	1	6	-
R	1	R-13	70	9	2	-	-	19	-	83	3	1	14	-	81	16	1	2	-
R	1	R-14	76	9	2	-	-	-	Dol(13)	84	13	3	-	-	75	25	TR	-	-
J	2B	J-1	35	4	2	38	21	-	-	86	12	2	-	-	45	50	2	-	3
J	2B	J-2	79	1	1	11	-	8	-	81	-	-	14	Cc(5)	45	38	-	17	-
J	2B	J-3	50	1	-	28	16	-	Ar(4)	62	-	-	-	Cc,Ar(38)	35	62	-	3	-
J	2B	J-4	73	3	1	14	8	1	-	87	7	4	2	-	77	23	-	-	-
J	2A	J-5	84	9	3	-	-	-	HEM(4)	85	14	1	-	-	90	9	1	-	-
J	1	J-6	85	5	1	3	4	2	-	88	5	-	7	-	92	6	-	2	-
J	1	J-7	81	6	3	4	3	3	-	84	7	1	8	-	91	7	-	2	-
J	1	J-8	79	8	4	6	-	3	-	82	8	1	9	-	91	6	-	3	-
J	1	J-9	83	6	3	4	-	4	-	86	5	-	9	-	90	5	-	5	-
J	1	J-10	78	9	4	1	4	4	-	87	8	-	5	-	92	5	-	3	-
Y	2B	Y-1	59	1	1	27	5	7	-	73	13	4	10	-	71	22	-	7	-
Y	2B	Y-2	28	4	1	34	22	-	Dol(11)	87	10	3	-	-	55	40	5	-	-
Y	2B	Y-3	15	4	-	79	-	2	-	58	23	4	15	-	60	38	-	2	-
Y	1	Y-4	79	13	4	2	-	2	-	85	10	1	4	-	94	6	-	-	-
Y	1	Y-5	75	15	4	5	-	1	-	78	18	3	1	-	93	7	TR	-	-
Y	1	Y-6	84	7	2	1	2	4	-	85	10	2	3	-	94	5	-	1	-
Y	1	Y-7	75	14	9	1	-	1	-	80	17	2	1	-	96	3	-	1	-
Y	1	Y-8	71	15	8	1	-	5	-	78	16	1	5	-	90	6	-	4	-
Y	1	Y-9	86	6	2	2	1	3	-	89	9	TR	2	-	97	3	-	-	-
C1	2B	C1-1	52	12	2	11	-	8	Dol(15)	81	7	-	7	Dol(5)	60	36	2	2	-
C1	2B	C1-2	65	3	TR	9	16	7	-	78	10	-	3	Cc(9)	63	37	-	-	-
C1	1	C1-3	47	4	2	18	2	27	-	63	8	-	27	Cc(2)	90	3	1	6	-
C1	1	C1-4	53	10	1	33	-	3	-	84	10	-	6	-	87	9	2	2	-
C1	1	C1-5	46	6	2	27	9	10	-	78	9	-	13	-	91	4	2	3	-
C2	2B	C11-1	37	16	2	28	6	11	-	72	8	-	12	Y(8)	39	57	-	4	-
C2	2B	C11-2	28	15	1	38	13	5	-	80	15	-	5	-	24	76	-	-	-

AFL, Afloramiento; R (La Rosa); J (El Morrón de Jumilla); C1 (La Celia I); C2 (La Celia II); TR, Tramo; MTRA, Muestra; FIL, Filosilicatos; Q, Cuarzo; FD, Feldespatos; Y, Yeso; CC, Calcita; MG, Magnesita; IL, Ilita; CL, Clorita; Ar, Aragonito; DOL, Dolomita; HEM, Hematíes; ANH, Anhidrita.

Tabla II
Valores medios de porcentaje en muestra total y fracción 2-20 μ

		MUESTRA TOTAL							FRACCIÓN 2-20 μ				
AFL	TR	FIL	Q	FD	Y	Cc	Mg	OTROS	FIL	Q	FD	Mg	OTROS
R	2B	71	8	3	9	2	1	A, D, H(6)	85	10	5	-	-
R	2A	78	14	3	-	2	-	H(3)	88	12	-	-	-
R	1	72	10	3	1	3	9	D(2)	86	6	2	6	-
J	2B	60	2	1	23	11	2	A, (1)	79	5	1	4	A, Cc(11)
J	2A	84	9	3	-	-	-	H(3)	85	14	1	-	-
J	1	81	7	3	4	2	3	-	86	7	TR	7	-
Y	2B	34	3	1	47	9	3	D(3)	73	15	4	8	-
Y	1	78	12	5	2	TR	3	-	83	13	1	3	-
C1	2B	58	8	1	10	8	8	D(7)	80	8	-	5	D, Cc(7)
C1	1	49	7	2	26	4	12	-	75	9	-	15	Cc(1)
C2	2B	33	15	1	33	10	8	-	76	12	-	8	Y(4)

AFL, Afloramiento; R (La Rosa); J (El Morrón de Jumilla); Y (Yecla); C1 (La Celia I); C2 (La Celia II); TR, Tramo; FIL, Filosilicatos; Q, Cuarzo; FD, Feldespatos; Y, Yeso; CC, Calcita; MG, Magnesita; A, Aragonito; D, Dolomita; H, Hematites; TR, Trazas; -, Ausente. En los afloramientos de Yecla, La Celia I y II no aparece el tramo 2A y en La Celia II tampoco aflora el 1.

Discusión

La asociación mineralógica básica consiste en filosilicatos, yeso, cuarzo, calcita, magnesita y feldespatos. Ocasionalmente aparecen pequeñas cantidades de dolomita, hematites, aragonito y anhidrita (Tabla I).

El yeso tiende a ser más abundante en los tramos superiores, al contrario de lo que ocurre con el cuarzo. Las plagioclasas son los feldespatos más frecuentes, estando acompañadas ocasionalmente de feldespatos potásicos. La hematites está presente exclusivamente en el tramo 2a.

Si bien entre los filosilicatos hay predominio absoluto de la ilita frente a la clorita (Tabla IV), este último mineral presenta un crecimiento significativo en el tramo 2b de todos los diapiros (valor medio 39.6 %), observándose su asociación sis-

temática con yeso y carbonatos, tratándose siempre de clinocloro.

Los valores de tamaño de cristalito de las ilitas son pequeñas (Fig. 4) lo que, junto con el hecho de que, el politipo dominante es el $2M_1$, parece indicar que el proceso dominante es la herencia, en un medio sedimentario con clara influencia fluvial. La evolución de todos los perfiles tiene un carácter retrogradante, por lo que el tramo 2b pudiera representar zonas muy distales, lacustres o marinas someras, con un desarrollo importante de procesos evaporíticos.

Los valores del parámetro b_0 de las ilitas, por su parte, corresponden, en general, a un cierto grado de «celadonización» sin poderse determinar por el momento, la existencia de una evolución postsedimentaria de las ilitas en una dirección determinada.

Tabla III
Parámetros cristalquímicos y tamaño de cristalito (DRX)

Afl	Tr	Mtra	ILITA				CLORITA	
			b_o	I_{004}/I_{002}	T.C. (Å)	d_{002}	b_o	d_{001}
R	2B	R-1	9.024	0.33	164	9.960	9.272	14.324
R	2B	R-2	9.037	0.22	149	9.964	9.260	14.204
R	2B	R-3	9.035	0.26	149	9.957	-	-
R	2A	R-4	9.010	0.27	126	9.968	-	-
R	1	R-5	9.034	0.47	136	9.953	9.271	14.326
R	1	R-6	9.010	0.42	205	9.952	9.277	14.297
R	1	R-7	9.038	0.29	126	9.962	-	-
R	1	R-8	9.017	0.30	149	9.975	9.277	14.345
R	1	R-9	8.986	0.37	149	9.967	9.261	14.270
R	1	R-10	9.039	0.32	149	9.975	9.258	14.251
R	1	R-11	9.041	0.27	149	9.971	9.262	14.198
R	1	R-12	9.024	0.32	136	9.956	9.266	14.017
R	1	R-13	9.033	0.34	136	9.963	9.270	14.162
R	1	R-14	9.021	0.29	136	9.961	9.267	14.263
J	2B	J-1	9.019	-	204	9.978	9.247	14.190
J	2B	J-2	8.982	-	136	9.973	9.253	-
J	2B	J-3	9.028	-	164	9.965	9.260	14.260
J	2B	J-4	9.005	0.45	136	9.980	9.248	14.170
J	2A	J-5	9.011	0.33	149	9.976	9.236	14.172
J	1	J-6	9.029	0.36	136	9.974	-	-
J	1	J-7	9.030	0.34	136	9.974	-	-
J	1	J-8	9.030	0.35	136	9.974	-	-
J	1	J-9	9.029	0.37	136	9.973	-	-
J	1	J-10	9.029	0.30	136	9.974	-	-
Y	2B	Y-1	9.031	0.45	164	9.995	9.255	14.122
Y	2B	Y-2	9.023	0.46	149	9.993	9.245	14.135
Y	2B	Y-3	9.030	0.47	117	9.982	9.248	14.171
Y	1	Y-4	9.029	0.32	136	9.969	-	-
Y	1	Y-5	9.029	0.33	136	9.969	-	-
Y	1	Y-6	9.034	0.24	117	9.973	-	-
Y	1	Y-7	9.028	0.30	102	9.960	-	-
Y	1	Y-8	9.038	0.25	102	9.967	-	-
Y	1	Y-9	9.035	0.27	102	9.974	-	-
C1	2B	CI-1	9.015	0.47	109	9.989	9.245	14.215
C1	2B	CI-2	9.014	0.43	163	9.998	9.248	14.104
C1	1	CI-3	9.014	0.30	109	9.967	-	-
C1	1	CI-4	9.033	0.30	109	9.990	9.244	-
C1	1	CI-5	9.017	0.34	102	9.975	-	-
C2	2B	CII-1	9.008	-	164	9.991	9.250	14.267
C2	2B	CII-2	9.005	-	149	9.984	9.256	14.181

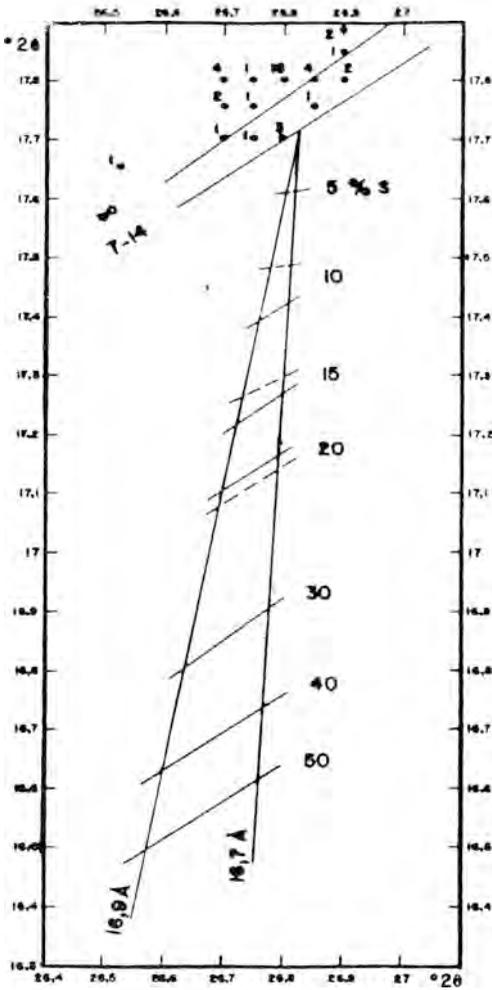


Figura 3. Diagrama de Srödon (1984). Proyección del comportamiento de las muestras estudiadas.

Los datos bibliográficos existentes que abordan análisis mineralógicos de series trásicas Prebéticas y la cobertura tabular, Caballero y Martín Vivaldi (1974), Santos-Francés et al. (1976) y Santos-Francés y Linares (1976), entre otros, indican que el proceso principal en el conjunto del Trías Prebético es la herencia de illita y clorita desde la Meseta. No obstante, la clorita es un mineral parcialmente resultante de procesos de agradación diagenéticos, bien a partir de mecanismos tales como el crecimiento cristalino de la propia clorita, bien

por evolución de otros minerales vía interestratificados.

En los afloramientos diapíricos estudiados, el mayor porcentaje de clorita aparece en los niveles con yeso. Por otra parte, el contenido en Fe de las cloritas del tramo 2b, determinado según Brindley (1961), es inversamente proporcional a su porcentaje. De esta manera, se puede establecer una clara relación entre el contenido en yeso y carbonatos y el tenor en Mg de las cloritas, con lo que muy probablemente este mineral sea, parcialmente, de transformación y que su crecimiento o evolución se produzca en un medio con alto contenido en Mg, representado por la magnesita y dolomita.

El afloramiento de «La Rosa» se diferencia claramente del resto en la evolución diagenética, ya que presenta un contenido en clorita marcadamente inferior. Por otra

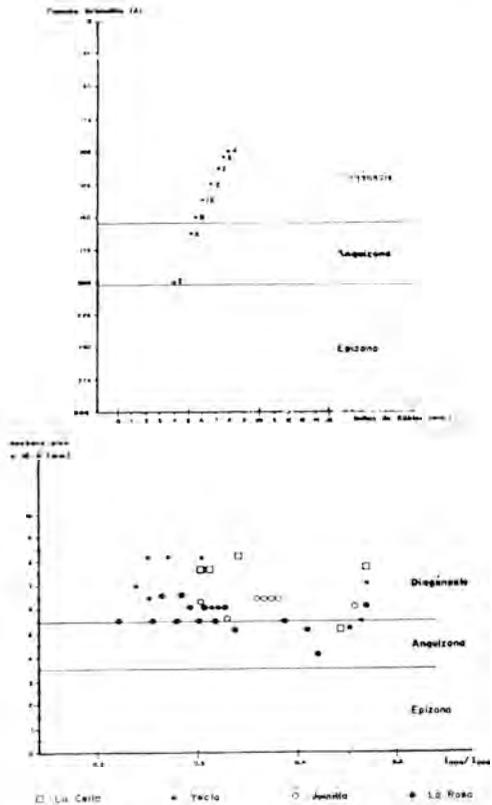


Figura 4. Diagramas de Weber et al. (1976) y de Esquevin (1969), con proyección de las medias más significativas.

Tabla IV
Valores medios de porcentajes y parámetros en minerales de la arcilla

Afl	Tr	Valores en %			Ilita				Clorita	
		Il	Cl	Otros	b _o	d ₍₀₀₂₎	T.C.(Å)	(004)/(002)	b _o	d ₍₀₀₁₎
R	2B	80	19	Q(1)	9.032	9.960	154	0,27	9,265	14,290
R	2A	88	3	Q(9)	9.011	9.968	126	0,27	9,254	N.D.
R	1	82	15	Mg(3)	9.024	9.963	147	0,34	9,266	14,237
J	2B	50	44	Mg(6)	9.008	9.974	169	0,45	9,252	14,206
J	2A	90	9	Q(1)	9.011	9.976	149	0,33	9,236	14,172
J	1	91	6	Mg(3)	9.029	9.973	136	0,34	9,247	N.D.
Y	2B	62	33	Q,Mg(5)	9.028	9.990	143	0,46	9,249	14,142
Y	1	94	5	Mg(1)	9.032	9.968	112	0,29	9,247	N.D.
C1	2B	62	36	Q,Mg(2)	9.015	9.993	137	0,45	9,246	14,160
C1	1	90	5	Q,Mg(5)	9.021	9.977	107	0,32	9,245	N.D.
C2	2B	32	66	Mg(2)	9.006	9.987	156	-	9,252	14,244

AFL, Afloramiento; R (La Rosa); J (El Morrón de Jumilla); Y (Yecla); C1 (La Celia I); C2 (La Celia II); TR, Tramo; Q, Cuarzo; MG, Magnesita; IL, Ilita; CL, Clorita; N.D., No determinado.

Tabla V
Análisis químico de ilitas

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	TOTAL
R-3	52,364	17,420	0,763	7,482	0,927	4,385	0,038	0,370	7,992	0,380	7,960	100,180
R-7	50,010	17,780	0,580	6,536	0,848	4,032	0,038	2,246	9,566	0,200	7,940	99,878
J-5	50,746	19,952	0,752	9,781	0,520	2,720	0,049	0,265	6,271	0,480	7,880	99,517
J-6	50,647	18,230	0,702	7,154	0,916	4,901	0,056	0,303	6,607	0,730	8,890	99,200
J-7	50,115	19,030	0,400	7,064	1,025	5,351	0,056	0,646	6,578	0,500	8,790	99,655
J-10	54,070	21,100	0,665	7,415	0,508	2,364	0,027	0,507	5,367	0,800	6,140	99,054
Y-4	51,370	17,150	0,790	7,810	1,388	4,860	0,050	0,360	4,590	0,970	9,900	99,238
Y-6	52,375	17,540	0,566	6,690	0,885	5,806	0,068	0,438	7,009	0,450	7,440	99,368
Y-7	52,053	18,650	0,517	6,269	0,952	3,841	0,054	1,885	5,747	0,520	8,260	98,828
Y-9	51,230	18,650	0,610	7,716	0,772	3,948	0,021	0,414	6,692	0,620	8,370	99,143
C1-3	48,910	14,650	0,677	6,700	1,864	6,980	0,046	0,170	3,710	3,570	12,920	100,187
C1-5	51,860	18,450	0,713	7,123	0,937	3,996	0,047	0,716	6,358	0,630	8,460	99,290
Valores medios	51,342	18,246	0,643	7,321	0,962	4,432	0,039	0,693	6,374	0,830	8,580	99,462

Tabla VI
Valores medios de porcentajes y parámetros en minerales de la arcilla

AFLORAMIENTOS	Si ⁽²⁾	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ⁽²⁾	Mg ⁽³⁾
LA ROSA	6,50	1,50	2,60	0,33	0,44
EL MORRÓN DE JUMILLA	6,50	1,50	2,87	0,75	0,28
YECLA	6,56	1,41	2,80	1,02	0,27
LA CELIA I	6,43	1,55	2,73	0,71	0,14
LA CELIA II	6,30	1,70	2,84	0,41	0,06
EDIA	6,46	1,54	2,76	0,75	0,24

(1) A partir b_o (Martín Ramos, 1976); (2) Fe + Mg (Guidotti, 1984)

(3) Mg a partir de d₍₀₀₂₎ (Martín Ramos, 1976)

parte, aunque no recogidos en las Tablas, hay algunas muestras de «La Celia», «Jumilla» y «Yecla» que presentan interés -tratificados clorita-vermiculita, que permiten apoyar la hipótesis de una transformación diagenética, vía interestratificados, para parte de la clorita.

Finalmente, hay que indicar, tras el estudio comparado de la mineralogía de estos diapiros con otras series trásicas Prebéticas, que el proceso halocinético no ha producido, al menos de forma aparente, cambios significativos en la mineralogía. De igual manera, las rocas volcánicas asociadas a estos materiales diapíricos, tampoco han provocado cambios de consideración.

Bibliografía

- Azema, J. (1965). Sur l'existence d'une zone intermédiaire entre prebétique et subbétique dans les provinces de Murcia et d'Alicante (Espagne). C. R. Acad. Sc. París. 260: 4020-4023.
- Azema, J. (1977). *Etude géologique des zones externes des Cordillères Bétiques aux provinces d'Alicante et de Murcia (Espagne)*. Th. Doct. (Inédita).
- Baena, J. (1981). Mapa geológico de España 1:50.000. Hoja 869 (Jumilla). Inst. Geol. y Min. España.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la Prov. de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doct. Univ. Granada. 398 pp.
- Brinkmann, R. y Gallwitz, H. (1933). *Der betische Aussenrand in südöst Spanien*. Beitr. Geol. West Med. Gab. n.º 10.
- Caballero, M. A. y Martín Vivaldi, J. L. (1974). *Estudio mineralógico y genético de la fracción fina del Trías español*. Mem. Inst. Geol. y Min. España. 87: 277 pp.
- Esquevin, J. (1969). Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. Bull. Cent. Rech. Pau. S.N.P.A. 3: 147-154.
- Guidotti, C. V. (1984). Micas in metamorphic rocks. In Reviews in Mineralogy. vol. 13. Micas. 357-467.
- Mancheño, M. A. y Rodríguez Estrella, T. (1985). Geología de los diapiros triásicos del NE de Murcia. Estudios Geol. 41: 189-200.
- Martín Ramos, J. D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas*. Tesis Doct. Univ. Granada. 244 pp.
- Navarro, A. y Trigueros, E. (1961). Mapa geológico de España 1:50.000. Hoja 869 (Jumilla). Inst. Geol. y Min. de España.
- Ortí Cabo, F. (1974). El Keuper del Levante español. Estudios geol. 30: 7-46.
- Rodríguez Estrella, T. (1977). Síntesis geológica del Prebético de la provincia de Alicante. II. Tectónica. Bol. Geol. y Min. España. 88: 273-299.
- Rodríguez Estrella, T. (1979). Geología e hidrogeología del sector Alcaraz-Lietor-Yeste (Prov. Albacete). Síntesis geológica de la zona Prebética. Mem. Inst. Geol. y Min. España. 97: 560 pp.
- Santos-Francés, F.; Fernández, J. y Linares, J. (1976). Estudio mineralógico de una serie triásica en Alcaraz (Albacete). Estudios Geol. 32: 573-586.
- Sródon, J. (1984). X-ray powder diffraction identification of illitic materials. Clays and Clay Min. 32: 337-349.
- Weber, F.; Dunoyer de Segonzac, G. et Economou, C. (1976). Une nouvelle expression de la cristallinité de l'illite et des micas. Notion d'épaisseur apparente des cristallites. C. R. Somm. Soc. Géol. Fr. 5: 225-227.

MINERALOGIA DEL PERFIL DE SASTAGO (TERCIARIO DEL SECTOR CENTRAL DE LA DEPRESION DEL EBRO, PROV. DE ZARAGOZA) (*)

J. González Martínez ¹; C. Fernández-Nieto ¹; J. M. González López ¹; A. González ² y F. López Aguayo ¹

¹ Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. 50009 Zaragoza

² Dpto. Estratigrafía. Univ. 50009 Zaragoza

ABSTRACT. — A stratigraphic sequence belonging to the Central or «Aragones» Sector of the Ebro Basin, located at Sástago, has been studied. This sequence consists in four units: a) limestones and lutites of Escatrón; b) Caspe Formation; c) lutites and limestones of Cardiel, and d) Bujaraloz Member of Alcubierre Formation. Sedimentologically, the Caspe Fm. has been considered as a distal alluvial fan, and the remainder units as mud flats related with lacustrine areas.

The mineralogical association is: clay minerals, calcite, dolomite, quartz, gypsum and, as accessory minerals, feldspars. Illite is the main clay mineral, followed by chlorite and kaolinite. In the Cardiel Unit beidellite dominates. Random illite-smectite interstratified and, occasionally, traces of sepiolite also appear.

The MgCO₃ molar percentage variation in both carbonates and the determined values of clay minerals crystallochemical parameters, have allowed to establish a vertical evolution which is agreed with the sedimentologic analysis.

Key words: Clay minerals, sedimentology, Iberian Tertiary.

RESUMEN. — Se ha estudiado un perfil estratigráfico en las proximidades de Sástago, localizado en el sector central o

aragonés de la Depresión del Ebro. El perfil está constituido por cuatro unidades: a) calizas y lutitas de Escatrón; b) Formación Caspe; c) lutitas y calizas de Cardiel, y d) Miembro Bujaraloz de la Fm. Alcubierre. Sedimentológicamente, la Fm. Caspe ha sido considerada como un sistema fluvial de carácter distal, y el resto de las unidades como llanuras lutíticas relacionadas con áreas lacustres.

La asociación mineralógica básica está constituida por minerales de la arcilla, calcita, dolomita, cuarzo, yeso, y como accesorios, los feldespatos. Entre los minerales de la arcilla domina claramente la illita, seguida de clorita y caolinita. En la unidad de Cardiel domina la beidellita. En todo el perfil se detectan trazas de interstratificados irregulares illita-esmectita y, a veces, indicios de sepiolita.

La variación del porcentaje molar de CO₃Mg en los carbonatos por un lado, y los valores determinados para algunos parámetros cristalquímicos de los minerales de la arcilla por otro, han permitido establecer una evolución vertical en el perfil concordante con el análisis sedimentológico.

Palabras clave: Mineralogía de arcillas, sedimentología, Terciario de la Ibérica.

* Este trabajo forma parte del proyecto de investigación n.º 826/84 de la C.A.I.C.Y.T.

Introducción

La Depresión del Ebro está dividida en tres sectores, de los cuales el central o aragonés se caracteriza fundamentalmente por el relleno de materiales neógenos, frente a los miocenos de los otros dos sectores. El área estudiada se localiza en el mencionado sector central.

Los antecedentes estratigráficos corresponden a trabajos de Quirantes (1969 y 1978) y Cabrera (1983), quienes han diferenciado cuatro unidades de distinto rango, de muro a techo:

Unidad de lutitas y calizas de Escatrón (Cabrera, 1983), constituida por niveles de lutitas y carbonatos con intercalaciones ocasionales de areniscas y yeso. Fm. de Caspe (Quirantes, 1978), que consiste en una alternancia de areniscas y lutitas con episodios carbonatados. Unidad de lutitas y calizas del llano de Cardiel (Cabrera, *op. cit.*) con lutitas y carbonatos y Mb. Bujaraloz, de la Fm. Alcubierre, formado por lutitas con intercalaciones de yesos y carbonatos

Sedimentológicamente, Cabrera (*op. cit.*) considera la Fm. Caspe como un sistema fluvial de carácter distal y el resto de las unidades como un sistema de llanuras lútidicas relacionadas con áreas lacustres.

Los estudios mineralógicos previos sobre formaciones similares de la Depresión del Ebro son escasos y quedan recogidos en un trabajo previo de González López et al. (1985).

Descripción litoestratigráfica

La columna se ha levantado en las proximidades de la localidad de Sástago (Fig. 1 B). Sus coordenadas U.T.M. aproximadas son: Base 30TYL227778, Techo 30TYL-306834. De muro a techo se diferencian los siguientes tramos (Fig. 2):

Alternancia de lutitas carbonatadas y yesíferas rojas y grisáceas con areniscas amarillentas y blanco grisáceas y niveles ocasionales de calizas beige y gris oscuro, con una potencia de 22 m. Las lutitas se disponen en niveles tabulares con espesores en torno al metro. Las areniscas de grano fino y medio se presentan en bancos centi-

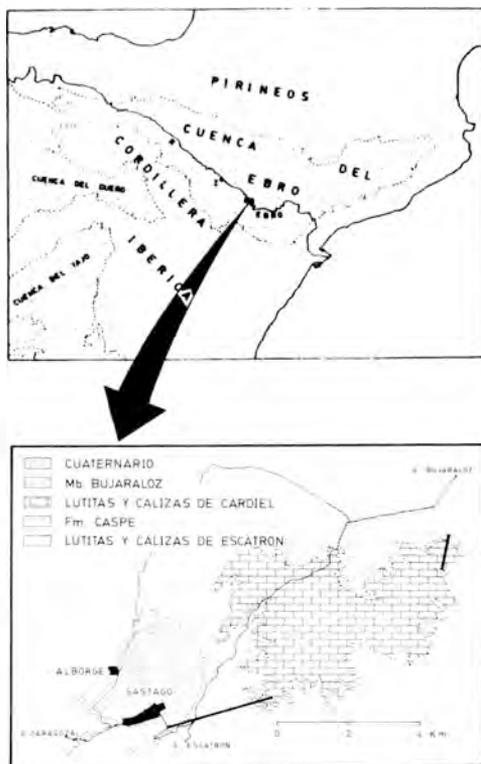


Figura 1. Esquema geológico. A) Mapa de situación; B) Cartografía de las distintas unidades.

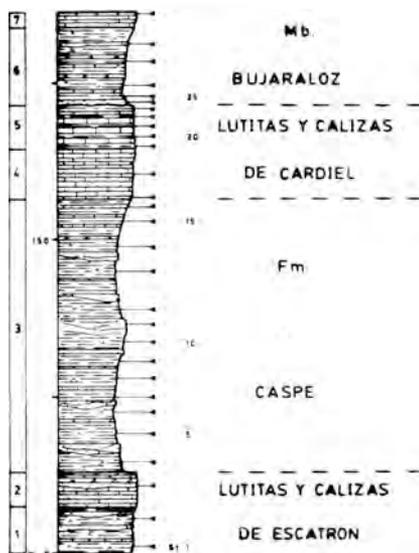


Figura 2. Columna estratigráfica, con indicación de los niveles muestreados.

Tabla I

Nº MUESTRA	MUESTRA TOTAL						FRACCION MENOR DE 20 MICRAS			
	CUARZO	CALCITA	DOLOMITA	YESO	FILO-SILICATOS	FELDSPATOS	ILITA	CLORITA + CAOLINITA	ESMECTITA Y SEPIOLITA	INTERESTRATIFICADOS
ST - 1	4	19	52	2	23	-	80	16 *	i **	11-Sm
ST - 2	4	-	58	i	38	-	72	23 *	i **	11-Sm
ST - 3	25	9	61	5	-	i	64	16 *	17 **	-
ST - 4	14	29	8	i	49	-	82	16 *	-	11-Sm
ST - 5	10	40	25	1	22	2	79	18 *	i	11-Sm
ST - 6	9	19	i	i	68	4	78	17 *	4	11-Sm
ST - 7	8	36	3	i	53	-	80	17 *	i	11-Sm
ST - 8	9	41	14	i	34	2	72	25 *	i	11-Sm
ST - 9	8	44	4	-	44	i	84	13	i	11-Sm
ST - 10	6	53	3	9	29	-	68	29 *	-	11-Sm
ST - 11	46	42	6	-	-	6	86	12 *	-	11-Sm
ST - 12	6	30	30	3	31	-	81	16 *	-	11-Sm
ST - 13	7	31	8	5	49	i	88	11	-	11-Sm
ST - 14	10	61	i	-	29	i	93	5	i	11-Sm
ST - 15	12	20	48	-	20	i	85	12 *	i	11-Sm
ST - 16	23	-	61	16	-	i	89	9 *	**	11-Sm
ST - 17	14	7	30	28	21	i	92	6	-	-
ST - 18	13	5	23	-	50	9	46	5	47	-
ST - 19	8	40	35	i	15	2	22	3	73	-
ST - 20	4	27	53	i	16	i	14	2	84	-
ST - 21	15	20	31	-	32	2	34	4	62	-
ST - 22	8	23	-	-	66	3	72	4	24	-
ST - 23	3	14	6	2	74	1	42	i	58	-
ST - 24	42	44	4	-	-	10	93	5 *	i	11-Sm
ST - 25	6	36	9	1	48	i	95	4	-	11-Sm
ST - 26	10	9	27	i	54	i	85	13 *	-	11-Sm
ST - 27	3	34	2	5	56	-	95	3	-	11-Sm
ST - 28	18	25	18	34	-	5	88	12	-	11-Sm
ST - 29	3	16	15	i	66	i	96	2	-	11-Sm

i = INDICIOS * PRESENCIA DE CAOLINITA. ** INDICIOS DE SEPIOLITA. 11-Sm= INT, ILITA - ESMECTITA

métricos, tabulares y lenticulares, exhibiendo laminación horizontal y cruzada.

Calizas beige y gris oscuro, 16 m., con episodios esporádicos de areniscas grises y yesos blancos. Las calizas en estratos tabulares de 10 a 30 cm. constituyen niveles de hasta 7 m. de espesor, con una microfacies de micritas con fósiles. Las areniscas de grano fino constituyen niveles decimétricos, en los que se reconocen laminación horizontal y estratificación cruzada en surco. Los yesos con textura nodulosa forman capas decimétricas irregulares.

Alternancia de lutitas carbonatadas y yesíferas de color rojo con areniscas blanco-amarillentas y beiges e intercalaciones ocasionales de calizas beiges y gris oscuro y yesos blancos, con una potencia total de 130 m. Las lutitas aparecen en niveles tabulares de espesor métrico a decamétrico. Las areniscas de grano grueso a fino son marcadamente lenticulares (paleocanales) con potencia métrica; se les reconoce estratificación cruzada en surco, o bien aparecen en niveles tabulares decimétricos, con laminación horizontal y cruzada. Las calizas tabulares y centimétricas o decimétricas contienen restos de gasterópodos y coriáceas, con una microfacies de micritas con fósiles. Los yesos nodulares aparecen de forma irregular, o bien en nódulos aislados.

Tramo de calizas de 23 m. de potencia de colores beige y menos frecuentemente gris oscuro en niveles tabulares decimétricos, con intercalaciones de lutitas carbonatadas blanco-grisáceas y rojas. Las calizas presentan bioturbación por raíces y se reconocen restos de gasterópodos; se trata de biomicroritas y micritas con fósiles.

Alternancia de calizas beige y lutitas carbonatadas rojizas y verdosas con 21 m. de potencia. Las calizas forman niveles de hasta 2 m. de espesor, con estratos tabulares decimétricos y frecuente bioturbación vertical; su microfacies corresponde a micritas con fósiles. Las lutitas presentan niveles variables entre el decímetro y el metro.

Lutitas carbonatadas rojizo-rosadas de 37 m. de espesor e intercalaciones de areniscas blanco grisáceas, yesos blancos y calizas beiges. Los niveles lutíticos varían entre 0.5 y 3 m. Las areniscas de grano medio y

masivas en niveles decimétricos tabulares. Los yesos en niveles irregulares de carácter tabular constituyen episodios de hasta 1 m. de potencia, o bien, aparecen en nódulos dispersos en las lutitas. Las calizas forman láminas centimétricas, con una microfacies de micritas con fósiles.

Finalmente, 7 m. de calizas en bancos de potencia decimétrica con intercalaciones de lutitas carbonatadas blanco grisáceas y verdosas. La microfacies calcárea corresponde a micritas con fósiles y biomicroritas.

Estudio mineralógico

Las muestras fueron estudiadas sistemáticamente por DRX. Los resultados del análisis mineralógico se recogen en la Tabla I, en la que se distingue la mineralogía global y la correspondiente a la fracción menor de 20 μ . Los poderes reflectantes aplicados se tomaron de Barahona (1974). La clorita y la caolinita se consideraron de manera conjunta; sólo el tratamiento con DMSO permitió en ciertos casos diferenciar ambos minerales.

La fracción menor de 20 μ se obtuvo después de eliminar los carbonatos con ácido acético 0.5 molar, y el yeso con agua destilada en caliente. Previamente, los cristales de yeso de tamaño centimétrico se separaron de forma manual.

Los parámetros cristaloquímicos medidos en los minerales de la arcilla incluyen:

- Medida del b_0 de la illita según la técnica propuesta por Martín Ramos (1976).
- Medida de la reflexión 005 de la illita para determinar el espaciado basal y consiguiente grado de paragonitización (Cipriani et al., 1968).
- Determinación del tamaño de cristalino en la reflexión 002 de la illita y en la reflexión a 7 Å del conjunto clorita-caolinita, con la fórmula de Scherrer.
- Determinación del grado de interestratificación de la illita según el método de Sröderon (1984).
- Determinación de la cristalinidad de las esmectitas, con medida del índice de Biscaye (1965) y el tamaño de cristalito en las muestras glicoladas. Determinación del tipo

de esmectita aplicando el test de Green-Kelly (1952), que resultó ser beidellita.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla II.

La presencia sistemática de calcita y dolomita en el perfil, justifica la determinación del contenido en moles de CO_3Mg en ambos minerales. La medida de los espaciados se realizó utilizando silicio como standard interno. El cálculo del porcentaje de CO_3Mg se hizo a partir de las gráficas de Goldsmith y Graf (1958). Los resultados correspondientes se recogen en la Tabla III.

Discusión

La asociación mineralógica básica está constituida por minerales de la arcilla, car-

bonatos, cuarzo y yeso, y, como accesorios, los feldspatos. Entre los minerales de la arcilla, la illita es el mineral dominante, seguido de clorita y caolinita. En las muestras de la unidad de Cardiel el mineral dominante es la beidellita. En general, se observan trazas de interestratificados irregulares illita-esmectita y, ocasionalmente, indicios de sepiolita (Tabla I.)

Las variaciones observadas entre los distintos tramos del perfil son significativas, por lo que se ha realizado el análisis estadístico de las muestras margosas de los diferentes tramos. Los resultados se recogen en la Tabla IV.

En la unidad de Escatrón dominan los carbonatos. Constituye el tramo con mayor contenido en CO_3Mg del perfil (30.1 %).

Tabla II
Parámetros cristaloquímicos

MUESTRA	I L L I T A							ESMECTITAS		Cl + K
	d_{001}	% Na/ _{Na+K}	bo	[Fe+Mg]	I.C. (% 2θ)	t_{002} (Å)	T. S.	V/P	t (17 Å)	
ST - 1	9,992	7,9	8,994	0,10	0,75	86	1 + 1S			145
ST - 2	9,979	8,3	9,002	0,30	0,55	127	1 + 1S			200
ST - 3	9,979	8,3	9,002	0,30	0,55	150		0,58	84	200
ST - 4	9,984	3,5	9,009	0,47	0,55	118	1 + 1S			178
ST - 5	9,984	6,7	9,002	0,30	0,55	110	1 + 1S			163
ST - 6	9,963	11,0	9,007	0,42	0,55	158		0,65	88	200
ST - 7	10,009	0,0	9,008	0,45	0,75	92	1 + 1S			178
ST - 8	9,996	0,0	9,029	0,97	0,75	92	1 + 1S			160
ST - 9	9,992	0,0	9,040	1,25	0,75	97	1 + 1S			178
ST - 10	9,963	12,0	9,004	0,35	0,55	183	1 + 1S			160
ST - 11	9,988	0,0	9,049	1,47	0,75	183	!			200
ST - 12	10,000	0,0	9,007	0,42	0,95	82	1 + 1S			133
ST - 13	9,996	0,0	9,020	0,75	0,55	92	1 + 1S			160
ST - 14	9,992	4,2	9,002	0,30	0,75	100	1 + 1S			160
ST - 15	10,000	0,0	9,015	0,62	0,65	165	!			178
ST - 16	9,979	2,2	9,015	0,62	0,55	150	1 + 1S11			210
ST - 17	9,996	1,6	9,005	0,37	0,75	110	1 + 1S			160
ST - 18	9,984	8,2	8,999	0,22	0,55	196		0,85	88	242
ST - 19	10,013	-	-	-	0,55	172		0,84	84	228
ST - 20	9,992	-	-	-	0,55	172		0,94	102	242
ST - 21	9,975	-	-	-	0,45	183		0,84	88	200
ST - 22	9,984	6,7	9,002	0,30	0,55	183		0,51	66	257
ST - 23	9,967	-	-	-	0,85	137		0,82	71	-
ST - 24	9,988	0,0	9,018	0,70	0,75	137	1 + 1S			170
ST - 25	10,000	0,0	9,010	0,50	0,55	110	1 + 1S			160
ST - 26	9,992	0,4	9,010	0,50	0,55	183	1 + 1S11			200
ST - 27	9,967	1,0	9,024	0,85	0,55	100	1 + 1S			151
ST - 28	9,979	5,0	9,009	0,47	0,55	206	!			178
ST - 29	9,984	5,7	9,004	0,35	0,95	97	1 + 1S			228

* Cl + K = CLORITA + CAOLINITA; % Na/_{Na+K} SEGUN CIPRIANI ET AL. (1968); [Fe+Mg] EN BASE A 22 OXIGENOS, GUIDOTTI (1984); I.C. (CRISTALINIDAD) MEDIDA EN LA REFLEXION A 10 Å ; t_{002} = TAMAÑO DE CRISTALITO, CALCULADO A PARTIR DE LA REFLEXION A 5 Å ; T.S. = TEST DE SRODÖN; V/P = INDICE DE BISCAYE; t (17 Å) = TAMAÑO DE CRISTALITO CALCULADO A PARTIR DE LA REFLEXION A 17 Å ; t (7 Å) = TAMAÑO DE CRISTALITO CALCULADO A PARTIR DE LA REFLEXION A 7 Å.

Tabla III
Determinación porcentaje CO₃Mg en calcita y dolomita (GOLDSMITH y GRAF. 1961)

MUESTRA	d ₁₀₄ C	% CO ₃ Mg en C	d ₁₀₄ D	% CO ₃ Mg en D	% C / % D	% CO ₃ Mg / C+D
ST - 1	3.034	0.28	2.887	49.80	27/73	36.42
ST - 2	-	-	2.901	45.00	0/100	45.00
ST - 3	3.036	0	2.889	49.00	13/87	42.63
ST - 4	3.036	0	2.901	45.00	87/20	9.00
ST - 5	3.033	0.62	2.887	49.80	61/39	19.80
ST - 6	3.033	0.62	-	-	100/0	0.62
ST - 7	3.033	0.62	2.894	47.50	90/10	1.03
ST - 8	3.036	0	2.894	47.50	74/26	12.36
ST - 9	3.032	0.96	2.889	49.00	92/8	4.80
ST - 10	3.033	0.62	2.883	51.00	94/6	1.84
ST - 11	3.033	0.62	2.889	49.00	89/11	5.34
ST - 12	3.034	0.28	2.892	48.10	50/50	24.19
ST - 13	3.031	1.30	2.903	44.20	80/20	9.88
ST - 14	3.033	0.62	-	-	100/0	0.62
ST - 15	3.033	0.62	2.889	49.00	29/71	34.97
ST - 16	-	-	2.887	49.80	0/100	49.80
ST - 17	3.031	1.30	2.900	45.30	21/79	36.05
ST - 18	-	-	2.901	45.00	0/100	45.00
ST - 19	3.031	1.30	2.901	45.00	60/40	18.78
ST - 20	3.031	1.30	2.901	45.00	34/66	30.14
ST - 21	3.032	0.96	2.901	45.00	40/60	27.38
ST - 22	3.030	1.63	-	-	100/0	1.63
ST - 23	3.030	1.63	2.897	46.30	75/25	12.69
ST - 24	3.031	1.30	2.897	46.30	91/9	5.34
ST - 25	3.031	1.30	2.897	46.30	80/20	10.30
ST - 26	3.032	0.96	2.897	46.30	24/76	35.42
ST - 27	3.032	0.96	-	-	95/5	0.96
ST - 28	3.031	1.30	2.896	46.60	63/37	18.06
ST - 29	3.031	1.30	2.900	45.30	61/39	18.45

Hay que señalar la existencia de indicios de sepiolita. El nivel arenoso muestreado presenta también un alto contenido en dolomita, resultando significativa la presencia de beidellita con un índice de Biscaye de 0.58.

En la Fm. Caspe, los carbonatos son también mayoritarios, si bien con predominio de la calcita. El contenido medio en CO₃Mg es del 11 %. El nivel arenoso inferior de los muestreados (ST-11) es eminentemente calcítico, mientras que el superior (ST-16) es dolomítico y presenta indicios de sepiolita.

La unidad de Cardiel presenta una relación calcita/dolomita en torno a 1; el contenido en moles de CO₃Mg en estos carbonatos es del 22.6 %. El hecho más significativo a destacar es la aparición de beidellita en porcentajes elevados, y un índice medido de Biscaye de 0.8. Adicionalmente, se observa que el tamaño de cristalito de los minerales de la arcilla es mayor que en los tramos restantes.

En la unidad de Bujaraloz hay predominio de la calcita frente a la dolomita; el contenido medio en moles de CO₃Mg es de 16.3 %. Los minerales de la arcilla son ma-

Tabla IV

	MUESTRA GLOBAL (%)				MIN. ARCILLA (%)			PARAMETROS MINERALES ARCILLA				CARBONATOS	
	D+FTOS.	CARBONAT.	YESO	MIN.ARC.	I	Cl + K	Sm(SEP)	ILITAS		Cl + K	CAL/DOL	% CO ₂ Mg	
								($\frac{1}{2}Zr_{1-x}Mg_x$) t (Å)	T.SR. t (Å)				
ESCATRON	7	55	1	37	78	16	i (i)	9,002/ 0,29	110	1 + 1S	174	36/64	30,1
CASPE	9	51	2	38	81	16	i (-)	9,013/ 0,58	117	1 + 1S	167	77/23	11
CARDIEL	12	45	4	39	46	4	50 (-) V/P=0,8	9,002/ 0,29	174	—	234	51/49	22,6
BUJARALÓZ	5	37	2	56	93	6	- (-)	9,012/ 0,55	122	1 + 1S	185	65/35	16,3

yoritarios, consistiendo casi exclusivamente en illita. Los niveles de arena presentan diferencias en el contenido en yeso.

La característica más destacable del conjunto de los minerales de la arcilla es su pequeño tamaño de cristalito, junto a la heterogeneidad de los valores del parámetro b_0 de las illitas, especialmente en la Fm. Caspe. Esto podría justificarse aceptando que se trata de minerales heredados, procedentes probablemente de los distintos materiales que componen el área fuente, depositados en zonas distales de los sistemas aluviales. El bajo contenido en cuarzo y feldespatos apoyaría esta idea; cambios en la dinámica del transporte darían lugar a los niveles de arena con mayores contenidos en minerales detríticos groseros. Por otra parte, la presencia de carbonatos y yesos es indicativa también de este tipo de medios, en los que se pueden desarrollar áreas lacustres someras.

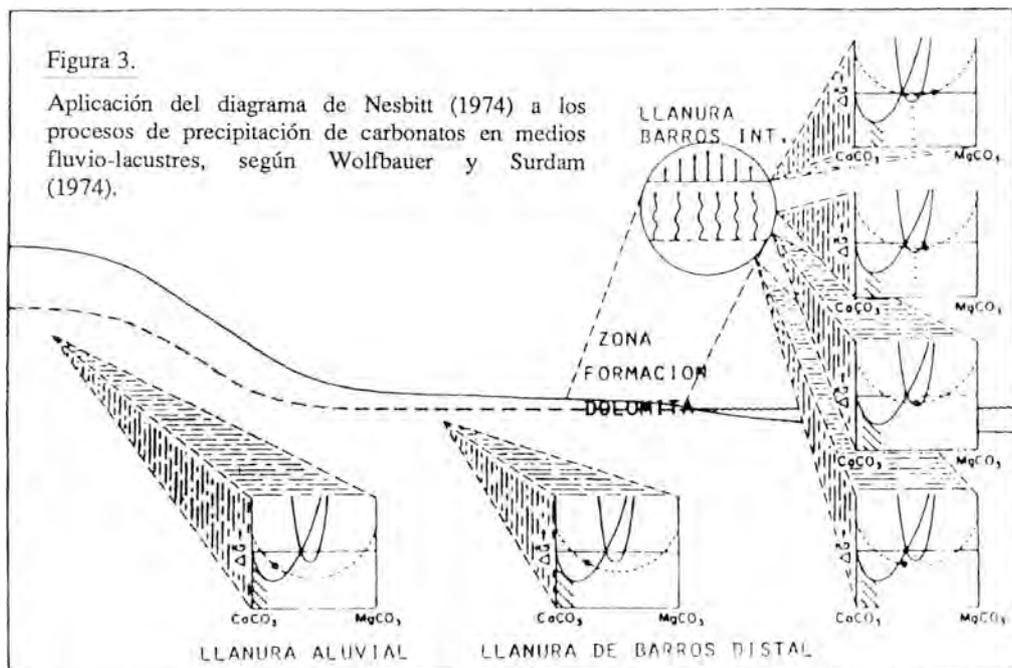
De acuerdo con la distribución mineralógica observada, son asimilables a áreas lacustres someras las unidades de Escatrón, Cardiel y Bujaraloz, mientras que la Fm. Caspe correspondería a una llanura aluvial. En este tipo de áreas lacustres es posible la

precipitación química, aquí representada por los carbonatos y el yeso, y, en la unidad de Cardiel, también por la beidellita.

Según Wolfbauer et al. (1974) en las diferentes zonas de estos medios la relación Mg/Ca varía, condicionando la aparición de calcita y dolomita, Fig. n.º 3. El aumento de la razón Mg/Ca se favorecería adicionalmente en épocas de mayor evaporación, dentro de un clima árido, con la consiguiente precipitación de «protodolomita» junto a calcita magnesiana, o bien la dolomitización penecontemporánea de los barros calcíficos. En esta misma época precipitaría el yeso.

Hardie y Eugster (1970) proponen un modelo de evolución en áreas lacustres, consistente en la precipitación inicial de calcita seguida de un enriquecimiento relativo de CO_3 por procesos de evaporación, lo que determina la precipitación posterior de dolomita y arcillas; si la relación alcalinidad/ $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ evoluciona hacia valores menores de 1, se produce la precipitación de yeso.

La presencia de esmectitas con índice de Biscaye elevado permite suponer que se trata de minerales de neoformación. En



efecto, la neoformación de esmectitas en medios básicos tiene lugar cuando la concentración en Mg es elevada, tal como señala Harder (1972). También apoyan esta idea Ross y Hendricks (1945), que destacan la influencia del Mg en la tendencia del Al a asumir la coordinación octaédrica en condiciones básicas. Por otra parte, los indicios de sepiolita en algunas de las muestras constituyen otra prueba a favor de un pH básico, con concentración apreciable de Mg y procesos de tipo evaporítico.

Como resumen final del modelo propuesto, se puede decir que la Fm. Caspe representaría en este punto depósitos de llanuras aluviales, mientras que las unidades de Escatrón, Cardiel y Bujaraloz corresponderían a episodios lacustres diferentes dentro de la evolución indicada por el modelo aplicado.

La evolución vertical del perfil correspondería a una primera etapa lacustre somera, con procesos de dolomitización importantes (Unidad de Escatrón), que en una evolución progradante pasaría a depósitos de llanura aluvial (Fm. Caspe). El desarrollo de esta formación es retrogradante en su conjunto, por lo que en la zona superior se

vuelve a instalar un área de sedimentación lacustre somera, con nuevos procesos de dolomitización y neoformación de minerales de la arcilla (Unidad de Cardiel), que finalmente da paso a una precipitación importante de sulfatos (Mb. Bujaraloz).

Bibliografía

- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 398 pp.
- Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and ocean*. Geol. Soc. Am. Bull. 76, 803-832.
- Cabrera, L. (1983). *Estratigrafía y sedimentología de las formaciones lacustres del tránsito Oligoceno-Mioceno del SE. de la cuenca del Ebro*. Tesis doctoral. Univ. Barcelona, 443 p.
- Goldsmith, J. R. y Graf, D. L. (1958). *Relations between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates*. Amer. Min. 43, 84-101.

- Greene-Kelly, R. (1952). *Irreversible dehydration in montmorillonite*. Clay Mineral Bull. 1, 221-227.
- Harder, H. (1972). *The role of magnesium in the formation of smectite minerals*. Chem. Geol., 10, 31-39.
- Hardie, L. A. y Eugster, H. P. (1970). *The evolution of closed-basin brines*. Mineral. Soc. América. Spec. Paper 3, 273-290.
- Martín Ramos, D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas*. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 244 pp.
- Quirantes, J. (1969). *Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros*. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 101 pp.
- Quirantes, J. (1978). *Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros*. Inst. Fernando el Católico. C.S.I.C. Zaragoza, 200 pp.
- González López, J. M.; González Martínez, J.; Fernández-Nieto, C.; López Aguayo, F.; Pérez, A.; Pardo, G. y Villena, J. (1985). *Mineralogía del paleógeno de la cubeta de Montalbán (Teruel). Relación con su evolución paleogeográfica*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 8, 285-294.
- Ross, C. S. y Hendricks, S. B. (1945). *Minerals of the montmorillonite group*. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 205-B, 77 pp.
- Srödón (1984). *X-ray powder diffraction identification of illitic materials*. Clays and Clay Minerals. 32, 337-349.
- Wolfbauer, C. A. y Surdam, R. C. (1974). *Origin of Nonmarine Dolomite in Eocene Lake Gosinte, Green River Basin, Wyoming*. Geological Society of American Bulletin, v. 85, 1733-1740.

ELEMENTOS TRAZA EN LAS BENTONITAS DE ALMERIA

E. Caballero, E. Reyes, F. Huertas, J. Yáñez y J. Linares

Estación Experimental del Zaidín, C.S.I.C., Granada

ABSTRACT. — During the process of bentonite formation, in the volcanic region of Cabo de Gata (Almería), high matter losses take place. The amount of these losses is variable and depends on the parent rock type. So, acid rocks suffer higher losses than the basic ones, not only for major but also for trace elements. The following order of mobility was established: $Cu > Ga > Pb = Ba > Sr > Cr > Zr > Cs$. Numerical analysis allows to deduce the localization of trace elements in each mineral of the bentonite assemblage. The main part of these elements is incorporated in smectites, although some of Zr, Cr, Sr and Cs seem to be in residual minerals in amounts below the detection limit of DRX.

Key words: Bentonites. Trace elements.

RESUMEN. — Durante el proceso de formación de bentonita en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería), se producen pérdidas de materia, en cantidad variable, que dependen del tipo de roca original. Así, las rocas ácidas sufren una pérdida mayor que las básicas, tanto para los elementos mayores como al estado de trazas. El orden de pérdida (movilidad) de los elementos estudiados es: $Cu > Ga > Pb = Ba > Sr > Cr > Zr > Cs$. El Análisis numérico ha permitido deducir la localización de los elementos traza en los distintos minerales de las bentonitas. La mayor parte de dichos elementos se concentran en la esmectita, aunque parte del Zr, Cr, Sr y Cs parecen formar parte de minerales resistentes que deben encontrarse

en cantidades por debajo del límite de detección de la DRX.

Palabras clave: Bentonitas. Elementos traza.

Introducción

Aunque los trabajos sobre mineralogía y génesis de las bentonitas de la región de Cabo de Gata, Almería, son numerosos, sin embargo, se ha prestado poca atención al estudio de sus contenidos en elementos traza. Solamente Linares et al. (1973), han estudiado la relación existente entre el color de las bentonitas y el contenido en elementos de la primera serie de transición.

El presente trabajo tiene como objetivos: a) deducir el balance de elementos durante el proceso de alteración; y b) intentar conocer, por métodos estadísticos, la localización de varios elementos traza en los minerales de la bentonita.

Material y métodos experimentales

Las muestras de bentonita estudiadas pertenecen a yacimientos de la zona Norte de Sierra de Gata. Los materiales originales han sido los siguientes: dacíticos para las muestras MA, MB, V y PU y riolíticos para las muestras LT (Caballero, 1985).

El análisis mineralógico se ha realizado por DRX sobre polvo total, utilizando po -

deres reflectantes adecuados (Reyes, 1977; Caballero, 1985). El análisis de elementos traza se ha efectuado por espectrografía de emisión según la metodología de Lachica y Yáñez (1973).

Para convertir los datos de ppm de elementos traza a cantidades absolutas se ha realizado el siguiente cálculo: para la muestra PU-1, por ejemplo, se ha obtenido un valor de Pb de 52.5 ppm. Esta muestra ha sufrido una pérdida total de materia de 22.39 % desde la roca original. Por tanto, esas ppm están contenidas en $100 - 22.39$ g. En consecuencia, multiplicando 52.5 por 77.61×10^{-3} se obtienen 4.07 mg. de Pb en 77.61 g. de bentonita, que es el valor que figura en la Tabla 2.

Resultados experimentales y discusión

Antes de presentar y discutir los resultados es necesario establecer un marco conceptual. En este trabajo se pretende hacer una evaluación del balance de materia que ocurre en el proceso de formación de bentonita, a partir de materiales piroclásticos por alteración hidrotermal a baja temperatura (Leone et al., 1983). Pero para ello es condición fundamental establecer un parámetro que indique el grado de evolución del proceso. Un parámetro razonable, utilizado en numerosas ocasiones, ha sido el porcentaje de esmectita, en el sentido de que esta fase debe aumentar a medida que avanza la reacción de alteración. Sin embargo, este parámetro no parece ser el adecuado. En efecto, existen casos en los que las bentonitas están constituidas exclusivamente por esmectita pura, pero la pérdida de materia es variable. Es decir, parece como si una vez transformado todo el material original a esmectita, ésta fuera hidrolizándose también y fuese perdiendo materia, manteniéndose el mineral puro. Por consiguiente, el parámetro evolutivo del proceso debe ser más bien el porcentaje de pérdida total.

Para estudiar, así, el proceso es necesario convertir los datos mineralógicos y de elementos traza a datos de verdaderas concentraciones, sobre la cantidad de materia que hay en cada caso, teniendo en cuenta la pérdida sufrida desde la roca original. Para

determinar estas pérdidas de materia se ha realizado el cálculo de Barth (1948) a partir del análisis químico de las muestras, con la condición de mantener el aluminio constante a lo largo del proceso. Para ello, se ha transformado el número de iones de Barth a cantidades en peso, que se recogen en la Tabla 1.

De la Tabla 1 pueden extraerse las siguientes conclusiones: las bentonitas procedentes de rocas dacíticas tienen un comportamiento similar, así, se pierden todos los elementos excepto Mg y H que se aportan. Por el contrario, las procedentes de rocas riolíticas (muestras LT) presentan casos de aporte de Fe y Ca, además del comportamiento anterior. Estas últimas bentonitas también han sufrido pérdidas más importantes (52 a 58 %) mientras que las bentonitas procedentes de rocas dacíticas muestran una pérdida inferior (13 a 30 %).

Caballero (1985) pudo demostrar que, en efecto, las rocas más ácidas necesitan una pérdida mayor de materia que las neutras y básicas, para formar esmectita. Se trata simplemente de una cuestión de abundancia de cationes. Las rocas ácidas tienen abundancia de sílice, pero pocos cationes formadores de capas octaédricas, mientras que a las más básicas les ocurre lo contrario. Por ello estas últimas, con muy poca pérdida de materia, pueden formar esmectita pura, mientras que las rocas ácidas necesitan eliminar el exceso de sílice.

Dentro de este contexto cabe pensar que puede incluso existir una roca que tenga una composición muy similar a la de una esmectita y que no necesite más que una reordenación de elementos para pasar de roca a esmectita pura. En efecto, en la Fig. 1 se ha representado la cantidad absoluta de esmectita (obtenida de cien gramos de roca), en función de la pérdida total de materia sufrida durante la alteración. Puede observarse que a pérdida cero puede existir una bentonita muy rica en esmectita. Con ello no se quiere indicar que no exista pérdida alguna, ya que puede haber pérdidas y aportes (de la solución hidrotermal) que en conjunto se cancelen y suministren un valor nulo de pérdida total de materia.

En la Tabla 2 se muestran los datos de elementos traza convertidos a cantidades

Tabla I
Balance de Barth: Porcentaje de pérdidas y ganancias (al const.)
(g/100 g. de roca original)

Muestra	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	H	Total
MA-1	-16.00	0.00	-0.66	-1.28	-3.58	2.86	-0.67	-2.17	3.18	-16.33
MA-4	-24.22	0.00	-1.33	-1.28	-4.02	1.93	-0.25	0.81	1.77	-26.56
MA-6	-12.34	0.00	-2.19	-1.28	-3.45	1.78	-0.38	-1.00	1.94	-16.92
MA-9	-19.43	0.00	-1.46	-1.28	-3.34	2.00	-0.08	-1.86	1.84	-23.61
MA-12	-20.92	0.00	-0.66	-1.28	-3.58	2.31	-0.14	-1.63	2.31	-23.59
MA-14	-19.47	0.00	-1.39	-1.28	-3.61	2.39	-0.34	-1.66	2.10	-23.26
MB-2	-21.68	0.00	-2.18	-1.28	-3.98	2.50	-1.19	-2.11	2.40	-27.51
MB-7	-20.81	0.00	-1.71	-1.28	-3.95	2.28	-0.93	-1.90	2.45	-25.66
MB-15	-18.58	0.00	-3.77	-1.28	-3.74	1.76	-0.67	-2.45	1.70	-27.04
MB-19	-13.12	0.00	-3.74	-0.64	-3.45	2.23	-0.43	-2.45	3.61	-17.99
MB-26	-15.99	0.00	-2.62	-1.28	-3.72	1.29	-0.85	-2.18	2.92	-22.42
MB-35	-15.82	0.00	-3.35	-0.47	-3.52	1.91	-0.54	-2.45	4.26	-19.98
MB-38	-13.50	0.00	-3.36	-0.88	-3.40	1.43	-0.66	-2.18	3.22	-19.34
V-3	-13.55	0.00	-2.65	-0.45	-3.67	1.79	0.19	-2.61	3.16	-17.79
V-7	-16.49	0.00	-3.60	-0.45	-4.06	1.50	0.60	-1.00	2.66	-20.84
V-10	-18.14	0.00	-3.62	-0.45	-4.22	1.32	-0.31	-2.80	2.65	-25.56
V-15	-16.02	0.00	-3.50	-0.45	2.81	2.55	0.20	-1.70	2.22	-13.89
V-19	-18.76	0.00	-3.46	-0.45	-3.54	1.30	-0.48	-2.59	1.27	-26.71
V-21	-21.84	0.00	-2.49	-0.45	-4.14	1.75	-0.49	-2.35	2.20	-27.80
V-29	-18.08	0.00	-2.02	-0.45	-3.97	-0.03	-0.34	-0.96	1.64	-24.20
PU-1	-16.59	0.00	-3.62	-0.45	-4.01	1.57	-0.16	-2.42	3.30	-22.39
PU-3	-13.45	0.00	-2.96	-0.45	-4.12	2.82	-0.24	-2.53	3.22	-17.71
PU-6	-24.96	0.00	-2.98	-0.45	-3.99	1.41	-0.27	-2.15	2.94	-30.45
PU-6A	-21.95	0.00	-2.61	-0.45	-2.7	0.47	-0.68	-1.06	2.20	-26.79
PU-6B	-17.84	0.00	-1.87	-0.45	-3.95	1.60	-0.47	-2.06	2.48	-22.55
PU-8	-17.49	0.00	-4.40	-0.45	-4.06	1.60	0.08	-1.86	2.44	-24.14
PU-12	-20.70	0.00	-3.72	-0.45	-2.92	1.29	0.22	-0.89	2.68	-24.50
LT-1	-56.37	0.00	0.58	-0.36	-0.11	1.88	-1.98	-3.78	1.25	-58.89
LT-3	-52.47	0.00	-0.37	-0.36	-0.07	2.28	-1.95	-3.80	1.80	-54.96
LT-6	-52.13	0.00	0.44	-0.36	3.80	1.92	-1.87	-3.75	-0.53	-52.47
LT-8	-52.39	0.00	0.24	-0.36	0.84	2.07	-1.94	-3.80	1.94	-53.39
LT-10/2	-52.25	0.00	-0.40	-0.36	0.32	2.11	-2.07	-3.84	1.74	-54.75
LT-10/6	-52.92	0.00	-0.12	-0.36	0.02	1.78	-2.03	-3.80	1.80	-55.69
LT-11	-54.42	0.00	0.13	-0.36	0.25	2.06	-2.09	-3.81	1.65	-56.58

Tabla II
 Contenidos en elementos traza
 (mg/100 g. de roca original)

Muestra	Pb	Cu	Ga	Zr	Ba	Sr	Cr	Cs
PU-1	4.07	0.15	3.16	13.18	3.80	7.76	0.39	1.55
PU-3	1.93	0.16	2.99	10.12	5.19	12.34	1.23	0.82
PU-6	3.11	0.54	1.70	10.77	2.47	8.35	0.35	1.04
PU-6A	2.42	0.52	2.11	9.00	7.04	8.78	0.22	0.73
PU-6B	4.77	1.07	2.63	11.72	11.19	9.29	0.77	1.16
PU-8	3.55	0.25	2.63	14.45	4.16	11.38	0.61	0.76
PU-12	0.95	0.15	1.35	10.42	2.87	7.55	0.38	1.13
MA-6	2.62	0.17	1.99	10.70	11.46	12.46	0.25	1.25
MA-9	3.92	0.15	2.65	8.37	6.36	6.87	0.23	1.53
MA-12	8.37	0.15	2.97	12.11	46.04	11.46	0.38	0.76
MA-4	3.07	0.15	2.07	11.37	21.17	8.81	0.22	0.73
MA-14	7.33	0.15	2.54	14.29	18.41	7.67	0.38	0.77
MA-1	2.65	0.16	1.56	8.55	5.91	8.17	0.24	0.82
V-10	0.65	1.45	0.69	10.27	4.09	18.61	0.74	1.12
V-15	0.43	1.39	1.50	9.44	5.69	17.22	0.26	1.29
V-3	1.22	2.72	1.80	7.85	3.50	20.55	0.16	0.82
V-19	0.97	1.11	2.02	14.62	3.35	18.32	0.07	1.47
V-7	1.65	0.25	1.58	9.97	3.79	23.75	0.79	1.98
V-29	2.95	0.70	2.18	8.70	8.91	15.16	1.14	1.14
V-21	0.14	1.07	1.12	8.29	6.58	13.00	2.89	0.72
MB-26	0.87	0.32	1.48	19.49	6.02	7.76	0.77	2.33
MB-19	3.12	0.16	1.71	19.59	6.36	2.46	0.25	1.64
MB-35	1.36	0.38	9.62	10.55	10.55	12.00	0.24	1.60
MB-38	3.06	0.16	1.69	21.21	9.92	8.07	0.40	2.42
MB-2	0.98	0.30	1.38	14.80	4.90	14.50	0.36	2.17
MB-15	0.85	0.14	1.01	8.38	3.68	10.94	0.14	2.19
MB-7	0.64	0.15	2.69	11.48	4.17	18.53	0.07	2.22
LT-11	1.25	0.09	0.77	8.08	4.76	4.34	0.13	1.30
LT-1	2.98	0.14	1.30	12.41	4.94	3.70	1.03	2.05
LT-3	1.88	0.09	1.03	10.32	5.54	9.01	0.13	1.35
LT-8	0.57	0.09	0.68	7.39	5.60	6.99	0.14	0.93
LT-10/6	1.54	0.09	0.93	11.65	3.54	6.65	0.66	0.66
LT-6	0.37	0.09	1.09	5.71	5.71	11.88	0.36	1.19
LT-10/2	2.60	0.09	1.24	8.62	4.42	13.57	0.14	0.90

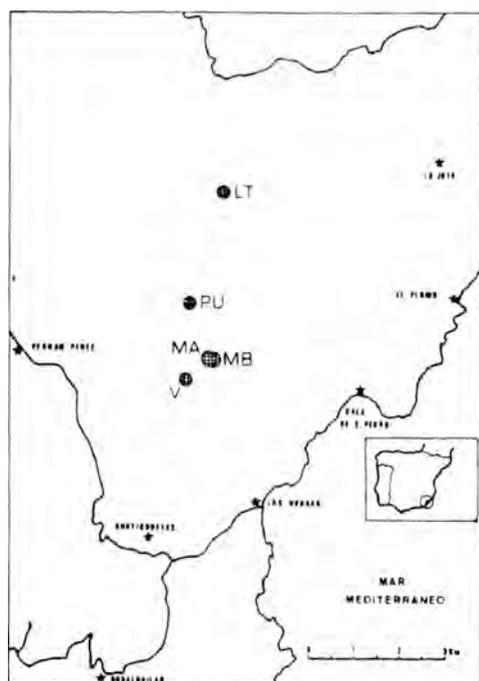


Figura 1. Relación entre los contenidos en esmectita, procedentes de 100 g. de roca original y el porcentaje de pérdida total de materia de la bentonita.

existentes en la cantidad de bentonita, teniendo en cuenta la pérdida sufrida en cada caso. A partir de estos datos se han realizado una serie de correlaciones y regresiones, lineales y exponenciales, que permiten conocer la variación de cada elemento con el avance del proceso de alteración, e incluso conocer el contenido de cada elemento al inicio del mismo (pérdida de materia cero). Estos últimos resultados se recogen en la Tabla 3, en la que se incluyen otros datos que se discutirán más adelante.

Puede comprobarse que las muestras que proceden de rocas ácidas también sufren pérdidas más importantes de elementos traza. Considerando estas pérdidas, se puede establecer un orden de movilidad de elementos. Así, se obtiene, de mayor a menor, el siguiente orden de movilidad o pérdida: $Cu > Ga > Pb = Ba > Sr > Cr > Zr > Cs$. Exceptuando al Galio, este orden parece muy razonable, ya que comienza con el Cu, que es soluble en un amplio margen de valores de Eh, pH y Temperatura (Garrels y Christ, 1965; Wedepohl, 1969-1978). Le

siguen Pb, Ba y Sr, que son cationes grandes y solubles, compatibles como cationes de cambio de la esmectita; a continuación están Cr y Zr que deben, en parte, encontrarse como minerales residuales resistentes, y finalmente el Cs, al que puede ocurrirle lo mismo, aunque tiene un alto potencial de adsorción específica sobre la motmorillonita (Wedepohl, 1969-1978; Bolt y Bruggenwert, 1981). Secuencias de movilidad de este tipo se han descrito por otros autores (Decarreau, 1977; Rose et al., 1979, entre otros). Sólo el Ga parece tener un comportamiento anómalo, ya que teóricamente debería ser uno de los elementos más inmóviles (Wedepohl, 1969-1978; Rose et al., 1979).

En la Tabla 3 se han incluido también los contenidos medios en los elementos traza para dacitas y riolitas de la región, obtenidos por López Ruiz y R. Badiola (1980). La concordancia entre estos valores y los deducidos para pérdida cero es bastante aceptable, aunque existen algunas diferencias para Ba, Cr y Cs.

Tabla III
(mg/100 g. roca original)

	1	2	3	4	5	6
Pb	3.06	3.4	2.51	17.97	1.60	47.71
Cu	0.71	1.0	0.52	26.76	0.10	85.31
Ga	3.22	2.1	2.25	30.32	1.01	66.63
Zr	13.42	13.6	11.84	11.77	9.17	31.67
Ba	9.40	29.4	6.43	10.32	4.93	47.55
Sr	14.44	19.2	11.92	17.45	8.02	44.46
Cr	0.55	2.8	0.52	5.45	0.37	52.73
Cs	1.41	0.2	1.34	4.96	1.20	14.69

- 1 = Valores extrapolados a cero de pérdida (roca original).
- 2 = Valores obtenidos por López Ruiz y R. Badiola (1980) para rocas dacíticas y riolíticas de la región.
- 3 = Valores medios para bentonitas procedentes de dacitas (Muestras MA, MB, V y PU).
- 4 = Porcentajes de pérdida desde la roca original. (Muestras MA, MB, V y PU).
- 5 = Valores medios para bentonitas procedentes de riolitas (Muestras LT).
- 6 = Porcentajes de pérdida desde la roca original (Muestras LT).

Con objeto de deducir la localización de los elementos traza en los minerales presentes en las bentonitas, se han realizado

Tabla IV
Análisis mineralógico
(g/100 g. de roca original)

Muestra	Esmect.	Biot.	Q	Plag.	T	F. K.	Cal.	Z	A
PU-1	69.07	0.78	2.33	2.33	3.10	-	-	-	-
PU-3	75.71	0.41	1.65	3.29	-	-	-	0.82	0.82
PU-6	66.07	0.35	1.39	1.39	-	0.70	-	0.35	-
PU-6A	60.03	0.73	2.93	1.46	2.93	4.39	0.73	-	-
PU-6B	62.73	1.55	3.10	2.32	6.20	0.39	0.39	0.39	1.55
PU-8	72.82	-	3.03	0.38	-	0.38	-	-	-
PU-12	69.46	-	0.75	2.26	-	-	3.03	-	-
MA-6	79.76	2.49	0.41	0.83	-	-	-	-	-
MA-9	72.57	3.05	0.76	0.38	-	-	-	-	-
MA-12	76.41	0.38	0.38	0.38	-	-	-	-	-
MA-4	73.42	0.37	0.37	0.37	-	-	-	-	-
MA-14	75.20	1.53	0.38	0.38	-	-	-	-	-
MA-1	81.67	0.41	0.41	-	-	-	-	-	-
V-10	72.95	-	0.37	1.49	-	-	-	-	-
V-15	72.33	0.43	0.43	1.72	-	0.43	12.05	-	-
V-3	79.74	0.82	0.82	0.82	-	-	-	-	-
V-19	65.23	2.93	0.40	3.66	-	1.46	-	-	-
V-7	67.29	0.40	1.58	1.58	7.12	-	1.58	-	-
V-29	54.58	3.79	9.10	5.31	-	3.03	-	-	-
V-21	70.03	0.72	0.36	0.36	-	1.44	-	-	-
MB-26	74.48	1.55	0.39	1.55	-	-	-	-	-
MB-19	82.01	0.41	0.41	0.41	0.41	-	-	-	-
MB-35	77.62	0.80	0.80	0.80	-	-	-	-	-
MB-38	75.01	0.81	3.23	1.61	-	-	-	-	-
MB-2	69.59	2.17	0.36	0.72	-	-	-	-	-
MB-15	70.04	1.46	0.36	1.46	-	-	-	-	-
MB-7	72.66	1.48	-	-	-	-	-	-	-
LT-11	42.55	-	0.22	-	-	-	-	0.87	-
LT-1	40.29	-	0.82	0.21	-	-	-	-	-
LT-3	44.14	-	0.45	0.45	-	-	-	0.22	-
LT-8	44.74	-	0.47	1.40	-	-	-	-	-
LT-10/6	43.87	-	0.22	0.44	-	-	-	-	-
LT-6	38.02	-	1.42	0.47	2.38	-	4.75	0.47	-
LT-10/2	43.44	-	0.90	0.90	-	-	-	-	-

Esmect. = Esmectita; Biot. = Biotita; Q = Cuarzo; Plag. = Plagioclasa; T = Tridimita desordenada; F.K. = Feldespato potásico; Cal. = Calcita; Z = Zeolita; A = Anfíbol.

una serie de regresiones y correlaciones múltiples de cada elemento frente a los contenidos (Tabla 4) de dichos minerales. Solamente se han considerado los aportes correspondientes a esmectita, mica, plagioclasa y feldespato potásico. Se ha eliminado el cuarzo por considerar que su contribución debe ser mínima. También se han eliminado anfíbol, tridimita desordenada y zeolita, ya que sólo están presentes en muy pocas muestras. De todas formas, las contribuciones de todas estas fases, junto a otras no detectadas por DRX, podrán, en su caso, ser puestas de manifiesto a través del término independiente de las ecuaciones de regresión.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la asignación estadística. Puede comprobarse que los valores individuales obtenidos están, en general, de acuerdo con los contenidos citados en la literatura para dichos minerales (Wedepohl, 1969-1978). Con objeto de comprobar la bondad de estas estimaciones, se ha procedido a calcular el valor medio de cada elemento a partir de los valores deducidos de cada mineral. Para ello se ha multiplicado el contenido unitario en elemento por el contenido medio de cada mineral. Al comparar estos valores con los experimentales, se observa que existen estimaciones por exceso y por defecto. Cuan-

Tabla V
Contenidos deducidos para cada mineral
(mg/100 g. de mineral)

	ESMECT.	BIOTITA	PLAG.	FELD. K.
Pb	3.25	23.16	N.S.	4.74
Cu	0.76	N.S.	8.72	11.25
Ga	3.24	8.28	0.80	1.54
Zr	14.15	22.93	28.46	N.S.
Ba	13.68	34.66	N.S.	48.89
Sr	12.17	28.77	117.48	N.S.
Cr	0.53	N.S.	6.01	12.56
Cs	1.09	23.77	2.16	N.S.

ESMECT. = Esmectita.

PLAG. = Plagioclasa.

FELD. K. = Feldespato potásico.

N.S. = Resultado no significativo.

Tabla VI
Porcentajes de contribución al valor medio

	ESMECT.	BIOT.	PLAG.	F. K.	"X"
Pb	90	9	-	1	-
Cu	68	-	23	9	-
Ga	95	3	1	1	-
Zr	82	2	3	-	13
Ba	94	4	-	2	-
Sr	72	2	13	-	13
Cr	72	-	14	10	4
Cs	55	16	2	-	27

ESMECT. = Esmectita.

BIOT. = Biotita.

PLAG. = Plagioclasa.

F.K. = Feldespato potásico.

«X» = Ver texto.

do ésta es por exceso, parece que se sobreestima la contribución de la esmectita. Cuando es por defecto, cabe pensar que existe una fase mineral no detectada por DRX, o que los minerales no contabilizados en las regresiones, aporten una cantidad extra del elemento. Este caso se presenta para Zr, Cr, Sr y Cs. Por tanto, parece más probable pensar que estos elementos se encuentran formando parte de minerales resistentes o secundarios, en muy pequeña cantidad, pero ricos en dichos elementos, por ejemplo, como zircón, polucita, calcita, etc.

Finalmente, ha parecido interesante expresar la contribución de cada mineral en porcentajes a la contribución total. Este cálculo se incluye en la Tabla 6. Para ello ha sido necesario modificar las contribuciones de la esmectita, para que la cantidad estimada coincida con el valor medio experimental. Como se verá, el error es mínimo, ya que la esmectita es el mineral que más contribuye al total. En los casos del Zr, Cr, Sr y Cs, se ha calculado como «X» la posible contribución de los minerales no contabilizados por DRX, ni en las ecuaciones de regresión. Puede observarse en la Tabla 6 que la esmectita, en efecto, es

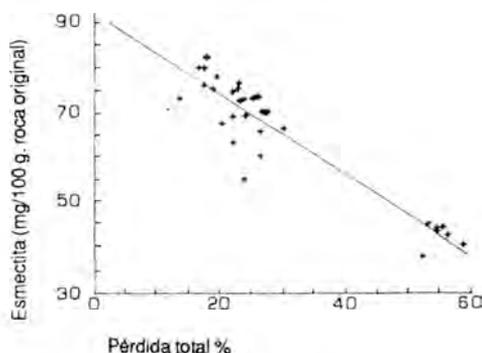


Figura 2

la que regula en la práctica el contenido de todos los elementos traza; su contribución al total de cada uno de ellos oscila entre un 95 %, para el Ga, hasta un 55 %, para el caso del Cs.

Por todo lo expuesto, puede concluirse que durante el proceso de formación de bentonita tiene lugar una gran pérdida de elementos, tanto mayoritarios como al estado de trazas. (Fig. 2), la pérdida de materia es necesariamente mayor para las bentonitas procedentes de rocas ácidas. En cualquier caso, la esmectita es el mineral que incorpora e impide la pérdida de cantidades importantes de elementos traza.

Bibliografía

- Barth, T. W. (1948). *Oxygen in rocks: a basis for petrographic calculations*. J. Geol., 56, 50-61.
- Bolt, G. H. y Bruggenwert, M.G.M.

- (1981). *Soil Chemistry: A Basic Elements*. Elsevier. Amsterdam.
- Caballero, E. (1985). *Quimismo del proceso de bentonitización*. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- Decarreau, A. (1977). *Etudes experimentales d'alteration en systeme ouvert de materiaux geologiques naturels*. Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr., 100, 289-301.
- Garrels, R. M. y Christ, C. L. (1965). *Solutions, minerals and equilibria* Harper & Row. New York.
- Lachica, M. y Yañez, J. (1973). *Análisis de rocas por espectrografía de emisión*. Report interno. Estación Experimental del Zaidín, C.S.I.C., Granada.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A. y Linares, J. (1983). *Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study*. Clay Min., 18, 227-238.
- Linares, J., Huertas, F., Lachica, M. y Reys, E. (1973). *Geochemistry of trace elements during the genesis of coloured bentonites*. Proc. 1972. Int. Clay Conf., 351-360.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980). *La región volcánica neógena del Sureste de España*. Estud. Geol., 36, 5-63.
- Reyes, E. (1977). *Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona Norte de Cabo de gata*. Almería. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. y Webb, J. S. (1979). *Geochemistry of mineral exploration*. Academic Press. London.
- Wedepohl, K. H. (1969-1978). *Handbook of Geochemistry*. 6 Vol. Springer Verlag. Berlín.

CONSIDERACIONES SOBRE LA DIAGENESIS DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN EL SECTOR GALLARTA-SERANTES (REGION MINERA DE BILBAO)

J. Arostegui.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48071 Bilbao.

ABSTRACT. — Surface samples of Lower Cretaceous materials of Mining-Region of Bilbao were obtained to determine the extent of burial diagenesis. The $< 2\mu\text{m}$ and $2-20\mu\text{m}$ fractions were analysed by means of X-ray techniques. Data show the influence of herited character in both fractions, mainly the $2-20\mu\text{m}$ fraction. Nevertheless, the illite crystallinity index, 2M politype proportion and percent of expandable layers in random illite-smectite, all of these measured in $< 2\mu\text{m}$ fraction, are indicative of a progresive increase of diagenesis whith depth. These parameters show a middle diagenesis level. Chemical composition estimation reflects differences between, coarse and fine fractions, which may be interpreted like diferent degrees of weathering, transport and posterior burial history.

Key word: Illite, crystallinity, herited, middle diagenesis, Mining Region, Bilbao, Spain, Lower Cretaceous.

RESUMEN. — En los materiales pertenecientes al Cretácico Inferior de la región minera de Bilbao, en el sector de Gallarta-mte. Serantes, cuya potencia es próxima a los 3.000 m., se muestrearon las diferentes facies con objeto de establecer el grado de evolución de la diagénesis a partir de los minerales de la arcilla. El estudio de las fracciones $< 2\mu\text{m}$ y $2-20\mu\text{m}$ revela una influencia del carácter heredado para ambas, mucho más acusado en la fracción gruesa.

Asimismo, los resultados obtenidos en la fracción $< 2\mu\text{m}$, muestran un aumento de la cristalinidad de la illita, del porcentaje del politipo 2M y del porcentaje de capas no expandibles en los interestratificados illita-smectita respecto de la profundidad de enterramiento. Estos parámetros permiten establecer un grado de diagénesis medio para los materiales estudiados. Los cálculos de la composición química efectuados, muestran diferencias entre las dos fracciones relacionadas con el grado de alteración sufrido durante el proceso sedimentario y la diagénesis.

Palabras clave: illita, cristalinidad, carácter heredado, diagénesis, Cretácico Inferior, región minera, Bilbao.

Introducción

El presente trabajo es parte de un estudio más amplio del Cretácico Inferior de la Región Central de la Cuenca Vasco-Cantábrica que tiene como objetivo principal el establecimiento del grado de diagénesis, en sus coordenadas espacio-temporales, a partir del estudio de los minerales de la arcilla y otros parámetros analizados sobre el contenido orgánico de los materiales.

La zona, tiene el interés adicional de situarse en las proximidades de los yacimientos mineros de Gallarta, cuyo origen diagenético ha sido puesto de manifiesto en tra-

bajos anteriores (Aróstegui, 1978; Aróstegui et al. 1979).

Método de trabajo

Se recogieron más de 25 muestras a lo largo de la secuencia estudiada, de las cuales se eligieron 14 para el estudio de los minerales de la arcilla. Para ello, las muestras fueron previamente desagregadas, tomando unos 100 g. para el proceso de extracción de fracciones. Se evitó la floculación de las partículas, añadiendo un ml. de una disolución 2N de hexametáfosfato sódico y carbonato sódico a 1.000 cc. Posteriormente, se extrajeron las fracciones $< 2\mu\text{m}$ y $2-20\mu\text{m}$ de acuerdo con la ley de Stoks. De cada una de estas fracciones se prepararon agregados orientados, los cuales fueron sometidos a diversos tratamientos: solvatación con EG, DMSO y calentamiento a 550°C . Las medidas de algunos parámetros, tales como b_0 y el % politipo 2M se efectuaron a partir de muestras de polvo desorientado.

La composición mineralógica, así como los diferentes datos expuestos, se obtuvieron a partir de los registros de difracción de Rayos-X. Las medidas se han llevado a cabo usando un equipo Phillips PW-1710, en las siguientes condiciones de trabajo: radiación $\text{CuK}\alpha$, velocidad de exploración $6^\circ/\text{minuto}$ y $1^\circ/\text{minuto}$. Velocidad de papel: $1\text{cm}/2\theta$; constante de tiempo: 0.5. En el estudio mineralógico cuantitativo se han utilizado los factores reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974).

La medida de la cristalinidad de la illita se ha efectuado sobre muestras de A.O. solvatadas con EG y sin tratamiento, en las reflexiones a 10 y 5Å , usando las siguientes condiciones experimentales: velocidad de exploración: $1^\circ/\text{min.}$; constante de tiempo: 2, y velocidad de papel: $5\text{cm}/2\theta$. Los resultados se han expresado en grados de 2θ . El dato final corresponde a la media de tres medidas.

Para la medida precisa de espaciados (d_{001} , d_{100} y b_0) se ha utilizado el programa MAX del mencionado difractor, que

permite localizar el máximo de cada reflexión a partir de sucesivas medidas puntuales a intervalos regulares. Se han utilizado en tal medida las siguientes condiciones básicas: Intervalos entre saltos: $0.005^\circ (2\theta)$; tiempo de medida en cada salto: 1 seg.; número de saltos a ambos lados del máximo: 40. Como standard interno se ha utilizado el cuarzo de la propia muestra.

Situación geológica

La serie estudiada, de potencia media calculada próxima a los 3.000 m., presenta materiales pertenecientes al Cretácico Inferior y se sitúa en el anticlinorio de Bilbao (franco NE) dentro de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Fig. 1). El Cretácico Inferior en esta Cuenca lo constituyen una serie de materiales agrupados en tres sistemas sedimentarios: Purbeck-Weald, Urgoniano y Supraurgoniano. La secuencia estudiada presenta únicamente materiales pertenecientes al Sistema Biosedimentario Urgoniano, definido por Rat (1959), García-Mondejar y Pujate (1982), Ortega (1983), etc. Presentan características ambientales de plataforma carbonatada en la que se depositan materiales terrígenos y carbonatados, éstos con frecuentes edificios bioconstruidos en zonas no muy alejadas de la estudiada.



Fig. 1. Localización geológica de la zona estudiada, dentro de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

En relación directa con los materiales calcáreos urgonianos de edad Bedouliense, se sitúan las mineralizaciones de siderita, anteriormente mencionadas.

Todo este conjunto ha sido deformado durante la orogenia alpina, resultando la estructura anticlinal de Bilbao de dirección NW-SE (Fig.1). Asimismo, una intensa tectónica de fracturación afecta a todos los materiales, siendo la zona estudiada una de las más tranquilas en la citada región minera, razón por la cual ha sido elegida.

Mineralogía

La composición de la muestra total se representa en el diagrama triangular de la Fig. 2, en el cual se observa, que la casi totalidad de las muestras pueden ser clasificadas como margas lutíticas o lutitas calcáreas, apreciándose una leve correlación positiva entre el contenido en minerales laminares y cuarzo + feldespato. No obstante el contenido en feldespato en ningún caso representa un porcentaje superior al 5 % del vértice Q + Fd.

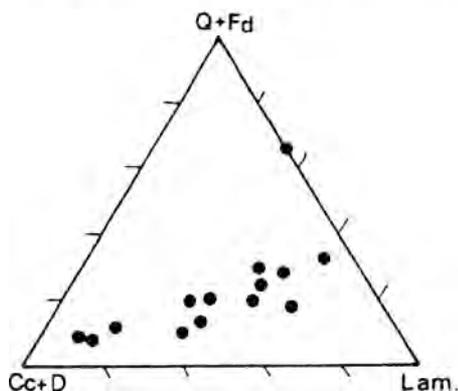


Figura 2. Representación de la composición de la muestra total en el triángulo Q + Fd (Cuarzo + Feldespato), CC + D (Calcita + Dolomita), Lam (Minerales Laminares).

Los minerales de la arcilla identificados en las fracciones < 2µm y 2-20µm han sido: clorita, interestratificados ilita-esmectita, ilita y caolinita. Los difractogramas de la Fig. 3 son representativos de las

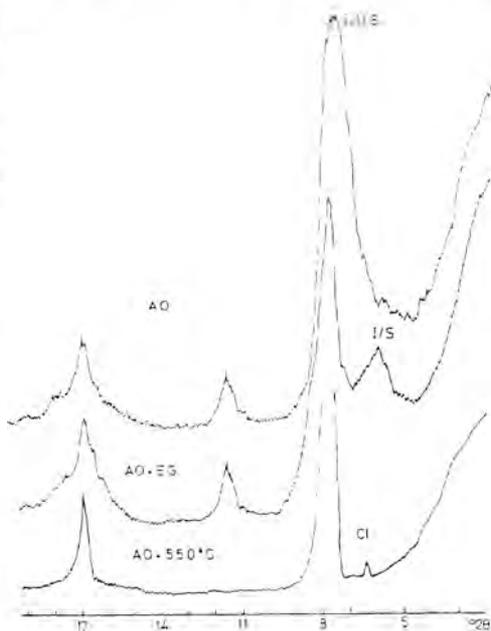


Figura 3. Diagramas de R.X, representativos de la fracción arcilla y limo.

fracciones estudiadas. Los resultados del análisis cuantitativo se han representado en el diagrama I + Cl, Caol..., I-Sm (Fig. 4) en el cual puede observarse una clara diferencia entre la fracción < 2µm y la 2-20µm debido a la presencia de I-Sm e I+Cl en la fracción fina y caolinita e I + Cl en la más gruesa, casi exclusivamente.

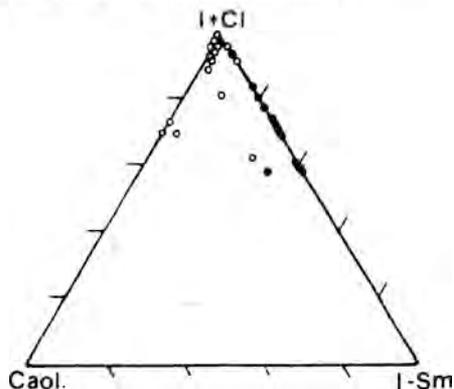


Figura 4. Representación de la composición mineralógica de las fracciones fina, círculos llenos y gruesa, círculos vacíos. I + Cl (ilita + clorita), Caol. (caolinita), I-Sm (interestratificado ilita-esmectita).

Asimismo, es de notar contenido superior de I + Cl en la mayor parte de las muestras de la fracción limo, representando la ilita el 90 % como media.

La ilita. Parámetros cristaloquímicos

En la Tabla 1 se expresan los valores de los diferentes parámetros analizados. En la Fig. 5 se representan los histogramas de cada uno de ellos para las dos fracciones estudiadas.

En el caso de las cristalinidad, para la fracción limo se observan valores mucho más elevados, poniendo sin duda de manifiesto el carácter netamente heredado de la misma, en tanto que la fracción fina muestra valores propios de ámbito de la diagénesis. La distribución de los mismos es bastante homogénea en torno a máximos bien definidos, especialmente en la fracción limo.

Los valores del % de politipo presentan buena correspondencia con lo expresado para la cristalinidad, si bien su margen de distribución en la fracción 2-20 es más amplio.

El parámetro b_0 obtenido refleja el carácter moscovítico de la ilita. La distribución de valores encontrada en la fracción limo, es más dispersa, alcanzado en algunas muestras caracteres de fengitas de acuerdo con el criterio de Cipriani et al. (1968).

En el espaciado basal de la ilita se observan valores más bajos y mejor agrupados en la fracción limo, y por tanto un más elevado grado de paragonitización ($Na/(Na + K)$) para dicha fracción (Evans y Guidotti, 1966).

El contenido en $(Fe + Mg)$ de la capa octaédrica de la ilita, se calculó a partir de la reflexión (060) según Hunziker et al. (1986), obteniéndose contenidos similares para las dos fracciones. No obstante, la distribución de valores es más homogénea en la fracción fina, presentando además una tendencia hacia contenidos más bajos, al contrario que la fracción limo.

Por último, cabe indicar que a partir de los parámetros b_0 y espaciado basal se calculó la composición de las capas tetraédrica

Tabla I

Parámetros analizados en la ilita. (1) Anchura a media altura en grados de 2θ sobre la reflexión a 5 Å. (2) Según Velde y Hower (1963). (3) Según Hunziker et al. (1986). (4) Según Evans y Guidotti (1966).

d (2 μ m)	(001)	b_0	B(002) (1)	K2H (2)	Fe+Mg (3)	Na/(Na+K) (4)
SC-1	9.982	8.992	0.58	25	0.25	0.09
SC-2	9.997	9.004	0.55	17	0.35	0.03
SC-4	10.005	9.015	0.54	28	0.48	0.00
SC-6	9.997	8.993	0.68	23	0.75	0.03
SC-8	10.011	8.993	0.52	33	0.30	--
SC-9	9.998	8.985	0.56	30	0.20	0.03
SC-10	9.998	8.995	0.60	29	0.25	0.03
SC-11	10.010	8.996	0.54	29	0.25	--
SC-12	9.983	8.997	0.50	28	0.30	0.05
SC-13	10.000	9.002	0.52	29	0.30	0.02
SC-14	10.007	9.002	0.44	40	0.30	--
SC-17	9.984	8.950	0.43	29	0.20	0.08
SC-19	9.985	9.004	0.42	40	0.35	0.07
SC-20	9.978	9.001	0.40	35	0.30	0.10
FC-1	9.966	9.009	0.26	40	0.35	0.15
FC-2	9.975	9.037	0.26	45	0.50	0.11
FC-4	9.982	9.037	0.26	45	0.60	0.09
FC-5	9.977	9.032	0.30	48	0.55	0.11
FC-8	9.973	9.022	0.28	70	0.50	0.12
FC-9	9.976	9.000	0.28	25	0.30	0.10
FC-10	9.976	9.013	0.25	60	0.40	0.11
FC-1	9.981	9.017	0.25	47	0.40	0.09
FC-12	9.973	9.006	0.26	100	0.35	0.12
FC-13	9.974	9.008	0.26	70	0.35	0.11
FC-14	9.975	9.005	0.26	70	0.35	0.11
FC-12	9.974	8.991	0.24	50	0.20	0.12
FC-19	8.955	9.039	0.24	75	0.60	0.15
FC-20	9.975	9.000	0.25	160	0.30	0.11

(1) Anchura a media altura en 2θ de la reflexión a 5 Å. Según Vrelo (1985).

(2) Según Velde y Hower (1963).

(3) Según Hunziker et al. (1986).

(4) Según Evans y Guidotti (1966).

y octaédrica, siguiendo las ecuaciones empíricas de Ernst (1963); Velde (1967) y Martín Ramos (1976), y se proyectaron los valores de cada muestra en el diagrama

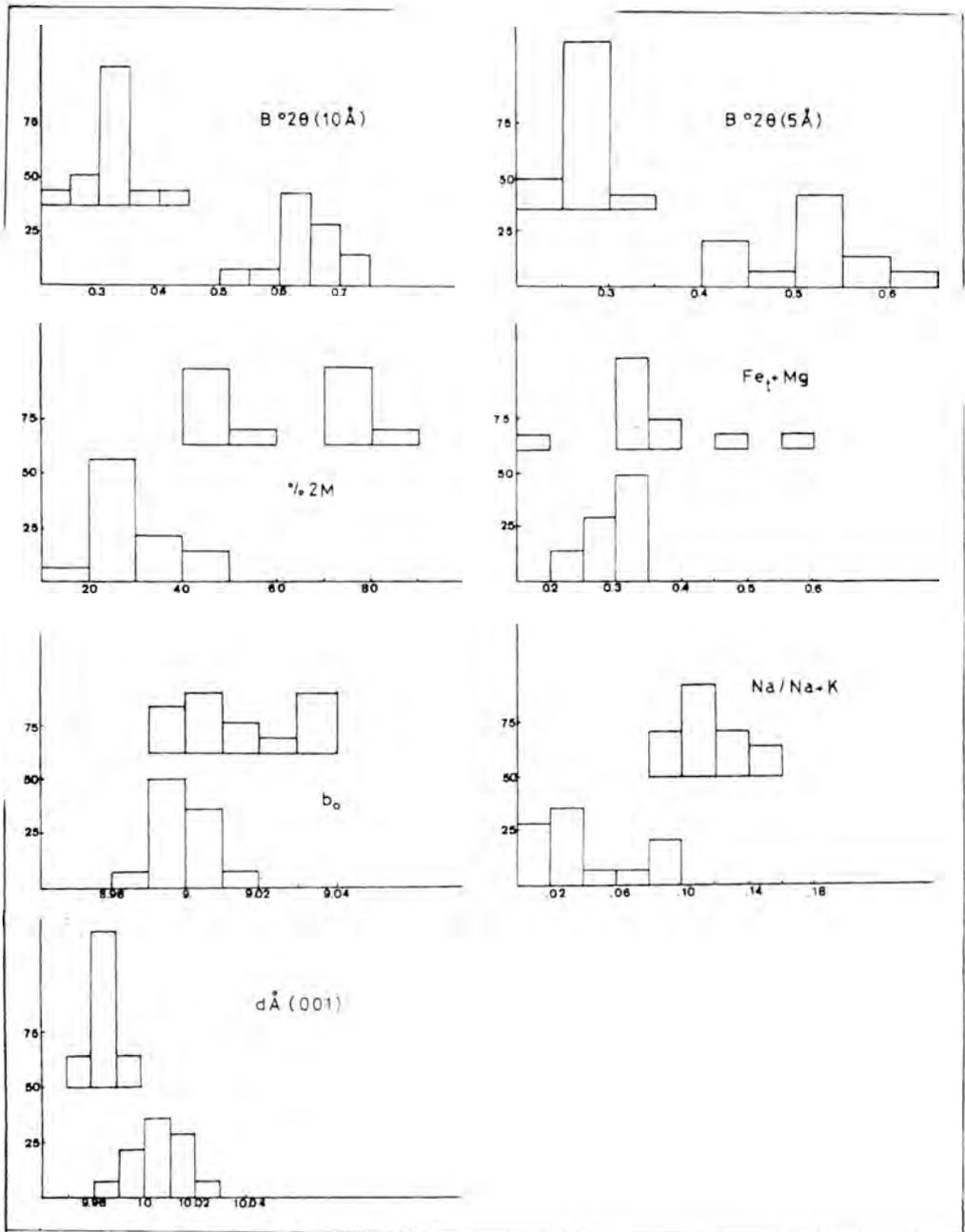


Figura 5. Histogramas representativos de los parámetros analizados, parte inferior de cada gráfico $\text{Ø} < 2\mu\text{m}$. Parte superior $2\mu\text{m} < \text{Ø} < 20\mu\text{m}$.

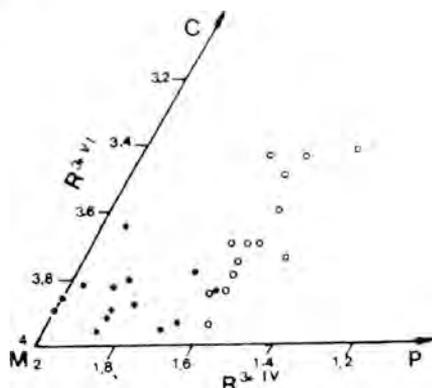


Figura 6. Representación de cationes trivalentes tetraédricos R^{3+IV} y octaédricos R^{3+VI} de la illita. C = celadonita, M = moscovita, P = Pirofilita (Weaver, 1968, modificado).

triangular C-M-P (Celadonita; Moscovita; Pirofilita) de Waver (1968) (Fig. 6), observándose dos poblaciones, situándose más próxima al vértice moscovítico la fracción $< 2\mu\text{m}$.

Evolución de la diagénesis e influencia del area fuente

La definición del grado de diagénesis, así como su evolución a lo largo de una serie estratigráfica, presenta serios problemas de interpretación y un alto riesgo de error a la hora de su definición. Sin embargo el riesgo disminuye apreciablemente cuando se analizan diferentes parámetros de muestras seriadas con la misma rutina y se comparan posteriormente. En este sentido, cuanto más independientes entre sí sean los parámetros analizados, mayor fiabilidad tendrán las conclusiones obtenidas. En el presente trabajo, los parámetros analizados, si bien no son absolutamente independientes, su comparación puede arrojar bastante luz en lo referente a las pautas seguidas por la diagénesis en la serie estudiada.

Los valores obtenidos han sido representados en la serie (Fig. 7) y asimismo calculadas las rectas de regresión y coeficientes de correlación (Fig. 8 y Tabla 2, respectivamente) en función de la pro-

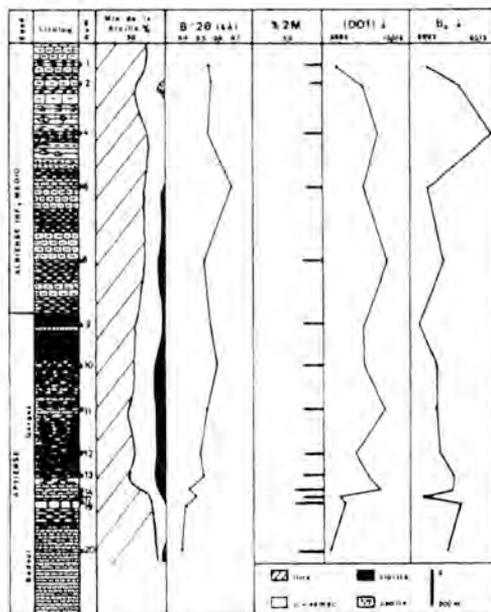


Figura 7. Serie de Serantes-Gallarta. Datos litológicos, composición mineralógica y parámetros cristalográficos de la fracción $< 2\mu\text{m}$.

fundidad, para la fracción $< 2\mu\text{m}$, por ser ésta la que mejor refleja la evolución diagénética a lo largo de la serie. Es necesario resaltar que las profundidades mínima y máxima han sido consideradas de 0 m. a 2.850 m., correspondientes a las muestras n^{os}. 1 y 20 respectivamente y teniendo en cuenta que la profundidad calculada no es la actual, sino la profundidad mínima relativa de enterramiento. Respecto a la variación de la composición mineralógica no existen claras correlaciones (Tabla 2), si bien pueden ponerse de relieve algunas tendencias:

- Sólo se ha detectado caolinita en una muestra correspondiente a la parte superior de la serie.
- A medida que aumenta la profundidad, hay tendencia a aumentar el contenido en illita y disminuir el contenido de interestratificados illita-esmectita, si bien respecto a este mineral, mejor correlación aparece entre la profundidad y el porcentaje de capas hinchables, (Tabla 2 y Fig. 8), calculando a partir

Tabla II

Coefficientes de correlación entre diversos parámetros mineralógicos y cristaloquímicos respecto de la profundidad para la fracción arcilla.

Parámetros	Coef. corr.
% illita	0.065
% clorita	0.368
Interst. I-Sm	-0.388
% Sm en I-Sm	-0.439
B*2θ (10 Å)	-0.553
B*2θ (5 Å)	-0.636
% 2M	0.734
dÅ(001)	-0.172
b ₀	-0.113
Fe + Mg	-0.111
Na/Na + K	-0.193

de Weaver (1955), alcanzando contenidos entre el 5 % y el 20 % por debajo de los 2.500 m. y entre el 20 % y 35 % por encima.

La cristalinidad se ha medido sobre las dos primeras reflexiones basales de la illita (10 Å y 5 Å). Correlacionados los valores obtenidos con la profundidad en la secuencia, se obtiene un mejor coeficiente de correlación para la medida sobre la reflexión a 5 Å (-0.64) que para la de 10 Å (-0.55). Ello pone de manifiesto un incremento del grado de cristalinidad producido por el aumento de la diagénesis hacia el muro de la secuencia, como consecuencia de la disminución de capas hinchables.

A título comparativo, el valor medio obtenido sobre la reflexión a 10 Å indica que el grado de diagénesis sufrido por la secuencia estudiada se sitúa en la denominada diagénesis media si consideramos 0.42° 2θ el límite inferior de la diagénesis (Kübler, 1968).

La variación del % 2M manifiesta una tendencia hacia el aumento del citado polítipo con la profundidad. No obstante se

obtienen valores medios del 30 % a lo largo de la serie, poniendo de manifiesto el carácter heredado de la fracción fina.

El espaciado basal y el parámetro b₀ de illita no presenta un grado de correlación significativo con la profundidad (Tabla 2). Por tanto, tampoco la composición química de la illita, que ha sido deducida de ambos parámetros, presenta relación alguna respecto de su posición en la secuencia. La diagénesis, por tanto, no ha sido suficiente como para modificar la composición química de este mineral. Las diferencias existentes entre las diversas muestras y en una misma muestra, entre las fracciones arcilla y limo, son debidas a los procesos de meteorización y transporte.

Desde un punto de vista comparativo y teniendo en cuenta las limitaciones del método, la composición química calculada para cada una de las muestras de las dos fracciones merece algunos comentarios:

— El mayor acercamiento de la fracción fina al vértice M en la Fig. 6, es debido a un mayor contenido relativo de Al, tanto en la capa tetraédrica como octaédrica, en la fracción fina. Asimismo, la dispersión de la fracción gruesa es más patente, sobre todo respecto de la capa octaédrica, hecho que ya se observaba para el contenido (Fe + Mg) de la Fig. 5.

Si asumimos que ambas fracciones proceden de la misma área fuente, estas diferencias pueden ser interpretadas como consecuencia de una mayor alteración sufrida durante la erosión y transporte por la fracción fina, traduciéndose en una oxidación Fe²⁺ → Fe³⁺ y consiguiente pérdida de hierro en la red, con enriquecimiento relativo de Al^{VI}. De esta forma, los valores correspondientes a la fracción limo representarían más fielmente los originarios del área fuente, con una mayor dispersión. Los procesos de meteorización y transporte tendrían el doble efecto de homogeneizar la composición de las muestras y aproximarlas al término moscovítico, también la disminución de la razón Na/Na + K.

— Los agrupamientos de los parámetros analizados no evidencian poblaciones diferentes en ninguna de las dos fracciones analizadas. Por lo tanto, parece

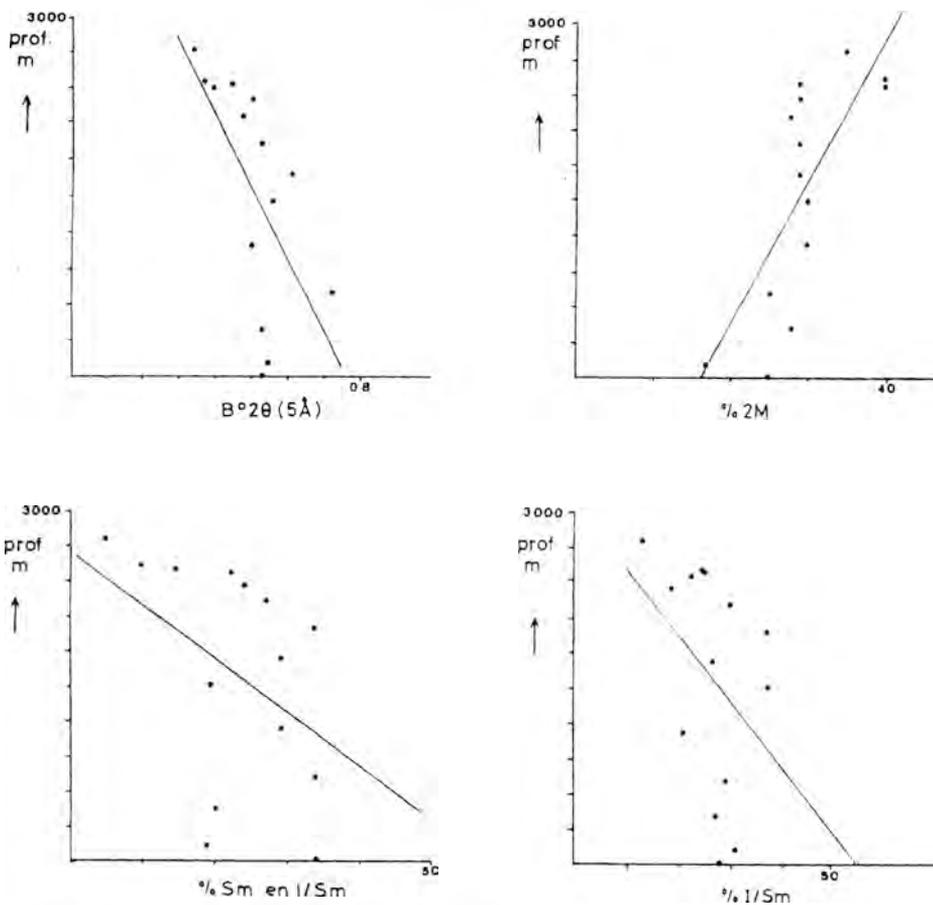


Figura 8. Variación de Parámetros Cristalográficos y rectas de regresión para la fracción $< 2\mu\text{m}$ respecto de la profundidad.

razonable pensar en una única área fuente para ambas fracciones y una más profunda acción de la erosión y transporte sobre la talla menor sería suficiente para explicar las diferencias entre ellas.

Consideraciones finales

— Se propone un carácter heredado para la illita en la fracción gruesa y mixto en la fracción fina, sobre la cual la diagénesis ha actuado, aunque no suficientemente como para influir de forma notable en algunos parámetros químicos.

— La fracción fina, no obstante, refleja un progresivo aumento de la diagénesis con la profundidad, hecho que se manifiesta al observar la correlación existente con la cristalinidad, politipismo y proporción de capas hinchables en los interestratificados illita-esmectita.

— El grado de diagénesis alcanzado por los materiales habría que situarlo en la zona de diagénesis media, considerando los valores de cristalinidad obtenidos (2θ en 10 \AA).

— Considerando un gradiente geotérmico moderado ($1\text{ }^\circ\text{C}/35\text{ m.}$) y una potencia efectiva próxima a los 4.000 m. , la má-

xima temperatura alcanzada estaría en torno a los 110 °C, valor similar a los obtenidos en otras zonas similares. Foscolos and Kodama (1974) para la diagénesis media.

Bibliografía

- Arostegui, J. (1978). *Estudio de las mineralizaciones de hierro asociadas a las calizas urgonianas del criadero de Bilbao*. Tesis de Licenciatura. Universidad del País Vasco. 110 pp.
- Arostegui, J.; Fortune, J. P.; Velasco, F. (1979). *Mineralogía y diagénesis de los carbonatos zonados del yacimiento de hierro de Bilbao*. Temas Geológico Mineros IGME. Tema 3, 21-41 pp.
- Ala Adin Aldahan and Sadoon Morad. (1986). *Mineralogy and chemistry of diagenetic clay minerals in Proterozoic sandstones from Sweden*. Am. Jour. Of Science. V, 286. 29-80 pp.
- Barahona Fernández, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (Secretariado de Publicaciones). 398 pp.
- Brindley, G. W. and Brow, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society. London. 625 pp.
- Cipriani, C.; Sassi, F. P. y Viterbo-Bassani, C. (1968). *La compszione delle miche chiare in rapporto con la constanti reticolare e grado metaforfico*. Red. Coc. Ital. Min. Petrol. V, 24. 153-187 pp.
- Dunoyer de Segonzag, G. (1969). *Les mineraux argileux dans la diagenese passage a metamorphisme*. Mem. Serv. Carte. Geol. Alsace Lorraine. 29.320 pp.
- Ernst, W. G. (1963). *Significance of phengite micas from low-grade schists*. Am. Miner. 48. 1357-1373 pp.
- Evasns, B. W. and Guidotti, C. V. (1966). *The sillimanite-potash feldspare isograde in Western Marine, USA*. Contr. Miner. Petrol. 12. 26-62 pp.
- Foscolos, A. E. and Kodama, H. (1974). *Diagenesis of clay minerals from Lower Cretaceous shales of northesastern British Columbia*. Clays and Clay Minerals. 22. 319-335 pp.
- García-Mondejar, J. y Pujalte, V. (1982). *El Cretácico en España*. Universidad Complutense de Madrid. 410 pp.
- Guidotti, C. V. (1966). *Variations of the hasal spacings of moscovite in sillimanite bearing pelitic schist of northwestern Maine*. Am. Miner. 51. 1778-1786 pp.
- Hunziker, J. C.; Frey, M. et al. (1986). *The evolution of illite to moscovite: mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland*. Contrib. Mineral Petrol 92. 157-180 pp.
- Kubler, B. (1968). *Evaluation quantitative du metamorphism pour la cristallinite de l'illite*. Bull. Centre Rech. Pau S.N.P.A. 212. 285-307.
- Martín Ramos, D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 244 pp.
- Nieto, F. (1985). *Comunicación personal*.
- Ortega, R. (1983). *El Cretácico Inferior de la región minera de Bilbao ente los ríos Cadagua y Mercadillo*. Tesis de Licenciatura. Universidad del País Vasco. 215 pp.
- Palomo, I.; Ortega, M. and Fenoll, P. (1985). *The significance of clay minerals in studies of the evolution of the jurassic deposits of the Betic Cordillera, SE. Spain*. Clay Minerals. 20. 39-52 pp.
- Perry, E. and Hower, J. (1970). *Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments*. Clays and Clay Minerals. 18. 165-177 pp.
- Rat, P. (1959). *Les pays Cretaces Basco-Cantabriques (Espagne)*. Thesis Doctoral. Fac. Sci. Publ. Universidad de Dijon. Vol XVIII. 525 pp.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical date for the Pierre Shale*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 391-C, C1-C31.
- Velde, B. and Hower, J. (1963). *Petrological significance of illite polymorphisme in paleozoic sedimentary rocks*. Am. Miner. 48. 1239-1254 pp.
- Velde, B. (1967). *Si⁴⁺ content of natural phengites*. Contr. Min. Petrol. 14. 250-258 pp.

- Weaver, CH. E. (1955). *The distribution and identification of mixedlayer clays in sedimentary rocks*. Am. Mineral. 41. 202-221 pp.
- Weaver, C. E. (1968). *Relations of com position to structure of dioctaedral 2:1 clay minerals*. Clays and Clay Minerals. 16. 51-61 pp.
- Weaver, C. E. (1984). *Shale-Slate metamorphism in Southern Appalachians. Developments in Petrology 10*. Elsevier Pub. 239 pp.

PROCESOS DE ALTERACION DE ALGUNAS METABASITAS DE LA PROVINCIA DE MURCIA

M. Jaén¹; R. Arana¹ y F. López-Aguayo².

¹ Dpto. Geología. Univ. Murcia. 30001 Murcia.

² Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

ABSTRACT. — Clay minerals from weathering of metabasites of the internal Betic domain at Murcia are studied, from a mineralogical point of view. These rocks have ophitic or subophitic textures and contain some relict minerals of the magmatic assemblage, beside others derived from a low-grade regional metamorphism.

The main mineralogical association is made up of phyllosilicates, Na-Ca plagioclases and calcite with dolomite, amphibol of the tremolite-actinolite series, quartz, epidote and goethite as minor components. Smectites are the most abundant clay minerals, followed by chlorite and illite. The measure of some crystallochemical parameters has permitted a best description of the different mineral species and of their chemical composition.

The smectite formation occurs in a weathering process, with different stages, which are analysed with certain detail.

Key words: Clay minerals, metabasites, smectites, chlorite, low-grade metamorphism, Betic ridges.

RESUMEN. — Se realiza el estudio mineralógico de materiales arcillosos producidos durante la alteración de metabasitas enclavadas en el dominio interno de las Cordilleras Béticas de la provincia de Murcia. Estas rocas presentan tectura ofítica o subofítica y contienen algunos minerales relictos de la paragénesis inicial, junto con otros

producidos en un metamorfismo regional de bajo grado.

La asociación mineralógica básica consiste en filosilicatos, plagioclasas calcosódicas y calcita, con cantidades menores de dolomita, anfíbol de la serie tremolita-actinolita, cuarzo, epidota y goethita. Entre los filosilicatos dominan las esmectitas, con cantidades subordinadas de clorita e illita. La determinación de algunos parámetros cristaloquímicos ha permitido un mejor conocimiento de las distintas especies presentes, así como de su composición química.

El proceso de meteorización físico-química origina la formación de esmectitas, describiéndose en detalle algunos aspectos sobre las etapas ocurridas.

Palabras clave: Mineralogía de arcillas, metabasitas, esmectitas, clorita, metamorfismo de grado bajo, Cordilleras Béticas.

Introducción

En el Sureste de España se encuentran numerosos afloramientos de metabasitas, intercalados en materiales triásicos de las zonas internas de las Cordilleras Béticas, en forma de sills y con una potencia variable entre unos metros y más de 150 m. El contacto es, generalmente, concordante y en varios sectores se observan efectos de un metamorfismo térmico en las rocas adyacentes.

El estudio mineralógico de varios afloramientos de estas metabasitas, cercanos a Murcia, ha sido realizado por Arana y Ortiz (1981) y Arana et al. (1982a y 1982b). Asimismo, Simon (1963) y Kampschuur (1972) estudiaron las metabasitas que encajan en diversas unidades del Complejo Ballabona-Cucharón en Sierra de Almagro y Sierra Carrasco respectivamente.

Estas metabasitas presentan un desarrollo generalizado de procesos transformativos, que han modificado su composición original. De la paragénesis magmática quedan como minerales relictos: clinopiroxenos, plagioclasa cálcica, hornblenda, biotita e intercrecimientos granofíricos de cuarzo y feldespato potásico. A estos minerales se superponen los originados durante el metamorfismo regional de bajo grado: anfíbol de la serie tremolita-actinolita, clorita, moscovita, cuarzo y epidota. En casi todos los afloramientos se encuentran concentraciones locales de diversas menas (hematites, pirita, calcopirita, siderita, etc.) junto a epidota, cuarzo y calcita, originados en una fase hidrotermal tardía, lo que da lugar al relleno de diaclasas o a masas lenticulares bien definidas. Finalmente, estos materiales han sufrido una acusada alteración supergénica, cuyo resultado es la aparición en las rocas de coloraciones amarillentas o pardo rojizas, que contrastan con el verde original de la roca fresca.

El objetivo de este trabajo es el estudio mineralógico de los productos de alteración

de cinco afloramientos de metabasitas, localizados en la provincia de Murcia (Fig. 1), tratando de establecer los correspondientes procesos sufridos por la roca original. Todos estos afloramientos pertenecen al dominio interno de las Cordilleras Béticas, si bien, localizados en distintos complejos tectono-estratigráficos: complejo Alpujárride (afloramiento AZ), complejo Ballabona-Cucharón (afloramientos CY, CPC, CO) y complejo Nevado-Filábride (afloramiento PI).

Materiales y métodos

Las muestras seleccionadas en cada afloramiento fueron las más alteradas, constituyendo un material desagregado y de aspecto arcilloso.

El estudio mineralógico sistemático por DRX se realizó en la muestra total y en las fracciones entre 2 y 20 μ y menor de 2 μ . Estas fracciones se obtuvieron después de eliminar los carbonatos con ácido acético 2N. Para las determinaciones semicuantitativas se aplicaron los poderes reflectantes de Barahona (1974) y Schultz (1964). Los resultados se recogen en la Tabla I.

Los parámetros cristalquímicos de los filosilicatos, b_0 y espaciado basal de clorita y b_0 de esmectitas, junto con el tamaño de cristalito, reflexión (001) en cloritas y (001EG) en esmectitas e índice de Biscaye, se midieron en la fracción menor de 2 μ o en ambas fracciones (Tabla II). Las técnicas aplicadas están ampliamente descritas en la bibliografía. No obstante, conviene indicar que se usó como standard interno silicio en polvo y que los programas empleados, para un difractor Philips PW-1710, son del tipo MAX, consistentes en determinar el máximo de intensidad a partir de medidas realizadas a intervalos regulares.

Adicionalmente, se calculó el contenido en átomos pesados de cloritas, aplicando la fórmula de Brindley (1961) y el de Al con la de Albee (1962). El tenor en Fe + Mg de las esmectitas se determinó según Desprades (1983), realizándose también el test de Green-Kelly (1952) para reconocer las esmectitas presentes (Tabla III)

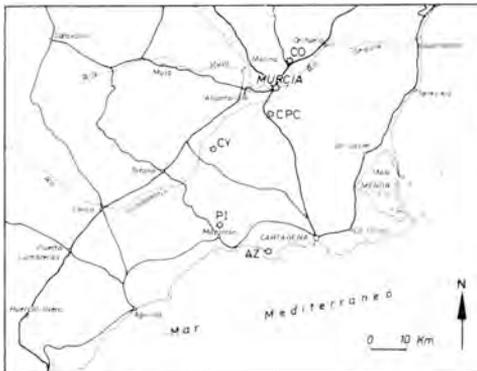


Figura 1. Localización de los afloramientos de metabasitas.

Tabla I
Análisis mineralógico por DRX.

MTRA	MUESTRA TOTAL						FRACCIÓN 2-20 μ						FRACCIÓN < 2 μ							
	FIL	PLG	CAL	DOL	ANF	OTR	SMC	CLO	MIC	TAL	PLG	ANF	CAL	DOL	OTR	MONT	BEID	CLO	MIC	OTR
PI-1	31	14	14	2	37	SI	42	13	2	1	9	24	5	4	-	13	87	TR	-	-
PI-2	74	7	6	1	12	-	11	76	TR	1	2	8	2	-	-	-	46	46	-	TAL
PI-11	55	17	5	6	17	-	9	47	4	1	7	22	3	7	-	-	83	17	-	-
CPC-1	42	15	13	22	8	-	14	36	-	1	4	11	5	30	-	-	91	9	-	ANF (TR)
CPC-2	65	7	10	16	2	-	13	77	2	-	1	1	1	5	-	93	-	7	-	-
CPC-5	65	2	6	12	15	-	22	48	-	1	-	11	3	15	-	53	22	25	-	-
CPC-6	47	18	22	21	-	Q	29	40	-	-	8	2	3	14	Q	94	-	6	-	-
CPC-8	56	25	9	10	-	-	16	58	3	-	6	2	3	12	-	-	47	47	-	PLG, DOL, CAL
AZ-7	53	23	17	3	-	Q	5	81	1	-	4	-	2	5	Q	-	20	68	5	PLG, Q, CAL, DOL
CO-1	39	4	49	2	4	Q	19	54	-	-	2	4	15	4	Q	-	45	53	-	PLG, DOL
CY-1	64	19	17	-	-	-	18	73	2	-	4	-	3	-	-	79	-	17	4	-
CY-2	75	-	22	-	-	GTH, HEM	9	79	-	-	-	-	10	-	HEM, GTH	-	88	12	-	-
CY-3	66	30	4	-	-	-	21	45	TR	-	32	-	2	-	-	-	100	TR	-	-
CY-4	54	22	21	1	-	Q	14	67	TR	-	11	4	-	-	Q	-	80	10	4	TAL
CY-10	42	32	4	-	19	EP	25	36	-	-	23	14	-	-	EP	100	TR	TR	-	-
CY-11	44	35	10	-	4	EP, HEM	51	TR	-	-	37	12	-	-	-	-	100	-	-	-
CY-12	54	22	6	-	12	EP, Q	33	47	TR	-	9	11	-	-	-	-	93	7	TR	ANF (TR)
CY-14	51	22	19	-	5	Q	47	30	-	-	16	5	-	-	Q	-	94	6	-	-
CY-15	49	24	17	-	8	EP	35	29	12	-	17	7	-	-	-	-	93	7	TR	ANF (TR)
CY-16	38	44	10	2	6	YE	37	26	-	-	26	11	-	-	-	-	94	6	TR	ANF (TR)
CY-17	39	55	3	-	-	EP	22	22	TR	-	53	-	-	-	EP	-	89	11	-	-
CY-19	48	44	-	6	-	GTH	17	13	TR	-	64	-	-	4	GTH	64	32	4	-	-
CY-20	49	46	3	-	-	GTH	26	17	-	-	57	-	-	-	-	100	TR	-	-	-
CY-21	81	10	7	2	-	-	15	66	2	-	16	-	1	-	-	83	-	17	TR	-

MTRA, Muestra; FIL, Filosilicatos; PLG, Plagioclasa; CAL, Calcita; DOL, Dolomita; ANF, Anfíbol; OTR, Otros; SMC, Esmectita; CLO, Clorita; MIC, Mica; TAL, Talco; MONT, Montmorillonita; BEID, Beidellita; Q, Cuarzo; GTH, Goethita; HEM, Hematites; EP, Epidota; YE, Yeso; Afloramientos: PI, Píñilla; CPC, Puerto de la Cadena; AZ, Azohía; CO, Cobaltillas; CY, Carrascoy; SI, Siderita.

De forma simultánea se efectuaron los análisis químicos de la muestra total y de la fracción menor de 2 μ por espectroscopia de absorción atómica y la determinación de elementos, mayores y menores, por FRX (Tablas IV y V).

Discusión

Los resultados del análisis mineralógico permiten definir una asociación básica, consistente en filosilicatos, plagioclasa sódico-cálcica, calcita, dolomita, anfíbol de la serie tremolita-actinolita y como minoritarios cuarzo, epidota goethita, hematites, yeso y siderita.

En la fracción entre 2 y 20 μ la tendencia general es similar a la observada en la muestra total, aunque con mayor

contenido en filosilicatos, siendo de éstos el más abundante la clorita, seguida de esmectitas y pequeñas cantidades de mica. Sólo en dos afloramientos (PI y CPC) aparecen indicios de talco. Los valores medios correspondientes a estos minerales se recogen en las Tablas III y IV.

De acuerdo con estos resultados, hay que señalar que la asociación mineralógica debe ser interpretada como el resultado de la superposición de, al menos, dos procesos claramente diferenciados, sin relación temporal, que afectan a la composición mineralógica original.

Efectivamente, como ya se ha indicado en la introducción, las metabasitas sufrieron un proceso de metamorfismo regional por silfásico de edad alpina, descrito por Simon (1963) y Kampschuur (1972), correspondiente a facies de esquistos verdes. La clo-

Tabla II
Parámetros cristalquímicos y tamaño de cristalito (DRX)

Muestra	b_o	CLORITA					ESMECTITA		
		$\frac{I_{004}}{I_{003}}$	$\frac{I_{004}}{I_{005}}$	$T_c(003) (\text{Å})$ 2-20 μ 2 μ		$d_{(001)}$	b_o	$T_c(001) (\text{Å})$	I_{Biscaye}
PI-1	-	-	-	-	-	-	9.018	126	0.95
PI-2	9.259	2.18	3.06	551	233	14.322	9.008	102	0.93
PI-11	9.236	ND	ND	486	ND	ND	9.032	136	0.96
CPC-1	9.248	ND	ND	331	ND	14.235	9.023	204	0.98
CPC-2	9.246	ND	ND	486	233	14.334	9.013	204	0.97
CPC-5	9.256	1.14	4.10	413	181	14.353	9.031	163	0.96
CPC-6	9.255	ND	ND	413	ND	14.321	9.033	204	0.97
CPC-8	9.265	1.73	2.60	413	233	14.319	9.032	163	0.97
AZ-7	9.265	2.38	3.71	413	233	14.357	ND	142	0.95
CO-1	9.283	1.87	6.36	236	181	14.355	9.033	148	0.96
CY-1	9.256	ND	ND	413	163	14.378	ND	272	0.98
CY-2	9.259	ND	ND	413	163	14.350	9.020	233	0.98
CY-3	-	-	-	-	-	-	9.018	272	0.99
CY-4	9.257	ND	ND	276	233	14.373	ND	272	0.98
CY-10	-	-	-	-	-	-	9.032	233	0.98
CY-11	-	-	-	-	-	-	9.031	218	0.98
CY-12	9.239	ND	ND	ND	ND	14.245	9.021	181	0.96
CY-14	-	-	-	-	-	-	9.022	181	0.95
CY-15	-	-	-	-	-	-	9.031	163	0.96
CY-16	-	-	-	-	-	-	9.015	181	0.95
CY-17	9.270	ND	ND	ND	ND	14.338	9.026	148	0.96
CY-19	-	-	-	-	-	-	9.018	204	0.98
CY-20	-	-	-	-	-	-	9.022	218	0.98
CY-21	9.243	ND	ND	276	204	14.362	9.019	218	0.98

rita y el antíbol de la serie tremolita-actinolita constituyen los dos minerales índices más importantes de esta etapa.

Los parámetros cristalquímicos determinados para la clorita indican que corresponde al término clinocloro (acepción de Bayliss, 1975), con una relación Mg/Fe bien ajustada a estas condiciones de metamorfismo. Por su parte, el tamaño de cristalito de la clorita en la fracción entre 2 y 20 μ , parece apoyar esta hipótesis, ya que

viene a corresponder a valores propios de anquizona.

No obstante, hay que señalar que en la fracción menor de 2 μ el tamaño de cristalito de este mineral es significativamente más pequeño (valor medio 213 Å), lo que puede justificarse asumiendo que la clorita está implicada en el proceso final de alteración supergénica de estos materiales, en el que los minerales representativos son las esmectitas.

Tabla III
Cloritas y esmectitas. Composición Química

MTRA	ESMECTITA		CLORITA				
	Fe+Mg(1)	Al t(2)	Al ^{VI} (3)	Al ^{IV} (4)	Fe total(5)	Mg	Si
PI-1	0,55	-	-	-	-	-	-
PI-2	0,52	1,41	0,61	0,80	1,34	4,05	3,2
PI-11	0,58	-	-	-	-	-	-
CPC-1	0,55	2,03	0,95	1,09	1,02	4,03	2,21
CPC-2	0,53	1,92	0,57	0,72	0,98	4,45	3,28
CPC-5	0,52	1,19	0,51	0,68	1,25	4,24	3,32
CPC-6	0,58	1,41	0,62	0,79	1,22	4,16	3,21
CPC-8	0,58	1,44	0,62	0,82	1,50	3,88	3,18
AZ-7	0,58	1,16	0,47	0,69	1,50	4,03	3,31
CO-1	0,58	1,18	0,46	0,72	1,98	3,56	3,28
CY-1	0,53	1,01	0,42	0,59	1,25	4,33	3,41
CY-2	0,55	1,22	0,52	0,70	1,32	4,16	3,30
CY-3	0,55	-	-	-	-	-	-
CY-4	0,57	1,05	0,44	0,61	1,28	4,28	3,39
CY-10	0,58	-	-	-	-	-	-
CY-11	0,58	-	-	-	-	-	-
CY-12	0,55	1,96	0,93	1,03	0,77	4,30	2,97
CY-14	0,55	-	-	-	-	-	-
CY-15	0,58	-	-	-	-	-	-
CY-16	0,54	-	-	-	-	-	-
CY-17	0,56	1,30	0,54	0,76	1,61	3,85	3,24
CY-19	0,66	-	-	-	-	-	-
CY-20	0,55	-	-	-	-	-	-
CY-21	0,55	1,12	0,50	0,62	0,90	4,60	3,38

(1) Despraides, A (1983); (2) Aluminio total, Albee (1962); (3) Aluminio de la capa octaédrica, Nieto (1983); (4) Aluminio de la capa tetraédrica; (5) Hierro total, Brindley (1961).

Tabla IV
Valores medios por afloramiento de la composición química (absorción atómica)

	FRACCIÓN < 2 μ					MUESTRA TOTAL		
	PI	CPC	CY	AZ-7	CO-1	PI	CPC	CY
SiO ₂	46.16	50.05	40.68	41.90	48.11	47.89	39.68	47.14
Al ₂ O ₃	14.06	14.12	11.83	13.90	14.77	14.77	10.74	13.39
Fe ₂ O ₃	9.31	8.23	10.56	11.60	11.67	8.44	5.50	7.35
TiO ₂	0.19	0.43	0.44	0.94	0.45	1.88	0.90	0.63
CaO	1.23	1.67	1.49	2.88	1.99	6.25	16.66	9.86
MgO	4.23	4.15	4.81	7.66	4.99	5.62	7.59	4.85
MnO	0.07	0.04	0.05	0.12	0.13	0.10	0.09	0.12
K ₂ O	0.20	0.32	0.23	0.70	0.18	0.31	0.31	0.75
Na ₂ O	0.78	0.67	3.93	0.91	0.44	3.88	0.69	3.40
H ₂ O	23.25	20.09	25.64	18.66	18.02	11.83	18.44	12.55

Tabla V
Elementos mayoritarios y minoritarios en la fracción < 2 μ m (FRX)

MTRA	Fe	Ca	K	Ti	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Sr	Co	Zr	Pb	Th	Nb	Rb	Hf	Ga
PI-1	MA	MA	A	E	TR	TR	TR	E	E	TR	TR	-	TR	TR	TR	TR	TR	TR
PI-11	MA	MA	E	E	E	TR	E	E	E	-	E	-	TR	-	-	-	TR	-
CPC-1	MA	MA	E	E	TR	TR	TR	E	E	TR	TR	-	TR	-	-	-	-	-
CPC-5	A	MA	MA	E	E	TR	E	E	E	-	-	TR	TR	-	-	TR	-	-
CPC-8	MA	MA	A	E	TR	TR	TR	E	E	-	-	TR	TR	TR	TR	TR	-	-
AZ-7	MA	MA	MA	A	TR	TR	E	E	E	TR	TR	TR	TR	-	-	-	-	-
CO-1	MA	MA	A	E	E	TR	E	E	E	TR	E	TR	E	-	-	-	-	-
CY-3	MA	MA	A	E	TR	TR	TR	E	E	TR	TR	-	TR	-	TR	TR	-	-
CY-10	MA	MA	E	E	E	TR	TR	E	E	TR	TR	-	-	-	-	-	-	-
CY-12	MA	MA	A	E	E	TR	TR	E	E	TR	E	TR	TR	-	-	TR	-	-
CY-15	MA	MA	A	E	TR	TR	TR	E	E	TR	E	TR	-	TR	-	-	-	-
CY-19	MA	MA	E	E	TR	TR	TR	E	E	TR	TR	-	TR	-	-	TR	-	-
CY-20	MA	MA	E	E	E	TR	TR	E	E	TR	E	-	TR	TR	-	TR	TR	-

Tabla VI
Valores medios de % en la muestra total y fracción 2-20 μ

AFLORES	MUESTRA TOTAL					FRACCIÓN 2-20 μ					
	FIL	PLG	CAL	DOL	ANF	SMC	CLO	PLG	ANF	CAL	DOL
PI	53	12	8	3	22	20	45	6	18	3	4
CPC	55	13	10	16	5	19	52	4	5	3	15
CY	54	29	10	-	4	26	39	26	4	-	-

Tabla VII
Valores medios de % y parámetros en minerales de la arcilla

FRACCIÓN < 2 μ				CLORITA				ESMECTITA		
AFLORES	MONT	BEID	CLO	$T_c(003)(\text{Å})$				b_o	$T_c(\text{Å})$	I_{Biscaye}
				b_o	2-20 μ	<2 μ	$d_{(001)}$			
PI	4	72	21	9.259	518	233	14.322	9.020	121	0.95
CPC	48	32	19	9.254	411	216	14.313	9.026	188	0.97
CY	30	62	7	9.254	344	191	14.341	9.023	214	0.97

Este último proceso tiene un carácter totalmente epigenético y debe representar la tendencia al reequilibrio en condiciones supergénicas de la paragénesis metamórfica. El desarrollo de esmectitas implica una meteorización importante en condiciones de escaso drenaje.

Los minerales involucrados en este proceso son fundamentalmente la clorita, el anfíbol y las plagioclasas. Los valores medidos de índice de Biscaye y tamaño de cristallito, claramente correlacionados, en las esmectitas indican un buen desarrollo del proceso meteórico.

Por otra parte, la aparición de beidellita y montmorillonita de manera simultánea y en porcentajes variables podría estar relacionada con el grado de alteración observado en las metabasitas. Efectivamente, Linares et al. (com. pers.) han encontrado una cierta relación entre la aparición de beidellita y

montmorillonita y algunos de los factores que terminan el proceso de alteración. Así, observan que hay una dependencia inicial de la composición de la roca y de la temperatura media a la que el proceso ocurre. Pero sobre todo, encuentran una distribución determinada de esmectita según el grado de alteración observado. De manera que, en una primera etapa, poco avanzada, aparece beidellita férrica, en la fase intermedia hay predominio de beidellita y finalmente la montmorillonita se forma en la etapa de mayor desarrollo del proceso de alteración.

Bibliografía

Albee, A. L. (1962). *Relationships between the mineral associations, chemical composition, physical pro -*

- erties of chlorite series*. Am. Mineralogist. 47: 851-870.
- Arana, R., Jaén, M. y Ortiz, R. (1982). *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia)*. I. Características generales y estudio microscópico. II. Estudio por difracción de rayos X. Anal. Univ. Murcia. Ciencias. XXXIX-XL: 27-54.
- Arana, R. y Ortiz, R. (1981). *Mineralizaciones de hierro asociadas a metabasitas de Santomera (Murcia)*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 5, 135-147.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la Provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis doc. Univ. Granada. 398 pp.
- Bayliss, P. (1975). *Nomenclature of trioctahedral chlorites*. Canad. Mineralogist. 13: 178-180.
- Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean*. Geol. Soc. Am. Bull. 76: 803-832.
- Brindley, G. W. (1961). *Chlorite minerals*. In «The x-ray identification and crystal structures of clay minerals». Ed. G. Brown. Min. Soc. London. 242-296.
- Despraides, A. (1983). *Relation entre le paramètre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application à l'étude des sédiments* Clay Minerals. 18: 165-175.
- Greene-Kelly, R. (1952). *Irreversible dehydration in montmorillonite*. Clay Mineral Bull. 1: 221-227.
- Kampschuur, W. (1972). *Geology of the Sierra de Carrascoy, SE Spain, With emphasis on alpine polyphase deformation*. GUA Papers. 1: 1-114.
- Nieto, F. (1983). *Las cloritas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Univ. Granada. 249 pp.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for the Pierre shale*. Geol. Sur. Prof. Paper. 391-C.
- Simon, O. J. (1963). *Geological investigations in the Sierra de Almagro, S.E. Spain*. Thesis Univ. Amsterdam, 164 p.

MINERALOGÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE ALGUNOS INCEPTISOLES Y ALFISOLES DE LA PROVINCIA DE HUELVA

J. L. Pérez Rodríguez*, P. Rodríguez**, C. Maqueda*, A. Valero**, J. L. Mudarra* y R. Jiménez**

*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. C.S.I.C. Apartado 1052. 41080 Sevilla.

**Escuela Universitaria del Profesorado de E.G.B. Avenida Cantero Cuadrado, n.º 6. Huelva.

ABSTRACT. — The mineralogical composition of the clay fraction of the three profiles, order inceptisol (one Lithic Xerochrept and two Typic Xerochrept) and three alfisols profiles, located nearby the Sierra of Huelva have been studied.

In soils inceptisols order the main components are illite and kaolinite (Lithic Xerochrept) also accompanied of vermiculite in B horizon. In soils Typic Xerochrept the main components are the same. Illite mineral is altered towards illite-vermiculite interstratified, vermiculite and aluminium-vermiculite: the proportion of these minerals of alteration increases with depth. The evolution mica-illite-vermiculite illite interstratified-alumina vermiculite is suggested.

On two of alfisols soils a mineralogical change is found length wise down the profile. Both soils are constituted by illite, kaolinite and something of vermiculite, with predominance of the first in the superior horizon; contrarily kaolinite is the main component in the inferior horizon. It's possible the disposition of one soil over other older. The remaining alfisol profile is principally composed by kaolinite of which its percentage is increased when descending the profile.

Key words: clay soils, alfisols, inceptisols, illite, vermiculite, kaolinite.

RESUMEN. — En este trabajo se estudia la mineralogía de la fracción arcilla de tres perfiles de suelos de orden inceptisol (un Xerochrept Lítico y dos Xerochrept Típico) y tres perfiles de orden alfisol del subgrupo Palexeralf, localizados en la zona de la sierra de la provincia de Huelva.

En los suelos de orden inceptisol, el Xerochrept Lítico está constituido por illita y caolinita, existiendo, además, vermiculita en el horizonte B. Los Xerochrept Típico están constituidos por illita y caolinita, alterándose el primero de estos minerales hacia un interstratificado illita-vermiculita, y vermiculita aluminica, incrementando estos minerales de alteración al descender en el perfil. Debido al pH de estos suelos se sugiere una evolución: Mica-illita-interstratificado illita-vermiculita-vermiculita-vermiculita aluminica.

En dos de los suelos alfisoles, se presenta una variación mineralógica a lo largo del perfil, estando constituidos por illita, caolinita y algo de vermiculita, con predominio del primero de estos minerales, en los horizontes superiores; siendo, por el contrario, la caolinita el mineral más abundante en los horizontes inferiores. Se sugiere la disposición de un suelo sobre otro más antiguo. El otro perfil alfisol está constituido principalmente por caolinita, cuya proporción incrementa al descender en el perfil.

Palabras clave: arcilla de suelos, alfi-

soles, inceptisoles, ilita, caolinita, vermiculita.

I. Introducción

Como es sabido hasta la aparición de la clasificación taxonómica de los suelos (Soil Survey Staff, 1960, 1975), no se utilizó la mineralogía como criterio diferenciador de los mismos. Sin embargo, los aspectos morfológicos, base de las clasificaciones tradicionales, dependen, en gran parte, de la mineralogía. Aunque la composición química, «per se» no se usa generalmente para este fin, sí se realizan muchas determinaciones físicas y químicas para determinar las causas de las diferencias morfológicas entre los distintos suelos. Asimismo, los factores generadores de suelos que determinan los procesos edafogenéticos y la morfología, han sido tenidos en cuenta en la mayoría de los esquemas.

Los métodos analíticos han experimentado en los últimos años un avance espectacular, por lo que la composición de un suelo puede determinarse con la exactitud requerida por una taxonomía. Sin embargo, aún restan algunos problemas en la cuantificación de la composición y en la correlación de las propiedades físicas y químicas con la mineralogía. El objetivo fundamental de toda taxonomía de suelos consiste en establecer clases que permitan el conocimiento de relaciones entre los mismos y determinar los factores responsables de sus propiedades. Por otra parte, las propiedades fisicoquímicas de los suelos en los que reside la responsabilidad de su utilización práctica, viene determinada por la composición de la mineralogía de la fracción arcilla, lo que hace sea de gran importancia el conocimiento de ésta (Pérez Rodríguez y col., 1985).

La mineralogía de la fracción arcilla de suelos ha sido ampliamente estudiada y sus datos se recogen en recopilaciones bibliográficas (Allen, 1977). Suelos Inceptisoles y Alfisoles españoles, han sido ampliamente estudiados por numerosos investigadores, tanto desde el punto de vista de su génesis, como mineralógico, pudiéndose citar entre ellos a Riesco y col. (1980), Jiménez Ba-

llestá y Guerra (1980 a y b), Martín de Vidales y Jiménez Ballesta (1981 a, b), Delgado Calvo-Flores y col. (1982), Gamuzio (1983) y Recio y col. (1985 a y b).

En clima templado la génesis y evolución de las arcillas viene condicionada por una hidrólisis progresiva, pudiendo ejercer la materia orgánica una gran influencia.

En medio ácido, como es el de los suelos objeto de estudio, se puede presentar un tipo de hidrólisis ácida, en que dependiendo de las características de la materia orgánica, la fracción arcilla puede evolucionar en el sentido: Mica-ilita-vermiculita-vermiculitas Al-cloritas, o darse fenómenos de destrucción o de formación de montmorillonita.

En el presente trabajo se estudia la mineralogía de la fracción arcilla de seis perfiles de suelos localizados en la zona norte de la provincia de Huelva. Tres de ellos corresponden a inceptisoles (Xerochrept Lítico y Xerochrept Típico) y tres perfiles alfisoles (Palexeralf) con objeto de tener un mejor conocimiento de estos suelos, pudiendo servir esto tanto para su clasificación, cartografía y evaluación.

II. Métodos experimentales

Las muestras se secaron al aire, se desmenuzaron, pasándolas a continuación por un tamiz de 2 mm. de malla. Se extrajo la fracción < 2 μ por sedimentación en la cual se efectuaron las determinaciones siguientes:

- Análisis término diferencial. Se ha empleado un aparato Rigaku PTC 10, empleando alúmina calcinada, como material de referencia, en atmósfera estática de aire.
- Difracción de rayos X. Se han hecho diagramas de polvo y de agregados orientados de todas las muestras. En los A.O. de las muestras saturadas en Mg^{++} , se han realizado los siguientes tratamientos: térmicos, solvatación con etilenglicol y DMSO. En las A. O. de las muestras saturadas en K^+ se calentó a 110 °C. En las muestras en que fue necesario se extrajo el aluminio inter-

laminar por el método de Tamura (1957), las cuales se saturaron con Mg^{++} y K^+ y se realizaron A.O. calentándose a $110^{\circ}C$ en el caso de las saturadas en potasio. Se ha empleado un difractómetro Siemens, modelo D-500.

- Microscopía electrónica. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido, marca ISI, modelo 40, con un analizador de energía dispersiva de rayos X, marca Kewex.

III. Resultados experimentales

Los perfiles, cuya fracción arcilla se estudia en este trabajo, se han tomado en la zona Norte de la sierra de Huelva. Dicha zona pertenece a Sierra Morena y geológicamente está situada en la zona 5 (Ossa-Morena), según la nomenclatura establecida por Lotze para las Variscidas Ibéricas.

Los tres perfiles de orden Inceptisol son: P-21, P-17 y P-22 y los de orden Alfisol: P-18, P-20 y P-23.

Perfiles Inceptisoles. El perfil P-21, pertenece al subgrupo Xerochrept Lítico. Se tomó en la zona de Aroche, siendo el material original pizarra del Cámbrico. Su pH es ácido, desde 5,1 a 5,4.

Los perfiles P-17 y P-22, pertenecen al subgrupo Xerochrept Típico. El primero de ellos se tomó en la zona de Sta. Olalla, siendo también la pizarra cambriana el material original; su pH varía de 5,9 a 5,4. En cuanto al perfil P-22, su localización está en la zona de Cumbres de San Bartolomé. El material original es una arenisca arcaica, tipo endógeno, y su pH, algo menos ácido, varía de 5,6 a 6,1.

En cuanto a los perfiles alfisoles, los tres pertenecen al subgrupo Palixeralf. El perfil P-18 se tomó en la zona de Santa Olalla, siendo el granito el material original. Su pH es débilmente ácido (pH 6). El perfil P-20, se tomó en la zona de Galaroza. Su pH es ácido (de 5,8 a 5) y el material original es pizarra. En cuanto al perfil P-23 se tomó en la zona de Almonaster. Al igual que el anterior, también es pizarra el material original y su pH varía de 5,9 a 6.

El estudio por difracción de rayos X de los tres perfiles inceptisoles (P-21, P-17 y

P-22), muestra una composición mineralógica de la fracción arcilla muy similar.

Los diagramas de polvo de la fracción arcilla de los horizontes superficiales de los suelos Xerochrept Típico presentan difracciones a $10,04 \text{ \AA}$, $4,99 \text{ \AA}$ y otras que se atribuyen a illita, a $7,18 \text{ \AA}$ correspondientes a caolinita o a un segundo orden de la de 14 \AA , la banda sobre 14 \AA puede atribuirse a vermiculita, clorita, montmorillonita e incluso aluminio interlamilar. Aparecen difracciones a $1,50 \text{ \AA}$ y $1,54 \text{ \AA}$, la primera correspondiente a minerales dioctaédricos y la segunda a trioctaédricos y a cuarzo. Dada la alta proporción de cuarzo existente en estas muestras (difracciones a $4,24 \text{ \AA}$, $3,37 \text{ \AA}$, $1,81 \text{ \AA}$, etc.), es de suponer que los minerales presentes sean dioctaédricos. Como minerales accesorios se presenta además del cuarzo, anteriormente mencionado, feldespato (difracción $3,20 \text{ \AA}$) y gibsita (difracción $4,85 \text{ \AA}$).

Los diagramas de rayos X de un horizonte superficial de uno de estos perfiles se dan en las Figs. 1 y 2. En los diagramas de los A.O. (Fig. 1b) aparecen difracciones de $10,04$ y $7,18 \text{ \AA}$ muy intensas y difracciones a $14,01$ y $11,77 \text{ \AA}$ de mucha menor intensidad que las dos anteriormente comentadas. El tratamiento con etilenglicol no modifica las difracciones de 14 \AA ni de $11,77 \text{ \AA}$ (Fig. 1c), lo que desecha la presencia de esmectitas. La solvatación con DMSO produce un hinchamiento de la difracción de $7,18 \text{ \AA}$ a $11,18 \text{ \AA}$ (Fig. 1d), lo que indica que esta difracción de $7,18 \text{ \AA}$ se debe a caolín. Las difracciones de 14 y $11,77 \text{ \AA}$ desaparecen tras el calentamiento de $550^{\circ}C$ de la muestra saturada en Mg^{++} (Fig. 2a), lo que desecha la presencia de clorita, quedando el pico de la difracción de 10 \AA abierto hacia espaciados altos. La saturación en K^+ y posterior calentamiento a $110^{\circ}C$ (Fig. 2b) hace que desaparezca la de 14 \AA y disminuye a la de $11,77 \text{ \AA}$, pero quedando una muy abierta a la difracción de 10 \AA , por lo que no se desecha la presencia de aluminio interlamilar. La extracción de aluminio con ditionito-citrato y posterior saturación de la muestra con Mg^{++} produce en los diagramas de A.O. (Fig. 2c) una disminución de las difracciones a $11,77 \text{ \AA}$ e

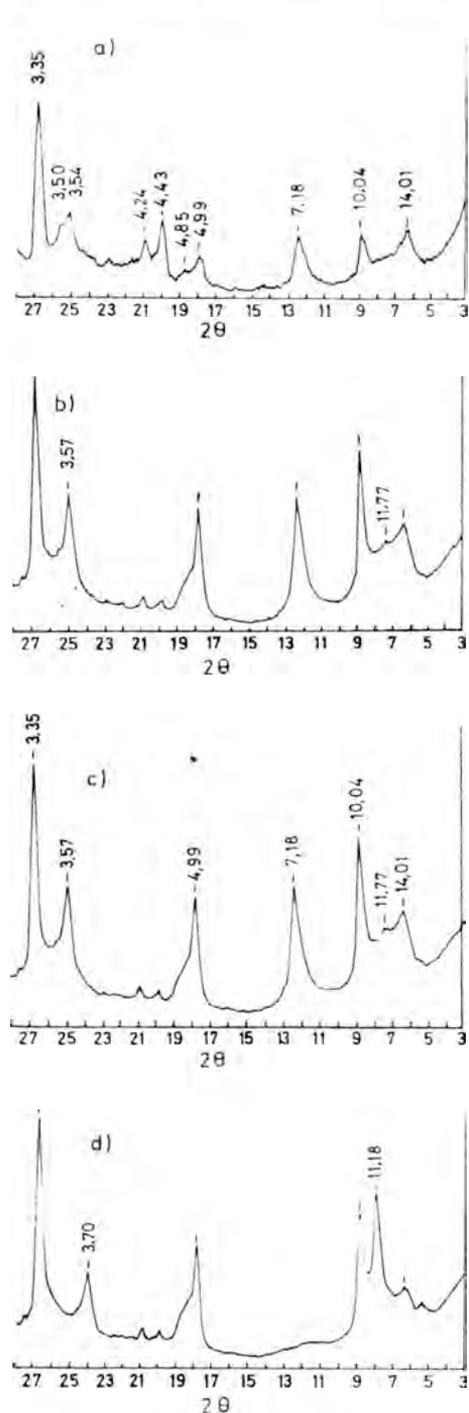


Figura 1. Diagramas de rayos X de la fracción arcilla del horizonte superficial de un suelo inceptisol. a) polvo, b) A.O., c) A.O. + E.G., d) A.O. + DMSO.

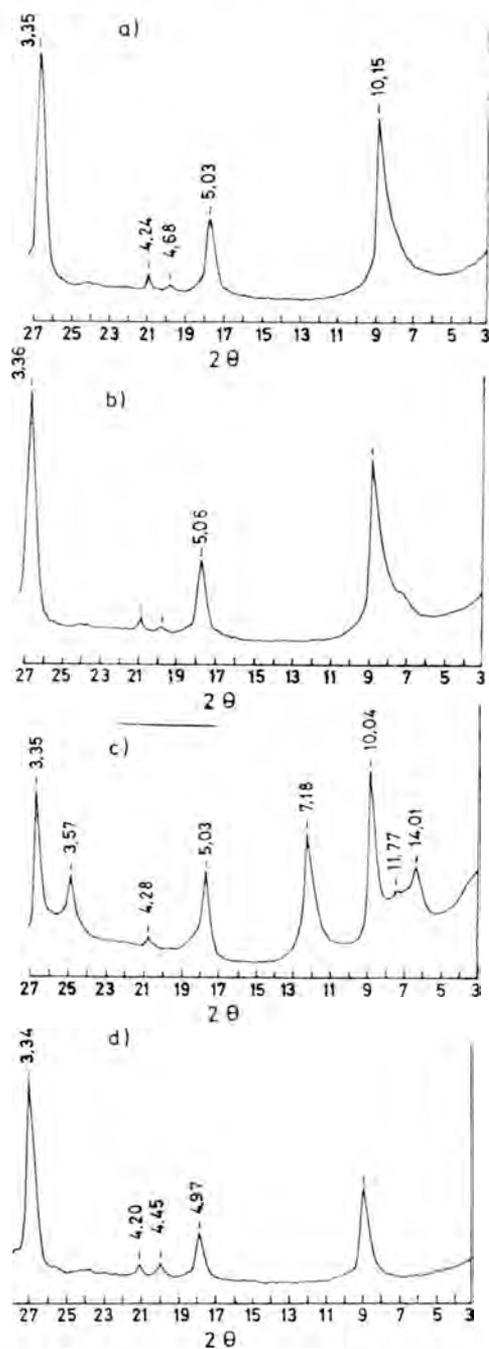


Figura 2. Diagramas de rayos X de la fracción arcilla del horizonte superficial de un suelo inceptisol. a) calentada a 550 °C; b) saturada en K⁺ y calentada a 110 °C; c) extraída con ditionito-citrato y saturada en Mg⁺⁺; d) ídem; c) saturada en K⁺ y calentada a 110 °C

incremento en intensidad de la de 14 Å. La saturación con K^+ y posterior calentamiento a 110 °C de la muestra extraída con ditionito-citrato (Fig. 2d) produce la desaparición de las difracciones por encima de 14 Å, quedando bien definida la de 10 Å.

De todos los datos expuestos se deduce que los horizontes superficiales de estos suelos están constituidos por illita y caolinita predominantemente, estando presente en pequeña proporción vermiculita, interestratificado vermiculita-illita y vermiculita alumínica.

El resto de los horizontes de estos perfiles presentan una composición similar al anteriormente descrito, sólo se aprecia un pequeño incremento en las proporciones de vermiculita, interestratificado illita-vermiculita y vermiculita alumínica al descender en los perfiles.

El suelo Xerochrept Lítico, también incluido en el orden inceptisol, está constituido por illita y caolinita, estando presente también en el horizonte B algo de vermiculita.

El análisis térmico diferencial de una muestra de un horizonte de estos suelos se da en la Fig. 3. En la muestra sin eliminar materia orgánica (Fig. 3a) se presenta un efecto endotérmico a 110 °C, correspondiente a agua adsorbida, seguido de dos efectos exotérmicos a 350 y 420 °C debido a oxidación de materia orgánica. El análisis térmico diferencial realizado en las muestras, tras eliminar la materia orgánica (Fig. 3b), presenta un efecto endotérmico sobre 350 °C, que pueden atribuirse a la presencia de óxidos hidratados de hierro y/o aluminio. El resto de los efectos térmicos que aparecen corresponden con el de los materiales ilíticos y caoliniticos determinados por rayos X (Mackenzie, 1970).

Al microscopio electrónico de barrido estas muestras no presentan morfologías características de minerales del grupo del caolín bien cristalizados. Una visión general de una de estas muestras se puede observar en la fotografía n.º 1.

Se aprecia gran multitud de láminas sin morfología definida, el análisis químico de este campo, realizado por energía dispersiva de rayos X, indica que están constituidas

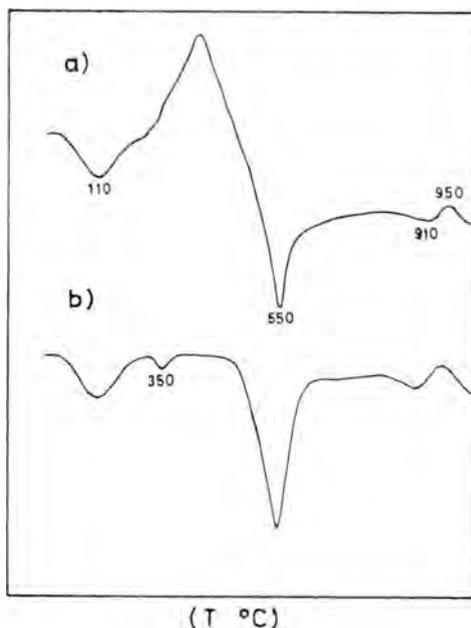


Figura 3. ATD de la fracción arcilla del horizonte superficial de un suelo inceptisol. a) Natural; b) eliminada materia orgánica.

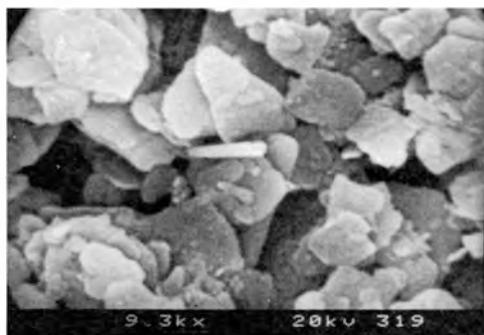


Foto 1

por Si, Al, K, Fe y Ti. El cristal que aparece en el centro de la fotografía, con forma circular, está constituido sólo por Ti. En la fotografía n.º 2 se observa un campo en que algunos cristales están constituidos sólo por Si y Al, por lo que corresponden con caolinita, mientras que otros cristales, que aparecen en la foto con un color más oscuro, están constituidos sólo por Al. El análisis químico de los cristales que se observan en la fotografía n.º 3 coinciden con caolinita.

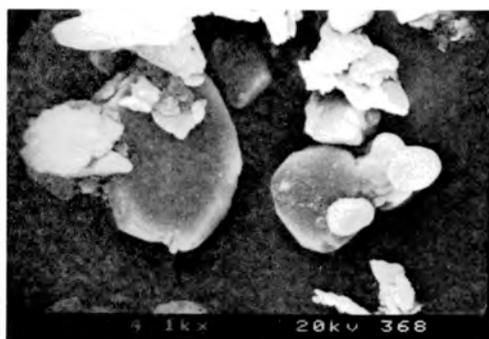


Foto 2

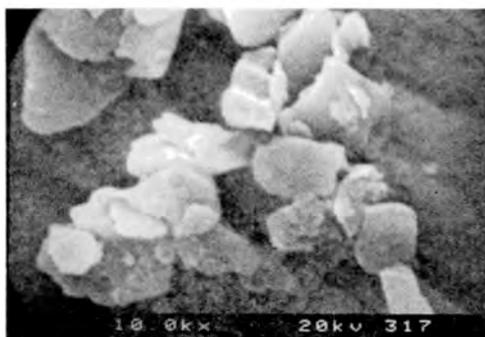


Foto 3

Dos de los perfiles de los suelos alfisoles (P-18 y P-20) tienen una mineralogía diferente a lo largo del perfil, presentando el tercero de los estudiados (P-23) una mineralogía similar en los distintos horizontes y

Dos de los perfiles de los suelos alfisoles (P-18 y P-20) tienen una mineralogía diferente a lo largo del perfil, presentando el tercero de los estudiados (P-23) una mineralogía similar en los distintos horizontes y parecida a la de los inferiores de los otros dos perfiles.

En la Fig. 4 se dan los diagramas de polvo y agregados orientados de la fracción arcilla, sometidas a distintos tratamientos de un horizonte superficial. En el diagrama de polvo (Fig. 4a) se observan difracciones a 10,04, 4,99, 4,43, 3,33 Å, etc., atribuíbles a ilita, así como a 7,18, 4,43, 3,57 Å de caolín. Los diagramas de A.O. de esta muestra saturada en Mg^{++} (Fig. 4b), presentan difracciones a 10,04 y 7,18 Å muy

intensas, así como otros órdenes correspondientes a estas difracciones. El espaciado de 7,18 Å hincha completamente con DMSO (Fig. 4c). Estos datos están de acuerdo con la presencia en esta muestra de ilita y caolinita, con proporciones superiores del primero según estimaciones semicuantitativas. Al descender en el perfil se encuentra un aumento en la proporción de caolinita, llegando a ser predominante, estando la ilita en proporción baja (Fig. 5). En uno de los perfiles también se han detectado indicios de vermiculita. En las muestras más caoliniticas se han determinado los índices de cristalinidad de Hinckley (1963), presentando valores de cristalinidad baja.

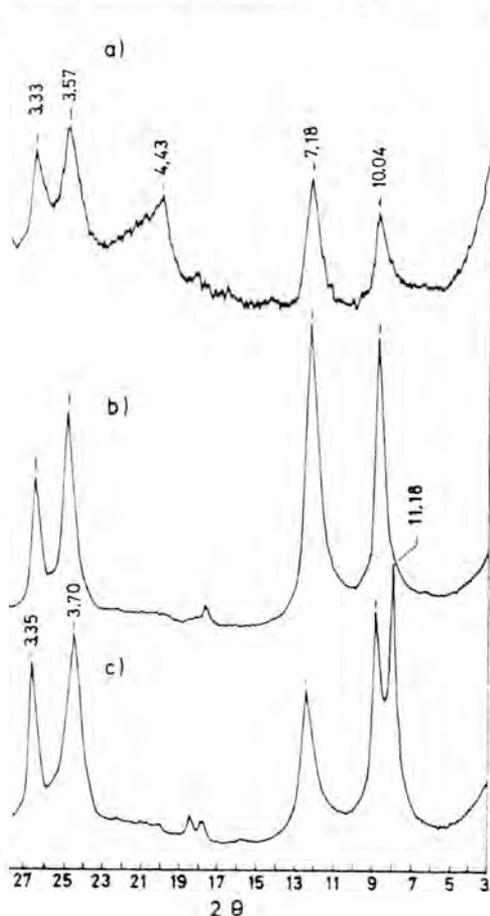


Figura 4. Diagramas de rayos X de la fracción arcilla del horizonte superficial de un suelo alfisol. a) Polvo; b) A.O.; c) A.O. + DMSO.

La observación al microscopio electrónico muestra una morfología laminar, sin aparecer cristales de caolín bien cristalizados. En la fotografía n.º 4 se puede observar una visión general de una muestra de un horizonte superficial que está constituida químicamente por Si, Al con algo de K y Fe, aunque muchos de los cristales presentes estén constituidos sólo por Si y Al, confirmando la presencia de caolín (cristales más claros del centro de la fotografía).

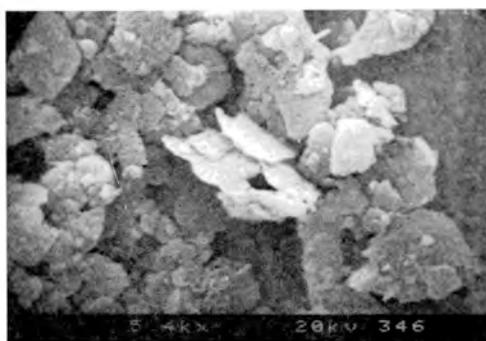


Foto 4

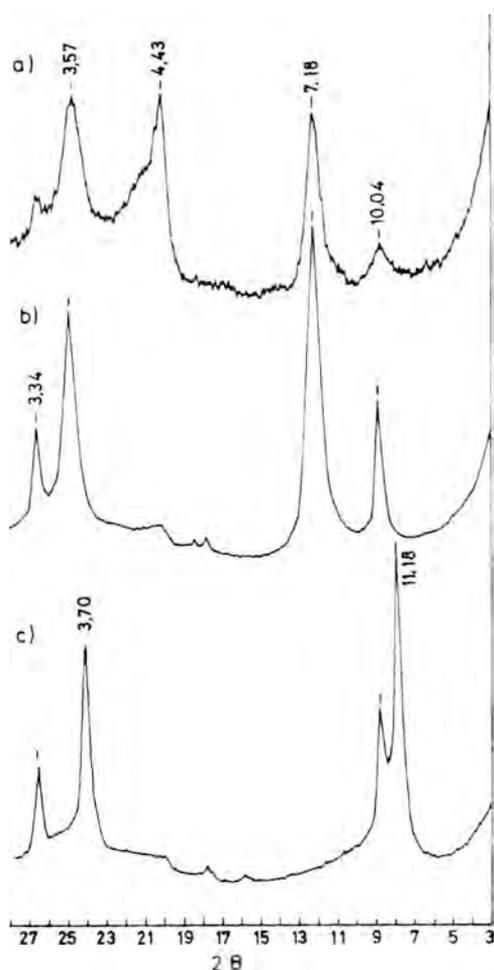


Figura 5. Diagramas de rayos X de la fracción arcilla del horizonte inferior de un suelo alfisol. a) Polvo; b) A.O.; c) A.O. + DMSO.

IV. Discusión General

En función de las determinaciones anteriores, se puede afirmar que en los suelos de orden inceptisol, el Xerochrept Lítico, P-21, está constituido en su fracción arcilla por illita, caolinita y algo de vermiculita en el horizonte B y los Xerochrept Típico por illita y caolinita, alterándose la illita a interstratificado illita-vermiculita, vermiculita, vermiculita con aluminio interlaminar, incrementando estos productos de alteración al descender en el perfil. Las condiciones de pH de estos suelos pueden evolucionar la arcilla en la secuencia mica-illita-illita vermiculita-vermiculita-vermiculita aluminica.

En los suelos alfisoles, los P-18 y P-20, se presenta una variación mineralógica a lo largo del perfil, estando constituidos los horizontes superficiales por illita y caolinita y algo de vermiculita, predominando el primero de los minerales mencionados. A lo largo del perfil se aprecia un cambio mineralógico, con un predominio de caolinita, llegando a quedar la illita en muy baja proporción. Este cambio mineralógico, sin que se produzca alteración de illita, sugiere, no una evolución del suelo, sino un aporte de un suelo sobre otro original.

El otro perfil alfisol estudiado, P-23, tiene cierta similaridad con los horizontes inferiores de los perfiles anteriormente comentados, P-18 y P-20.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica la ayuda económica para realizar este trabajo, a través, del proyecto n.º 3522.

V. Bibliografía

- Alleen, B. L. (1977). *Mineralogy and Soil Taxonomy: en Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, U.S.A.
- Delgado Calvo-Flores, R.; Barahona, E.; Huertas, F. y Linares, J. (1982). *Los inceptisoles de la cuenca alta del río Dilar (Sierra Nevada)*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 41, 83-113.
- Gamuzzio, J. (1983). *Formaciones edáficas de la región de Ocaña (Toledo). II. Inceptisoles y alfisoles*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 42, 1555-1573.
- Hinckley, D. N. (1954). *Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina*. Clays and Clay Miner. 11th Conf. 229-235. Pergamon Press. London.
- Jiménez Ballesta, R. y Guerra, A. (1980a). *Inceptisoles sobre materiales carbonatados en clima mediterráneo de la provincia de Castellón de la Plana*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 39, 19-35.
- Jiménez Ballesta, R. y Guerra, A. (1980b). *Alfisoles sobre materiales carbonatados en clima mediterráneo de la provincia de Castellón de la Plana*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 39, 465-475.
- Mackenzie, R. C. (1970). *Differential Thermal Analysis*. R. C. Mackenzie, ed., Academic Press. London.
- Martín de Vidales, J. L. y Jiménez Ballesta, R. (1981a). *Estudio sobre la caracterización, génesis y evolución de suelos en la alcarría conquense. II. Inceptisoles*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 40, 1999-2021.
- Martín de Vidales, J. L. y Jiménez Ballesta, R. (1981b). *Estudio sobre la caracterización, génesis y evolución de suelos en la alcarría conquense. IV. Alfisoles*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 40, 2041-2056.
- Pérez Rodríguez, J. L.; Ruiz Carvajal, J.; De la Rosa, D. y Maqueda, C. (1985). *Cation exchange capacity vs. mineralogical and engineering properties in Seville soils*. 5th Meeting of the European Clay Groups, Prague, 603-608.
- Recio, P.; García-González, M. T. y García Vicente, J. (1985). *Alfisoles de los montes de Toledo. I. Perfil Typic Palexeralf. Estudio mineralógico de la fracción arcilla por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 44, 633-647.
- Recio, P. y García-González, M. T. (1985). *Alfisoles de los montes de Toledo. III. Perfil Ultic Palexeralf. Estudio mineralógico de la fracción arcilla por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 44, 963-976.
- Riesgo, M. P.; García-González, M. T. y García Vicente, J. (1980). *Mineralogía de la fracción arcilla de Gredos y Gata. I. Grupo Inceptisol Ochrep*. Anal. Edaf. y Agrobiol. 39, 1985-2003.
- Soil Survey Staff (1960). *Soil Classification, a Comprehensive System: 7th Approximation* soil Conservation Service, USDA.
- Soil Survey Staff (1975). *Soil Taxonomy, a basic system of soil classification for mapping and interpreting soil surveys*. Agric. Handb. n.º 436. U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.
- Tamura, T. (1957). *Identification of the 14 Å clay mineral component*. Amer. Min. 42, 107-110.

MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE SUELOS FORMADOS A PARTIR DE FORTUNITAS (FORTUNA, MURCIA)

J. Martínez Sánchez, P. Linares y L. J. Alfás.

Departamento de Geología. Universidad de Murcia 30001.

ABSTRACT. — The authors study by x-ray diffraction the clay mineralogical composition of three pedons (Lithic Torriorthent, Lithic Xerollic Calciorthid, and Thapto-calciorthidic Torriorthent developed on fortune, under an open xerophytic vegetation belonging to the Siderito-Thymetum hyemalis association and aridic-thermic pedoclimatic conditions.

The main clay components are smectite, phlogopite, and talc, with minor amounts of kaolinite, feldspars, and, occasionally, a 24 Å interstratified mineral and very little quartz.

The clay fraction extracted from the Lithic Torriorthent is already smectitic in nature, but it contains appreciable amounts of talc and phlogopite, two mineral components the proportion of which decreases in the more developed soils at the same time that an increase in the smectite proportion is observed.

The smectitic component, with several well defined high diffraction orders and positive Greene-Kelly test, can be identified as a saponite having a 9.146 Å mean b parameter.

Key words: Torriorthent, Calciorthid, smectite, saponite, talc, phlogopite.

RESUMEN. — Se estudia por difracción de rayos X la composición mineralógica de tres pedones (Torriorthent lítico, Calciorthid lítico xeróllico y Torriorthent thapto-calciorthídico), formados a partir de fortunitas,

bajo una vegetación xerofítica abierta de la asociación Siderito-Thymetum hyemalis y unas condiciones edafoclimáticas arídico-termicas.

Los componentes mayoritarios de la arcilla son esmectita, flogopita y talco, a los que acompañan en pequeña cantidad caolinita, feldespatos y, ocasionalmente, un mineral interestratificado de 24 Å y muy poco cuarzo.

La fracción arcilla extraída del Torriorthent lítico es ya de naturaleza esmectítica, pero contiene abundante talco y flogopita, componentes cuya proporción disminuye en los suelos más desarrollados, al propio tiempo que aumenta la de esmectita.

El componente esmectítico, que presenta varios órdenes superiores bien definidos y una prueba de Greene-Kelly positiva, se identifica como una saponita con un parámetro b medio de 9.146 Å.

Palabras clave: Torriorthent, Calciorthid, esmectita, saponita, talco, flogopita

Introducción

Entre los diversos materiales litológicos existentes en la Región de Murcia, muy predominantemente de origen sedimentario, las rocas magmáticas están presentes en numerosos afloramientos, todos ellos de extensión muy reducida, pese a lo cual ofrecen un interés singular como factor de edafogénesis, ya que permiten estudiar la

formación de arcilla en los suelos desarrollados a partir de las mismas y en condiciones de clima mediterráneo semiárido según mecanismos distintos del de una simple herencia, mecanismo de arcilogénesis que, como ha sido puesto de maniifiesto por diversos autores (Alías, Linares y Ortiz, 1977; Alías y Ortiz, 1977; Alías y Ortiz, 1978; Sánchez García, 1975; Alías y Pérez Sirvent, 1983), es el que prevalece en los suelos cuyo material original es sedimentario y sigue siendo importante en los suelos de rocas metamórficas (Alías, Ortiz y Albaladejo, 1977, 1979).

Habida cuenta de la diversidad de rocas magmáticas presentes en la región, buena parte de las cuales son de tipo lamproítico, se han seleccionado para este estudio los suelos desarrollados a partir de las fortunitas de los Cabecicos Negros, al SE. de Fortuna (Murcia), rocas volcánicas que desde que fueran estudiadas por Ossan en 1906 han merecido la atención de diversos autores (Fúster, Gastesi, Sagredo y Feroso, 1967; López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980).

Se atiende a este trabajo a las propiedades y características analíticas generales necesarias para una adecuada caracterización tipológica de los suelos según el sistema taxonómico norteamericano (U.S.D.A., 1975) y al estudio de la composición mineralógica de la fracción arcilla extraída de los distintos horizontes, cuyos resultados servirán de base para un estudio edafomíneralogénico posterior.

Métodos de estudio

Se han determinado los contenidos en carbono orgánico (Anne, 1945), nitrógeno total (Duchaufour, 1975) y carbonato cálcico (calcímetro de Bernard), así como los valores de pH (Peech, 1965), capacidad de cambio catiónico (Chapman, 1965) y conductividad eléctrica del extracto de saturación (Bower y Wilcox, 1965).

La extracción de la fracción arcilla se ha realizado tras dispersión de la muestra una vez eliminados los carbonatos (Ostrom, 1961) y la materia orgánica (Kunze, 1965).

Los diagramas de rayos X se han obtenido con difractómetro provisto de go-

niómetro vertical de amplio margen de exploración y unidad de control y registro, con radiación $K\alpha$ Cu, operando con arcilla en polvo al azar y en agregado orientado saturada en magnesio y potasio (Jackson, 1956), solvatada con etilenglicol y con glicerina (Bradley, 1945; Bridley, 1966).

Se ha realizado también la prueba de Greene-Kelly (1953) para distinguir entre los minerales del grupo montmorillonita-beidellita-saponita, así como algunos tratamientos complementarios, tales como el de calentamiento a 500 °C (Whittig, 1965).

Suelos estudiados

Se han seleccionado tres pedones con diferente grado de evolución, aunque todos ellos de perfil A-C(R), formados a partir de las fortunitas que afloran en las inmediaciones de la confluencia de las ramblas del Ajauque y del Cantalar, Fig. 1.

El clima es mediterráneo semiárido, con unos valores anuales medios de $T = 19.4$ °C y $P = 295$ mm., para la estación meteorológica de Abanilla.

La vegetación corresponde a un fragmento de la asociación Siderito-Thymetum hyemalis O. Bolós, 1975, con muy abundante *Anthyllis cytisoides*, al que acompañan *Thimelaesa hirsuta*, *Asphodelus microcarpus*, etc.

Perfil I: Torriorthent lítico (USDA, 1975), con A de 6 a 8 cm. de espesor, directamente sobre la roca, 10YR6/2 en seco y 10YR3.5/2 en húmedo, con estructura poliédrica subangular débil; ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable y ligeramente duro. Contiene abundantes gravas angulosas de fortunita lavadas en su cara superior y recubiertas de carbonato cálcico en las demás. Muy calizo.

Perfil II: Calciorthid lítico xerófilo (USDA, 1975), con secuencia de horizontes A(0-15) -Ck1(15-35) -Ck2 & R(+ 35 cm.). Hor. A: 5Y4.5/2.5 en seco y 2.5Y3/2 en húmedo, con estructura grumosa fina, moderada; ligeramente adherente, ligeramente plástico, muy friable, blando; contiene algunas gravas de fortunita poco alterada; calizo. Hor. Ck1: 5Y5/3 en seco y 2.5Y4/2 en húmedo, sin estructura ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable a firme,

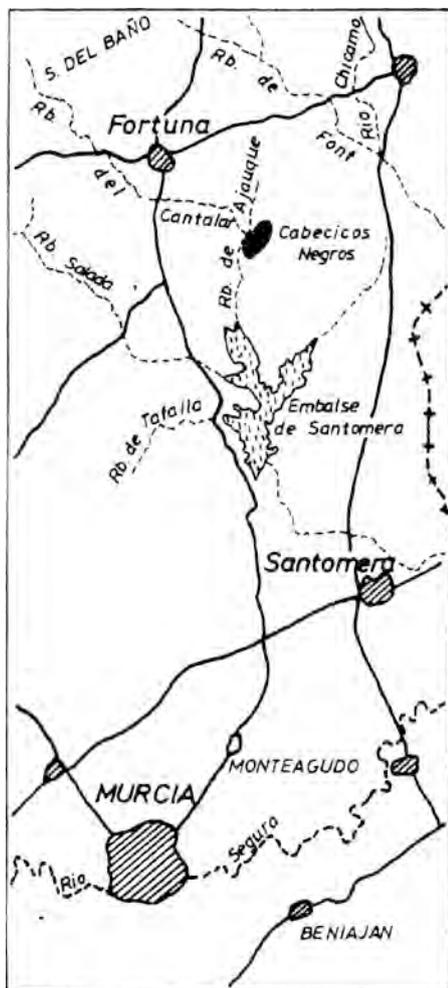


Figura 1. Situación geográfica.

ligeramente duro; contiene frecuentes gravas angulosas de fortunita; muy calizo, con frecuentes manchas blancas y revestimientos de carbonato cálcico secundario. *Hor. Ck2 & R: 5Y5.5/3 en seco y 2.5Y4/2 en húmedo*; contiene abundantes fragmentos angulosos de fortunita ligeramente meteorizada y escasa tierra fina; muy calizo, con muchas manchas blancas y abundantes revestimientos de carbonato cálcico secundario.

*Perfil III: Torriorthent thapto-calciorthídico (USDA, 1975), en el que un recubrimiento de 32 cm. de espesor (A = 0-12 y C = 12-32 cm.) fosiliza a un Calciorthid xeróllico con secuencia de horizontes Ab(32-52)-AbCk(52-74)-Ck1(74-107)-Ck2(107-135)-Ck&R (+135). *Hor. A y C:**

2.5Y5.5/2 en seco y 2.5Y4/2 en húmedo, con estructura poliédrica subangular fina, muy débil; ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable, ligeramente duro; contienen pocas piedras angulosas de fortunita; muy calizos. *Hor. Ab: 10YR4/2 en seco y 10YR2/2 en húmedo*, con estructura poliédrica subangular gruesa, moderada, casi masivo; ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable, muy duro; sin gravas; débilmente calizo, con escasas eflorescencias blancas. *Hor. AbCk: 10YR5/2 en seco y 10YR3/2.5 en húmedo*, con estructura poliédrica subangular gruesa, moderada, casi masivo; ligeramente adherente, ligeramente plástico, muy friable, muy duro; sin gravas; débilmente calizo, con escasas manchas blancas, pequeñas, de acumulación de carbonato cálcico. *Hor. Ck1 y Ck2: 10YR5/2.5 y 2.5Y7.5/2 en seco y 10YR3.5/3 y 2.5Y6/3 en húmedo*, respectivamente, con estructura muy débil, casi masivos; ligeramente adherentes, ligeramente plásticos, muy friables, duro y muy duro; sin gravas; muy calizos, con abundantes manchas blancas de carbonato secundario. *Hor. Ck&R: 2.5Y6.5/3, en seco y 2.5Y5/3.5, en húmedo*; sin estructura; muy abundantes fragmentos de fortunita y algo de tierra fina; calizo, con un reticulado de manchas blancas de este constituyente.

Datos analíticos generales

En la Tabla I se recogen los resultados de las determinaciones analíticas realizadas.

En concordancia con las condiciones bioclimáticas de la edafogénesis, el contenido en materia orgánica es en los tres pedones relativamente bajo y destaca el valor más alto en el horizonte Ab del Torriorthent thapto-calciorthídico. Los contenidos en nitrógeno total guardan una estrecha relación con la materia orgánica, de tal manera que los valores de la razón C/N son muy próximos a 10 en los distintos horizontes A húmiferos.

Aunque todos los horizontes contienen CO_3Ca , existen muy significativas diferencias entre los distintos pedones. Los suelos menos evolucionados (Torriorthent lítico y Calciorthid lítico xeróllico), así como los materiales que recubren al Calciorthid del Torriorthent thapto-calciorthídico, contie-

Tabla I
Datos analíticos generales de los suelos.

MUESTRA	%C	%N	C/N	%CO ₂ Ca	pH		T*	C.E.**	TEXTURA
					H ₂ O	CaCl ₂			
I-A	1.30	0.11	11.4	9.24	7.40	7.00	18.81	1.16	LIMO ARENOSA
II-A	1.03	0.11	9.2	4.28	7.60	7.20	13.16	1.05	ARENO LIMOSA
II-Ck1	0.51	0.04	11.1	5.38	7.70	7.20	12.00	1.90	ARENO LIMOSA
II-Ck2&R	0.34	0.03	10.4	9.48	8.05	7.40	-	-	ARENO LIMOSA
III-A	1.01	0.09	10.4	6.84	7.60	6.80	14.06	1.10	ARENO LIMOSA
III-C	0.79	0.06	11.6	5.85	7.50	6.90	15.94	0.85	ARENO LIMOSA
III-Ab	1.63	0.15	10.7	0.46	7.40	6.70	18.64	1.00	ARENO LIMOSA
III-AbC	0.51	0.07	6.5	0.63	7.40	7.00	18.97	0.85	ARENO LIMOSA
III-Ck1	0.43	0.07	5.7	3.30	7.80	7.50	18.24	0.80	ARENO LIMOSA
III-Ck2	0.39	0.06	6.4	22.22	8.00	7.40	17.32	1.20	ARENO LIMOSA
III-Ck&R	-	-	-	10.57	8.00	7.50	-	1.30	ARENO LIMOSA

* MEQ/ 100 GR. SUELO

** MMHOS / CM. A 25 °C

nen abundante CO₂Ca, a la vez que resulta evidente la acumulación de este constituyente en los horizontes Ck. Por el contrario, los horizontes Ab y AbCk del suelo enterrado están casi descarboxatados y la

acumulación en los horizontes Ck es muy intensa.

Los valores de pH medidos en agua son ligeramente mayores de 7, como corresponden a suelos con CO₂Ca, y los determinados en CaCl₂ muy próximos a este valor; como era de esperar, es el horizonte Ab del Calciorthid enterrado el de pH más bajos. La conductividad eléctrica del extracto de saturación es en todas las muestras menor de 2 mm. hos/cm. en buena concordancia con la naturaleza del material litológico, y la capacidad de cambio catiónico es considerablemente alta para suelos con bajo contenido en materia orgánica y en fracciones finas, lo cual indica ya que en la composición de arcilla deben intervenir minerales con alta capacidad de cambio.

Mineralogía de arcillas

Arcilla en polvo al azar

Los difractogramas de polvo, de los que se reproducen en la Fig. 2 los correspondientes a los horizontes humíferos de los tres pedones, ponen de manifiesto que el

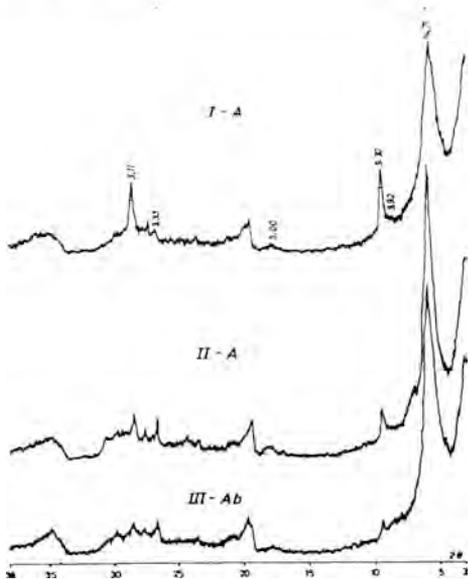


Figura 2. Difractogramas de polvo de arcilla-Mg.

constituyente mayoritario es un mineral de 14-15 Å, al que acompaña una proporción importante de talco en el Torriorthent lítico, que disminuye apreciablemente en la Calciorthid xeróllico y el Torriorthent thapto-calciorthídico, así como muy escasa flogopita y feldspatos próximos a la sanidina. Pueden existir además cantidades muy pequeñas de caolinita y cuarzo. La arcilla del horizonte A del Calciorthid xeróllico (II-A) contiene un mineral interestratificado, a juzgar por su reflexión de segundo orden a 12.7 Å.

Los silicatos laminares son predominantemente de tipo trioctaédrico, aceptando, como es general, que el valor $d(060)$ de 1.51 Å, marque la separación entre los di y trioctaédricos, y más específicamente deben corresponder a esmectitas magnésicas, de acuerdo con los valores dados por Desprairies (1983), ya que presentan una reflexión (060) muy bien definida, Fig. 3, a partir de la cual se calcula un parámetro b medio de 9.146 Å, que puede ser asignado a la esmectita como mineral netamente predominante, si bien coincide con el del talco, cuya proporción es importante en los suelos muy escasamente evolucionados.

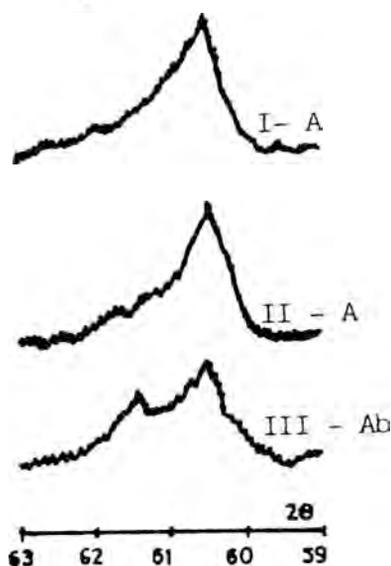


Figura 3. Reflexiones (060).

Es general que la arcilla de estos suelos con menor grado de evolución presente una reflexión (060) única, a partir de la cual se

calcula un parámetro $b=9.175$ Å y un $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}) = 2.55 \pm 0.17$ en posición tetraédrica y octaédrica (Desprairies, 1983). Por el contrario, la fracción arcilla de todos los horizontes del Torriorthent thapto-calciorthídico presenta dos reflexiones también bastante bien definidas en la zona de $2\theta = 60-62^\circ$ y ambas pueden ser atribuidas a esmectitas, ya que los otros constituyentes son muy minoritarios. A partir de estas reflexiones se calcula un parámetro $b = 9.168$ a 9.180 Å, para la primera, y $b = 9.042$ a 9.060 Å, para la segunda, siendo más intensa la primera; el valor medio resulta en este perfil de $b = 9.126$ Å. Estos resultados indican que debe tratarse de una mezcla heterogénea de esmectitas, para las que, aplicando la fórmula dada por Desprairies (1983), se calcula que $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe})$ tiene un valor medio de 1.94 ± 0.04 .

Arcilla en agregado orientado

Los diagramas de agregado orientado de las arcillas del Torriorthent lítico y del Calciorthid xeróllico saturadas en magnesio y solvatadas con etilenglicol y con glicerol, Fig. 4, así como las calentadas a 500°C , confirman la composición mineralógica deducida a partir del diagrama de polvo y, además, ponen de manifiesto la presencia de una escasa proporción de caolinita, al propio tiempo que permiten afirmar que el mineral responsable de la reflexión 14-15 Å es una esmectita, ya que expande con etilenglicol y con glicerol a 17.0 y 17.7 Å, respectivamente, presentando reflexiones de orden superior particularmente bien definidas con etilenglicol, y contrae a 9.6-10 Å. Por otra parte, es evidente la existencia en el horizonte A del Calciorthid xeróllico de un interestratificado con $d(001)$ a 23.85 Å (Mg) y 26.75 Å (EG), cuyo segundo orden da lugar a una inflexión en el lado de ángulos altos del pico de la esmectita. Puede observarse que el talco es un constituyente importante, mientras que la proporción de flogopita es muy baja.

A partir de los difractogramas de los distintos horizontes del Torriorthent thapto-calciorthídico, Fig. 5, se deduce que la es-

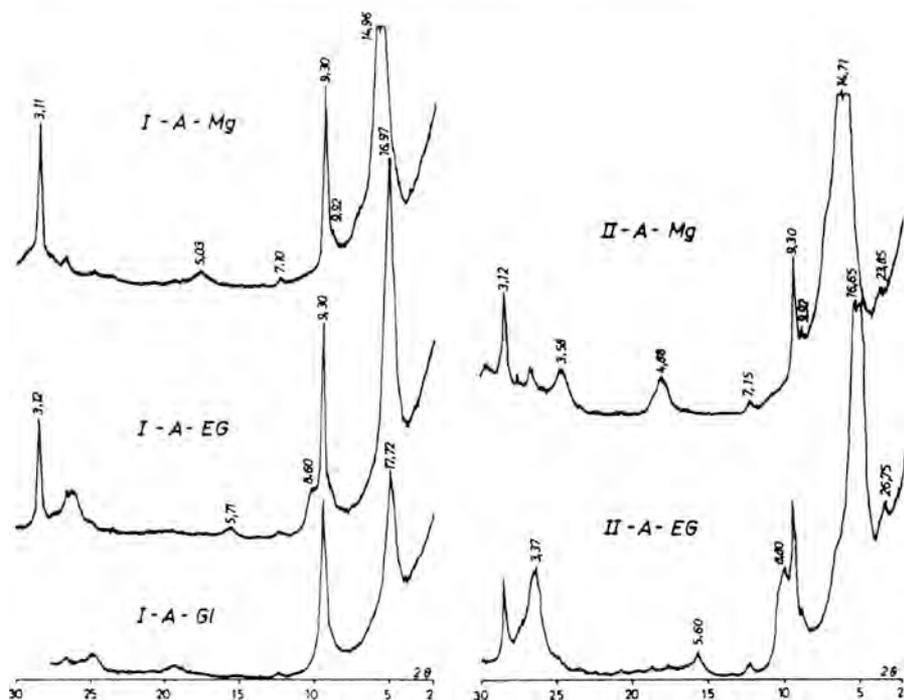


Figura 4. Difractogramas de agregado orientado de arcilla-Mg-EG-GI.

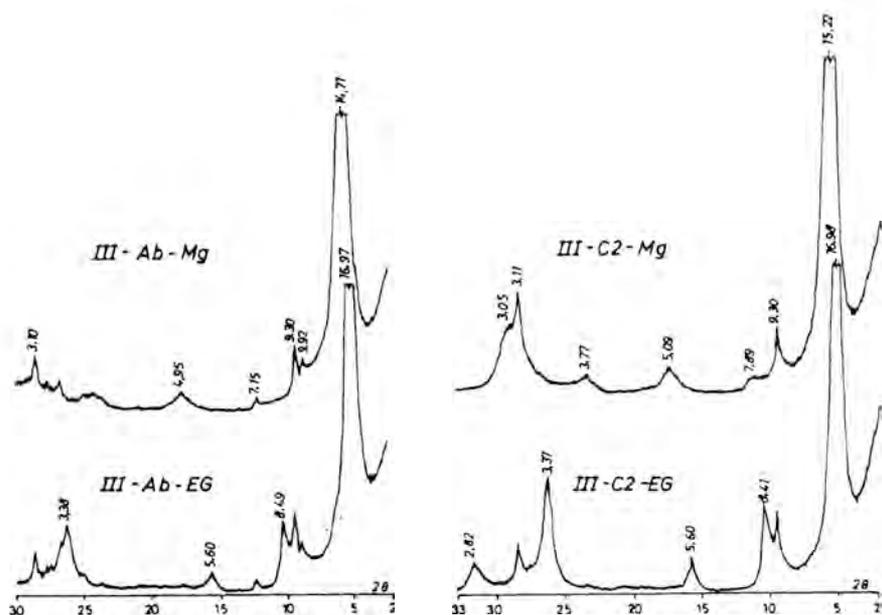


Figura 5. Difractogramas de agregado orientado de arcilla-Mg-EG-GI.

mectita es el constituyente todavía más pre-dominante, mientras que la proporción de talco disminuye considerablemente, así como la de flogopita, además, no se detecta ningún mineral interstratificado y, en cuanto a la caolinita se refiere, se observa con nitidez en los horizontes superiores del suelo enterrado y no así en los de profundidad.

Las muestras saturadas con potasio presentan una banda en la zona de los 11 Å, Fig. 6, que puede indicar la existencia de dos tipos de esmectita en cuanto a carga se refiere (Weaver, 1958; Gordunov y Gradusov, 1966; Thorez, 1975). Por solvatación con etilenglicol se produce una expansión a 16.7 Å, mientras que, cuando se solvatan con glicerol líquido dan una reflexión intensa a 17.7 Å y otra a 14.0 Å, es decir que, teniendo en cuenta los valores dados por Quakernaat (1968), se trataría de una esmectita de baja carga con algo de esmectita de alta carga.

Prueba de Greene-Kelly

A fin de conocer algo más sobre la posible especie mineralógica del grupo de las esmectitas presente en los suelos estudiados, se ha realizado la prueba de Greene-Kelly (1953), cuyos resultados gráficos para algunos horizontes se ilustran en la Fig. 7.

Las muestras saturadas con litio presentan, aparte de los efectos de difracción correspondientes a otros minerales, un pico de intensidad creciente a medida que aumenta el grado de evolución del suelo a 12.44 Å, de acuerdo con la humedad relativa (menor del 60 %, Robert, 1975), que colapsa a 9.4-10 Å tras calentamiento a 250-300 °C y expande a 17.65 Å por solvatación con glicerol líquido, dando también reflexiones de orden superior. Todo ello indica que el mineral esmectítico puede considerarse como saponita, habida cuenta de que es esencialmente trioctaédrico y que tiene un comportamiento en todo similar al de este

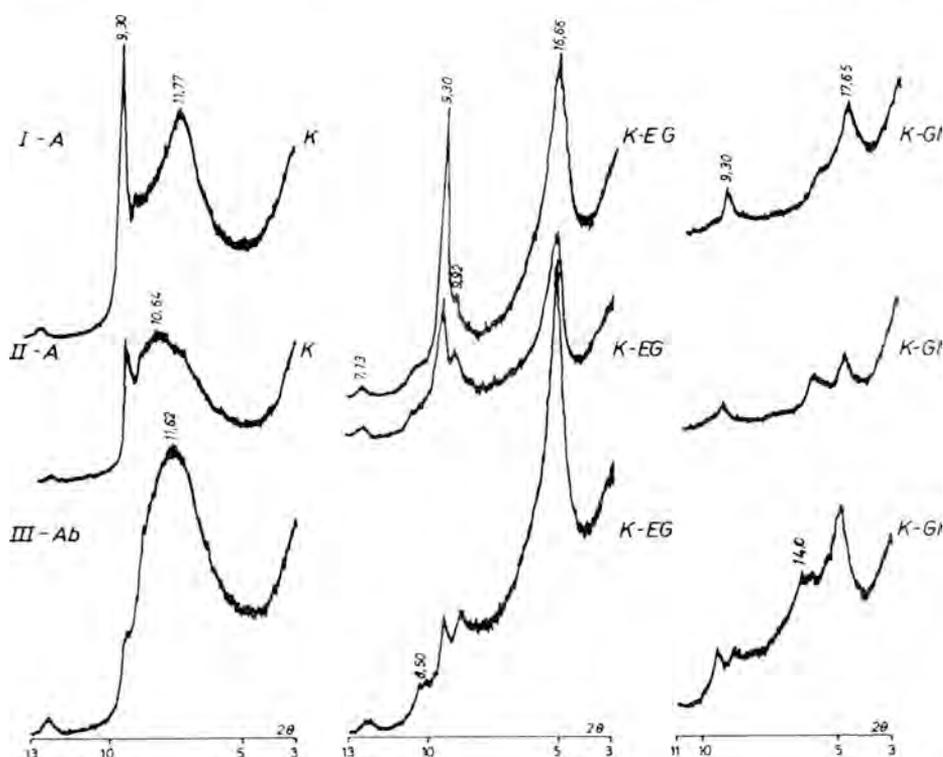


Figura 6. Difractogramas de agregado orientado de arcilla-K-EG-Gl.

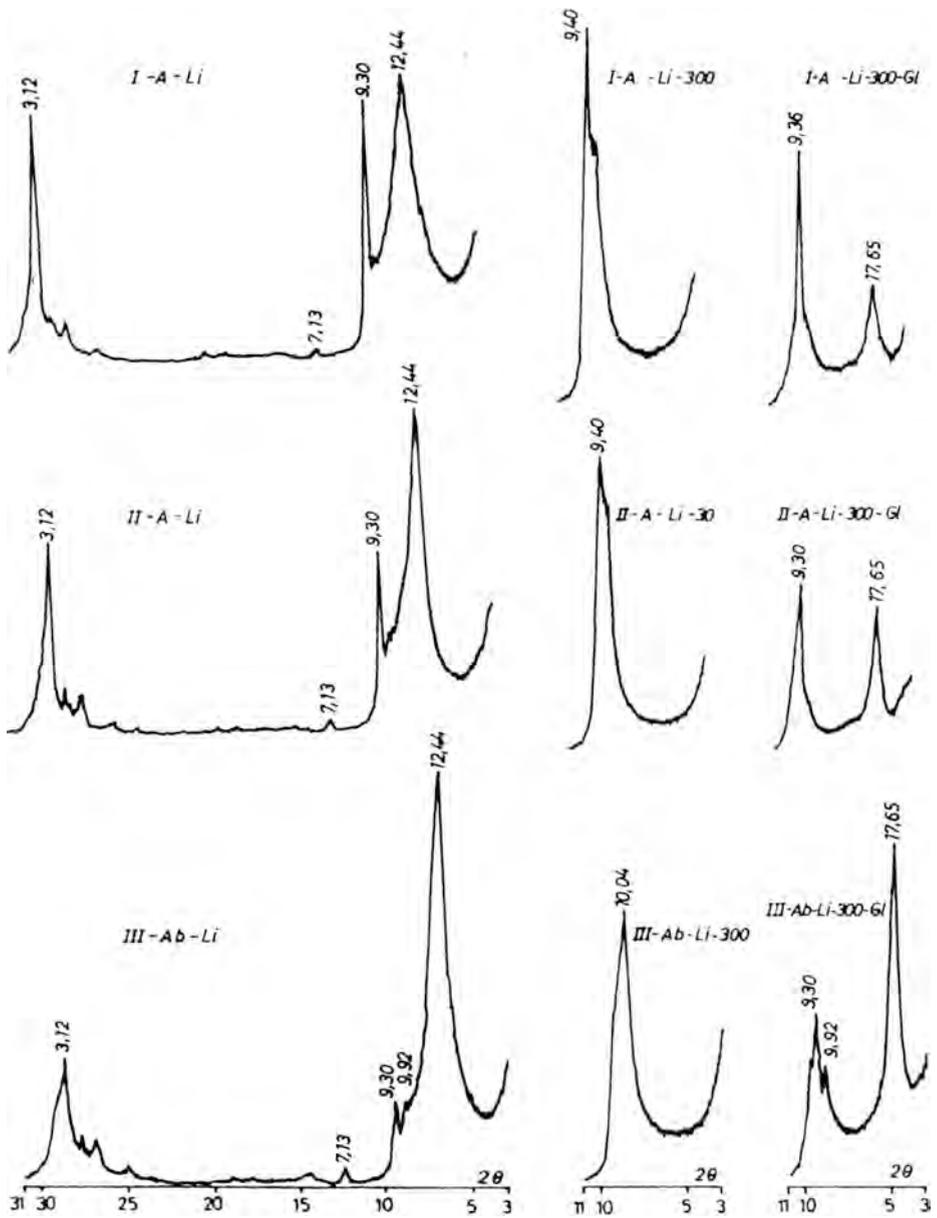


Figura 7. Difractogramas de agregado orientado según prueba de Greene-Kelly.

mineral (Suquet, de la Calle y Pezerat, 1975; Suquet, Iiyama, Kodama y Pezerat, 1977; Cowking, Wilson, Tait y Robertson, 1983).

Conclusiones

Los suelos de los Cabecicos Negros de Fortuna presentan un escaso grado de evolución y pertenecen a Torriorthent lítico, Calciorthid xerófilo y Torriorthent thapto-calciorthídico.

Los componentes mayoritarios de la arcilla son esmectita, flogopita y talco, a los que acompañan en pequeña cantidad caolinita, feldspatos y, ocasionalmente, un mineral interestratificado de 24 Å y muy poco cuarzo.

En los suelos más evolucionados disminuye la proporción de talco y de flogopita y aumenta la de esmectita, que predominantemente es de baja carga y trioc-taédrica, con un parámetro b medio de 9.146 Å.

Los resultados de la prueba de Greene-Kelly permiten considerar como saponita al componente esmectídico.

Bibliografía

- Alfías, L. J., Linares, P. y Ortíz, R. (1977). *Suelos forestales de la Sierra de la Pila (Murcia)*. IV. Mineralogía de arcillas. An. Edaf. y Agrob. XXXVI, 1.029-1.046.
- Alfías, L. J. y Ortíz, R. (1977). *Entisoles del Campo de Cartagena (Murcia)*. Características generales y mineralógicas. An. Edaf. y Agrob. XXXVI, 109-120.
- Alfías, L. J. y Ortíz, R. (1978). *Mollisoles del campo de Cartagena (Murcia)*. Características generales y mineralógicas. An. Edaf. y Agrob. XXXVII, 139-163.
- Alfías, L. J., Ortíz, R. y Albaladejo, J. (1977). *Aridisoles del Campo de Cartagena (Murcia)*. IV. Argids: Características generales y mineralógicas. An. Edaf. y Agrob. XXXVI, 1.047-1.060.
- Alfías, L. J. y Pérez Sirvent, C. (1983). *Estudio de algunos Haploxerolls de la provincia de Murcia*. An. Univ. Murcia Ciencias, XXXIX-XL, 69-84.
- Anne. (1945). Ann. Agrob, 2, 161-172.
- Bower, C. A. y Wilcox, L. V. (1965). *Soluble salts*. En «Methods of soil analysis, Part 2». Ed. C. A. Black, Amer. Soc. Agronomy, Inc. Madison, Wis. 933-940.
- Bradley, W. F. (1945). *Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids*. J. Am. Chem. Soc., 67, 975-981.
- Brindley, G. W. (1966). *Ethilenglicol and glicerol complexes of smectites and vermiculites*. Clay Min., 6, 119.
- Chapman, H. D. (1965). *Cation exchange capacity*. En «Methods of soil analysis, Part 2». Ed. C.A. Black. Amer. Soc. Agronomy, Inc. Madison, Wis. 891-900.
- Cowking, A., Wilson, M. J., Tait, J. M. y Robertson, R.H.S. (1983). *Structure and swelling of fibrous and granular saponitic clay from Orrock, Fife, Scotland*. Clay Minerals, 18, 49-64.
- Despraires, A. (1983). *Relation entre le parametre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application a l'etude des sediments*. Clay. Min., 18, 165-175.
- Duchaufour, Ph. (1975). *Manual de Edafología*. Toray-Masson, S.A. Barcelona.
- Fúster, J. M., Gastesi, P., Sagredo, J. y Feroso, M. L. (1967). *Las rocas lamprolíticas del Sureste de España*. Estudios Geol., 22, 35-69.
- Gordunov, N. I. y Gradusov, B. P. (1966). *Methods of determining fine-grained minerals*. Soviet Soil Sci., 712-725.
- Greene-Kelly, R. (1953). *The identification of montmorillonoids in clays*. J. Soil. Sci. 4, 233-237.
- Jackson, M. L. (1956). *Soil chemical analysis. Advanced course*. Department of Soils. Univ. Wis., Madison, Wis.
- Kunze, G. W. (1965). *Pretreatment for mineralogical analysis*. En «Methods of soil Analysis, Part 1». Ed. C.A. Black, Am. Soc. of Agronomy, Inc. Madison, Wis, 573-574.

- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980). *La región volcánica neógena de Sureste de España*. Estudios Geol., 36, 5-63.
- Osann, A. (1906). *Über einige Alkali-gesteine aus Spanien*. Rosenbush Fests., 263-310.
- Ostrom, M. E. (1961). *Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid*. Jour. Sed. Petr., 31, 1, 123-129.
- Peech, M. (1965). *Hidrogen — ion activity*. En «Methods of soil analysis. Part 2». Ed. C.A. Black. Amer. Soc. of Agronomy, Inc. Madison. Wis., 914-916.
- Quakernaat, J. (1968). *X-ray analyses of clay minerals in some recent fluvial sediments along the coastal of Central Italy*. Publ. Fys. Geogr. Lab. Univ. , Amsterdam. 12.
- Robert, M. (1975). *Principios de détermination qualitative des minéraux argileux a l'aide des rayons X*, Ann. agron., 26, 4, 363-399.
- Sánchez García, G. (1975). *Suelos de margas miocénicas de Murcia: «Mineralogía, génesis y clasificación»*. Tesis doct. Univ. Granada.
- Suquet, H. de la Calle, C. y Pezerat, H. (1975). *Swelling and structural organization of saponite*. Clays and Clay Min., 23, 1-9.
- Suquet, H., Iiyama, J. T., Kodama, H. y Pezerat, H. (1977). *Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer change*. Clays and Clay Min., 25, 231-242.
- Thorez, J. (1975). *Phyllosilicates and clay minerals*. Ed. G. Lelotte. Dison. Bélgica.
- USDA. (1975). *Soil Taxonomy*. Washington.
- Weaver, C. E. (1958). *The effects and geologic significance of potassium fixation by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite and volcanic material*. Amer. Min., 43, 839-861.

ESTUDIO DE PIROFILITA PRESENTE EN UN SUELO ULTIC HAPLOXERALF DE LA PROVINCIA DE HUELVA

C. Maqueda *, J. L. Pérez Rodríguez * y A. Justo **

* Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. Apdo. 1052, 41080 Sevilla.

** Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Apdo. 874. 41080 Sevilla

ABSTRACT. — The presence of pyrophyllite in the different horizons of a Ultic Haploxeralf soil developed on devonic shales has been studied. The soil is located in Huelva (Spain).

The pyrophyllite has been isolated from the rest of minerals, except rutile, by a method previously developed by the authors. The pyrophyllite in this soil has been identified as 1Tc type by means of X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy and chemical analysis.

The origin of the pyrophyllite in the soil studied is likely to be the parent material, as it has been detected in the devonic shale.

Key words: pyrophyllite in soil, pyrophyllite caracterizacion, rutile.

RESUMEN. — Se estudia la presencia de pirofilita en los diferentes horizontes de un suelo Ultic Haploxeralf desarrollado sobre pizarras del Devónico de la provincia de Huelva (España).

Se ha conseguido aislar la pirofilita del resto de los minerales presentes en el suelo, excepto del rutilo, siguiendo un método desarrollado por los autores. Su estudio mediante rayos X, análisis térmico diferencial, análisis térmico gravimétrico, espectroscopía de infrarrojos y análisis químico revela que la pirofilita es del tipo 1Tc.

La presencia de pirofilita en la pizarra permite concluir que la pirofilita del suelo es heredada de la roca original.

Palabras clave: pirofilita en suelos, rutilo, caracterización de pirofilita.

I. Introducción

Dentro de los minerales de la arcilla, la pirofilita es el menos abundante y la bibliografía existente sobre este mineral es escasa, habiendo sido solo recientemente considerado como un material de interés comercial.

En suelos, la presencia de este mineral ha sido poco descrita. Una difracción a 9.30 Å ha sido atribuida a pirofilita en suelos Oxisoles de los Llanos Orientales de Colombia (Cortez y col., 1973 y Weaver, 1974) y en suelos Peleudults y Dystropepts de la cuenca superior del Amazonas de Colombia (Benavides, 1973) y en Ultisoles de la sabana venezolana (García Miragaya y Herrera, 1978). Proporciones pequeñas de este mineral han sido también encontradas en suelos Eustrtox de Brasil (Mourafilho y Buol, 1972). Goosen (1971) atribuye las difracciones a 9.2, 4.7, 3.11 Å que presentaban los diagramas de rayos X de la

fracción arcilla de suelos de los Llanos de Colomiba a pirofilita o talco. Suelos de la parte Norte de las Sierras Septentrional de la provincia de Buenos Aires tienen pirofilita entre sus constituyentes mineralógicos (Iñiguez Rodríguez y Scoppa, 1974). En suelos españoles Moreno Real y col., (1983) han encontrado pirofilita como mineral accesorio.

La caracterización de la pirofilita en suelos presenta dificultades debido a que generalmente se presenta en pequeña proporción, por lo que prácticamente sólo se puede detectar su presencia en los mismos. Esta dificultad se incrementa debido a la coincidencia de muchas de sus difracciones características con las de otros minerales presentes en los suelos. Por ello es de gran interés disponer de un método de separación que permita poder estudiar con precisión dicho mineral, aún encontrándose en baja proporción en los suelos.

Las características estructurales y propiedades superficiales de la pirofilita hacen que frente al ataque ácido tenga un comportamiento diferente a los otros minerales que normalmente le acompañan en los suelos (Pérez Rodríguez y col., (1985), por lo que es de gran interés el poder aprovechar ese comportamiento diferente para poder aislarla y estudiarla.

En este trabajo se pretende separar cualitativa y cuantitativamente, por vía química, la pirofilita presente en un suelo Ultic Haploxeralf localizado en la provincia de Huelva y, posteriormente, realizar un estudio del mineral separado.

II. Materiales y métodos experimentales

II.1. Materiales

Las muestras proceden de los diferentes horizontes del perfil que se describe en la Tabla 1.

II.2. Métodos experimentales

II.2.1. Método de separación de la pirofilita

0.5 g. de muestra se trataron con 5 ml. HNO₃ 1:2, 5 ml. HClO₄ 1:2 y 15 ml. HF

concentrado y se llevó a sequedad. Posteriormente, el residuo se trata con 5 ml. de HClO₄ y se lleva de nuevo a sequedad. Por último, se añade agua destilada y 2 ml. de HCl concentrado y se calienta durante unos minutos, se centrifuga y se lava con agua destilada. El sólido se seca y se estudia por diferentes técnicas experimentales.

II.2.2. Análisis químico

0.2 g. de muestra se digieren en un autoclave con 5 ml. de HF, 0.75 ml. de HCl y 0.25 ml. de HNO₃ concentrados durante 1 hora a 140 °C. Una vez fría, la solución se trata con 4.8 g. de ácido bórico. La concentración de los elementos se determinó en un aparato de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 703.

II.2.3. Análisis roentgenográfico

Se realizó en un difractor marca Siemens, modelo D-500.

II.2.4. Análisis térmico

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizó en un aparato Rigaku, modelo TC-10A. Los datos se recogían en un ordenador marca Rigaku que se utilizó para la determinación de la derivada de la termogravimetría.

II.2.5. Espectroscopía de infrarrojos

El estudio por espectroscopía de infrarrojos se realizó en pastillas de KBr empleando 2 mg. de muestra y 300 de KBr, barriéndose la zona entre 4.000 y 400 cm⁻¹. Se utilizó un aparato marca Perkin Elmer, modelo 377.

III. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se dan los diagramas de difracción de rayos X de muestras de los dis-

Tabla I
Características del perfil estudiado en este trabajo

Situación	: Hoja Calañas, a 6 Km de Alosno sobre la carretera a Puebla de Guzmán. Longitud: 7° 11' 00"; Latitud: 37° 34' 28"; Orientación: Sur-Oeste; Altitud: 200 m.
Relieve	: Suavemente ondulado
Pendiente	: 5 - 8 %
Material original	: Pizarra
Drenaje	: Bueno Erosión: Moderada
Clasificación	: ULTIC HAPLOXEROLF

Prof. (cm)	Horizonte	Descripción
0-25	A	Rojo amarillento (5 YR 5/6) en seco y rojo amarillento (5 YR 4/6) en húmedo; franco; poliédrica subangular fina, moderadamente débil; dura, frágil, friable, no plástico, no adhesivo; frecuentes raíces; escasa porosidad fina, casi compacto; escasa actividad biológica; no calizo.
25-60	B _t	Rojo (2,5 YR 4/6) en seco y rojo oscuro (2,5 YR 3/6) en húmedo; arcilloso; estructura poliédrica, moderadamente desarrollada; muy dura, firme, no plástico, no adhesivo; pocas raíces; escasa actividad biológica; no calizo.
60-80	C	Abigarrado difuso, rojo con pardo oliva claro (2,5 YR 4/6) y (2,5 Y 5/4) en seco y rojo oscuro con pardo oliva (2,5 YR 3/6) (2,5 Y 4/4) en húmedo; arcilloso; estructura poliédrica media y gruesa, moderadamente desarrollada a poliédrica subangular; dura, firme, plástico y adhesivo; no hay raíces; escasos poros finos, casi compacto; escasa actividad biológica; no calizo.
80-		Pizarra ligeramente alterada.

tintos horizontes del perfil estudiado, así como de la pizarra sobre la que está el suelo. Se observan difracciones a 4.27, 3.34, 1.81, Å, etc., atribuibles a cuarzo, a 3.20 Å de feldespatos, a 10.04, 4.49 Å, etc.

de mica, a 7.18 Å de caolinita, a 14.04 Å de esmectita y a 9.20 Å de pirofilita. Destaca la mayor proporción del mineral cuarzo, en el horizonte superficial del perfil. La roca a partir de la que se ha desarrollado el

suelo tiene una composición mineralógica similar al perfil, estando la pirofilita también presente, por lo que este mineral es heredado de la roca original, sin que pueda atribuirse a formación por procesos edafogénicos.

El diagrama de difracción de rayos X del residuo de la muestra tratada con la mezcla triácida se da en la Fig. 2. Se observa que las difracciones de mica, caolinita, feldespato y cuarzo han desaparecido por completo debido a que han sido disueltos, presentándose difracciones correspondientes a piro-

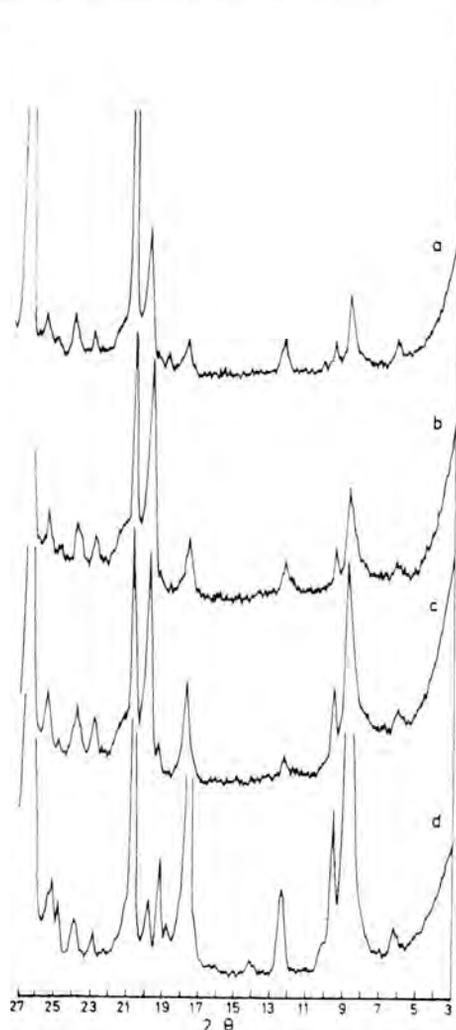


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de muestras de suelos (a, b y c) y del material original (d).

filita (Brindley y Wardle, 1970). Los datos de rayos X corresponden con una pirofilita 1 Tc. En los diagramas de rayos X de agregados orientados, realizados para determinar con mayor claridad si queda alguna difracción correspondiente a mica o caolinita, sólo se observan las difracciones del mineral de la arcilla pirofilita como único mineral laminar. En los diagramas de rayos X aparecen también difracciones a 3.24 y 2.48 Å, que no corresponden a pirofilita y que se atribuyen a rutilo, estando las otras difracciones de este mineral tales como 2.18, 1.68, 1.36 Å, etc., enmascaradas por las difracciones de la pirofilita. El rutilo se presenta como constituyente minoritario en las arcillas y es por ello difícil de caracterizar, además de por quedar sus difracciones enmascaradas con las de estos minerales. En estas muestras se han podido caracterizar, después del tratamiento, el rutilo y se ha podido determinar que se presenta como un mineral puro y no como un componente de los silicatos.

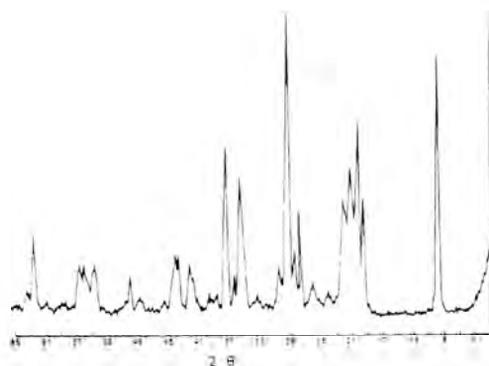


Figura 2. Diagrama de rayos X del residuo del suelo tratado con mezcla triácida.

El ataque de la muestra por la mezcla triácida del horizonte superior, que es donde existe mayor proporción de cuarzo, puede dejar algún residuo de este mineral, tal como se puede observar en la Fig. 3, especialmente cuando se trabaja con cantidades de muestras de 2 g, que son superiores a las propuestas en este trabajo. La repetición del tratamiento soslaya esta dificultad, que

puede también evitarse empleando menor cantidad de muestra, o eliminando las fracciones más gruesas del suelo.

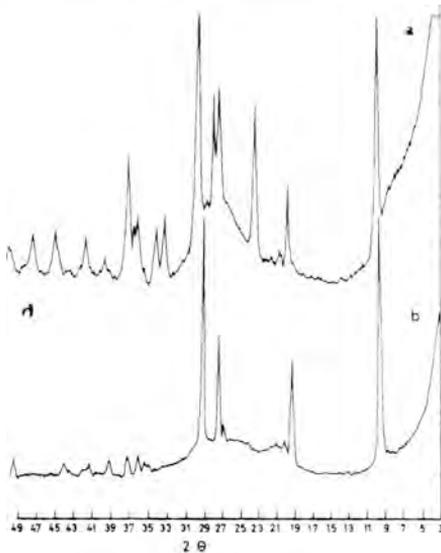


Figura 3. Diagramas de rayos X, a) de la muestra tratada moderadamente con mezcla triácida; b) repetición del tratamiento de la muestra a.

La aparición de una difracción a 3.52 \AA , que podía atribuirse a la presencia de anatasa, se debe a un lavado defectuoso de la muestra que produce la formación de un cloruro básico de aluminio, que una vez seca la muestra es difícilmente eliminable. En la Fig. 4 se presenta un diagrama de una muestra atacada en el que el lavado no se ha realizado de una forma correcta y se observan las difracciones a $6.4, 3.59 \text{ \AA}$ que corresponden a cloruro de aluminio.

El espectro de infrarrojos del residuo se muestra en la Fig. 5. Aparecen absorciones correspondientes a OH estructurales a 3675 cm^{-1} . No aparece claramente una absorción a 3647 cm^{-1} , lo que puede deberse a que corresponde según Farmer (1974) a grupos hidroxilos compartidos entre iones aluminio e hierro en la capa octaédrica, y en las muestras estudiadas en este trabajo no parece existir hierro en coordinación octaédrica. La absorción a 3420 cm^{-1} corresponde a H_2O . En la región de $1150\text{-}960$

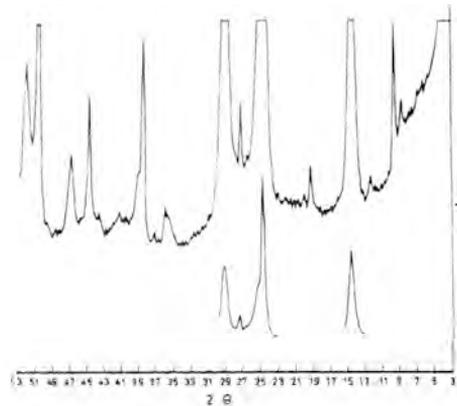


Figura 4. Diagrama de rayos X en que se observa presencia del cloruro básico de aluminio.

cm^{-1} aparecen vibraciones a 1119 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} y 1052 cm^{-1} producidos por vibraciones Si-O. En la zona de $960\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ aparecen vibraciones a 947 cm^{-1} , 852 cm^{-1} , 832 cm^{-1} , 815 cm^{-1} y 590 cm^{-1} que implican a los grupos hidroxilos y el catión octaédrico. En la zona de $550\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas de absorción a 545 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 483 cm^{-1} y 460 cm^{-1} . El espectro de infrarrojos es característico del mineral pirofilita de acuerdo con los datos dados por Farmer y Russell (1964). Las bandas de absorción a 735 y 610 cm^{-1} pueden atribuirse a rutilo.

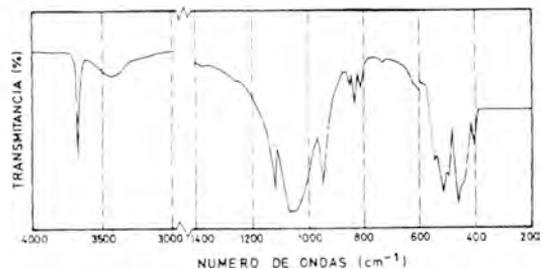


Figura 5. Espectro de infrarrojos del residuo del suelo tratado con mezcla triácida.

En la Fig. 6 se da el análisis térmico diferencial, la termogravimetría y la derivada de esta. La curva de ATD presenta un amplio efecto endotérmico que comienza a

temperaturas por debajo de 400 °C y termina después de 800 °C. Aparece un pequeño efecto exotérmico sobre 1.150 °C que se debe a la formación de mullita. La curva corresponde con las de pirofilita que aparece en la bibliografía (Mackenzie, 1970). La curva de TG presenta una sola pérdida desde 400 a 800 °C y que corresponde con un 4 % de pérdida total. La derivada de esta curva está de acuerdo con sólo un efecto.

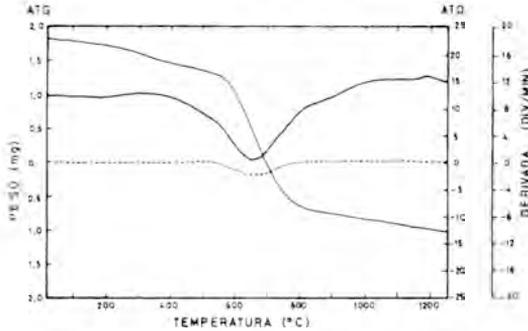
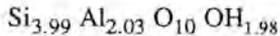


Figura 6. Análisis térmico del residuo del suelo tratado con mezcla triácida.

Los datos de análisis químico del residuo son los siguientes: $\text{SiO}_2 = 54,19\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 23,48\%$; $\text{TiO}_2 = 19,03\%$; $\text{H}_2\text{O} = 3,99\%$. No estando presente ningún otro elemento.

Destaca la alta proporción de TiO_2 (19,03 %), el cual se encuentra como rutilo tal como fue determinado por difracción de rayos X. Deduciendo del análisis la proporción de TiO_2 , que se encuentra como un mineral independiente, se obtiene la siguiente fórmula química estructural para el silicato presente.



De todos los datos expuestos se deduce que el residuo que queda tras el tratamiento con la mezcla triácida está constituido por pirofilita 1Tc acompañada de rutilo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Téc-

nica la ayuda económica para realizar este trabajo a través del proyecto n.º 3522.

IV. Bibliografía

- Benavides, S. T. (1973). *Mineralogical and chemical characteristics of some soils of the Amazonia of Colombia*. Ph D. Thesis. North Carolina State Univ. Raleigh.
- Brindley, G. W. y Wardle, R. (1970). *Monoclinic and triclinic form of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride*. Amer. Mineral. 55, 1259-1272.
- Cortez, R. B.; Jiménez, T. y Rey, J. A. (1973). *Génesis, clasificación y aptitud de explotación de algunos suelos de la Orinoquia y la Amazonia Colombianas*. Universidad de Bogotá. Jorge T. Lozano, Bogotá, p. 185.
- Farmer, V. C. (1974). *The layer silicates: in «The infrared spectra of minerals»*. V. C. Farmer, ed., Mineralogical Society. London, 331-364.
- Farmer, V. C. y Russell, J. D. (1964). *The infrared spectra of layer silicates*. Spectrochim. Acta 20, 1194-1173.
- García Miragaya, J. y Herrera, R. (1978). *Mineralogía, aluminio cambiante y cargas eléctricas en dos ultisoles de ecosistema sabana del Nor-Oriente*. Acta Cient. Venezolana 29, 20-24.
- Goosen, D. (1971). *Physiography and soils of the Llanos Orientales Colombia*. Int. Inst. for Aerial Survey and Earth Sciences (ITC). Enschede (The Netherlands).
- Iñiguez Rodríguez, A. M. y Scoppa, C. O. (1974). *Lemit An.*, Ser. 2, 55-71.
- Mackenzie, R. C. (1970). *Differential thermal analysis*. R. C. Mackenzie, ed. Academic Press. London, 502-503.
- Moreno Real, L.; Rodríguez García, A.; Burque, S. y Martínez Lara, M. (1983). *Mineralogía de la fracción arcilla de ocho perfiles de suelos de Málaga*. An. Edaf. y Agrobiol. 42, 1405-1439.
- Mourafilho, W. y Buol, S. W. (1972). *Studies of a Latosol Rosco (Eustrustox) in Brazil*. Clay Miner. Exp. 13, 218-234.
- Pérez Rodríguez, J. L.; Maqueda, C. y

- Justo, A. (1985). Clays clay Miner. 33, 563-566.
- Weaver, R. M. (1974). *Chemical and clay mineral properties of highly weathered soil from the Colombian Llanos Orientales*. Agronomy Mineo 72-19. Dep. of Agronomy, Cornele Univ., Ithaca, New York.

PRESENCIA, DISTRIBUCION Y EVOLUCION DE PALIGORSKITA EN SUELOS SOBRE SEDIMENTOS TERCIARIOS DE LA CUENCA DEL DUERO

M. A. Vicente y M. Sánchez Camazano

Centro de Edafología y Biología Aplicada. C.S.I.C., Apdo. 257. Salamanca.

ABSTRACT. — Palygorskite distribution and evolution in the clay fraction of nine soil profiles developed from Tertiary sediments of the Duero Basin, have been studied. The mineral encountered in clay fraction, studied adopting XRD, DTA and TEM techniques, are illite as predominant component, low quantities of kaolinite, medium or low amounts of smectite and palygorskite. Palygorskite contents were observed to be higher in the subsoil than the top soil and, in Ap horizons, it lacks or is observed only in very small quantities. The amount of smectite increases when palygorskite content decreases, but in some of the Ap horizons, the amount of smectite also decreases by destruction process and/or washing of it to accumulation horizons.

RESUMEN. — Se estudia la distribución y evolución de paligorskita en la fracción arcilla de nueve perfiles de suelos desarrollados sobre sedimentos y rocas sedimentarias en el terciario de la cuenca del Duero. La fracción arcilla, estudiada empleando las técnicas de difracción de rayos-X, ATD y MET, está compuesta de illita como mineral dominante, acompañada de pequeñas proporciones de caolinita y medias o bajas de esmectita. La paligorskita, más abundante en los horizontes subsuperficiales, disminuye al ascender en los perfiles, disminución que suele ir acompañada por un aumento en la propor-

ción de esmectita. En los horizontes antrópicos desaparece o sufre una fuerte disminución el contenido en paligorskita y en algunos disminuye notablemente el contenido en esmectita debido a un proceso de destrucción y/o lavado de la misma hacia horizontes de acumulación.

Introducción

La paligorskita en suelos puede ser heredada del material originario sobre el que éstos se han desarrollado o tener origen edafogénico, bien formada a partir de otros silicatos o precipitada directamente de la solución del suelo (neoformada).

La primitiva idea de que este mineral era muy raro en suelos y que para su existencia, siempre heredado, debían darse unas condiciones muy especiales, dada su gran inestabilidad, cambió en la década de los setenta con la aparición de una gran cantidad de trabajos que daban fe de su presencia, en algunos casos mayoritaria, en la fracción arcilla de suelos de zonas áridas: Zelazny y Calhoun (1977), informan de una serie de trabajos en los que se da cuenta de su presencia en Australia, Desierto de Siria, Nuevo Méjico, Egipto, Irak, Israel, Florida y en suelos del Area Mediterránea. Trabajos

posteriores han continuado informando de la presencia y génesis de paligorskita en suelos de distintas zonas (Elprince et al., 1979; Mashhady et al., 1980; Bigham, 1980; Dixon et al., 1980; Dan et al., 1981; Lee et al., 1983; Hodge T. et al., 1983).

El origen edafogenético está ampliamente probado en muchos casos. Singer (1984), indica tres casos en los que hay constancia del mismo: Suelos con alto grado de evaporación que produce ascensión capilar en el perfil de aguas salinas o alcalinas, y con $\text{pH} > 7,5$. Suelos que presentan un cambio textural brusco, en los que la paligorskita aparece en forma de cutanes o agregados en la zona de transición textural; finalmente asociada a rasgos edafogenéticos, como costras calizas y caliches.

La estabilidad de la paligorskita en los suelos viene condicionada por el pH y las actividades de silice y magnesio en la solución (Singer and Norris, 1974). Para Elprince et al. (1979), dicha estabilidad y la de la esmectita están relacionadas, de forma que cuando una se está formando la otra se está disolviendo, lo que concuerda con Mackenzie et al. (1984), que indican la proximidad del campo de existencia de ambos silicatos, campos que en parte se solapan, aunque la paligorskita tiende a ser más silíceo y los valores de la razón $\text{R}_2\text{O}_3/\text{RO}$ están menos definidos que en el caso de la esmectita.

La frecuencia con que la paligorskita aparece en calizas terciarias y del cretácico superior, así como en sedimentos lacustres y suelos derivados o con influencia de los mismos, ha sido puesta de manifiesto por Shadfan and Dixon (1984). En la cuenca del Duero ha sido reseñada en areniscas y conglomerados terciarios de la provincia de Segovia (Leguey et al., 1984), en areniscas terciarias de la cuenca del Tormes, en Salamanca (Vicente, 1983; Vicente et al., 1985), como mineral heredado en suelos sobre sedimentos calizos (Sánchez Camazano y García Rodríguez, 1971) y de origen edafogenético en suelos de la comarca de Cerrato, Palencia (Sánchez Camazano et al., 1984).

En el presente trabajo se informa de la presencia, distribución y evolución de pali-

gorskita en la fracción arcilla de una serie de suelos desarrollados sobre sedimentos terciarios, según las características de los mismos.

Materiales y métodos de trabajo

Se han estudiado nueve perfiles de suelos desarrollados sobre sedimentos terciarios, uno en el mioceno sobre materiales detríticos, cuatro en el oligoceno sobre areniscas, y cuatro en el eoceno sobre areniscas y conglomerados (Mapa geológico de España 1/50.000, I.G. M.e., 1981-82).

En la Tabla I se incluyen el tipo de suelo a que pertenece cada perfil, geología, contenido en carbonatos, pH y análisis granulométrico y la capacidad de cambio de cationes de la fracción arcilla. La descripción y datos analíticos completos de los perfiles aparecen en: Perfiles I, II, III, V y VII, Gallardo et al., 1985; Perfil IV en la publicación «Estudio edáfico de la provincia de Valladolid», 1984; Perfiles VII y IX, «Memoria de la III Reunión de Suelos» celebrada en Salamanca en 1974.

La fracción $< 2\mu\text{m}$ de los distintos horizontes de los suelos estudiados se ha extraído de la tierra fina (fracción $< 2\text{mm}$.) por sedimentación. Para la identificación de los minerales presentes se determinó la capacidad de cambio de cationes por saturación de la arcilla con ión amonio, desplazando y valorando el mismo posteriormente, y se emplearon las técnicas de difracción de rayos-X, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica de transmisión. Para el estudio por rayos-X se obtuvieron diagramas de muestras de polvo desorientado y diagramas orientados de la arcilla Mg, realizando en cada caso las pruebas de hinchamiento con glicerol y térmicas, convenientes para identificar las distintas especies presentes (Robert, 1975). Para la estimación semicuantitativa de los componentes mayoritarios de la fracción arcilla se utilizaron los resultados obtenidos con las distintas técnicas empleadas, en los difractogramas de rayos-X, teniendo en cuenta los datos de poder reflectante de cada mineral (Jhons et al., 1954).

Tabla I
 Datos analíticos de los suelos y capacidad de cambio de cationes de la fracción arcilla.

Perfil	Localidad	Geología Roca madre	Tipo de suelo	Horizonte	pH	Carbonatos	Análisis granulométrico				Arcilla C.C.G. meq/100 g
							arena gruesa %	arena fina %	limo %	arcilla %	
I	Cervilejo de la Cruz	Mioceno Arenisca	Actisól órtico	Ap	5.2	-	53	19	16	12	-
				Br	6.1	-	35	14	13	38	-
				2BCg	7.5	1.2	47	16	15	22	-
				2Cg	6.6	-	67	11	11	11	-
II	Villabuena del Puente	Mioceno Arenisca	Cambisol dis- tróico	Ap	5.7	-	49	18	7	16	53.52
				Bw	6.0	-	54	18	11	17	57.10
				RC	6.5	-	56	19	10	15	55.91
				Ck	7.7	6.5	50	28	10	12	53.12
III	Alaejos	Mioceno Arcillas	Luvisol órtico	Ap	6.2	-	45	17	14	24	55.91
				Rt	7.1	-	22	7	12	59	69.99
				BCk	7.7	11.0	25	7	11	57	30.84
				Ck	8.1	24.0	32	10	14	43	22.08
IV	Siete Iglesias De Trabancos	Mioceno Materiales detriticos y calcáreos	Luvisol órtico	Ap	6.2	-	58	28	4	10	-
				Br	6.9	-	37	15	6	42	-
				C1	7.6	T	44	14	7	34	-
V	Cantalpino	Eoceno Arenisca	Actisól gleico	Ap	5.0	-	40	24	21	15	44.75
				Big	5.1	-	25	7	13	55	57.50
				2BCg	6.1	-	29	13	21	37	67.44
				2Cg	6.7	-	33	22	38	25	55.51
VI	Fuente la Peña	Eoceno Arenisca	Luvisol cálcico	Ap	6.9	-	33	29	15	24	60.68
				Br	7.1	-	37	21	12	30	62.27
				2BCk	7.5	0.7	37	23	17	23	55.51
				2Ck	7.8	16.4	40	22	18	20	20.49
VII	Bóveda de Toro	Eoceno Areniscas y conglomerados	Luvisol órtico	Ap	6.9	-	39	47	5	10	25.00
				A/Bw	6.9	-	26	57	6	12	48.65
				Bi	6.6	-	22	45	5	27	65.71
				B/g1	6.9	-	10	59	10	21	64.74
VIII	Villorueta	Eoceno Areniscas y conglomerados	Luvisol órtico	Ap	6.8	T	18	61	10	12	-
				Bt1	7.8	T	11	45	12	32	-
				Btk	8.4	1.7	5	53	12	30	-
				Bk	8.5	10.4	5	49	15	31	-
IX	Aldeanueva de Figueroa	Eoceno Areniscas cuarcíticas	Luvisol órtico	Ap	5.8	-	63	19	8	11	44.78
				Bt	5.6	-	53	10	6	31	58.34
				Bg1	5.1	-	50	12	8	29	63.00
				Bg2	5.1	-	63	11	9	17	62.61
				C	5.1	-	68	14	8	10	58.79

Resultados y discusión

En la Tabla II se recoge la composición mineralógica aproximada de las arcillas extraídas de los distintos horizontes de los suelos estudiados.

Los valores de las capacidades de cambio (Tabla I) son medios o altos, oscilando entre 22.08 y 67.44 meq/100 g., más elevados en los casos en los que los contenidos de esmectita son más altos, mostrando el

perfil III, con bajos o nulos contenidos en esmectita, los valores más bajos de este parámetro.

En los difractogramas de rayos-X aparece en todos los casos un pico bien definido en la zona de 10 Å seguido de otros a 4.99, 3.33 Å etc., correspondientes a micas más o menos ilitizadas, otro de pequeña intensidad próximo a 7 Å correspondiente a caolinita y con mayor o menor intensidad según los casos un efecto en la zona de 12-

Tabla II
Composición mineralógica aproximada de la fracción menor de dos micras

Perfil	Horizonte	Illita	Caolinita	Esmectita	Palligorskita
I	Ap	++++	++	++	-
	Bt	+++	+	+++	++
	2BCg	++++	+	++	++
	2Cg	++++	+	+++	T
II	Ap	++++	+	+++	T
	Bw	+++	+	+++	+
	BC	+++	+	+++	+
	Ck	+++	+	++	++
III	Ap	++++	+	++	T
	Bt	+++	+	-	+++
	BCk	+++	+	T	++++
	Ck	+++	+	T	++++
IV	Ap	++++	++	T	++
	Bt	++++	+	-	+++
	C1	+++	+	-	++++
V	Ap	++++	++	++	-
	Btg	++	T	+++	+++
	2BCg	+++	+	+++	-
	2Cg	++	T	+++	+++
VI	Ap	++++	T	++++	-
	Bt	+++	+	+++	+
	2bCk	+++	T	++	+++
	2Ck	+++	T	-	++++
VII	Ap	++++	+	++	-
	A/Bw	++++	+	++	+
	Bt	+++	+	+++	+
	B/C1	+++	-	+++	++
C	+++	-	++	+++	
VIII	Ap	++++	+	++	-
	Bt1	++++	+	+++	-
	Btk	+++	+	+++	+
	Bk	++	+	+++	++
IX	Ap	++++	++	++	-
	Bt	++++	+	+++	-
	Bg1	+++	+	+++	+
	Bg2	+++	+	+++	+
	C	+++	+	++	++

+ < 10; 10 < ++ < 25; 25 < +++ < 50; 50 < ++++ < 75; 75 < +++++;

14 Å, que expande con glicerol a 17-18 Å, debido a esmectita. En los horizontes subsuperficiales, y con menor intensidad en los superficiales, aparece una reflexión a 10,2-10,4 Å, que en algunos de los superficiales se reduce a un hombro en el pico a 10 Å de la illita, así como otros a 6,3, 5,4 y 4,2 Å, todos ellos pertenecientes a paligorskita (Fig. 1 y 2).

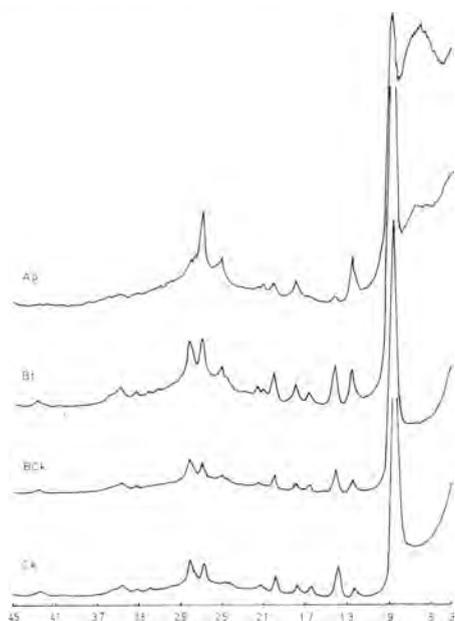


Figura 1. Difractogramas de rayos-x de muestras de arcilla magnésica de los distintos horizontes del perfil III.

En los registros de análisis térmico diferencial se aprecia un amplio efecto endotérmico a baja temperatura (100-200 °C), más o menos acusado en función del contenido en esmectita y paligorskita, seguido de otro en la zona de 500-600 °C debido principalmente a la deshidroxilación de las illitas. En la zona correspondiente a temperaturas de 260-320 °C se detecta un efecto endotérmico en las muestras que contienen paligorskita, con intensidad que aumenta sensiblemente con el contenido de la misma (Fig. 3). El efecto endotérmico a 500-600 °C se desplaza a temperaturas más bajas en las muestras ricas en paligorskita y

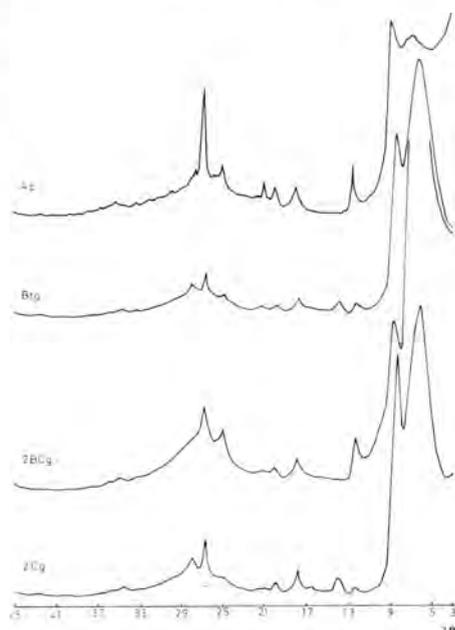


Figura 2. Difractogramas de rayos-X de muestras de arcilla magnésica de los distintos horizontes del perfil V.

llega a desdoblarse en los casos en los que la fracción arcilla presenta un contenido muy alto en este silicato (Fig. 3, curvas Bck y Ck).

Los estudios realizados por MET en los suelos desarrollados sobre sedimentos mio-cénicos y oligocénicos, ponen de manifiesto la presencia de fibras cortas y con los extremos redondeados (Fig. 4). Las fibras que aparecen en la fracción arcilla de los

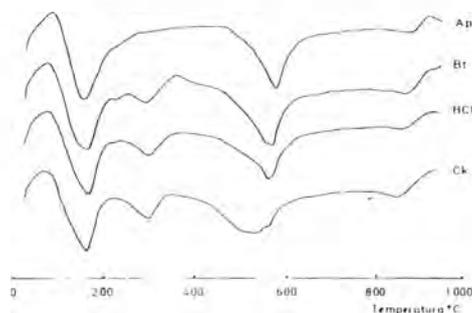


Figura 3. Curvas de análisis térmico diferencial de la fracción arcilla de los distintos horizontes del perfil III.

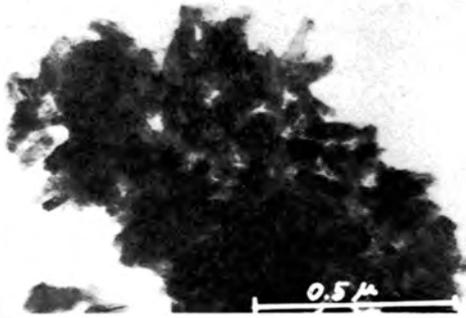


Figura 4. Microfotografía realizada con MET en la fracción arcilla del horizonte Cl del perfil IV.

suelos desarrollados sobre materiales eocénicos, son más largas y gruesas y con los extremos bien definidos (Fig. 5).

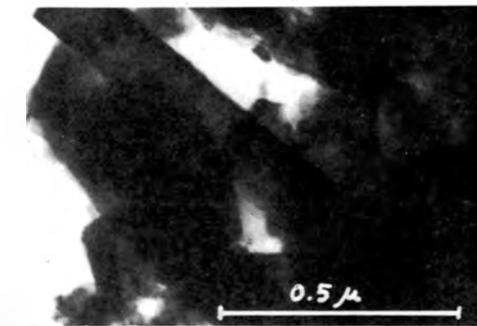
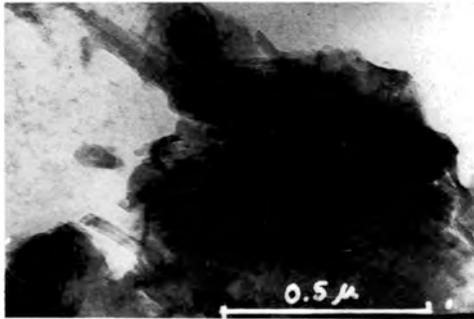


Figura 5. Microfotografías realizadas con MET en la fracción arcilla del horizonte 2Ck del perfil VI.

Como puede apreciarse en la Tabla II, en la composición de la fracción inferior a dos micras, domina la illita acompañada de una pequeña proporción de caolinita y cantidades variables de esmectita y paligorskita. Los contenidos en illita y caolinita, componen -

tes heredados, son constantes en los distintos horizontes de cada uno de los perfiles. Los pequeños aumentos que se aprecian en superficie son relativos, debidos a las fuertes disminuciones de esmectita y/o paligorskita. La paligorskita, también heredada del material originario, es más abundante en los horizontes profundos y disminuye a medida que se asciende en los perfiles. En cuanto a la esmectita, es en parte heredada y en parte se forma en el suelo a expensas de la paligorskita. El campo de estabilidad de estos dos silicatos está muy próximo y el equilibrio puede desplazarse en uno y otro sentido según las condiciones (Elprince et al., 1979). La presencia de paligorskita en sedimentos terciarios de la cuenca del Duero y su formación, ha sido indicada por Vicente (1983), y Sánchez et al. (1986). Este último explica el proceso de formación de paligorskita en el borde SO. de la cuenca del Duero como un fenómeno asociado al flujo regional de las aguas subterráneas.

Los cuatro primeros perfiles desarrollados sobre sedimentos oligocénicos y miocénicos, tres sobre areniscas y uno sobre materiales detríticos y calcáreos, siguen la tónica general en cuanto a contenidos en illita y caolinita. El perfil I presenta como particularidad una discontinuidad, que aunque no muy marcada, se manifiesta en la granulometría y los contenidos en esmectita y paligorskita de los distintos horizontes. En Ap desaparece la paligorskita, tónica general en los horizontes antrópicos, y el contenido en esmectita es ligeramente inferior al de Bt, donde probablemente ha habido acumulación de fracciones finas, en las que se concentra este filosilicato, dado el mayor contenido en fracción arcilla de este horizonte. En cuanto a los horizontes gley, en 2Cg, la paligorskita ha desaparecido casi totalmente y el ligero aumento de esmectita puede ser debido a que en estas condiciones fisicoquímicas el equilibrio se desplace hacia la formación de este filosilicato.

En el perfil II el contenido en paligorskita disminuye, al pasar del horizonte C a los superiores, teniendo lugar un aumento equivalente de esmectita. En el III, de pH sensiblemente más alto, y con abundantes carbonatos en los horizontes profundos, la

paligorskita se mantiene hasta el horizonte Bt. Solamente en Ap desaparece, apareciendo una cantidad apreciable de esmectita. En el IV la paligorskita se mantiene incluso en el horizonte antrópico y la esmectita sólo aparece en éste y como trazas.

Los cinco siguientes pertenecientes a suelos desarrollados en el paleógeno, cuatro en el eoceno y uno en el oligoceno, presentan características similares: Abundante ilita, muy poca caolinita y cantidades de esmectita y paligorskita variables. En el perfil V hay una discontinuidad y fuerte gleización en horizontes profundos, que incide sensiblemente en la distribución de paligorskita en el mismo. Abundante en 2Cg, disminuye sensiblemente en el horizonte inmediatamente superior, aumenta de nuevo en Btg y desaparece totalmente en el horizonte antrópico. El VI, con abundantes carbonatos en profundidad, es muy rico en paligorskita en el horizonte C, silicato que disminuye a medida que se asciende en el perfil. La esmectita, que no existen en el horizonte C, aparece a medida que se destruye la paligorskita, alcanzando su máximo contenido en superficie. En el VII la paligorskita, aunque menos abundante, tiene una distribución análoga en el perfil, disminuyendo a medida que se asciende en el mismo. La esmectita presenta su máximo contenido bajo el horizonte de alteración, donde se aprecia acumulación de fracción arcilla. El VIII tiene un horizonte Bk con carbonatos, rico en esmectita que se mantiene en todo el perfil. La paligorskita, sólo existe en pequeña proporción en los horizontes carbonatados. En el IX, el contenido en esmectita se mantiene asimismo a lo largo del perfil, presentando un ligero aumento en los horizontes de acumulación, y la paligorskita, presente en pequeña proporción en los profundos, desaparece en los superficiales.

La observación de los datos obtenidos comprueba la persistencia de paligorskita en suelos de bajo pH y sin carbonatos (perfiles V y IX), la formación de esmectita en el suelo a expensas de la paligorskita (perfiles III y VI) y cómo la labilidad de este silicato lo hace especialmente sensible a la variación de las condiciones físicas o fisicoquímicas del suelo, pudiendo actuar su

distribución en el perfil como indicador de las discontinuidades texturales que dan lugar a variaciones en el ambiente fisicoquímico (perfil V).

Es de notar además, que en los suelos desarrollados sobre materiales más actuales, miocénicos y oligocénicos (perfiles I a IV), la paligorskita aparece incluso en superficie, aunque sea como trazas, excepto en el perfil I de pH ácido, lo que no ocurre en los perfiles desarrollados sobre materiales eocénicos.

Bibliografía

- Bigham, J. M., Jaynes, W. T. and Allen B. L. (1980). *Pedogenic degradation of sepiolite and palygorskite on the Texas High Plains*. Soil. Sci. Soc. Am. J., 44, 159-167.
- Dan, J. Gerson, R., Koyumdjisky, H. and Yaalon, D. H. (1981). *Aridic Soils of Israel*. ARO, Bet Dagan, Special Publication n.º 190, 353 pp.
- Dixón, J. B., Viani, B. E. and Lee, S. Y. (1980). *The study of the physical, chemical and mineralogical properties of certain soil areas in the Kingdom of Saudi Arabia*. Final Report. 175-178.
- Elprince, M., Mashhady, A. S. and Aba-Husayn, M. M. (1979). *The occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgite) in Saudi Arabia*. Soil Sci., 128, 211-218.
- Estudio edáfico de la provincia de Valladolid. (1985). Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca. Europa. Artes Gráficas S.A., Salamanca. 205 pp.
- Gallardo, J.F., Sánchez Camazano, M., Moyano, A. y Vicente, M. A. (1986). *Fertilidad de los suelos cultivados de la cuenca media del Duero*. Anu. Cent. Edafol. Biol. Apl. Salamanca (en prensa).
- Hodge, T., Turchenek, L. W. and Oades, J. M. (1984). *Occurrence of palygorskite in ground-water rendzines (petrocalcic calciaquolls) in south-east south Australia*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 199-210.

- Jhons, W. D., Grim, R. E. and Bradley, W. F. (1954). *Cuantitative estimation of clay minerals by diffracton methods*. J. Sediment. Petrol., 24. 242-251.
- Lee, S. Y., Dixon, J. B. and Aba-Husayn, M. M. (1983). *Mineralogy of Saudi Arabian Soils: Eastern Region*. Soil Sci. Soc. Am. J., 47. 321-326.
- Leguey, S. and Martín de Vidales, J. (1984). *Diagenetic palygorskite in marginal continental detrital deposits located in the south of the tertiary Duero Basin (Segovia, Spain)*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 148-157.
- Mackenzie, R. C., Wilson, M. J. and Mashhady, A. S. (1984). *Origin of palygorskite in some soils of the Arabian Peninsula*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 177-186.
- Mashhady, A. S., Reda, M., Wilson, M. J. and Mackenzie, R. C. (1980). *Clay and silt mineralogy of some soils from Oasim, Saudi Arabia*. J. Soil Sci., 31: 101-115.
- Memoria de la III Reunión de Suelos. (1974). Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca (mecanografiada). 150 pp.
- Robert, M. (1975). *Principes de détermination qualitative des minéraux argileux a l'aide des rayons X*. Ac. Agron., 26 (4): 363-399.
- Sánchez Camazano, M. y García Rodríguez A. (1971). *Atapulgita y sepiolita en suelos sobre sedimentos calizos de Salamanca, España*. An. edafol. Agrobiol., 30. 357-373.
- Sánchez Camazano, M., García Rodríguez, A. y Forteza Bonnín, J. (1984). *Sepiolita y palygorskita en suelos de la comarca de Cerrato (Palencia)*. en «I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo», Tomo II. 945-958.
- Sánchez San Román, F. J. y Blanco Sánchez, J. A. (1986). *Neoformación de palygorskita asociada al flujo regional de las aguas subterráneas del borde SO. de la Cuenca del Duero*. Estudios Geológicos, 42: 321-330.
- Shadfan, H. and Dixon, J. B. (1984). *Occurrence of palygorskite in the soils and rocks of the Jordan Valley*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 187-198.
- Singer, A. and Norrish, K. (1974). *Pedogenic palygorskite occurrences in Australia*. Am. Miner., 59. 508-517.
- Singer, A. (1984). *Pedogenic Palygorskite in the arid environment* in «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 169-175.
- Vicente, M. A. (1983). *Clay Mineralogy as the key factor in weathering of «arenisca dorada» (golden sandstone) of Salamanca, Spain*. Clay Miner. 18. 215-217.
- Vicente, M. A. and Vicente-Hernández, J. (1985). *The origin of palygorskite in Villamayor Sandstone, Salamanca, Spain*. Miner. et Petrogr. Acta 29 A: 197-203.
- Zelazny, L. W. and Calhoun, F. G. (1977). *Palygorskite sepiolite, talc, pyrophyllite and zeolites*. In «Minerals in Soil environments». Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 435-470 pp.

ESTUDIO QUIMICO DE VERMICULITAS DE ANDALUCIA Y BADAJOZ

A. Justo *, C. Maqueda ** y J. L. Pérez Rodríguez **.

* Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia. Apdo. 874. Sevilla.

** Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. C.S.I.C. Apdo. 1052. Sevilla.

ABSTRACT. — The chemical composition of 23 vermiculites from different geological locations has been studied. The only net differences can be established between vermiculites located in ultramafic zones and the other locations, the former being enriched in Ti, Ni, Cr and Zn, and Mn in the latter.

On the basis of chemical composition, can be deduced that vermiculites have been formed from phlogopites or magnesian biotites by replacement of K by Mg, independent of the iron content of the parent mica.

If the parent mica is a ferroan biotite, the transformation is more difficult, yielding mica-vermiculite interstratifications.

Key words: Vermiculite, chemical analysis, vermiculite genesis.

RESUMEN. — Se estudia la composición química de 23 vermiculitas procedentes de diferentes entornos geológicos. Sólo se establecen diferencias claras entre las vermiculitas situadas en zonas ultramáficas y el resto de los afloramientos, observándose en las primeras un enriquecimiento en Ti, Ni, Cr y Zn, y en las segundas, en Mn.

Sobre la base de esta composición química, se deduce que las vermiculitas se han formado a partir de flogopitas o biotitas magnésicas por reemplazamiento de potasio

por magnesio, independientemente de que el contenido en hierro de la mica de partida sea bajo.

Si la mica de partida es una biotita ferrosa, la transformación es más difícil, formándose interestratificados mica-vermiculita.

Palabras clave: Vermiculita, análisis químico, génesis.

Introducción

Desde los primeros trabajos que demostraron que la vermiculita es un mineral independiente, se postularon hipótesis acerca de su formación. Así, Gruner (1934), y posteriormente Walker (1950), Roy y Romo (1957) sugieren que el proceso tiene lugar por el reemplazamiento de los iones potasio interlaminares de las micas por moléculas de agua, compensándose la pérdida de cargas positivas mediante la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} principalmente. Este proceso implica necesariamente que la mica de partida posea suficiente Fe^{2+} como para que su oxidación pueda compensar la pérdida total de K^+ de la estructura.

Barshad (1948) propuso un proceso radicalmente diferente, el cual es independiente del contenido en Fe^{2+} de la mica originaria. El proceso tiene lugar princi-

palmente por la sustitución de los K^+ interlaminares por Mg^{2+} hidratados. Esta transformación no excluye la posibilidad de una oxidación total o parcial de Fe^{2+} presente en la mica, la cual podría tener lugar tanto durante el proceso de sustitución de los iones potasio, como anterior o posteriormente.

Foster (1963) ha estudiado en profundidad estos procesos basándose en análisis químicos procedentes de la bibliografía, decantándose por la segunda hipótesis como la más probable.

Con este trabajo se pretende contribuir al conocimiento de la química de las vermiculitas de Andalucía y Badajoz, sugiriendo el posible mecanismo seguido en su formación.

Materiales y métodos

Las muestras estudiadas proceden de los afloramientos que se relacionan a continuación:

Santa Olalla (Huelva): SO-1a; So-1b; SO-1c; So-2; SO-3.

El Real de la Jara (Sevilla): RJ-1a; RJ-2; RJ-2M; RJ-2AO; RJ-2AC.

El Ronquillo (Sevilla): Ro-1.

Burguillos del Cerro (Badajoz): Bu-1.

Almonaster la Real (Huelva): A; ALC; ALC-SC; ALC-SO.

Estación de Almonaster (Huelva): EA-1; EA-2.

Ojén (Málaga): N-1; N-2; N-3; N-4; N-5; P-1; P-2; C-1; C-2; T-1; N-LP.

Benahavis (Málaga): Be-1.

Tanto la descripción geológica de los afloramientos como la mineralogía de estas muestras y los procedimientos experimentales utilizados, se describen detalladamente en Justo (1984). Debido a que los afloramientos estudiados se encuentran situados en entornos geológicos muy diferentes, sólo se indican las rocas en contacto con la vermiculita: Santa Olalla y Real de la Jara (diópsido y piroxenos); Burguillos del Cerro (dolomitas y serpentina); Almonaster la Real y Estación de Almonaster (piroxenos); Ojén y Benahavis (serpentinadas). Las muestras Ro-1 y RJ-1 proceden de alteración de granitos.

Los análisis que se presentan en las tablas se han recalculado a partir de los totales, deduciendo el porcentaje correspondiente al magnesio situado en posiciones interlaminares. Con estos valores se ha calculado el contenido en iones de la capa octaédrica utilizado para las representaciones triangulares.

Como criterio para considerar a una vermiculita como mineral puro, se consideró que el contenido en K_2O fuera inferior al 0,35 %. Si el contenido en K_2O es superior a este valor, el mineral está constituido fundamentalmente por mica (SO-1a, RJ-2M y N-LP), vermiculita + mica (So-1b) o vermiculita + interestratificado regular mica-vermiculita (RJ-1, Ro-1 y Bu-1).

Para el cálculo de las fórmulas estructurales, se ha seguido el criterio de asignar el magnesio que corresponda a las posiciones interlaminares, y el resto para la capa octaédrica, aunque en ocasiones queden algunas posiciones octaédricas vacantes.

Resultados experimentales y discusión

En las Tablas I y II se dan los datos de análisis químico de las vermiculitas puras, y en la Tabla III los valores extremos y la media de los contenidos en elementos mayoritarios. Estos valores se encuentran dentro de los descritos en la bibliografía para las vermiculitas trioctaédricas (Foster, 1963; Grim, 1968). La variación de los contenidos en los elementos mayoritarios, no es tan neta como para permitir una diferenciación clara entre las vermiculitas procedentes de diferentes entornos geológicos, pudiéndose observar incluso variaciones apreciables en diferentes vermiculitas situadas en la misma zona.

Así, por ejemplo, en las vermiculitas procedentes de las zonas ultrabásicas de Ojén y Benahavis, las muestras N-1, N-3, N-4; P-1, P-2 y Be, presentan un contenido en Al_2O_3 comprendido entre el 14-15 %, mientras que las muestras N-5, C-1, C-2 y T-1, presentan valores comprendidos entre 11-12 %.

Todas las vermiculitas presentan un contenido en hierro total de moderado a

Tabla I
Análisis químico de vermiculitas deducido el magnesio cambiante

	A	ALC	ALC-SO	ALC-SO	EA-1	EA-2	RJ-1	RJ-2	RJ-2AO	SO-1c	SO-2	SO-3
SiO ₂	41,80	40,22	45,20	40,27	43,13	45,00	40,07	38,58	42,75	42,09	40,54	41,59
Al ₂ O ₃	16,35	16,93	16,10	16,26	12,19	10,92	13,56	12,81	12,92	11,29	15,90	13,25
Fe ₂ O ₃	6,16	1,55	1,46	1,65	4,22	3,80	2,09	1,89	2,65	1,07	1,19	3,84
FeO	1,17	3,01	2,31	2,28	3,50	3,70	2,64	2,24	2,19	2,58	2,72	5,09
TiO ₂	0,15	0,65	0,37	0,79	0,28	0,22	0,52	0,58	0,89	0,53	0,26	0,25
CaO	0,03	0,03	0,03	0,03	-	-	-	-	0,02	-	0,24	0,20
MgO	13,67	15,59	13,97	16,31	15,15	15,22	20,05	18,20	20,04	18,16	18,42	15,86
Na ₂ O	0,03	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04	0,02	0,10
K ₂ O	0,03	-	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
H ₂ O ⁺	20,49	22,60	21,19	22,60	20,63	20,41	20,71	25,24	19,21	24,19	20,65	20,30
H ₂ O ⁻												
MnO	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,08	0,07	0,08	0,13	0,09	0,12
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,03
Cr ₂ O ₃	0,07	-	-	-	0,05	-	0,01	0,02	0,02	-	-	-
ZnO	tr	-	-	-	0,02	0,01	-	-	0,01	-	-	0,02
NiO	0,08	-	-	-	0,08	0,08	0,01	-	-	-	-	-
CoO	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100,08	100,66	100,75	100,25	100,59	99,56	99,79	99,81	100,55	100,11	100,08	100,68
Carga	-0,50	-0,74	-0,69	-0,65	-0,53	-0,50	-0,66	-0,69	-0,60	-0,71	-0,54	-0,56
C.C.	130	170	170	164	136	130	166	170	160	170	141	143

bajo, no superando en ningún caso el 10 %, con predominio de Fe²⁺ sobre Fe³⁺ (65 % de las muestras).

Las variaciones en el contenido en Mg (expresado como MgO) octaédrico no presenta variaciones significativas, siendo lógicamente su contenido más bajo en aquellas muestras cuyo porcentaje de hierro mas aluminio es más alto.

El agua total presenta diferencias apreciables entre las vermiculitas situadas en la zona ultrabásica y el resto. En las de la primera zona varía entre el 18,5 % en la T-1 y el 20,45 % en la Be, con un valor medio de 19,27 %, mientras que en el resto varía entre el 20,30 % de la SO-3 y el 25,24 % de la RJ-2AO, con un valor medio del 21,52 %. Estos valores naturalmente están relacionados con el contenido en magnesio cambiante, el cual a su vez depende de la carga laminar, más baja en las vermiculitas situadas en zonas ultrabásicas.

Una característica común en todas las vermiculitas es la de contener cantidades

insignificantes de sodio y potasio y de poseer magnesio como único catión inter-laminar.

Donde sí se observan diferencias significativas entre vermiculitas pertenecientes a diferentes afloramientos, es en el contenido en elementos minoritarios y trazas, ya que éstos están fuertemente influenciados por el entorno geológico en el que se encuentran situadas las muestras (Tabla IV).

El contenido en TiO₂ de las vermiculitas localizadas en zonas ultrabásicas es muy superior al del resto, estando comprendido en el primer caso entre el 1,84 % en la P-1 y el 3,07 % en la C-1, con un contenido medio del 2,32 % y en el segundo entre el 0,15 % de la A y el 0,79 % de la ALC-SO, con un contenido medio del 0,43 %.

Los valores para el contenido en níquel presentan también diferencias muy marcadas, con un valor promedio del 0,13 % en NiO para las muestras situadas en las zonas ultrabásicas de la provincia de Málaga, mientras que el contenido máximo que se

Tabla II
Análisis químico de vermiculitas deducido el magneio cambiabile

	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	C-1	C-2	P-1	P-2	T-1	Ro
SiO ₂	36.17	39.22	40.21	39.25	43.07	39.37	42.04	40.36	40.13	42.21	40.00
Al ₂ O ₃	14.91	13.98	14.70	14.07	10.90	12.08	11.64	15.41	14.91	11.51	14.31
Fe ₂ O ₃	6.78	6.97	1.81	3.15	5.12	2.78	2.50	6.90	7.03	2.34	6.45
FeO	2.36	1.72	4.41	4.77	1.97	4.94	4.67	1.43	1.54	9.27	1.15
TiO ₂	2.37	2.00	2.05	2.14	2.12	3.07	2.80	1.84	2.88	2.50	1.97
CuO	0.31	0.36	0.21	0.46	-	-	-	-	-	-	-
MgO	17.23	18.34	17.75	16.33	18.06	17.32	16.98	15.42	14.94	18.09	15.59
Na ₂ O	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
K ₂ O	0.34	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	-
H ₂ O*	19.78	18.52	18.58	19.99	18.89	19.84	19.27	18.55	18.66	18.50	20.45
H ₂ O ⁻											
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr
Cr ₂ O ₃	0.04	0.04	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	-	0.02	0.02
ZnO	0.02	0.02	0.01	0.02	-	-	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
NiO	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.13	0.10	0.35	0.12
CoO	-	0.01	0.01	0.01	-	-	-	0.01	-	-	0.01
Total	100.57	100.75	99.95	100.41	100.33	99.63	100.13	100.18	100.33	100.93	100.14
Carga	-0.47	-0.51	-0.47	-0.51	-0.50	-0.43	-0.49	-0.44	-0.45	-0.42	-0.51
C.C.	127	134	126	134	132	122	130	122	123	120	136

alcanza en las restantes es del 0,08 %, estando ausente, incluso, en la mayoría de ellas.

El cromo y el zinc presentan un comportamiento análogo al níquel, aunque más irregular, observándose una tendencia al enriquecimiento en estos elementos en las muestras localizadas en las zonas ultrabásicas. El cobalto y el cobre se encuentran

Tabla IV
Diferencia entre los afloramientos de vermiculita

	Serranía de Ronda	Resto
TiO ₂	2.32%	0.43%
NiO	0.13%	0.08% máx.
MnO	0.03%	0.07%
H ₂ O total	19.27%	21.52%

Tabla III

Valores extremos y promedio de los elementos presentes en las 23 vermiculitas

	máx	mín	medio
SiO ₂	45.20	36.17	41.08
Al ₂ O ₃	16.93	10.90	13.87
Fe ₂ O ₃	7.03	1.67	3.36
FeO	3.27	1.15	2.97
TiO ₂	3.07	0.16	1.38
MgO	20.05	13.67	16.84
H ₂ O	23.24	18.50	20.39
Mn	0.12	0.03	0.05

prácticamente ausente en la totalidad de las vermiculitas estudiadas, excepto en las muestras de Santa Olalla, en las que la SO-2 contiene un 0,02 % de CuO y la SO-3 un 0,03 %.

En el manganeso se observa una tendencia inversa a los elementos anteriormente considerados, siendo más escasos en las zonas ultrabásicas que en el resto. Para las primeras, el contenido medio en MnO es del 0,03 %, mientras que en el resto es del 0,07 %, destacándose los valores muy superiores a la media para las vermiculitas

de Santa Olalla, con un 0,13 0,09 y 0,12 % en MnO para las muestras So-1c, SO-2 y So-3 respectivamente.

De acuerdo con los resultados de los análisis químicos, no son muy significativas las variaciones que cabe esperar en el contenido de los átomos que forman la celda unidad. En la tabla V se da el valor medio de las fórmulas estructurales de las vermiculitas procedentes de los diferentes afloramientos.

Excepto en las muestras N-1 y N-2, el silicio ocupa más de tres posiciones tetraédricas y el aluminio menos de una. Todas las vermiculitas estudiadas contienen suficiente aluminio para completar la capa tetraédrica. Las vermiculitas procedentes del afloramiento de Almonaster contienen más aluminio en coordinación octaédrica que el resto, las de El Real de la Jara presentan valores medios, las de las zonas ultrabásicas de Málaga los valores más bajos y las de Santa Olalla, variables. En ninguna de las vermiculitas el Fe^{3+} ocupa más de 0,50 posiciones octaédricas.

Del resto de las muestras estudiadas, cuyos análisis se dan en la tabla VI, tres están constituidas por mica, con una proporción muy baja de vermiculita (SO-1a, RJ-2M y N-LP), otras tres por vermiculita e interstratificado mica-vermiculita (Bu-1, RJ-1 y Ro-1), y una por mica y vermiculita en proporciones similares (SO-1b).

En las muestras constituidas por mica y vermiculita, la relación más interesante se presenta en el contenido en hierro. En los cuatro casos, el predominio del hierro

ferroso sobre el férrico es muy claro, siendo la relación Fe_2O_3/FeO muy baja en comparación con las vermiculitas puras de sus correspondientes afloramientos.

En las muestras que contienen interés - tratificados mica-vermiculita, es interesante señalar que el contenido en hierro total es superior al 10 %.

Para relacionar la composición de las vermiculitas y las micas trioctaédricas, se ha representado en un diagrama triangular la relación existente en la capa octaédrica entre el magnesio, los iones divalentes y los trivalentes (Foster, 1963). Como ión divalente, se ha considerado únicamente el Fe^{2+} , ya que el resto de los divalentes se encuentra en una proporción tan pequeña que prácticamente no influyen en la representación gráfica.

En los diagramas y a efecto comparativo, también se han representado los intervalos de composición de la capa octaédrica de diferentes micas trioctaédricas (Foster, 1960).

Al representar las relaciones correspondientes a las vermiculitas puras ($K_2O < 0,35\%$) (Figs. 1 y 2), se observa que 15 de las muestras se sitúan en el interior o hacia la izquierda del límite de composiciones delimitado para las Flogopitas, 6 presentan una composición intermedia entre las flogopitas y biotitas muy magnésicas, y solamente 2 se sitúan hacia la izquierda del límite superior de composición de las biotitas magnésicas. En el caso de las micas (Fig. 3) su composición cae dentro del

Tabla V
Resumen de las fórmulas estructurales de las vermiculitas

		$(Si, Al)^{IV} (Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti, Mg)^{VI} O_{10}(OH)_2$				
		Sta. Olalla	El Real de la Jara (2)	Almonaster	Est. de Almonaster	Ojen
Capa tetraédrica	Si	3,20	3,12	3,39	3,38	3,07
	Al	0,80	0,88	0,81	0,68	0,93
Capa octaédrica	Al	0,43	0,31	0,66	0,43	0,29
	Fe^{3+}	0,11	0,13	0,15	0,24	0,27
	Fe^{2+}	0,22	0,15	0,14	0,24	0,20
	Ti	0,02	0,03	0,03	0,02	0,14
	Mg	2,01	2,24	1,68	1,79	1,93

Tabla VI
Análisis químico de muestras con $K_2O > 0,35 \%$

	00-10	01-18	03-28	04-10	05-11	06-2	08-1
SiO ₂	47,20	43,04	38,60	43,59	44,15	44,02	40,94
Al ₂ O ₃	17,58	17,85	18,07	14,00	12,11	12,11	12,88
Fe ₂ O ₃	0,31	0,20	0,58	0,81	5,63	8,39	7,49
FeO	3,27	2,70	4,90	6,21	4,41	4,81	6,72
TiO ₂	0,53	0,50	0,66	7,71	0,66	4,86	6,05
CaO	0,01	-	0,10	-	0,05	0,02	0,03
MgO	20,87	7,88	10,19	17,33	14,40	7,06	5,74
Na ₂ O	0,02	0,11	0,36	0,13	0,07	0,26	0,26
K ₂ O	8,31	7,57	12,07	7,86	2,72	1,88	2,24
H ₂ O ⁺	4,64	17,85	3,76	4,42	15,96	12,28	15,40
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0,13	0,16	0,09	0,03	0,00	0,05	0,00
U ₂ U ₃	0,01	-	-	0,01	-	0,08	0,02
ZnO	-	-	-	0,01	-	0,01	0,01
NiO	-	-	-	0,12	-	0,03	0,01
Total	98,49	100,17	100,32	99,20	109,95	100,19	99,54

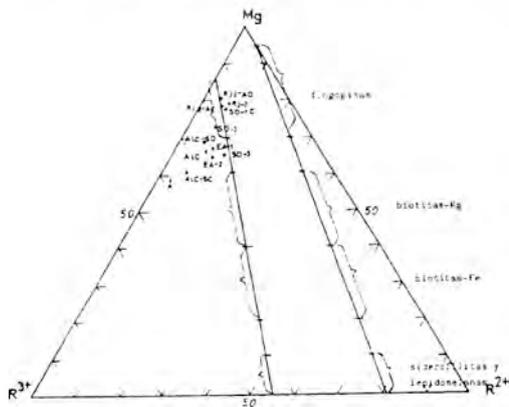


Figura 1. Composición de la capa octaédrica de las vermiculitas

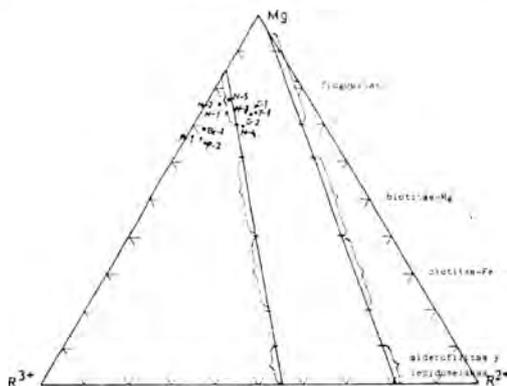


Figura 2. Composición de la capa octaédrica de las vermiculitas pertenecientes a los afloramientos de Ojén y Benahavis.

intervalo definido para las flogopitas. Las muestras con contenido en hierro más elevado, formadas por vermiculita e interstratificado mica-vermiculita presentan una composición análoga a las biotitas ferrosas.

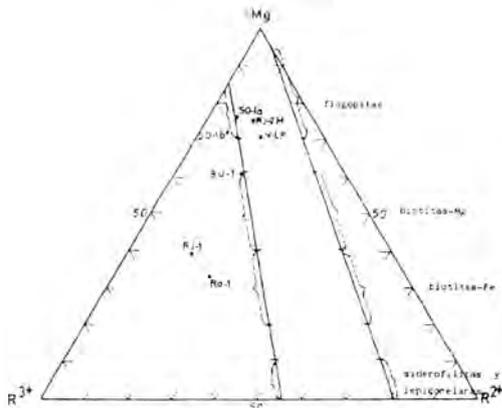


Figura 3. Composición de la capa octaédrica de las vermiculitas con mica o interstratificado mica-vermiculita.

La similitud en la composición de las vermiculitas con las flogopitas y biotitas magnésicas, junto con la composición francamente flogopítica de las micas estudiadas, sugiere que el material de partida de las vermiculitas fueron flogopitas o biotitas ricas en magnesio. Sin embargo, su formación ha debido tener lugar mediante procesos supergénicos o hidrotermales suaves (Justo, 1984), ya que según las experiencias de Roy y Romo (1957) y Komarnessi y Roy (1981), las vermiculitas no son estables en condiciones hidrotermales por encima de 200-300 °C.

El hecho de que el contenido en hierro no sea muy elevado en ninguna de las muestras de vermiculita, está de acuerdo con la hipótesis de Barshad (1948) para el proceso de vermiculitización, en el cual no es necesario que la mica de partida tenga un contenido elevado en hierro ferroso. La oxidación del hierro ferroso puede tener lugar antes, durante o posteriormente al reemplazamiento del potasio, pero es una reacción independiente, y no forma parte del proceso de vermiculitización propiamente dicho. Esta oxidación parcial del hierro ferroso explicaría el desplazamiento hacia

contenidos superiores en iones trivalentes de la capa octaédrica de las vermiculitas con respecto a las micas y la carga laminar inferior a uno.

En el caso de que la mica de partida tenga un contenido más elevado en hierro (biotitas ferrosas) y que el contenido en magnesio de las disoluciones que producen la alteración sea más débil, la transformación hacia vermiculita presenta una mayor dificultad, produciéndose interestratificados mica-vermiculita (Hoda y Hood, 1972), como ocurre en las muestras Bu-1, RJ-1 y Ro-1, procedente la primera de un contacto caliza-granito y las dos últimas procedentes de alteración de granitos.

Bibliografía

- Barshad, I. (1948). *Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves, and water content*. Amer. Min. 33, 655-678.
- Foster, M. D. (1960). *Interpretation of the composition of trioctahedral micas*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 354-B, 11-49.
- Grim, R. E. (1968). *Clay Mineralogy*. Editorail McGraw Hill, New York, p. 581.
- Gruner, J. W. (1934). *The structures of vermiculites and their collapse by dehydration*. Amer. Min., 19, 557-575.
- Justo, A. (1984). *Estudio fisicoquímico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- Komarnessi, S. y Roy, R. (1981). *Hydro-thermal transformation in candidate over-pack materials and their effects on cesium and strontium sorption*. Nucl. Technol., 54, 118-122.
- Roy, R. y Romo, L. A. (1957). *Weathering studies. I. New data on vermiculite*. J. Geol, 65, 603-610.
- Walter, G. F. (1950). *Trioctahedral minerals in the soil clays of north-east Scotland*. Min. Mag., 29, 72-84.

REACCION DE SEPIOLITA CALENTADA A 600 °C (ANHIDRA) CON DIAZOMETANO

M. C. Hermosín y J. Cornejo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, C.S.I.C. Apartado 1052 E.P.
41080 Sevilla

ABSTRACT. — The reaction of diazomethane with anhydrous sepiolite has been studied by IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and N_2 adsorption isotherms. Results show that diazomethane only methylates free silanol groups ($\equiv Si-OH$) at the edge-surface while the silanol H-bonded to oxygen surface are not methylated and the structure of anhydrous sepiolite remains folded. The partial substitution of OH groups by $-OCH_3$ groups at the surface produces a decrease of the specific surface area of the sample, but no structural change.

Key words: Anhydrous sepiolite, methylation, surface area.

RESUMEN. — Se ha estudiado la reacción de diazometano con sepiolita anhidra mediante espectroscopía IR, difracción de rayos X y adsorción de N_2 . Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el diazometano reacciona con los grupos silanol ($\equiv Si-OH$) que se encuentran libres en los bordes de ruptura, pero no lo hace con los que mantienen la estructura doblada mediante puentes de hidrógeno. La sustitución de grupos hidroxilos de la superficie por metoxilos ($-OCH_3$) origina una disminución de la superficie específica, sin alterar la estructura de la sepiolita anhidra.

Palabras clave: sepiolita anhidra, metilación, superficie.

Introducción

La posibilidad de formar enlaces covalentes entre minerales de la arcilla y compuestos orgánicos, ha sido una cuestión muy discutida, sobre todo desde un punto de vista estructural (Berger, 1941; Martín-Vivaldi y col., 1956, Uytterhoeven y Fripiat, 1961; Deuel y col., 1957; Brown y col., 1952; Greenland y Russell, 1955). Hoy día este tipo de reacciones tienen un gran interés, no sólo teórico para definir la reactividad superficial de minerales de la arcilla frente a compuestos orgánicos, sino también para la obtención de derivados organominerales que pueden tener una aplicación práctica como sólidos con superficie organofílica y matriz inorgánica.

El diazometano, CH_2N_2 , es un agente metilante de grupos hidroxilos capaz de reaccionar con los grupos silanoles de la superficie de la sepiolita y paligorskita (Hermosín y Cornejo, 1986) de acuerdo con la reacción:



lo que origina una superficie metoxilada en los minerales que se traduce en cambios texturales.

Cuando se calienta la sepiolita a 600 °C pierde el agua zeolítica y de enlace de sus canales (Serna y col. 1975) y sus fibras

aparecen corrugadas constituyendo lo que se conoce como sepiolita anhidra o arrugada. En esta sepiolita los grupos silanoles superficiales, de acuerdo con el modelo de Serna y col. (1975) mostrado en la Fig. 1, están unos formando puentes de hidrógeno con los oxígenos superficiales contiguos (c) y otros quedan libres (b).

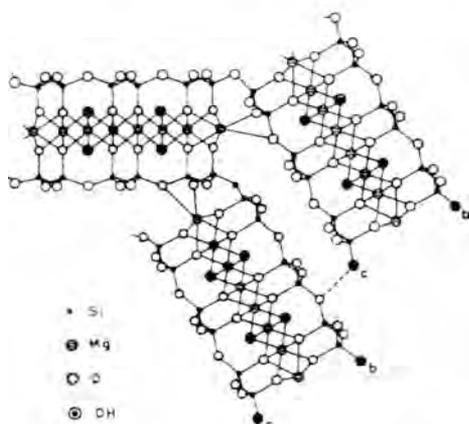


Figura 1. Estructura de un borde de ruptura en sepiolita anhidra, según modelo de Serna y col. (1975).

El objetivo de este trabajo es el de comprobar si el diazometano es capaz de metilar los grupos silanoles de la sepiolita anhidra o arrugada y qué modificaciones estructurales y superficiales originaría en su caso.

Materiales y métodos

La sepiolita utilizada en este trabajo fue suministrada por Tolsa S. A. y su difractograma de rayos X (Fig. 3a) corresponde al de una sepiolita prácticamente pura. Esta muestra se calentó a 600 °C durante 120 h. obteniéndose la sepiolita anhidra o arrugada, cuyas difracciones características coinciden con las encontradas por Imai y col. (1969) y Nagata y col. (1974) para sepiolita anhidra o arrugada.

El diazometano se sintetizó en solución etérea a partir de Diazald, obteniéndose una concentración aproximada de 0,6 M, que se conservaba a -18 °C. La reacción se llevó a cabo sobre 1 g. de muestra previamente ca-

lentada a 110 °C durante 24 h., y fría, a la que se añadían 10 ml. de éter a -18 °C, manteniendo la muestra a esta temperatura media hora y añadiendo posteriormente 10 ml. de solución de diazometano, manteniendo la suspensión a 4 °C, con agitación esporádica, durante 24 h. Después de cada tratamiento la muestra se lavó dos veces con 15 ml. de éter y se secaba a 60 °C, 24 h.

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron sobre la muestra en polvo en un aparato Siemens D-500 Kristaloflex utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$. Los espectros de infrarrojo se obtenían sobre films auto-soportados de la muestra que se preparaban a partir de suspensiones acuosas al 1 %, depositadas sobre papel Mylar y secados al aire. Se utilizó un aparato Perkin Elmer 377 con barrido de 4.000 a 400 cm^{-1} . La textura superficial se estudió mediante la obtención de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 °K sobre las muestras previamente evacuadas a presiones inferiores a 10 mm. de Hg. La superficie específica se calculó por aplicación de los métodos BET (Brunauer y col., 1938) y representación t (Lippens y de Boer, 1964) a la isoterma de adsorción, utilizándose el último para evaluar la microporosidad de las muestras.

Resultados y discusión

El curso de la reacción de sepiolita con diazometano se siguió por espectroscopía IR, mostrándose en la Fig. 2 los espectros correspondientes a la sepiolita calentada a 600 °C (a y a') y de la misma después de 6 tratamientos con CH_2N_2 (b y b'). En esta figura se observa que en la muestra tratada con diazometano aparecen nuevas bandas a 2.960, 2.920 y 2.860 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de tensión simétricas y asimétricas de enlaces CH de grupos metoxilos ($-\text{OCH}_3$), a la vez que la banda correspondiente a los silanoles superficiales (3.724 cm^{-1}) disminuye de intensidad. En la sepiolita original, la banda correspondiente a los silanoles superficiales (3.720 cm^{-1}) desaparece tras 4 ó 5 tratamientos

con diazometano (Hermosín y Cornejo, 1986), mientras que en la sepiolita anhidra la banda a 3.724 cm^{-1} disminuye del primero al tercer tratamiento, pero a partir de éste ya no sufre variación apreciable. Esto indica que sólo una parte de los silanoles superficiales son metilables. De acuerdo con el modelo de Serna y col., 1975 (Fig. 1) probablemente los silanoles superficiales metilables sean aquellos que quedan libres en los bordes de ruptura (b), mientras que los que forman puentes de hidrogeno (c) con los oxígenos superficiales no reaccionan con el diazometano.

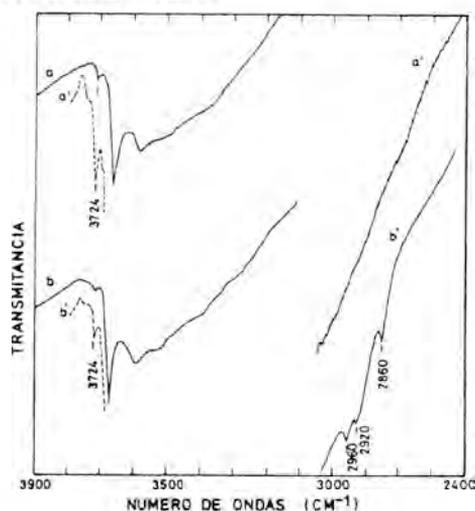


Figura 2. Espectros de infrarrojo de sepiolita anhidra (a y a') y de la misma después de tratada seis veces con CH_2N_2 (b y b'). Los espectros a' y b' se obtuvieron por expansión de los a y b de sus ordenadas x 5

Los difractogramas de rayos X de la sepiolita calentada a 600°C (Fig. 3b) no muestra prácticamente variación apreciable después de seis tratamientos con diazometano, (Fig. 3c) ya que, efectivamente, la metilación parcial no debe producir apertura de la estructura arrugada, lo que quizás podría ocurrir, al menos parcialmente, si se metilaran todos los silanoles superficiales.

Los parámetros texturales correspondientes a la sepiolita calentada a 600°C sin tratar y las sometidas a tratamiento con diazometano, se calcularon a partir de sus correspondientes isotermas de adsorción-de-

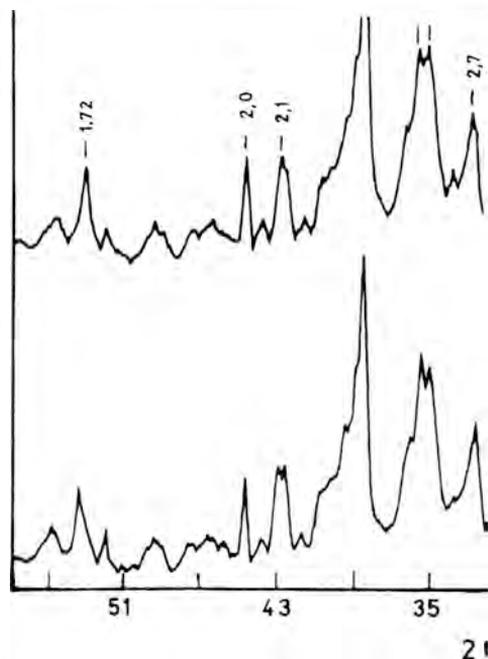


Figura 3. Difractogramas de rayos X de sepiolita (a), sepiolita anhidra (b) y sepiolita anhidra tratada seis veces con diazometano (c)

sorción de N_2 . Así, V_m es el volumen de nitrógeno adsorbido correspondiente a la monocapa; C es una constante de la ecuación BET, relacionada con la energía de interacción adsorbente-adsorbato; S_{BET} y S_T son los valores correspondientes a la superficie total calculados mediante la ecuación BET y a partir de la representación t y S_{mp} la superficie debida a microporos. Todos estos valores se recogen en la Tabla I, observándose que el tratamiento con diazometano produce una disminución progresiva

Tabla I

Parámetros texturales de sepiolita anhidra sin tratar y con varios tratamientos.

nº de tratamientos	V_m ml g^{-1}	C	S		S_{mp}
			S_{BET}	S_T	
			$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$		
0	27.7	56	131.2	120.0	—
1	23.1	29	98.7	97.1	—
3	13.9	99	69.5	69.1	—
6	17.3	89	76.0	74.0	—

de la superficie específica hasta el tercer tratamiento, a partir del cual permanece constante. Este mismo hecho se observó en la sepiolita natural (Hermosin y Cornejo, 1986), aunque con la diferencia de que en la sepiolita calentada la disminución progresiva de la superficie observada es menor, debido a que ésta no presenta microporos (S_{mp}). Esta disminución de superficie específica se debe a que la sustitución de grupos hidroxilos por otros ($-OCH_3$) más voluminosos bloquea la entrada de las moléculas de N_2 a la superficie de los bordes de ruptura. El menor cambio textural observado tras la metilación de la sepiolita calentada con respecto al experimentado por la sepiolita natural, en idénticas condiciones (Hermosin y Cornejo, 1986) parece confirmar el hecho ya indicado por los datos de espectroscopía IR y difracción de rayos X, de que la metilación de la sepiolita anhidra es muy limitada.

Conclusiones

La reacción de diazometano con la sepiolita calentada a 600 °C conduce a la metilación parcial de los silanoles superficiales de la siguiente forma:



Los silanoles metilables son aquéllos que permanecen aislados en los bordes de ruptura, mientras que los que se hallan implicados en puentes de hidrógeno con oxígenos superficiales no reaccionan con diazometano por lo que la estructura corrugada superficial no varía, aunque se produce una disminución del área superficial de la muestra inicial.

Bibliografía

Berger, G. (1947). *The structure of montmorillonite: preliminary communication on the ability of clay minerals to be methylated*. Chem. Weekblad. 38, 42-43.

- Brown, G.; Green-Kelly, R. y Norrish, K. (1952). *Organic derivatives of montmorillonite*. Clay Miner. Bull. 1, 214-220.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H. y Teller, E. (1938). *Adsorption of gases in multi molecular layer*. J. Amer. Chem. Soc. 60, 309-319.
- Deuel, H. (1957). *Organische derivative von tonmineralen*. Agrochimica 1, 248-267.
- Uytterhdeven, J. y Fripiat, J. J. (1961). *Application de la spectroscopie IR a l'étude de quelques dérivés organiques des alu mino-silicates et du silicagel*. Int. Geological Cong. XXI Sesión, Norden. 1960. Copenhagen, XXIV, 80-87.
- Greenland, D. J. y Russel, E. W. (1955). *Organoclay derivatives and the origin of the negative charge on clay particles*. Trans. Faraday Soc. 51, 1300-1307.
- Hermosin, M. C. y Cornejo, J. (1986). *Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane*. Clays & Clay Minerals 34, 591-596.
- Imai, N.; Otsuka, R.; Hayashi, H. y Kashide, H. (1969). *Dehydration of palygorskite and sepiolite of Kuzuu district, Toshihi Prefecture, Cental Japan*. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1, 99-108.
- Lippens, B. C. y De Boer, J. H. (1965). *Studies on pore systems in catalysis. V. The t method*. J. Catalysis 4, 319-323.
- Martín-Vivaldi, J. L. y Del Pino Vázquez, C. (1956). *Study of the surface of silicates with laminar structure by methylation with diazomethane. I. Minerals of the kaolin group*. Trabajos Reñión Int. Reactividad Sólidos 3, Madrid 2, 459-479.
- Nagata, H.; Shimoda, S. y Sudu, T. (1947). *On dehydration of bound water of sepiolite*. Clays & Clay Minerals 22, 285-293.
- Serna, C.; Ahlrichs, J. L. y Serratos, J. M. (1975). *Folding in sepiolite crystals*. Clays & Clay Minerals 23, 452-457.

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ACIDEZ SUPERFICIAL DEL PRODUCTO OBTENIDO POR TRATAMIENTO ACIDO DE SEPIOLITA

J. Cornejo y M. C. Hermosín

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, C.S.I.C. Apartado 1052. E.P.,
41080 Sevilla.

ABSTRACT. — The acid treatment of a sepiolite mineral leads to porous products with high specific surface area ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) and fibrous morphology. The silica gel-like product obtained has been thermally treated up to 1000°C . The sorption of n-butylamine in cyclohexane solution by means of Hammett indicators was used to follow the variation of surface acidity of this product as a function of heat treatment. The highest surface acidity was found for samples heated at $600^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$.

Key words: sepiolite, acid treatment, surface acidity.

RESUMEN. — El tratamiento ácido del mineral sepiolita ha dado lugar a un producto poroso de alta superficie específica ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) y morfología fibrosa. el producto obtenido puede considerarse una silica gel y se trató a diversas temperaturas (1000°C). La variación de la acidez superficial de este producto en función de la temperatura de tratamiento se siguió por medidas de retención de n-butilamina en solución de ciclohexano mediante indicadores Hammett. La acidez superficial más alta la mostró el producto calentado a $600^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$.

Palabras clave: sepiolita, tratamiento ácido, acidez superficial.

Introducción

El tratamiento ácido de ciertos minerales de la arcilla tiene como objeto, entre

otros, la obtención de productos de características superficiales de gran interés. En el caso de la sepiolita, que es un silicato fundamentalmente magnésico de morfología fibrosa, se han descrito productos de su tratamiento ácido que varían en composición y propiedades dependiendo del grado de reacción, ácidos y temperaturas empleadas etc. (Fernández Alvarez, 1972; Jiménez López y col., 1978; Rodríguez Reinoso y col., 1981; González y col., 1984).

El producto obtenido por la mayoría de éstos autores es silica gel con ciertas impurezas que conserva la morfología fibrosa y recuerda la que poseía la sepiolita original. Las partículas que constituyen este producto están compuestas fundamentalmente por tetraedros de silicio (SiO_4) unidos entre sí, existiendo entre ellos pequeñas cantidades de Al.

En la superficie de estas sustancias se encuentran, generalmente, grupos siloxanos (=Si-O-Si=) y grupos silanoles (=Si-OH) de carácter aislados, geminales y/o vicinales. En óxidos mixtos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como sería, aproximadamente, el caso del sólido objeto del presente estudio, se han encontrado (Peri 1966) grupos superficiales del tipo Si-O-Al-OH. Estos grupos OH superficiales son en parte de naturaleza fuertemente ácida. Los productos normalmente obtenidos por tratamiento ácido de silicatos tienen un gran interés por sus aplicaciones como catali-

zadores, adsorbentes, etc. dada sus particulares propiedades superficiales.

El objeto del presente trabajo consiste en la determinación del número de centros ácidos del compuesto obtenido por ataque ácido de la sepiolita, un óxido mixto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, con varios indicadores Hammett de diversa fuerza ácida mediante el método de Benesi (1951), así como el cambio del número de centros ácidos de la superficie del sólido con diversas temperaturas de activación.

Parte experimental

La sustancia estudiada es el producto del tratamiento ácido de la sepiolita de Vallengas, mediante HCl 6N hasta eliminación prácticamente total del Mg presente originalmente en la arcilla (Fig. 1). El producto resultante caracterizado por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y análisis químico, es un silice amorfa con un contenido aproximado en Al del 1 % y trazas de otros metales.

Los indicadores utilizados (Fluka) se prepararon al 0,5 % en solución bencénica.

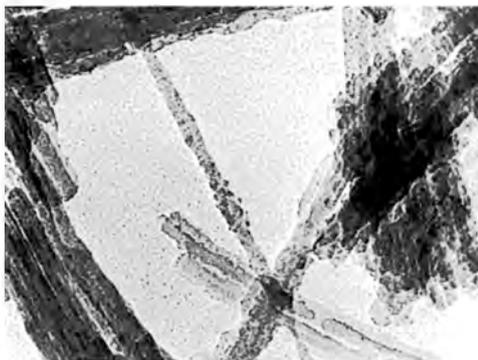


Figura 1. Microfotografía de sepiolita tratada con HCl o N.

Según el método Benesi el sólido se suspende en benceno al que se le añaden unas gotas de indicador Hammett, valorándose a continuación con n-butilamina. El color de la forma básica del indicador vira al de la forma ácida si está adsorbida en el sólido ácido. La cantidad de n-butilamina

necesaria para volver al color de la forma básica da una medida del número de centros ácidos de la superficie. A esta cantidad de butilamina (μmol) por unidad de peso o de superficie del sólido, se le suele llamar *acidez*. El uso de varios indicadores con distintos valores de pK lleva a determinar la cantidad de centros ácidos que tienen distinto grado de acidez.

La valoración se llevó a cabo con n-butilamina 0,01 N, en disolución bencénica, totalmente exenta de agua, con ayuda de una microbureta Ströhlein.

El producto de reacción ácida de la sepiolita se calcinó a diversas temperaturas. En todos los casos, 200 mg del sólido secado a 180 °C se introducen en un recipiente de vidrio con 5 ml de benceno y varias gotas de indicador. A continuación se somete a agitación en un agitador magnético y se valora bajo atmósfera de nitrógeno exento de humedad. Al final de la valoración los frascos de vidrio conteniendo la suspensión se agitan para estabilizar el color y comprobar que éste no vira al de la forma ácida del indicador.

En la determinación de la acidez superficial del sólido objeto de este estudio se emplearon los indicadores que se incluyen, junto a sus características en la Tabla I.

Tabla I
Características de los indicadores utilizados

Indicadores	pK	Forma ácida	Forma básica
4-Diclorofenol	-3,0	rojo	amarillo
3-Bromofenol	-1,7	violeta	amarillo
1-Dimetilaminoazobenzol	-1,7	rojo	amarillo
Rojo de metilo	-8,8	violeta	amarillo

Resultados y discusión

En el sólido estudiado se ha medido la acidez total (sitios Lewis y Brønsted), para lo cual, después de valorar las muestras previamente activadas a las temperaturas que se indican en la primera columna de la Tabla II, con n-butilamina por el método anteriormente descrito, se obtuvieron los resultados que se incluyen en dicha Tabla.

Como se observa en la Tabla II, todas las muestras presentan, a todas las temperaturas estudiadas, centros ácidos de fuerza ácida comprendida entre $H = -3,0$ y $+4,8$. Hay que hacer notar que un sólido que reacciona positivamente con la dicinamaldehído ($pK = -3,0$) tiene una acidez comparable a la fuerza ácida de un H_2SO_4 del 48 %.

Tabla 2
Acidez superficial de sólido estudiado a diferentes temperaturas y según los indicadores utilizados (Tabla 1)

Temperatura (°C)	n-butilamina consumida ($\mu\text{mol/g}$) [*]			
	A	B	C	D
400	100	120	120	420
600	115	145	145	470
700	120	140	140	485
800	100	115	110	450
1000	60	70	70	285

^{*} En todas las medidas realizadas se han tomado valores medios de triplicados.

Con objeto de dar una idea más intuitiva de los resultados obtenidos, se ha representado gráficamente la variación de la acidez con la temperatura para cada uno de los indicadores usados.

Se observa en la Fig. 2, que este sólido presenta un máximo de acidez entre 600° y 700°C . Este resultado parece estar de acuerdo con otros encontrados en la bibliografía (Eulig y col., 1980).

Un estudio de las fases sólidas después de la calcinación a estas temperaturas indica que el contenido en Al de la superficie disminuye bruscamente, pues estos átomos se difunden hacia el interior del sólido.

Lo anteriormente expuesto se podría esquematizar de la siguiente forma:

Después de la calcinación del sólido a altas temperaturas no deben existir grupos Al-OH superficiales presentes. Sin embargo, a temperaturas bajas debemos pensar que existen estos grupos en pequeño número sobre la superficie, ya que la valoración de los protones de la misma, da una idea de su existencia.

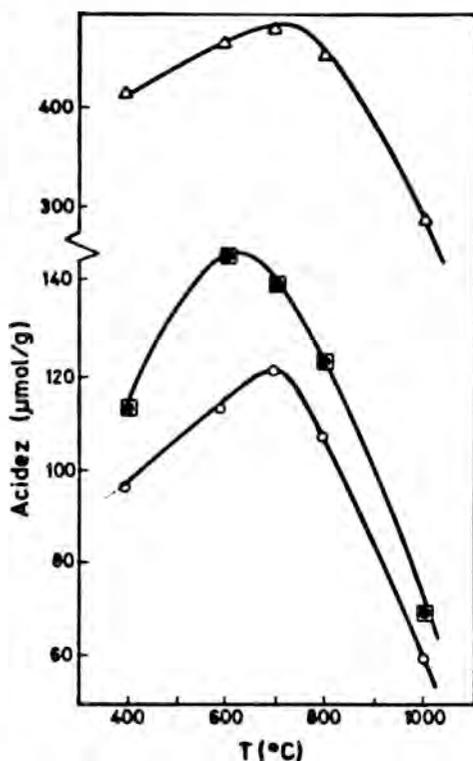


Figura 2. Variación de la acidez del SiO_2 (1 % Al) con la temperatura (indicadores: $\circ = A$, $\square = B$, $\square = C$, $\Delta = D$)

Como se ha comentado anteriormente el sólido objeto del presente estudio se puede considerar como un óxido mixto SiO_2/Al_2O_3 . Shiba y col., (1964) ha estudiado la variación de acidez de estas mezclas de óxidos con la proporción de los mismos, utilizando espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida para distinguir entre ácidos Lewis y Brønsted. Este autor encuentra que la acidez Lewis decrece monótonamente conforme se añade sílice a la alúmina. La acidez Brønsted empieza a manifestarse con un contenido de 25 % de sílice siendo máxima al 75 % y decreciendo posteriormente. Esto parece estar de acuerdo con lo sugerido por Le Dred y col., (1980) de que la acidez Brønsted de estos óxidos mixtos se origina por sustitución de $Al^{3+} + H^+$ por Si^{4+} en la estructura cristalina de la sílice: el protón se mantiene relativamente suelto obteniéndose fuerte acidez Brønsted.

La acidez superficial de un sólido dado

depende, entre otros factores, del método utilizado para su obtención, variedad cristalina, pretratamiento de la superficie, (Cornejo y Boehm, 1976; Cornejo y col., 1978) y temperatura de activación (Cornejo y col., 1978).

Los resultados anteriormente expuestos llevan a la conclusión que el sólido estudiado sería catalíticamente inactivo en reacciones donde se requiera una gran fuerza ácida ($H_0 \leq -3,0$), aunque altamente activo en reacciones en que se necesite fuerza ácida más débil ($H_0 > -1,0$), y por supuesto, tratándolo previamente a temperaturas entre 600° y 700 °C.

Bibliografía

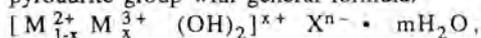
- Fernández Álvarez, T. (1972). *Activación de la sepiolita con ácido clorhídrico*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 11, 365-375.
- Jiménez López, J.; López González, J. de D.; Ramírez Saenz, A.; Rodríguez Reinoso, F.; Valenzuela Calahorro, C. y Zurita Herrera, L. (1978). *Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid heat treatment*. Clay Miner. 13, 375-382.
- Rodríguez Reinoso, F.; Ramírez Saenz, A.; López González, J. de D.; Valenzuela Calahorro, C. y Zurita Herrera, L. (1981). *Activation of a sepiolite with dilute solutions of HNO_3 and subseguente heat treatment*. Clay Miner. 16, 315-323.
- González, L.; Ibarra, L. M.; Rodríguez, A.; Moya, S. y Valle, F. J. (1984). *Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack*. Clay Miner. 19, 93-98.
- Peri, J. B. (1966). *Infrared study of OH and NH_3 groups on the surface of a dry silica-aerogel*. J. Phys. Chem. 70, 2937-2945.
- Benesi, G. A. (1957). *Acidity of catalyst surfaces II. Amine titration using Hammett indicators*. J. Phys. Chem. 61, 970-982.
- Shiba, T.; Sato, M.; Hattori, H. y Yoshida, K. (1964). En *Solids Acids and Bases*. Ed. K. Tanabe. Academic Press, 1970, 59 pp.
- Le Dred, R.; Dominiak P. y Wey, R. (1980). *Etude de l'acidite des produits poreux obtenues par traitement acide d'un mineral interstratifié mica vermiculite*. Bull. Minéral. 103, 139-147.
- Eulig, S.; O'Connor, M. y Boehm, H. P. (1980). *Acidität und katalytische Eigenschaften von Siliciumdioxid-Oberflächen nach Einbau von Aluminiumionen*. Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 80-98.
- Cornejo, J. y Boehm, H. P. (1976). *Carácter anfótero de la superficie del óxido de titanio (anatasa)*. Anal. Edaf. Agrob. 35, 605-616.
- Cornejo, J.; Steinle, J. y Boehm, H. P. (1978). *Über die Chemie der Oberfläche des titandioxids, V. Die Oberfläche-nacidität von Titandioxid und von mit Phosphationen belegtem Titandioxid*. Z. Naturforsch. 33b, 1238-1241.

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TERMICA DE HIDROXIDOS MIXTOS LAMINARES

M. A. Ulibarri y J. Cornejo

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba,
e Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, C.S.I.C. Apartado 1052E. P., 41080 Sevilla

ABSTRACT. — Synthesized compounds of pyroaurite group with general formula:



($x=0.25-0.33$, and $X=CO_3^{2-}$) have been studied. Every compound has been obtained in the range $M^{2+}/M^{3+}=2/1$ and $3/1$, ($M^{2+}=Mg$ and M^{3+} , hydrotalcite; $M^{2+}=Ni$ and $M^{3+}=Al$, takovite; $M^{2+}=Mg$ and $M^{3+}=Fe$, pyroaurite) and characterized by X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, transmission electron microscopy and surface area measurements. Thermal stability of these compounds has been studied by means of DTA-TG technique. Differences among these compounds are discussed.

Key words: Thermal stability, pyroaurite, takovite, hydrotalcite.

RESUMEN. — En el presente trabajo se han estudiado compuestos sintetizados del grupo de la piroaurita de fórmula $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} X^{n-} \cdot mH_2O$, ($x=0.25-0.33$, and $X=CO_3^{2-}$). Todos los compuestos se han obtenido en relación M^{2+}/M^{3+} próxima a $2/1$ y $3/1$ ($M^{2+}=Mg$ y $M^{3+}=Al$, hidrotalcita; $M^{2+}=Ni$ y $M^{3+}=Al$, takovita; $M^{2+}=Mg$ y $M^{3+}=Fe$, piroaurita) y se han caracterizado mediante difracción de rayos X, espectroscopía IR, microscopía electrónica de transmisión y medidas de superficie específica ATD-TG. Se discuten las diferencias encontradas entre los compuestos estudiados.

Palabras clave: estabilidad térmica, piroaurita, takovita, hidrotalcita.

Introducción

Hidrotalcita, takovita y piroaurita son minerales del grupo de la piroaurita cuyas estructuras consisten en láminas tipo brucita que resultan cargadas positivamente como consecuencia de la sustitución de cationes divalentes por trivalentes. Estas láminas se alternan con interláminas que contienen aniones carbonato y moléculas de agua (Allmann, 1970; Taylor, 1973). Los compuestos de este tipo poseen una composición química que puede representarse por la fórmula $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} X^{n-} \cdot mH_2O$, donde $M^{2+}=Mg, Ni, Fe, etc., M^{3+}=Al, Fe, etc., X^{n-}=OH, Cl, NO_3, CO_3^{2-}, etc.,$ y x varía entre 0,25 y 0,33. Una representación esquemática de este tipo de estructura se muestra en la Fig. 1.

Estos compuestos, aparte del interés que presentan desde el punto de vista cristaloquímico, tienen aplicación en la industria farmacéutica como antiácidos, a la vez que se utilizan como adsorbentes de gases y soporte de catalizadores (Taylor, 1973; Miyata, 1975). Asimismo muestran una amplia capacidad de cambio aniónico (Bish, 1980).

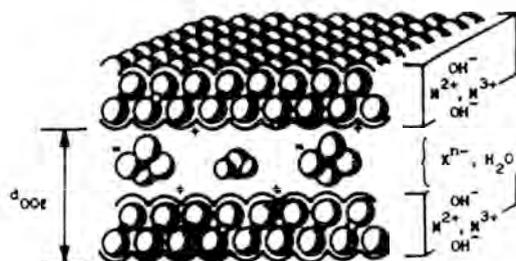


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de compuestos de tipo-hidrotalcita, $[M_{1-x} M^{3+} (OH)_2]^{x+} \cdot x_{x/n} \cdot mH_2O$ (Tomado de SERNA y col. 1982).

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos están relacionadas, entre otras, con el grado de sustitución del M^{2+} por el M^{3+} en la capa octaédrica, lo que se refleja en una variación de la atracción electrostática entre las láminas (Miyata, 1980).

En este trabajo se han sintetizado compuestos en los que $M^{2+} = Mg$ y $M^{3+} = Al$, tipo hidrotalcita; $M^{2+} = Ni$ y $M^{3+} = Al$, tipo takovita; $M^{2+} = Mg$ y $M^{3+} = Fe$, tipo pi-roaurita. El anión interlamina ha sido el CO_3^{2-} en todos los casos, y las relaciones catiónicas M^{2+}/M^{3+} próximas a 2/1 y 3/1. Los compuestos se han caracterizado mediante diversas técnicas, como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (M), espectroscopía infrarroja (IR) y adsorción de N_2 , habiéndose estudiado la estabilidad térmica de los mismos en relación con su composición, analizando asimismo los productos resultantes de dicha descomposición.

Materiales y métodos

Los hidroxicarbonatos dobles se obtuvieron por adición lenta, y agitación continua, de una disolución de NaOH (con o sin Na_2CO_3) sobre una disolución mezcla del M^{2+} y del M^{3+} , en relación molar M^{2+}/M^{3+} de 2/1 o 3/1, según cada caso. El gel resultante se sometió a un tratamiento hidrotermal a 130 °C, durante tres días con objeto de mejorar su cristalinidad.

La relación catiónica se determinó me-

dante absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer 380. Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Phillips PW 130, con radiación CoK_{α} de Fe. Las microfotografías electrónicas se obtuvieron en un microscopio de transmisión Siemens Elmiscope 102, preparándose las muestras en rejillas de cobre cubiertas de carbón. Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 580 B, usando pastillas de KBr preparadas al 5 %.

La superficie específica se calculó aplicando el método BET (Brunauer y col., 1938) a las isotermas de adsorción de N_2 a 77 °K, obtenidas sobre las muestras en un aparato volumétrico convencional.

Los diagramas de ATD-TG se realizaron en atmósfera estática de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} en un aparato Rigaku Thermoflex.

Resultados y discusión

En la Tabla I se relacionan los hidroxicarbonatos preparados y se incluyen, junto con otros datos de las muestras, las relaciones M^{2+}/M^{3+} para cada uno de ellas. Los diagramas DRX que se muestran en la Fig. 2, permiten observar una disminución de los espaciados (001) a medida que aumenta la sustitución del metal trivalente por el divalente; esto puede ser indicativo de una mayor atracción entre las láminas, si bien este efecto no se muestra con igual intensidad en todos los casos (varía de 7,7 a 7,8 Å en los hidroxicarbonatos de Ni/Al, mientras que en los de Mg/Fe ésta es sólo de unas centésimas de Å).

Tabla I
Características de los hidroxicarbonatos estudiados

Muestra	M^{2+}/M^{3+}	Parámetros celda		Tamaño partícula	S BET
		a (Å)	b (Å)	µm	$m^2 g^{-1}$
Co-Al-CO ₃	2,06	3,05	15,4	0,10-0,22	34,8
Ni-Al-CO ₃	1,52	3,06	15,8	0,24-0,48	30,6
Ni-Fe-CO ₃	1,34	3,11	15,8	0,08-0,14	49,3
Mg-Fe-CO ₃	2,58	3,15	15,9	0,14-0,28	46,5
Ni-Al-CO ₃	1,20	3,02	15,4	0,06-0,10	70,5
Al-Al-CO ₃	1,87	3,05	15,4	0,10-0,24	60,9

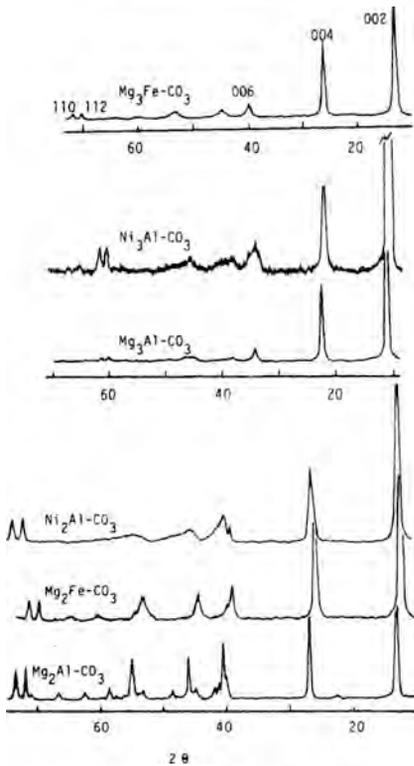


Figura 2. Diagramas de DRX de los hidroxicarbonatos preparados (Mg_3Al-CO_3 y Ni_2Al-CO_3 obtenidos empleando radiación CuK ; los restantes con radiación CoK).

Los espaciados que aparecen en los diagramas de DRX pueden indexarse en base a una celda hexagonal de dimensiones a y c que se muestran en la Tabla I. En cuanto a la cristalinidad de las distintas muestras estudiadas se observa que los hidróxidos dobles de composición 2/1 presentan mayor cristalinidad que los 3/1. Por otra parte, los compuestos de Mg-Al y Mg-Fe son más cristalinos que los correspondiente de Ni-Al; éstos se manifiesta asimismo en el tamaño de partícula obtenido mediante microscopía electrónica, observándose que las muestras que contienen Mg poseen un mayor tamaño que las que contienen Ni. Teniendo presente que ambos cationes son los constituyentes mayoritarios de sus respectivos hidróxidos dobles, esto puede ser indicativo de una mayor estabilidad de la capa de Mg con respecto a la de Ni.

Todos los compuestos preparados

muestran una morfología de platos hexagonales más o menos regulares, muy similares a la observada para compuestos de tipo hidrotalcita (Taylor, 1973). En la Fig. 3 se muestra, a modo de ejemplo, la fotografía obtenida por TEM del hidroxicarbonato de Ni-Al de relación catiónica 2/1. El tamaño de partícula estimado a partir de la microcopia electrónica de las distintas muestras está recogido en la Tabla I, y se correlaciona con los valores de superficie específica (S_{BET}) que también se muestran en dicha Tabla I.

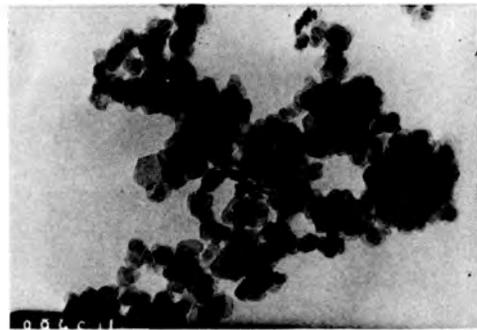


Figura 3. Microfotografía electrónica de transmisión (TEM) del Ni_2Al-CO_3 ($\times 79000$).

La presencia de CO_3^{2-} como anión interlamina se pone de manifiesto en los espectros IR, en los que puede observarse tres bandas de absorción a frecuencias próximas a las del «anión libre» 1415 cm^{-1} (ν_4), 880 cm^{-1} (ν_2) y 680 cm^{-1} (ν_4), lo que sugiere un entorno bastante simétrico para los aniones interlaminares. Por otra parte, la vibración ν_3 (la más sensible del anión carbonato) aparece a valores de frecuencia más altos para los compuestos con relación M^{2+}/M^{3+} 3/1 que para los 2/1 como puede verse en la Fig. 4, en el caso de los hidroxicarbonatos de Mg-Al (1375 cm^{-1} para el Mg_3Al-CO_3 y 1355 cm^{-1} para el Mg_2Al-CO_3). Esto refleja la mayor interacción electrostática para los compuestos de composición 2/1. (Hernández y col., 1985).

Los diagramas de análisis térmico diferencial (ATD) muestran en todos los casos un efecto endotérmico a temperaturas bajas

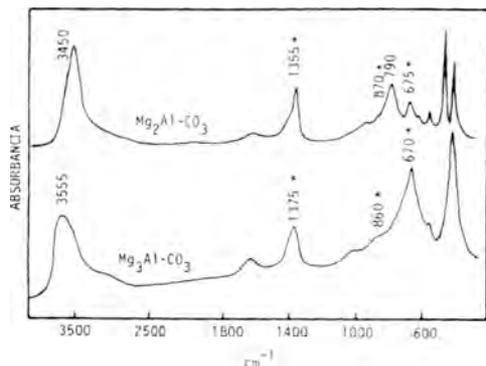


Figura 4. Espectros de IR de $Mg-Al-CO_3$ con relaciones $M^{2+} / M^{3+} = 2/1$ y $3/1$.

(150-300 °C) y, otro, en el que en ocasiones se observa la solapación de varios efectos, a temperaturas más altas (300-500 °C). En la Fig. 5 se muestran los diagramas de ATC-TG de los hidroxicarbonatos de Mg-Al. De acuerdo con los datos de la curva de TG y del estudio mediante DRX del producto resultante del primer efecto endotérmico (140 °C en el Mg_3Al-CO_3), Fig. 6, este puede atribuirse a la pérdida de H_2O interlaminar; se conserva la estructura laminar del compuesto pero se produce una ligera contracción de las láminas, con disminución de los espaciados (001). Cuando se comparan las temperaturas correspondientes a este efecto de deshidratación para un mismo hidroxicarbonato con distinta relación catiónica, se observa que dicha pérdida de H_2O se produce a mayor temperatura en los compuestos con relación 2/1 (228 °C en el Mg_2Al-CO_3) que en los de relación 3/1, lo que indica una mayor atracción entre las láminas en el primer caso, como consecuencia de la mayor carga positiva en la capa octaédrica.

El segundo efecto endotérmico que se observa en la Fig. 5 para los hidroxicarbonatos de Mg-Al puede atribuirse, de acuerdo con los datos de TG y DRX, a la destrucción del compuesto laminar, con pérdida de H_2O procedente de los grupos hidroxilo de la capa brucítica y CO_2 procedente del anión interlaminar, CO_3^{2-} . En el diagrama de DRX, Fig. 6, se observan únicamente las reflexiones de máxima inten-

sidad de MgO poco cristalino, mientras que la alúmina al parecer está en fase amorfa. Al aumentar la temperatura de calcinación, como es de esperar, se produce un óxido de magnesio más cristalino (Fig. 6, 750 °C) y sólo a temperaturas muy próximas a los 1.000 °C, se produce la interacción de los óxidos con formación de la estructura tipo espinela (Fig. 6, 975 °C).

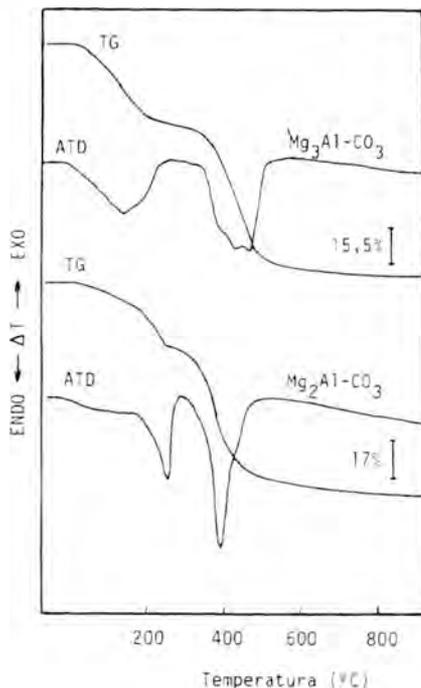


Figura 5. Curvas de ATD y TG de $Mg-Al-CO_3$ con relaciones $M^{2+}/M^{3+} = 2/1$ y $3/1$.

En cuanto a los hidroxicarbonatos de Mg-Fe y Ni-Al, la descomposición es análoga a la de estos compuestos de Mg-Al y en la Tabla II se muestran las temperaturas a las que aparecen los efectos endotérmicos en cada caso, así como las temperaturas de formación de los óxidos metálicos y de la interacción entre ellos para formar la correspondiente espinela, que como puede observarse es mucho más baja cuando el metal trivalente es el Fe que cuando es el Al. En el diagrama de DRX de los productos de calcinación de los hidroxicarbonatos de Mg-Fe, a 600 °C se observa claramente que ha

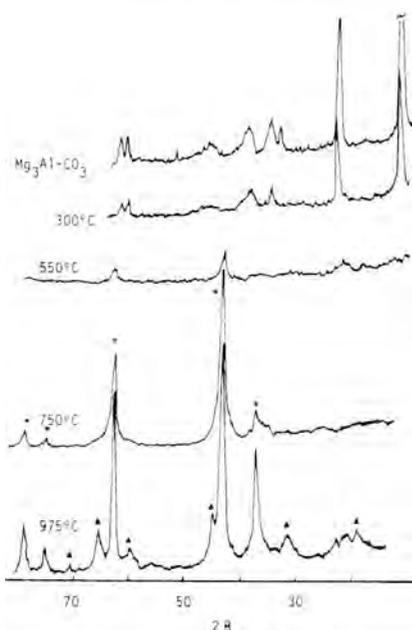


Figura 6. Diagramas de DRX del Mg_3Al-CO_3 original y calcinado a temperaturas entre 300-1000 °C (* MgO; $\Delta MgAl_2O_4$).

Tabla II

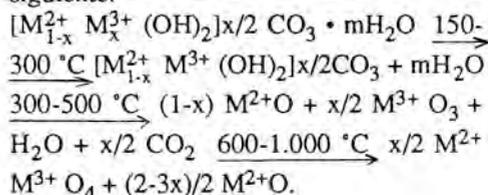
Resultados obtenidos por ATD-TG y DRX de la descomposición térmica de los hidroxicarbonatos

Muestra	1 ^{er} efecto	2 ^o efecto	pesado	coposición
	T °C			
Mg_2Al-CO_3	255	390	500	950
Mg_3Al-CO_3	340	395, 420, 465	550	950
Mg_2Fe-CO_3	228	(350), 390	450	900
Mg_3Fe-CO_3	206	(340), 380	480	900
Ni_2Al-CO_3	257	325	590	1100
Si_3Al-CO_3	175	250, 450	900	1100

* Los datos entre paréntesis corresponden a efectos solapados que aparecen como hombros en la curva de ATD.

comenzado la interacción entre los óxidos metálicos apareciendo los espaciados de la espinela (2.951 Å, 2.945 Å, 1.606 Å, etc.); en cambio en el caso de los hidroxicarbonatos de Mg-Al y Ni-Al sólo a temperaturas ya próximas a los 1.000 °C o ligeramente superiores a esta temperatura, pueden detectarse mediante DRX las difracciones correspondientes a la espinela respectiva.

Todos los resultados anteriormente discutidos permiten proponer un esquema general de descomposición para los hidroxicarbonatos dobles de metales di y trivalentes con estructura tipo hidrotalcita de la forma siguiente.



Bibliografía

- Allmann, R. (1970). *Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen* $Me(II)_{1-x} Me(III)_x (OH)_2^{x+}$. *Chimia*, 24, 99-108.
- Bish, D. L. (1980). *Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals*. *Bull. Minéral.* 103, 170-175.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H. y Teller, E. (1938). *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *J. Amer. Chem.* 60, 309-319.
- Hernández, M. J.; Ulibarri, M. A. Rendon, J. L. y Serna, C. J. (1985). IR Characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys. Chem. Minerals*, 12, 34-38.
- Miyata, S. (1975). *Synthesis of hydroxide-like compounds and their structures and physico-chemical properties-I: The systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$* . *Clays & Clay Minerals*, 23, 369-375.
- Miyata, S. (1980). *Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition*. *Clays & Clay Minerals*, 28, 50-56.
- Serna, C. J.; White, J. L. and Hem, S. L. (1978). *Structural survey of carbonate containing antacids*. *J. Pharm. Sci.* 67, 324-327.
- Taylor, H.F.W. (1973). *Crystal structures of some double hydroxide minerals*. *Mineral. Mag.*, 39, 377-389.

INTERCAMBIO DECILAMONIO-AMINOTRIAZOL EN VERMICULITA Y MONTMORILLONITA

Morillo, E. y Pérez Rodríguez, J. L.

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. C.S.I.C. Apartado 1052.
41080 Sevilla

ABSTRAC. — The interactions between the decylammonium-vermiculite and decylammonium-montmorillonite complexes with aminotriazole, and between the complexes aminotriazole-vermiculite and aminotriazole-montmorillonite with decylammonium have been studied.

Decylammonium cations are only partially displaced by aminotriazole in vermiculite and montmorillonite, remaining both organic compounds in the interlayer space, aminotriazole being in a cationic form.

In short reaction times, aminotriazole is displaced by decylammonium in vermiculite and montmorillonite, but in the latter case neutral molecules of aminotriazole are present in the interlayer space together with decylammonium.

Key words: Interchange, Herbicide, Aminotriazole, Decylammonium.

RESUMEN. — En el presente trabajo se estudia el intercambio de catión decilamonio por aminotriazol en vermiculita y montmorillonita inicialmente saturadas en decilamonio, así como el proceso inverso, o sea, el intercambio de aminotriazol por decilamonio en vermiculita y montmorillonita previamente saturadas con aminotriazol. En el primer caso, el desplazamiento de los cationes decilamonio no es total, obteniéndose complejos finales de vermiculita y montmorillonita donde ambas especies, ami-

notriazol y decilamonio, están presentes como cationes.

En el caso de tener los dos minerales saturados en aminotriazol, el intercambio se produce rápidamente, produciéndose el desplazamiento total de aminotriazol en el complejo de vermiculita, mientras que en el de montmorillonita permanecen moléculas neutras de aminotriazol junto a cationes decilamonio en el espacio interlaminar.

Palabras clave: Intercambio, Herbicida, Aminotriazol, Decilamonio.

1. Introducción

En los procesos de adsorción de compuestos orgánicos en el espacio interlaminar de los minerales de la arcilla, uno de los factores que mayor influencia tiene, además del tipo de compuesto orgánico que interacciona, es el del compuesto presente en dicho espacio interlaminar.

La adsorción de plaguicidas orgánicos por minerales de la arcilla saturados en cationes inorgánicos, ha sido ampliamente estudiada (Hayes y col., 1978; Pérez Rodríguez y Hermosín, 1979; Hermosín y Pérez Rodríguez, 1981; Morillo y col., 1983, etc.). Sin embargo, los estudios de la interacción de los minerales de la arcilla saturados por cationes orgánicos con otro catión asimismo orgánico, son mucho

menos abundantes (Khafif y col., 1982; Pérez Rodríguez y col., 1985; Morillo y col., 1985; Maqueda y col., 1986). El estudio de este último tipo de interacción es de gran interés, ya que en realidad, en un sistema natural suelo los minerales de la arcilla se presentan interaccionando con compuestos orgánicos presentes en dichos sistemas, ya sean provenientes de la materia orgánica del suelo (ácidos húmicos y fúlvicos, principalmente), o bien de sustancias que se aportan para su tratamiento (abonos, plaguicidas, etc.).

Uno de los plaguicidas más empleados y que muestra actividad herbicida contra una amplia variedad de plantas es el amino-triazol (3-amino-1, 2,4-triazol). La actividad biológica y química de este compuesto ha sido ampliamente estudiada por Krölller (1966). El aminotriazol tiene un grupo amino en la molécula y reacciona con ácidos para formar sales. Russell y col. (1968) estudiaron la interacción del aminotriazol sobre montmorillonita saturada por distintos cationes inorgánicos, deduciendo que el plaguicida se adsorbía por un mecanismo de protonación y cambio catiónico. La adsorción del aminotriazol se realiza en forma de catión aminotriazolio en virtud de su reacción como base (Nearpass, 1970).

En el presente trabajo se pretende estudiar la interacción del plaguicida aminotriazol con complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio, y viceversa o sea, la interacción de soluciones de catión decilamonio con vermiculita y montmorillonita saturadas con aminotriazol, con objeto de determinar la influencia del aminotriazol sobre el complejo de arcilla con un catión orgánico y el proceso inverso.

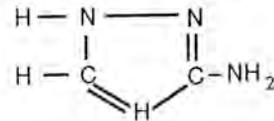
2. Materiales y métodos experimentales

2.1. Materiales

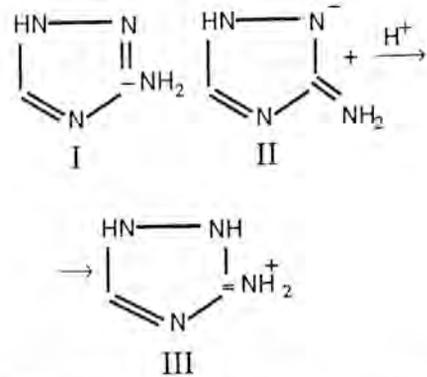
La vermiculita empleada procede del yacimiento de Santa Olalla (Huelva). Fue previamente saturada en sodio y su tamaño de partícula es menor de 20 μ . Se usó también montmorillonita de Wyoming en forma sódica, con un área superficial de 31,82 m²/g. Los complejos vermiculita-decil-

amonio y montmorillonita-decilamonio han sido preparados siguiendo el método propuesto por Lagaly y Weiss (1969). Los complejos vermiculita-aminotriazol y montmorillonita-aminotriazol fueron preparados mediante tratamiento de la vermiculita y montmorillonita iniciales con solución acuosa de aminotriazol de 100m moles/l. a pH 4.

El aminotriazol (3-amino-1,2,4-triazol) es un plaguicida cuya fórmula es:



Es un polvo blanco cristalino cuya solubilidad en agua a 25 °C es de 280 g/l. El aminotriazol se presenta en dos formas desmotrópicas, existiendo el 3-amino-1,2,4-triazol en la forma amino (NH₂) y sus sales en la forma imino (C=NH).



Este compuesto se adsorbe en el superficie de los minerales de la arcilla como catión 3-aminotriazolio. Al ser el pH del mismo de 4.14 (Nearpass, 1970), fue necesario ajustar a 4 el pH de sus soluciones acuosas, de forma que el equilibrio en éstas estuviera en parte desplazado hacia la forma catiónica (III).

2.2. Métodos experimentales

Los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio se trataron con soluciones de aminotriazol de 100m

moles/l. a pH 4. Los complejos vermiculita-aminotriazol y montmorillonita-aminotriazol se trataron con soluciones de cloruro de decilamonio 0.1N a pH 7, calentándose a 60 °C y agitándose frecuentemente. Las soluciones de aminotriazol y cloruro de decilamonio se cambiaban periódicamente, y se retiraba una parte de la arcilla de la mezcla de reacción, se lavaba varias veces con agua destilada y se analizaba por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos.

Los diagramas de difracción de rayos X se realizaron sobre agregados orientados. Los espaciados interlaminares se determinaron usando varios órdenes de las reflexiones (001).

Los espectros de infrarrojo de las muestras se realizaron sobre pastillas de BrK. La zona barrida fue de 4.000 a 400 cm^{-1} .

3. Resultados y discusión

3.1. Tratamiento de los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio con aminotriazol a pH 4

El tratamiento de la muestra vermiculita-decilamonio con solución acuosa de aminotriazol a pH 4 durante cinco semanas, no da lugar a ningún tipo de variación en las difracciones (001) de dicho complejo (Fig. 1 a), presentando un espaciado basal d_{001} de 21.21 Å perteneciente al complejo vermiculita-decilamonio.

En este espectro se observa una difracción a 4.6 Å, aproximadamente, que corresponde a una difracción de índice general de la vermiculita, y que aparece como consecuencia de que la muestra no tiene una buena orientación. Lo mismo puede observarse en los espectros b y c de esta misma figura (Fig. 1).

A partir de la sexta semana de tratamiento, el diagrama presenta las difracciones del complejo vermiculita-decilamonio no tan bien definido como a tiempos más cortos de tratamiento, desapareciendo algunas de ellas y observándose nuevas difracciones no bien definidas (Fig. 1 b). Las

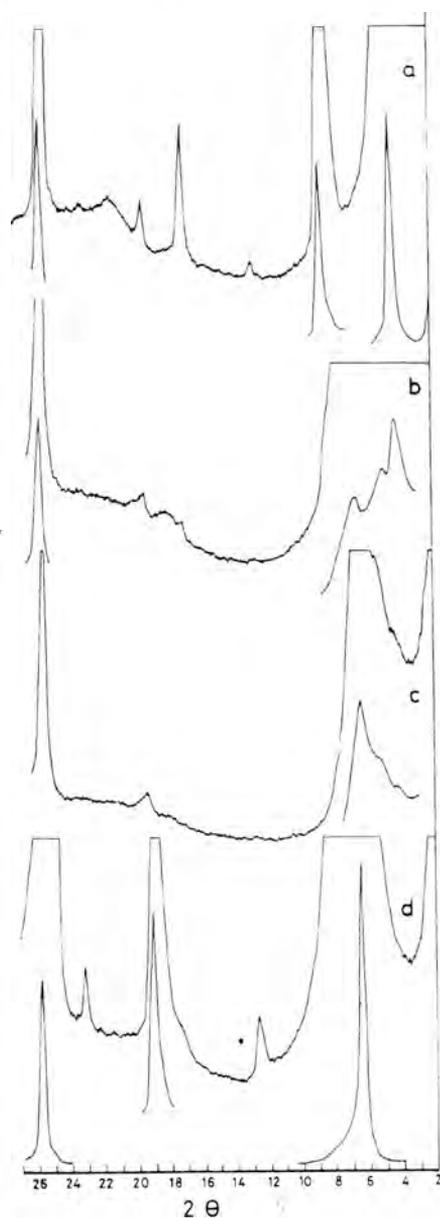


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X: a) Vermiculita-decilamonio tratada con solución de aminotriazol durante cinco semanas; b) Idem, durante seis semanas; c) Idem, durante cuatro meses; d) Vermiculita-aminotriazol.

modificaciones se van incrementando con el tiempo hasta un período de 4 meses en que se obtiene un espaciado final de 13.6 Å

(Fig. 1 c). Este espaciado no varía al aumentar el tiempo de tratamiento, y coincide con el que se había obtenido previamente para el complejo vermiculita-aminotriazol (Fig. 1 d), aunque las difracciones no quedan perfectamente definidas y faltan algunos órdenes de las reflexiones (001). En este último diagrama correspondiente al complejo vermiculita-aminotriazol, se observa a 3.9 Å una difracción que se debe a la presencia de impurezas de ópalo CT en la muestra original de vermiculita (Justo, 1984).

El estudio por espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre las especies presentes en el espacio interlaminar de la vermiculita.

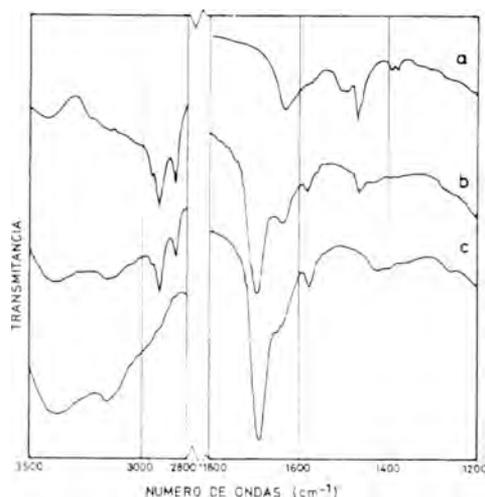


Figura 2. Espectros IR: a) Vermiculita-decilamonio; b) Idem, tratada con solución de aminotriazol; c) Vermiculita-aminotriazol.

El espectro correspondiente al complejo obtenido tras el tratamiento de la muestra saturada con decilamonio con solución de aminotriazol se muestra en la Fig. 2b. Como puede apreciarse, aparecen en él las bandas correspondientes a los cationes decilamonio (grupo $-\text{CH}_3$, 2.950 y 1.450 cm^{-1} ; grupo $-\text{CH}_2-$, 2.920, 2.850 y 1.460 cm^{-1} ; grupo $-\text{NH}_3$, 1.637 y 1.500 cm^{-1}), que se aprecian también en el complejo inicial vermiculita-decilamonio (Fig. 2 a). Del estu-

dio del espectro de vermiculita-decilamonio tratada con aminotriazol (Fig. 2 b) se deduce una menor presencia del catión decilamonio por disminuir la intensidad de las bandas correspondientes a dicho catión, al mismo tiempo que se observa la presencia de bandas correspondientes al complejo vermiculita-aminotriazol (Fig. 2 c). La banda que aparece a 1.692 cm^{-1} (Fig. 2 b) debe asignarse a la vibración de tensión del grupo exocíclico $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ de la estructura III

(Bellamy, 1975). En general, este tipo de vibración aparece en la zona de 1.665-1.645 cm^{-1} ; el que aparezca en este trabajo a frecuencias más altas puede deberse a las siguientes causas: tratarse de un $\text{C}=\text{N}$ exocíclico unido a un anillo de cinco miembros, haber dos átomos de N unidos al átomo de carbono del enlace $\text{C}=\text{N}$, y existir una carga positiva sobre el N de dicho enlace. Teóricamente, existen otras tres formas tautoméricas de la estructura III en las cuales la carga positiva puede portarla cualquiera de los átomos de nitrógeno del anillo; no obstante, la forma tautomérica dominante debe ser la estructura III, teniendo en cuenta el valor (1.692 cm^{-1}) al que aparece la vibración. Este hecho ha sido comprobado por Russell y col. (1968) en el estudio del complejo montmorillonita-aminotriazol.

La banda que se observa a 1.580 cm^{-1} en la figura 2b, se asigna a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$ del anillo, y el hecho de que la frecuencia esté por debajo del rango típico de este enlace (1.665-1.645 cm^{-1}), se debe a la conjugación existente entre dicho enlace y el doble enlace $\text{C}=\text{N}$ exocíclico (Russell y col., 1968).

Otras bandas de absorción que pueden ser asignadas al aminotriazol son: 3.150 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del enlace $\text{N}-\text{H}$ del grupo $-\text{NH}_2$. También en este caso el rango normal de frecuencias en que aparece la banda del enlace $\text{N}-\text{H}$ es diferente (sobre 3.360 cm^{-1}), pero por tratarse del grupo $-\text{NH}_2$ se reduce en 200 cm^{-1} , aproximadamente (Bellamy, 1975). Puede presentar otra banda a 1.649 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de defor-

mación asimétrica del enlace N-H en aminotriazol neutro; y, por último, una o varias bandas en la zona de 1.420-1.400 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de respiración del anillo (Borello y Zecchina, 1963).

La asignación de bandas del aminotriazol y del catión decilamonio se muestra en la Tabla I.

En base a los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja, se deduce que parte de los cationes decilamonio, inicialmente saturantes de la vermiculita, son desplazados de sus posiciones interlaminares, las cuales pasan a ser ocupadas por aminotriazol, pero en forma catiónica (catión aminotriazolio). El diagrama de difracción de rayos X del complejo final (Fig. 1 c), no aparece bien definido debido a que el mineral no está únicamente saturado por el catión aminotriazo-

lio, sino que permanecen también cationes decilamonio en el espacio interlaminar, pero en cantidades suficientemente pequeñas como para que el espaciado final del complejo, venga dado por el aminotriazol.

El estudio por difracción de rayos X del complejo montmorillonita-decilamonio tratado y sin tratar con solución acuosa de aminotriazol, muestra que prácticamente no existe variación del espaciado d_{001} . Esta técnica experimental no permite determinar si ha habido cambio de los cationes en el espacio interlaminar, ya que los complejos montmorillonita-decilamonio y montmorillonita-aminotriazol presentan difracciones 001 muy parecidas.

El espectro de infrarrojos correspondiente al complejo montmorillonita-decilamonio tratado con aminotriazol (Fig. 3 b), muestra las bandas correspondientes al catión decilamonio y las del aminotriazol: $\text{VC}=\text{N}^+$

Tabla I
Asignación de bandas de absorción en IR características de aminotriazol

Aminotriazol

1692	cm^{-1}	-----	Tensión ν C=N ⁺	(exocíclico)
1649	cm^{-1}	-----	Deformación asimétrica δ_{as} N-H	(aminotriazol neutro)
1637	cm^{-1}	-----	" "	δ_{as} N-H (aminotriazol catiónico)
1580	cm^{-1}	-----	Tensión ν C=N del anillo.	
1400	cm^{-1}	-----	Respiración del anillo. (w)	

Catión decilamonio

2950	cm^{-1}	-----	Tensión ν C-H	-CH ₃
2920	cm^{-1}	-----	Tensión ν C-H	-CH ₂ -
2850	cm^{-1}	-----	" "	"
1637	cm^{-1}	-----	Deformación δ_{as} N-H	-NH ₃ ⁺
1500	cm^{-1}	-----	Deformación δ_{s} N-H	-NH ₃ ⁺
1460	cm^{-1}	-----	Deformación δ C-H	-CH ₂ -
1450	cm^{-1}	-----	Deformación δ C-H	-CH ₃

exocíclico, 1.692 cm^{-1} , $\text{VC}=\text{N}$ pertenecientes a vibraciones planares del anillo aromático a 1.580 cm^{-1} , y de respiración del anillo en la región de 1.400 cm^{-1} , aproximadamente (Borello y Zecchina, 1963).

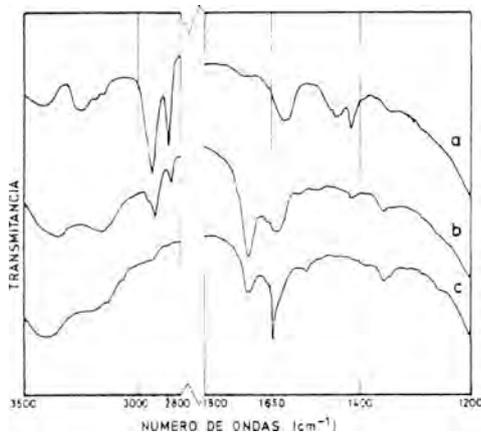


Figura 3. Espectros IR: a) Montmorillonita-decilamonio; b) Idem, tratado con solución de aminotriazol; c) Montmorillonita-aminotriazol.

En la zona de $1.635\text{--}1.650\text{ cm}^{-1}$ se observan bastantes diferencias entre los espectros correspondientes al complejo final del tratamiento de montmorillonita-decilamonio con aminotriazol y el del complejo montmorillonita-aminotriazol. En el espectro del complejo final del tratamiento de montmorillonita-decilamonio con aminotriazol (Fig. 3b), la banda se sitúa a 1.637 cm^{-1} , aproximadamente, y por su forma puede ser asignada a la vibración de deformación asimétrica del enlace N-H del grupo NH_3 del alquilamonio ($\delta\text{ N-H, NH}_3$) presente en el espacio interlaminar, la cual puede observarse también en el espectro de la montmorillonita-decilamonio (Fig 3a), así como el grupo $\text{N}^+\text{-H}$ del catión aminotriazol. Sin embargo, en el espectro correspondiente al complejo montmorillonita-aminotriazol (Fig. 3c) la forma de la banda es diferente y aparece sobre 1.649 cm^{-1} . De acuerdo con Bellamy (1975), si en pirimidinas aminosustituidas aparece una banda a 1.650 cm^{-1} , se muestra la evidencia de que está presente la forma amino del

compuesto y no la forma imino. Al tener aminotriazol y pirimidina fórmulas estructurales bastante análogas, y al presentar la conjugación entre los enlaces $\text{C}=\text{N}$ del anillo y C-N exocíclico exactamente iguales, se deduce que la banda de 1.649 cm^{-1} corresponde al aminotriazol neutro, y no al catión aminotriazol, y se puede indicar por tanto que en el complejo montmorillonita-aminotriazol existen ambas formas. Sin embargo, en el complejo final del tratamiento que se estudia (Fig. 3 b) todo el aminotriazol saturante está en forma catiónica.

3.2. Tratamiento de los complejos vermiculita-aminotriazol y montmorillonita-aminotriazol con cloruro de decilamonio a pH 7.

El diagrama de difracción de rayos X del complejo vermiculita-aminotriazol presenta un espaciado basal de 13.6 \AA , aproximadamente (Fig. 4 a).

Tras la primera semana de tratamiento de este complejo con cloruro de decilamonio a pH 7 (Fig. 4b), se observa un incremento del espaciado d_{001} hasta el valor de 21.21 \AA , que corresponde al complejo vermiculita-decilamonio. Se observa que a partir de la primera semana de tratamiento el diagrama de difracción aparece perfectamente definido, presentando los órdenes superiores de la difracción a 21.21 \AA . Estos resultados indican que se ha producido el intercambio de aminotriazol por catión decilamonio en el espacio interlaminar de la vermiculita, lo cual queda corroborado por el estudio por espectroscopía infrarroja de las muestras correspondientes al complejo final de este tratamiento, obteniéndose espectros que coinciden con el del complejo vermiculita-decilamonio.

El estudio por difracción de rayos X del complejo montmorillonita-aminotriazol tratado y sin tratar con la solución de cloruro de decilamonio a pH 7 no muestra diferencias apreciables, ya que, como se indicó anteriormente, los complejos montmorillonita-aminotriazol y montmorillonita-decilamonio tienen un espaciado d_{001} similar.

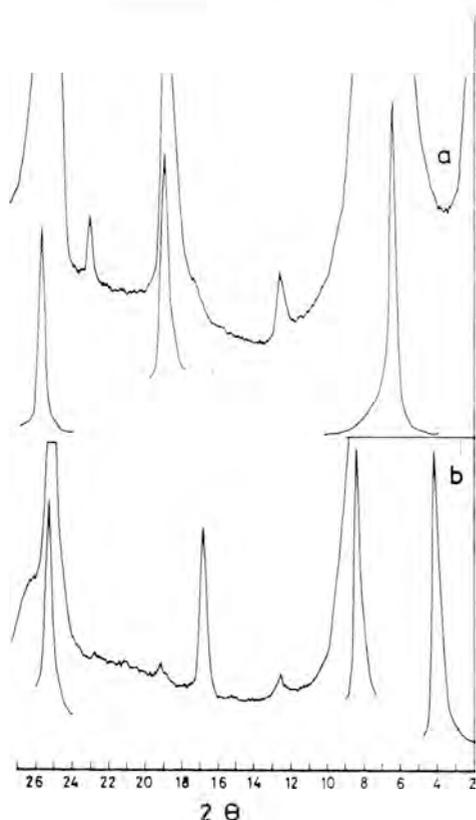


Figura 4. Diagramas de difracción de rayos X: a) Vermiculita-aminotriazol; b) Idem., tratada con cloruro de decilamonio durante una semana.

El estudio por espectroscopía infrarroja de los complejos iniciales y finales de este tratamiento se muestra en la Fig. 5.

Las diferencias más notables que se observan entre el espectro del complejo montmorillonita-aminotriazol (Fig. 5 a) y el de este mismo complejo tras su tratamiento con solución de decilamonio a pH 7 (Fig. 5), son las relativas a las bandas correspondientes a los cationes decilamonio (región de $2.850-2.950\text{ cm}^{-1}$ y sobre 1460 cm^{-1}), cuya presencia indica que se encuentran como iones saturantes de la montmorillonita en su espacio interlaminar, pero además existe otra banda a 1.692 cm^{-1} en el espectro del complejo montmorillonita-aminotriazol que no aparece en este mismo complejo tratado con

solución de alquilamonio. Esta banda se asigna, al igual que se comentó en otro apartado de este trabajo, al grupo $C=N^+$ exocíclico, y por lo tanto su ausencia indica que no existe aminotriazol en forma catiónica en el espacio interlaminar. Sin embargo, sí está presente la banda a 1.649 cm^{-1} que se asigna al aminotriazol en forma neutra. Se deduce que el catión aminotriazol ha sido desplazado por el catión alquilamonio, sin embargo permanecen algunas moléculas de aminotriazol sin ser desplazadas. Es difícil explicar el porqué de este hecho. La entrada de alquilamonio en el espacio interlaminar produce un pH superior a 4.14, por lo que parte de los cationes aminotriazol pueden pasar a moléculas neutras, y podrían permanecer junto con los alquilamonios en el espacio interlaminar. Sin embargo, dada la gran solubilidad de la molécula de aminotriazol y la macroexpansión que sufre la montmorillonita saturada en alquilamonio, el aminotriazol sería fácilmente desplazable por las soluciones del tratamiento o por los lavados a que se somete la muestra al finalizar éste.

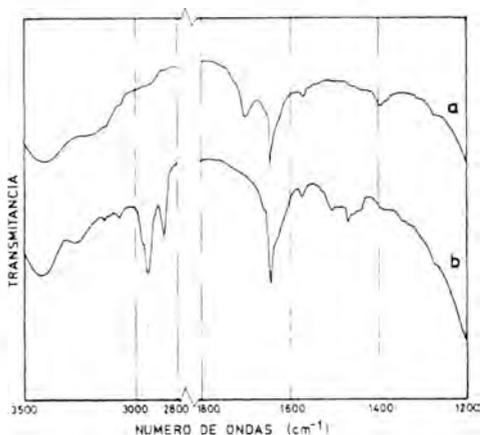


Figura 5. Espectros IR: a) Montmorillonita-aminotriazol; b) Idem., tratada con cloruro de decilamonio.

También pudiera haber ocurrido que al preparar el complejo montmorillonita-aminotriazol hayan quedado en el espacio interlaminar cationes inorgánicos inicialmente saturantes de la montmorillonita que no hubiesen sido desplazados, y que hubiese

moléculas de aminotriazol que estuviesen unidas a ellos a través de las moléculas de agua de las esferas de coordinación de dichos cationes, las cuales estarían altamente polarizadas, actuando de puente con las moléculas de aminotriazol, lo que les dificultaría su salida del espacio interlamina. No obstante, la cantidad de dichos cationes inorgánicos presentes en la montmorillonita debe ser muy pequeña (según estudios por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja del complejo montmorillonita-aminotriazol), y, por tanto, las pocas moléculas de aminotriazol unidas a ellos no serían visibles por espectroscopía infrarroja.

Otra explicación posible para este hecho es que durante la preparación del complejo montmorillonita-aminotriazol, que se lleva a cabo a pH 4, se produce liberación del aluminio de la estructura de la montmorillonita que pasa en parte a ocupar posiciones interlaminares como hidróxidos polímeros de aluminio cargados positivamente. Si al situarse el Al entre las láminas queda algún aminotriazol atrapado entre dichos hidróxidos polímeros, tendría muchas dificultades para salir, ya que es muy difícil el desplazamiento de este tipo de aluminio, encontrándose dichas moléculas de aminotriazol en forma neutra, ya que el ataque de la estructura y la formación de los polímeros aumentarían el pH existente en el espacio interlamina. Esto sólo ocurriría en ciertas láminas cuya carga lamina fuera tal que estuviera favorecida la entrada de Al. En cambio, en la mayor parte de las láminas, se formaría el complejo montmorillonita-aminotriazol en forma catiónica. Al tratarlo con la solución de catión decilamonio se produciría el cambio del catión aminotriazol por éstos, pero no sería posible el intercambio con las moléculas neutras del mismo que se encuentran ocluidas por los polímeros de Al, los cuales ejercerían un impedimento estérico a su salida.

El intercambio del catión aminotriazol por alquilamonio se produce en un período de tiempo relativamente corto, pues en la primera semana de tratamiento el complejo final obtenido es ya definitivo. Lo mismo ocurriría con el tratamiento de vermiculita-aminotriazol con alquilamonio, lo que se atribuye a que al tratar con solución de

decilamonio a pH 7, el catión aminotriazol interlamina puede pasar a molécula neutra, con lo que la facilidad para su desplazamiento es mucho mayor.

Conclusiones

Cuando se tratan los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio con solución de aminotriazol a pH 4, el desplazamiento de los cationes decilamonio del espacio interlamina se da muy lentamente (durante varios meses) y no llega a ser completo, obteniéndose complejos finales donde están presentes ambas especies, aminotriazol y decilamonio.

En el caso del tratamiento de los complejos vermiculita-aminotriazol y montmorillonita-aminotriazol con solución de cloruro de decilamonio a pH 7, el desplazamiento se produce rápidamente, en varios días, siendo total en la vermiculita y permaneciendo aminotriazol en la montmorillonita, pero como moléculas neutras.

Bibliografía

- Bellamy, L. J. (1975). *The infra-red spectra of complex molecules*. Vol. I Chapman and Hall. London.
- Borello, E. y Zecchina, A. (1963). *Infra-red spectra of V-Triazoles*. I Spec. Acta. 19: 1703-1715.
- Hayes, M.H.B.; Pick, M. E. y Toms, B. A. (1978). *The influence of organocation structure on the adsorption of mono and bipyridilium cations by expanding lattice clay minerals*. I and II. J. Colloid Interface Sci. 65: 254-275.
- Hermosín, M. C. y Pérez Rodríguez, J. L. (1981). *Interaction of chlordimeform with clay minerals*. Clays and Clay Min. 29: 143-152.
- Justo, A. (1984). *Estudio físico-químico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz*. Tesis Doctoral. Univ. Sevilla.
- Krölller, E. (1966). *Anwendung und Eigenschaften des 3-amino-1,2,4-triazoles in Hinblick auf seine Rückstände in*

- Lebensmittelu.* Residue Reviews 12: 162-192.
- Lagaly, G. y Weiss, A. (1969). *Determination of the layer charge in mica-type layer silicates*. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1969. Vol. I: 234-277.
- Maqueda, C.; Pérez Rodríguez, J. L. y Morillo, E. (1986). *Interacción de paraquat con complejos organo-minerales presentes en los suelos*. Proc. 2.º Symp. Nac. Agroquímicos. Sevilla, 1986.
- Morillo, E.; Pérez Rodríguez, J. L. y Her - mosín, M. C. (1983). *Estudio del com - plejo interlamina vermiculita-clordime - form*. Bol. Soc. Esp. Min. 7: 25-30.
- Morillo, E.; Pérez Rodríguez, J. L.; He - mosín, M. C.; Maqueda, C. y Justo, A. (1985). *Interacción de clordimeform con vermiculita y montmorillonita saturadas con cationes alquilamonio*. Proc. 5.º Symp. Int. Plaguicidas en Suelos. Se - villa, 1985.
- Nearpass, (1977). *Exchange adsorption of 3-amino-1, 2, 4-triazole by montmori - llonite*. Soil. Sci. Vol. 109, 2: 77-84.
- Pérez Rodríguez, J. L. y Her mosín, M. C. (1979). *Adsorption of chlordimeform by montmorillonite*. Proc. Int. Clay Conf. Oxford, 1978: 227-234.
- Pérez Rodríguez, J. L.; Morillo, E. y Her - mosín, M. C. (1985). *Interaction of chlordimeform with vermiculite-decy - lammonium complex in aqueous and bu - tanol medium*. Miner. Petrogr. Acta., Vol. 29-A: 155-162.
- Russell, J. D.; Cruz, M. I. y White, J. L. (1968). *The adsorption of 3-amino - triazole by montmorillonite*. J. Agr. Food Chem. 16: 21-24.

CAMBIO IÓNICO Y CARACTERIZACIÓN DE VERMICULITAS LANTANIDAS

P. Olivera Pastor, E. Rodríguez-Castellón y A. Rodríguez García.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29080 Málaga (España)

ABSTRACT. — Lanthanides homoionic vermiculites were prepared by a triple ionic exchange process $Mg-V \longrightarrow Na-V \longrightarrow n-ButNH_3-V \longrightarrow Ln-V$ (where $Ln(III) = Ce, Nd, Gd, Er, Lu$), with a vermiculite from Benahavis bed (Málaga). Lanthanide vermiculites composition is dependent on the exchanged cations. The $Ln(III)$ content is always higher than the cationic exchange capacity. This excess is a consequence of the lanthanide cations hydrolysis.

Key words: Vermiculite, Ionic exchange, lanthanides.

RESUMEN. — Se han obtenido vermiculitas homoiónicas lantánidas mediante un triple cambio iónico $Mg-V \longrightarrow Na-V \longrightarrow n-ButNH_3-V \longrightarrow Ln-V$ (donde $Ln = Ce, Nd, Gd, Er, Lu$), utilizando como mineral de partida una vermiculita procedente del yacimiento de Benahavis (Málaga). La composición de dichas vermiculitas depende del catión lantánido intercambiado. El contenido en $Ln(III)$ es siempre más alto que el correspondiente a la capacidad de cambio; este exceso es consecuencia de la hidrólisis que sufren los cationes lantánidos adsorbidos.

Palabras clave: Vermiculita, cambio iónico, lantánidos.

del suelo, han demostrado, que con frecuencia hay una retención del ión metálico en exceso de la capacidad de cambio catiónico (Bingham, F. T.; Page, A. L.; Sims, J. R., 1964). El carácter más ácido de dichos cationes frente al de los cationes alcalinos y alcalinotérreos y su tendencia a la formación de complejos, hacen que las interacciones de los metales de transición con los minerales de la arcilla abarquen además de la adsorción por cambio iónico, la precipitación como hidróxidos u óxidos hidratados sobre la superficie de los silicatos y la adsorción como especies complejas (Mortland, M. M., 1975). Un hecho comúnmente observado, es la no coincidencia entre la capacidad de cambio de estas muestras y el contenido del catión adsorbido, siendo en general mayor este último. Esto ha llevado a la conclusión de que el catión de cambio se puede encontrar en el espacio interlaminar de dos formas, una cambiante y otra no cambiante.

En este trabajo, se aportan datos de sorción de lantánidos en vermiculita así como la caracterización de las muestras homoiónicas lantánidas.

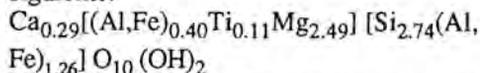
Introducción

Estudios de cambio iónico de sales de metales de transición en arcillas y coloides

Experimental

La vermiculita utilizada procede del yacimiento de Benahavis (Málaga). La mues-

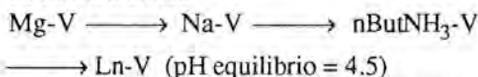
tra natural fue exfoliada mediante un tratamiento con H_2O_2 al 30 % (Gruner, J. W., 1939). Para determinar la composición química se saturó la muestra con Ca^{2+} para evitar ambigüedad al asignar los cationes interlaminares. La fórmula química deducida a partir del análisis mineralógico es la siguiente:



Dicha fórmula indica que se trata de una vermiculita de baja carga (1.16 unidades de carga/celda), sin vacantes octaédricas.

La capacidad de cambio del mineral es de 149 meq./100 g. (900 °C), valor que concuerda con el contenido en iones Ca^{2+} , deducido a partir del análisis químico.

Las vermiculitas homioiónicas lantánidas se prepararon mediante un proceso triple de cambio iónico:



Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante análisis químico, difracción de rayos x, ATD-TG y espectroscopía infrarroja.

Resultados y discusión

Los datos de difracción de rayos X de la muestra natural (Mg-V) revelan que se trata de una vermiculita típica, prácticamente pura, ya que no se detectan impurezas en su difratograma. En la curva de ATD (Fig. 1) se observa un pico endotérmico centrado a 540 °C que algunos autores atribuyen a la presencia de impurezas de clorita o mica

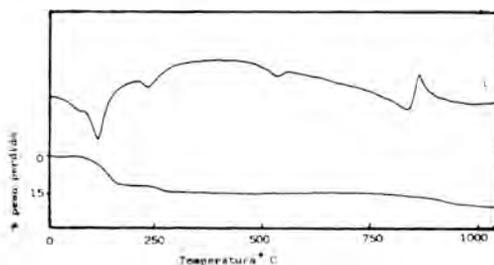


Figura 1. Curvas de ATD-TG de la vermiculita natural de Benahavís (Málaga).

(Walker, G. F.; Cole, W. F., 1957). Sin embargo, los datos de TG y los tratamientos con Na-citrato-ditionito y saturación con K indican que dicho pico endotérmico es debido a una primera etapa de deshidroxilación. Este fenómeno ha sido también observado en una vermiculita de Kenia de baja carga (Brydon, J. E.; Turner, R. C., 1972).

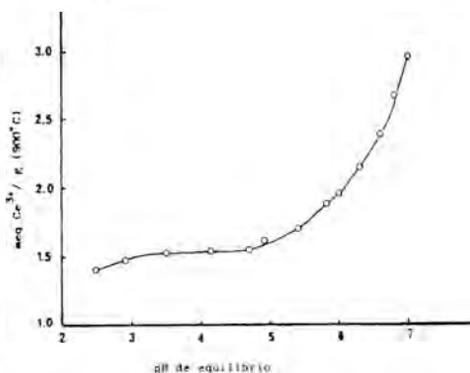
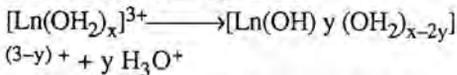


Figura 2. Isoterma de sorción de Ce por la n-ButNH₃ - V en función del PH de equilibrio a 25 °C.

En la Fig. 2 se representa la variación de la cantidad de Ce retenido por la vermiculita en función del pH de equilibrio, cuando se añade una cantidad de lantánido equivalente al doble de la capacidad de cambio. En un principio, las cantidades retenidas son inferiores a la capacidad de cambio a consecuencia de la competencia ejercida por los protones de la disolución. A continuación, hasta valores de pH próximos a 4.8, la cantidad retenida permanece prácticamente constante y muy próxima al valor de la capacidad de cambio. Por encima de estos valores de pH, la sorción de lantánidos por la vermiculita aumenta bruscamente, hasta llegar a un pH próximo a 7, donde la cantidad adsorbida corresponde a la cantidad inicial añadida.

De las diversas explicaciones posibles para justificar el exceso de retención, se descarta la emigración hacia vacantes octaédricas por ausencia de las mismas en la vermiculita utilizada. Por otra parte, la formación de especies complejas parece improbable,

ya que se han empleado los cloruros lantánidos en disolución diluida. La precipitación también hay que descartarla puesto que el producto iónico de las especies en disolución $[Ln^{3+}][OH-]^3$ a pH~7 es notablemente inferior al producto de solubilidad. Por tanto, la única explicación es que la sorción de lantánidos en exceso de la capacidad de cambio se lleve a cabo a través de un mecanismo de hidrólisis, en el espacio interlamina de la vermiculita.



En este proceso los protones originados pueden ser cambiados por otras especies. Miller y col. (Miller, S. E.; Heath, G. R.; González, R. D., 1982) también han atribuido el exceso de sorción de lantánidos por montmorillonita a la hidrólisis de dichos cationes.

En la Tabla 1 se exponen los contenidos en cationes lantánidos de las muestras homiónicas obtenidas a partir de métodos diferentes. En la Tabla también se incluye el dato de la Ca-V con fines comparativos.

Tabla I

Contenido en Ln^{3+} en las Ln-V (sobre la base de la muestra calcinada a 900 °C y libre de catión interlamina)

Ln-V	Contenido en Ln^{3+} (meq/100g)		
	Extracción NaCl 2 N	Extracción AEDT 1%	Disgregación
Ca-V	155	---	---
Ce-V	168	163	161
Nd-V	140	165	163
Gd-V	135	169	170
Er-V	135	173	171
Lu-V	135	173	171

Como se observa, los datos obtenidos mediante extracción con Na_2 -AEDT y disgregación con $HF-H_2SO_4$ son similares, mientras que los valores observado extrayendo con NaCl 2 N a pH=5 son notablemente inferiores. A partir de estos resultados se deduce que una disolución de NaCl 2 N no puede extraer totalmente los

cationes lantánidos adsorbidos en la vermiculita; a pesar, de que este método de extracción se utiliza frecuentemente. En cambio, cuando la extracción se lleva a cabo con una disolución de NaCl 2 N a pH = 2.5 se obtienen valores próximos a los observados con los otros métodos.

Al usar una disolución de Na_2 -AEDT, tanto el anión como el catión contribuyen a la extracción de los cationes lantánidos. Al mismo tiempo que los iones lantánidos pasan a la disolución para formar un complejo quelato con el AEDT²⁻, los iones Na^+ pasan a ocupar las posiciones de cambio en la vermiculita. Puesto que el contenido de iones lantánidos obtenido por disgregación con $HF-H_2SO_4$ es similar a la cantidad extraída con Na_2 -AEDT, se puede afirmar que la totalidad de los cationes lantánidos se encuentra en el espacio interlamina en forma cambiante, pero sólo bajo determinadas condiciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la isoterma de sorción de Ce en función del pH de equilibrio, parece lógico que la fracción de lantánidos «fijada» (no extraída por una disolución de NaCl 2 N a pH=5) sea un hidroxocación que forma fuertes enlaces con el mineral. Mortland y Raman (Mortland, M. M.; Raman, K. V., 1968) han sugerido que el proceso de hidrólisis el hidroxocación emigra hacia los huecos hexagonales de la lámina del silicato. En cualquier caso, la hidrólisis del catión en el espacio interlamina permite que el catión reduzca su carga y facilita una mayor proximidad a la superficie del silicato.

Es muy significativo el hecho de que los contenidos en cationes lantánidos en vermiculita aumentan con la reducción del radio iónico del catión.

En la Tabla 2 se exponen los datos de las distancias interlaminares de las muestras lantánidas, obtenidos como valores medios de 9 órdenes racionales de reflexión observados en los difractogramas de los films de dichas muestras; así como los valores del espesor interlamina Δ .

También se han incluido los datos correspondientes a la Mg-V con fines comparativos. Los valores de Δ se corresponden

Tabla II
Espaciados basales de las muestras
homioiónicas lantánidas secas al aire

M-V	d_{002} (Å)	Δ (Å)
Mg-V	14.40	5.38
Ce-V	15.05	6.03
Nd-V	15.00	5.98
Gd-V	14.87	5.85
Er-V	14.75	5.73
Lu-V	14.70	5.68

$\Delta = d_{002} - 9.02$; 9.02 es el espesor de la lámina de vermiculita.

con la presencia de una doble capa de moléculas de agua (Mathieson, A. Mcl.; Walker G. F., 1954).

Los datos de difracción de rayos X indican que los cationes lantánidos se encuentran fuertemente hidratados en el espacio interlamilar de la vermiculita a consecuencia de su elevada energía de hidratación (~1000 kcal/mol). Es de esperar que los iones lantánidos más ligeros tengan 9 y los más pesados 8 moléculas de agua en su esfera primaria de hidratación (Habenschuss, A.; Spedding, F. H., 1979).

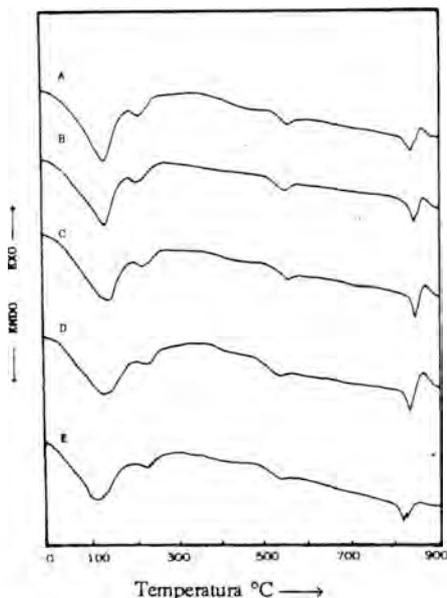


Figura 3. Curvas de ATD de las vermiculitas lantánidas: A = Ce-V, B = Nd-V, C = Gd-V, D = Er-V, E = Lu-V.

En la Fig. 3 se muestran las curvas de ATD de las diferentes muestras homioiónicas lantánidas. Donde se observa que dichas curvas son muy similares a las obtenidas para el caso de la Mg-V. En ellas se pueden distinguir tres zonas. En la zona de baja temperatura 20-350 °C, aparecen dos picos endotérmicos. El primer pico está centrado a 115-120 °C y corresponde a la pérdida del agua más débilmente retenida. El segundo pico, comprendido entre 197-227 °C, corresponde a la pérdida de moléculas de agua que están en contacto con el catión. La temperatura a la que aparece, está relacionada con la energía de hidratación del catión. Se comprueba que este pico se desplaza a temperaturas más elevadas, según el orden: Ce < Nd < Gd < Er < Lu el cual es el mismo que el del aumento de la energía de hidratación. En la zona central (350-700 °C) se advierte un efecto endotérmico hacia 540 °C, que se atribuye como en el caso de la Mg-V, a una primera etapa de deshidroxilación. Los picos observados en la región de altas temperaturas corresponden a la segunda etapa de deshidroxilación.

Bibliografía

- Bingham, F. T., Page, A. L. and Sims, J. R. (1964). *Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite*. Soil Sci. Soc. Proc., 28, 351-354.
- Brydon, J. E. and Turner, R. C. (1972). *The nature of Kenya vermiculite and its aluminium hydroxide complexes*. Clay and Clay Miner. 20, 1-11.
- Gruner, J. W. (1939). *Ammonium mica synthesised from vermiculite*. Am. Mineral. 24, 428-432.
- Habenschuss, A. and Spedding, F. H. (1979). *The coordination of rare earth in aqueous chloride solutions from x-ray diffraction*. J. Chem. Phys. 70, 2797-2806.
- Mathieson, A. Mcl. and Walker G. F. (1954). *Crystal structure of Mg-vermiculite*. Am. Mineral. 39, 231-255.
- Miller, S. E., Heath, G. R. and González, R. D. (1982). *Effect of temperature on*

- the sorption on lanthanides by montmorillonite.* Clays and Clay Miner. 30, 111-122.
- Mortland, M. M. (1975). *Interaction between clays and inorganic and organic pollutants.* Proceedings of the International Clay Conference. Applied Publishing Ltd. Illinois. 469-475.
- Mortland, M. M.: and Raman, K. V. (1968). *Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure.* Clays and Clay Miner. 16, 393-398.
- Walker, G. F. and Cole, W. F. (1957). *The vermiculite minerals.* In «The differential thermal investigation of clays. R. C. Mac Kenzie, ed. London: 1st Min. Soc. London. 191-206.

ESTUDIO DE FOSFATOS PRECIPITADOS EN DIGESTORES ANAEROBICOS

M. I. Carretero *, C. Maqueda *, J. L. Pérez Rodríguez * y A. Justo **

* Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. CSIC. Apdo. 1052. 41080 Sevilla.

** Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla. Apdo. 874. Sevilla.

ABSTRACT. — In a digester loaded with residues from sugar and wine factories, a mixture of solid compounds is precipitated. The precipitate is mainly formed by struvite and minor proportions of calcium precipitates, and sulphides. When synthetic culture media are used containing different support materials, the material used has influence on the kind of precipitate. If the support is rich in magnesium (sepiolite and vermiculite) struvite is present in a high proportion. If the support is poor in magnesium (bentonite) or magnesium free (organic polymers) struvite is mixed with crystals of magnesium and calcium phosphates. The precipitation of those phosphates is also influenced by the culture medium, as crystals of both phosphates are also found in the blank experiment.

Key words: struvite, anaerobic digestion, support, salts precipitation.

RESUMEN. — En un digester de vinazas aparecen precipitados compuestos principalmente por estruvita, acompañada de pequeñas cantidades de otros precipitados cálcicos, y sulfuros.

Cuando se emplean digestores con medios de cultivo sintéticos utilizando materiales como soportes, el relleno influye en el precipitado formado. Si el relleno es un mineral rico en magnesio (sepiolita, vermiculita), se forma principalmente estruvita.

Cuando el relleno no aporta magnesio, o lo hace en muy baja proporción (polímeros orgánicos y bentonita), además de estruvita se forman cristales de fosfato cálcico magnésico. En el medio de cultivo los soportes empleados influyen, asimismo, en la precipitación de ambos tipos de fosfatos, como indica la aparición de dichos precipitados en el testigo.

Palabras clave: estruvita, digestión anaerobia, soporte, precipitación de sales.

I. Introducción

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el que se produce la degradación de la materia orgánica por un grupo de microorganismos en ausencia de oxígeno, produciendo la ruptura de los grandes polímeros a moléculas sencillas y dando lugar a la formación de metano como principal producto final (Stafford y col., 1980).

En la digestión anaerobia de aguas residuales es explicable la formación de fosfatos, carbonatos, sulfuros, etc., debido a que estos residuos, especialmente los agrícolas, contienen calcio, potasio, magnesio, fósforo, etc.; además, durante la digestión, se puede producir NH_4 especialmente por degradación de proteínas, anhídrido carbónico, sulfuros, etc.; por lo que en el medio

pueden precipitar fosfato amónico, magnésico, carbonato cálcico, sulfuros, etc. (Harvey y col., 1984; Booram y col., 1975; Kennedy y Van den Berg, 1982).

El ión ortofosfato puede formar sales dobles, siendo una de las más características el fosfato amónico magnésico hexahidratado (estruvita), cuya solubilidad está muy influenciada por los iones presentes en el medio. La formación de esta sal se utiliza para analizar fósforo en presencia de un gran número de cationes (Van Wazer, 1958).

Rivandenyra y col. (1983) han estudiado la formación de estruvita por bacterias aisladas de suelos, determinando que la precipitación de esta sal no es un fenómeno general y que la presencia en el medio de cultivo de Ca^{++} como $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ inhibe la precipitación del fosfato. La influencia del ión amonio en la formación de estruvita por *Azotobacter* ha sido, asimismo, estudiada por Rivandenyra y col. (1985), indicando la necesidad de una concentración del 0,2 % de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ en el medio para que precipite dicha sal.

Estudios sobre nucleación, morfología y presencia en cálculos renales de estruvita como elemento traza, han sido realizados por diversos autores (Kookamin, 1982; Boistelle y col., 1984; Umeyama y col., 1984; Abbona y Boistelle, 1985).

Los soportes empleados en digestores pueden influir en la formación de los precipitados por fenómenos de adsorción y porque pueden suministrar algún componente que forma parte después del precipitado.

En nuestros laboratorios se estudia, el empleo de minerales de la arcilla como soporte en digestores anaeróbicos, los cuales pueden tener influencia en la formación de precipitados.

Con este trabajo se pretende estudiar algunos de los precipitados formados en un digestor de vinazas y en digestores conteniendo medios de cultivo sintéticos, con objeto de caracterizarlos y llegar a conocer la influencia que, minerales de la arcilla y polímeros orgánicos, puedan tener en su formación.

II. Materiales y métodos

II.1. Materiales

- Precipitado de un digestor de vinazas
- Sólidos en suspensión de digestores conteniendo medios sintéticos.

II.2. Métodos

Para la digestión anaerobia de vinazas, las cuales poseen compuestos de fósforo, se empleó un digestor de contacto anaerobio de 250 m³ de capacidad. Los digestores con medios de cultivo sintéticos, de 1 l. de capacidad, contenían materiales como relleno (sepiolita, vermiculita, bentonita, poliuretano expandido y PVC), con un tamaño de partícula entre 1,6 y 2 mm. Los medios de cultivo utilizados fueron los empleados por Huysman y col. (1983), siendo específicos para el desarrollo de metanobacterias y de metanobacterias más bacterias sulfatorreductoras. Las experiencias se llevaron a cabo durante tres meses y las muestras fueron tomadas cada quince días, midiéndose diariamente la producción de gas.

Las muestras han sido observadas en un microscopio electrónico de barrido, marca ISI, modelo SS40; el cual lleva acoplado un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDRX), marca Kevex, modelo 8000.

Los diagramas de difracción de rayos X se han realizado en un aparato marca Siemens, modelo Kristaloflex D-500.

Los diagramas de análisis térmico diferencial y termogravimétricos se han realizado en un aparato marca Rigaku, modelo PTC-10A.

El análisis químico de los carbonatos se realizó en un calcímetro Bernard, el azufre en un horno de inducción marca Leco. El nitrógeno se determinó por el método Kjehldanl, el fósforo por método cohlorimétrico del vanadato molibdato. La concentración del resto de los elementos se determinó por espectrofotometría de absorción atómica en un aparato marca Perkin-Elmer, modelo 703.

III. Resultados y Discusión

III.1. Precipitados formados en el digestor de vinazas

En el digestor de vinazas aparecía un precipitado con forma redondeada y un diámetro comprendido entre 3 y 5 mm.

El diagrama de difracción de rayos X del precipitado se muestra en la Fig. 1. Se observan difracciones intensas a 5, 60 Å, 5,37 Å, 4,25 Å, 4,13 Å, 3,29 Å, 2,92 Å, 2,80 Å, 2,69 Å, etc. Estas difracciones coinciden con las correspondientes a un fosfato amónico magnésico hexahidratado (estruvita) (ASTM 15-762). El calentamiento de este fosfato a 100 °C, produce una pérdida de agua que lleva consigo una destrucción de la red cristalina, tal como se observa en el diagrama de rayos X mostrado en la Fig. 2. La exposición al aire durante 24 días de la muestra calentada, produce una rehidratación, volviendo a adquirir naturaleza cristalina (Fig. 2). El calentamiento de la muestra a 1.000 °C, produce una transformación del mineral, tal como se observa en la Fig. 3, en la que pueden verse las difracciones más importantes a 4,15 Å, 3,00 Å, 2,95 Å, 2,92 Å, etc.; las cuales corresponden con pirofosfato magnésico (ASTM 8-38). Los parámetros cristalográficos determinados por difracción de rayos X son los siguientes:

$$a_0 = 6,9458 \pm 0,0033$$

$$b_0 = 11,2097 \pm 0,0047$$

$$c_0 = 6,1344 \pm 0,002$$

Estos parámetros coinciden con los de la celda unidad ortorrómbica de estruvita (ASTM 15-762).

Los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico se muestran en la Fig. 4. En el diagrama de ATD se observa un gran efecto endotérmico a 139 °C correspondiente a la pérdida de agua, y un efecto exotérmico a 675 °C que, tal como fue comprobado por rayos X, corresponde a la transformación de estruvita a pirofosfato magnésico. La curva termogravimétrica muestra una gran pérdida de peso entre 70 y 290 °C correspondiente a la pérdida de agua.

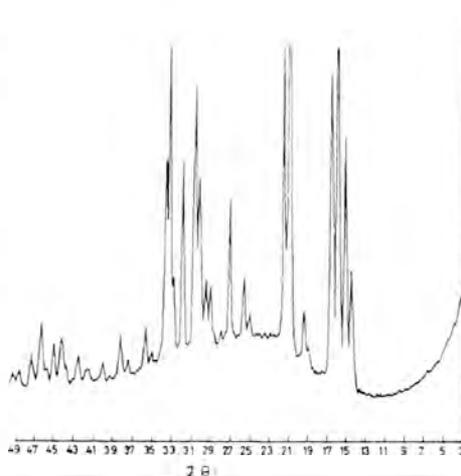


Figura 1. Difractograma del precipitado formado en el digestor de vinazas.

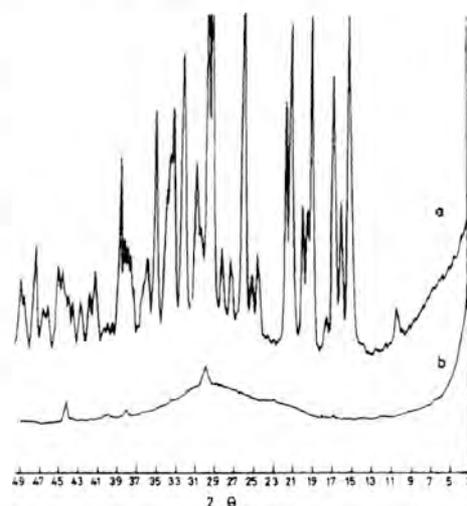


Figura 2. Difractograma del precipitado formado en el digestor de vinazas a) rehidratado; b) calentado a 100 °C.

El análisis químico de estos precipitados aparece en la Tabla 1. En él puede observarse que el precipitado no es estruvita pura, tal como se dedujo por difracción de rayos X, ATD y TG, sino que existen diversas impurezas de S, Fe, CO₃, etc.

En la Foto 1 se muestra un precipitado formado en el digestor de vinazas, partido a la mitad; observado al microscopio electrónico de barrido. En él pueden verse

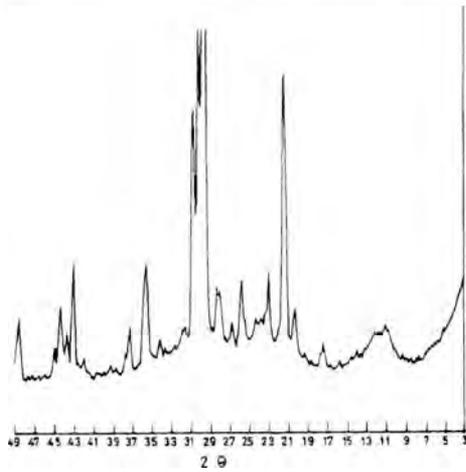


Figura 3. Diffractograma del precipitado formado en el digestor de vinazas calentado a 1000 °C.

Tabla I

Análisis químico de precipitados formados en el digestor de vinazas.

N ..	4,57 %	S ...	0,32 %
P ..	2,14 %	Fe ..	0,1 %
K ..	0,24 %	Mn ..	100 ppm
Na ..	0,10 %	Zn ..	80 ppm
CO ₃ ⁼ ..	4,34 %	Cu ..	14 ppm
Ca ..	2,07 %	Pb ..	151 ppm
Mg ..	7,40 %	Humedad	
		a 110°C	21,87 %

tres zonas bien diferenciadas: una interior, una media y una exterior. La zona interior está constituida por calcio, tal como ha sido

deducido por el análisis químico realizado por EDRX. En la Foto 3 puede verse una ampliación de la zona media, la cual está constituida por P y Mg, teniendo una morfología característica. La zona exterior está constituida por P, Mg y algo de K.



Foto 1

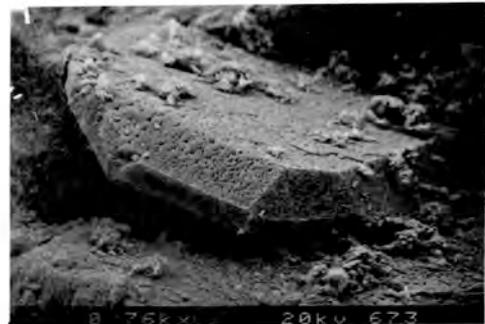


Foto 2

No todos los precipitados del digestor poseen una diferenciación en tres zonas también definidas como el descrito con anterioridad, aunque sí poseen los tres tipos de cristales descritos, apareciendo en mayor cantidad los correspondientes a la zona media.

Los precipitados, estudiados al microscopio, muestran algunas impurezas, como puede observarse en las Foto 3. Su análisis químico por EDRX indica la presencia de S y Ca.

El análisis químico por EDRX de los fosfatos calentados a 1.000 °C indica la existencia de P y Mg mayoritariamente, aunque al microscopio electrónico han

podido observarse impurezas, cuyo análisis químico indica la presencia de calcio.

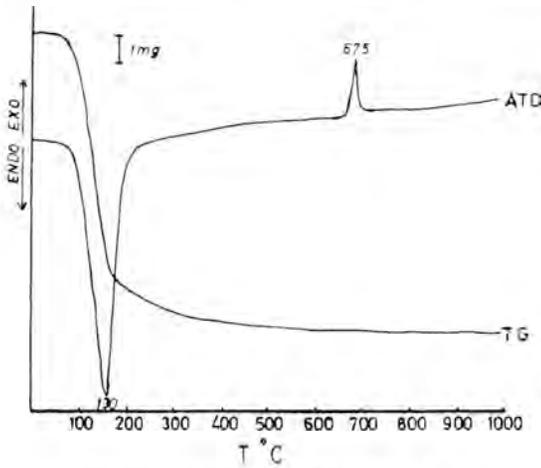


Figura 4. Curvas de ATD y TG del precipitado formado en el digestor de vinazas.

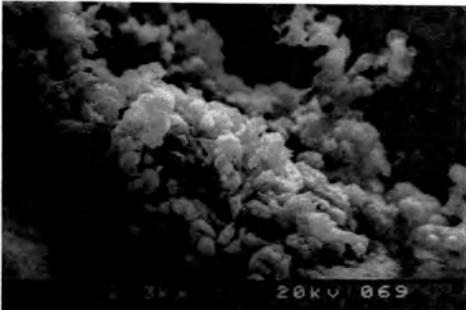


Foto 3

III.2. Precipitados formados en digestores conteniendo medios de cultivo sintéticos

En los digestores que contenían medios de cultivo sintéticos aparecieron diversos precipitados, siendo análogos en los digestores conteniendo medio de cultivo específico para el desarrollo de metanobacterias que para el desarrollo de metanobacterias más bacterias sulfatorreductoras.

Cuando el relleno utilizado como soporte en el digestor poseía naturaleza magnésica (sepiolita y vermiculita) solamente precipitaba un tipo de fosfato. En las Fotos 4 puede verse este fosfato precipitado

sobre las láminas de vermiculita y en las Fotos 5 precipitado en el digestor que contenía sepiolita. Como puede observarse, la morfología coincide con la de los fosfatos aparecidos en la zona media de las bolas precipitadas en el digestor de vinazas.

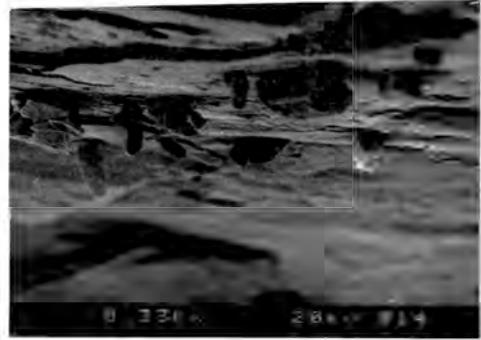


Foto 4

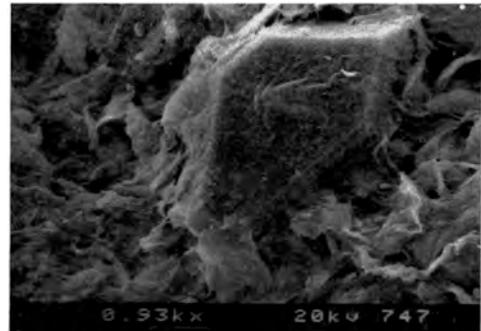


Foto 5

La Fig. 5 muestra el diagrama de rayos X correspondiente a sepiolita y vermiculita, en los cuales pueden apreciarse difracciones correspondientes a estruvita.

En el caso de rellenos de naturaleza no magnésica (bentonita y polímeros orgánicos), y en el digestor empleado como testigo, aparecen dos tipos de fosfatos: uno, estruvita y otro, fosfato cálcico magnésico, cuya morfología se muestra en la Foto 6

IV. Conclusiones

En el digestor de vinazas aparecen precipitados compuestos principalmente por

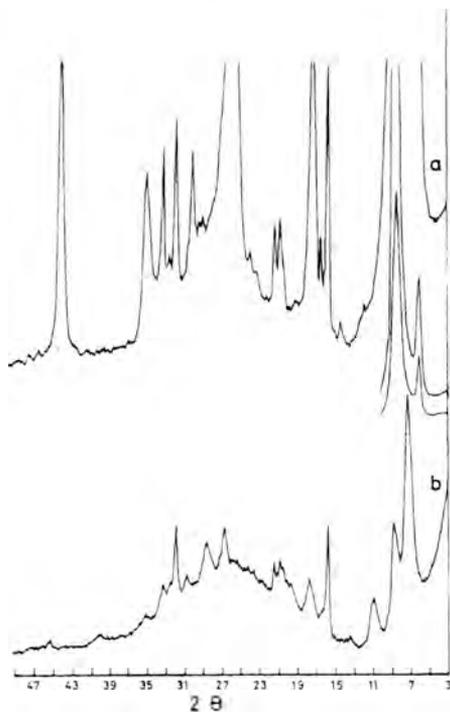


Figura 5. Difractogramas de muestras de los digestores conteniendo medio de cultivo sintético con vermiculita (a) y sepiolita (b).



Foto 6

estruvita, acompañada de pequeñas cantidades de otros precipitados cálcicos, y sulfuros.

Cuando se emplean digestores con medios de cultivo sintéticos utilizando materiales como soportes, el relleno influye en el precipitado formado. Si el relleno es un

mineral rico en magnesio (sepiolita, vermiculita) se forma principalmente estruvita. Cuando el relleno no aporta magnesio, o lo hace en muy baja proporción (polímeros orgánicos y bentonita), además de estruvita se forman cristales de fosfato cálcico magnésico. El medio de cultivo empleado en el digestor influye, asimismo, en la precipitación de ambos tipos de fosfatos, como indica la aparición de dichos precipitados en el testigo.

V. Bibliografía

- Abbona, F. y Boistelle, R. (1985). *Nucleation of struvite ($Mg NH_4 PO_4 \cdot 6 H_2O$) single crystals and aggregates*. Cryst. Res. Technol. 20 (2), 133-140.
- Boistelle, R.; Abbona, F.; Berland, Y.; Granville-Min, M. y Olmer, M. (1984). *Ranges of nucleation of ammonium magnesium phosphate in sterile alkaline of acid urines*. Nephrologie 5 (5), 217-221.
- Booram, C. V.; Smith, R. J. y Hazen, T. E. (1975). *Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors*. ASAE Trans., 18, 340-343.
- Harvey, M.; Forsberg, C. W.; Beveridge, T. J.; Pos, J. y Ogilvie, J. R. (1984). *Methanogenic activity and structural characteristics of the microbial biofilm on a needle-punched polyester support*. Appl. Environ. Microbiol., 48 (3), 633-638.
- Huysman, P.; Van Meenen, P.; Van Assche, P. y Verstraete, W. (1983). *Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors*. Biotechnol. Lett., 5 (9), 643-648.
- Kennedy, K. J. y Van den Berg, L. (1982). *Continuous vs. slug loading of downflow stationary fixed film reactors digesting piggery waste*. Biotechnol. Lett. 4, 137-142.
- Koekamin, M. K. (1982). *The Stones*. Scanning Electron Microsc., 4, 1635-1660.

- Rivadeneira, M. A.; González López, J. y Ramos-Cormenzana, A. (1985). *Influence of ammonium ions on calcite and struvite formation by Azotobacter in chemically defined media*. Folia Microbiol., 30 (1), 55-57.
- Rivadeneira, M. A.; Ramos-Cormenzana, A. y García-Cervigón, A. (1983). *Bacterial formation of struvite*. Geomicrobio. J., 3 (2), 151-163.
- Stafford, A.; Hawkes, D. y Horton, R. (1980). *Methane production from waste organic matter*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Umeyama; Tomokazu; Ogawa y Yoshihide (1984). *Studies on trace elements in urinary calculi. I. Trace elements analysis in urinary calculi*. Nippon Hinyokika Gakkai Zasshi, 75 (7), 1038-1042.
- Van Wazer, J. R. (1958). *Phosphorus and its compounds. Volume I: Chemistry*. Interscience Publishers, Inc., New York, London.

LIMITAÇÕES DA DIFRACÇÃO DE RAIOS X NA IDENTIFICAÇÃO DE MINERAIS ARGILOSOS. CASO DA DIQUITE EM ARGILAS DO TIPO «FIRE-CLAY»

C. De Sousa Figueiredo Gomes.

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro. Centro de Cerâmica e do Vidro do Instituto Nacional de Investigação Científica. 3800 Aveiro, Portugal.

ABSTRACT. — X-ray diffraction is the analytical method most currently used for qualitative and quantitative studies of clay minerals. However, the yielded XRD data on clay mineral identification might not be clearly positive. For instances, it does not allowed the identification of dickite in English fire-clays from the Yorkshire. Nevertheless, the use of other analytical methods, particularly of infrared absorption spectrophotometry (IRAS) allowed the identification of dickite associated with kaolinite and other clay minerals in the Yorkshire fire-clays.

Key words: dickite, kaolinite, fire-clay, mineralogy.

RESUMO. — A difracção de raios X é actualmente, só por si, o método analítico mais utilizado nas análises qualitativa e quantitativa de minerais argilosos. Porém, as indicações obtidas no que respeita á identificação de minerais argilosos, podem não ser especificamente positivas. Por exemplo, a DRX não permitiu a identificação indiscutível de diquite em «fire-clays» do Yorkshire em Inglaterra. No entanto, o emprego de outros métodos analíticos, com destaque para a espectrofotometria de absorção de infravermelhos (EAIV) permitiu a identificação de diquite associada a caulinite e a outros minerais argilosos nas «fire-clays» do Yorkshire.

Palavras chave: diquite, caulinite, «fire-clay», mineralogia.

Introdução

As argilas do tipo «fire-clay» têm muito interesse para as indústrias cerâmica, de refractários e metalúrgica devido a propriedades tais como: refractaridade, plasticidade, viscosidade, vitrificação e resistência mecânica em verde, em seco e em cozido.

Tivemos oportunidade de estudar mineralogicamente algumas amostras de «fire-clays» Inglesas da região do Yorkshire, as quais do ponto de vista estratigráfico são «underclays» por estarem associadas a camadas de carvão, as «coal measures» do Carbónico. Esses estudos proporcionaram uma pequena contribuição para o conhecimento mais detalhado da composição mineral das «fire-clays» do Yorkshire, que anteriormente haviam sido objecto de muitos estudos mineralógicos entre os quais merecem destaque os seguintes: Carr (1952), Carr et al. (1952, 1953), Grimshaw et al. (1962), Akhtar (1968), Neal (1974), Akhtar e Worrall (1975) e Neal e Worrall (1977).

Um dos principais componentes minerais da fracção argilosa das «fire-clays» foi

caracterizado por Grimshaw et al. (1945) e denominado livesite. Este mesmo mineral foi pouco mais tarde reestudado por Brindley e Robinson (1946, 1947) e denominado «fire-clay mineral» e mais tarde ainda Brindley (1961) denominou-o «b axis disordered kaolinite».

Outro componente mineral importante das «fire-clays» é um mineral que se apresenta como finas lamelas micáceas com reflexos prateados o qual Carr (1952), Carr et al. (1952, 1953) e Grimshaw et al. (1962), utilizando DRX e ATD, consideraram como sendo á partida, muito provavelmente, uma muscovite que por efeito de continuada e acentuada meteorização originaria um produto final semelhante a uma caulinite estruturalmente desordenada como a que atrás foi referida. Akhtar e Worrall (1975) utilizando tratamento térmico a 510 °C para destruir a estrutura da caulinite, seguido por dissolução química, separaram a mica que depois estudaram quimicamente. As análises químicas indicaram teores em $H_2O \cong 8\%$ e $K_2O \cong 6\%$. Estes valores põem em evidência grandes desvios relativamente aos que são próprios da mica branca pura: $H_2O \cong 4,5\%$ e $K_2O \cong 11,8\%$ e, consequentemente, uma grande degradação.

Materiais e métodos analíticos

Utilizando o método de Akhtar e Worrall (1975) isolou-se a mica em amostras de várias «fire-clays» do Yorkshire com as designações seguintes: Ashfield, Lepton, Halifax, Cochersdale e Tong. Depois a mica foi crivada desmudo a obterem-se separados granulométricos em que os cristais de mica se situassem no intervalo 240-300 «mesh».

Os separados de mica foram objecto de estudos diversos tais como: microscopia óptica de polarização (equipamento Leitz); análise térmica diferencial (equipamento Stanton Redcroft, com forno vertical, cadinho e termopares de Pt/Rh, espécimes de 100 mg. finamente moídos e regime de aquecimento de 10 °C/min.); difracção de raios X (difractómetro Philips, gerador PW 1310, tubo de cobre, goniómetro PW 1050 e registador PW 1362); análise térmica gra-

vimétrica (equipamento Stanton Redcroft, espécimes de 500 mg. em cadinho de porcelana e regime de aquecimento de 6 °C/min.); espectrofotometria de absorção de infravermelhos (equipamento Pye Unicam e espécimes finamente moídos dispersos em KBr na concentração 1/200 e sob a forma de discos).

De todas as «fire-clays» atrás referenciadas foram extraídas as fracções argilosas com partículas de diâmetro esférico equivalente $\leq 1 \mu m$, utilizando o método da sedimentação-decantação e a lei de Stokes. Os separados com d.e.e. $\leq 1 \mu m$ foram, posteriormente, fraccionados pelo método da ultracentrifugação em sub-separados com partículas de d.e.e. situados nos intervalos dimensionais seguintes: 1-0,9 μm ; 0,9-0,8 μm ; 0,8-0,7 μm ; 0,7-0,6 μm ; 0,6-0,5 μm ; 0,5-0,4 μm ; 0,4-0,3 μm ; 0,3-0,2 μm ; 0,2-0,1 μm e $<0,1 \mu m$. Evidentemente, os limites destes intervalos têm rigor relativo.

Os separados $\leq 1 \mu m$ e os seus correspondentes sub-separados foram estudados por ATD, ATG, DRX e EAIV. Em cada um deles fez-se também a determinação da capacidade total de troca catiónica (CTC), da superfície específica (SE) e de K_2O e MgO .

Para a caracterização da caulinite avaliou-se a sua capacidade de intercalação com hidrato de hidrazina (HYD).

Resultados analíticos

A microscopia óptica de polarização mostra que as micas Halifax e Lepton, por exemplo, apresentam características ópticas das phengites. Nalguns cristais observam-se aspectos indicadores de desferrificação e de cloritização.

Os perfis de DRX das mesmas micas mostram a presença de três tipos de filossilicatos a que correspondem periodicidades basais de 7 Å, 10 Å e 14 Å, respectivamente.

O componente de 7 Å sobressai melhor á medida que, por moagem, se reduz o tamanho dos cristais micáceos. O componente de 10 Å pode ser classificado como sendo o politipo 2M numa mica com composição próxima da da phengite. O compo-

nente de 14 Å foi classificado como clorite Mg-Fe.

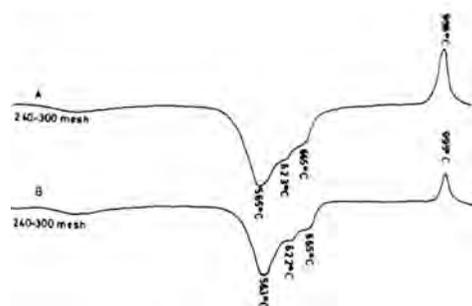


Figura 1. Perfis de A.T.D. das micas de Halifax (A) e Lepton (B).

A fig. 1 mostra os perfis das curvas de ATD correspondentes às micas Halifax e Lepton. O perfil da reacção de desidroxilação é composto e evidencia três picos às temperaturas 565 °C, 620 °C e 665 °C, respectivamente. É muito provável que eles representem a existência de dois politipos do filossilicato com espaçamento basal a que corresponde 7 Å: caulinite e diquite

Quadro I

Energias de activação aparentes e entropias, calculadas por termogravimetria em espécimes de minerais do sub-grupo da caulinite

Espécimes de minerais do sub-grupo da caulinite	Ordem da reacção	Energia de activação Kcal/mole	Entropia aparente cal/°C/mole
Diquite S Juanito (México)	1.00	37.49	-22.45
Mangualite (Portugal)	1.37	26.78	-32.70
Caulinite Supreme (Inglaterra)			
1.0 - 0.9 µm	2.84	85.33	51.82
0.5 - 0.4 "	2.73	81.25	41.35
0.3 - 0.2 "	2.32	80.23	17.20
0.2 - 0.1 "	2.26	56.31	17.00
Caulinite Pugu (Espanha)	1.37	27.18	-29.74
Caulinite da Treday Ashfield (Inglaterra)			
0.9 - 0.8 µm	1.18	34.25	-28.13
0.7 - 0.6 "	1.25	32.15	-29.28
0.4 - 0.3 "	1.37	26.10	-31.45
0.2 - 0.1 "	1.34	21.92	-34.14
<0.1 "	1.32	20.58	-35.87
Háloisite Eureka E U A	1.00	22.36	-34.35

Os perfis de EAIV das mesmas micas, apresentados na Fig. 2a, comparados com os perfis correspondentes dum caulinite e

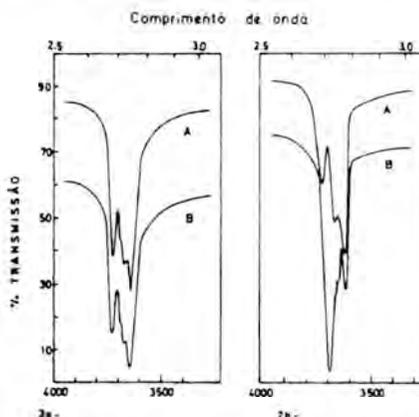


Figura 2a. Bandas de absorção de infravermelhos na região «OH stretching» A - Mica Halifax (240-300 mesh) B - Mica Lepton (240-300 mesh).

Figura 2b. Bandas de absorção de infravermelhos na região «OH stretching» A - Diquite San-Juanito B - Caulinite Supreme.

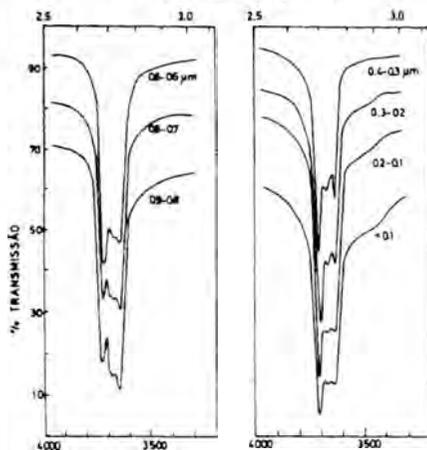


Figura 2c. Bandas de absorção de infravermelhos de separados granulométricos da argila do tipo «fireclay» Ashfield.

duma diquite de referência, apresentados na Fig. 2b, vêm em apoio da muito provável existência simultânea de caulinite e de diquite, possivelmente, formando intercrescimentos com a mica. Na região das vibrações de distensão dos grupos OH as micas mostram três bandas de absorção com máximos a 3702 cm⁻¹, 3655 cm⁻¹ e 3623 cm⁻¹. A banda com 3665 cm⁻¹ é influen-

ciada pela banda com 3670 cm^{-1} que aparece na caulinite. A banda com 3655 cm^{-1} é mais intensa do que a banda com 3703 cm^{-1} , facto que nunca sucede na caulinite, seja ela bem ordenada ou mal ordenada estruturalmente. porém, estas características são típicas quer da diquite quer da nacríte.

Quadro II

Dados de alguns parâmetros cristaloquímicos e de algumas propriedades de separados granulométricos da argila Ashfield

TABELA II DE AMPÉRIO (Quilómetros-Englebert)										
Separados granulométricos (d.e.a. em μm)	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	0,4	0,1	0,2	0,3
Método (d.e.a. em μm)	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
μm (d)	0,39	0,38	0,52	0,33	0,35	0,35	0,31	0,23	0,21	0,03
μm (e)	0,42	0,43	0,67	0,36	0,31	0,31	0,27	0,24	0,24	0,10
C. C. (em %)	3,2	8,5	9,3	9,8	10,8	11,3	17,1	13,8	13,2	20,4
C. C. (em %)	3,2	8,5	9,3	9,8	10,8	11,3	17,1	13,8	13,2	20,4
C. C. (em %)	3,2	8,5	9,3	9,8	10,8	11,3	17,1	13,8	13,2	20,4
Índice de cristalinidade de caulinite (em %)	0,32	0,31	0,30	0,27	0,27	0,28	0,24	0,18	0,21	0,28
Índice de cristalinidade de diquite (em %)	1,34	1,24	1,21	1,14	1,07	0,98	0,84	0,89	0,76	0,67
Índice de cristalinidade de nacríte (em %)	0,10	0,46	0,44	0,46	0,43	0,33	0,37	0,33	0,30	0,45
Espessura média das lamelas de caulinite (em μm)	163	73	90	288	245	143	224	224	134	145
Índice de cristalinidade de caulinite (em %)	1,23	1,31	1,31	1,21	1,21	1,04	0,84	0,81	0,81	1,06
Índice de cristalinidade de diquite (em %)	1,00	1,01	1,01	1,00	1,00	1,11	1,14	1,25	1,10	1,01
Índice de cristalinidade de nacríte (em %)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

O índice de triclinicidade (Gomes, 1978) calculado a partir da razão $1795\text{ cm}^{-1}/1755\text{ cm}^{-1}$, em espécimes sem orientação preferencial dos cristais, dá valores á volta de 1,3 que são intermédios entre o valor médio de 0,9 típico de caulinites bem ordenadas e o valor médio de 1,7 típico de diquites.

Os estudos efectuados sobre as fracções com partículas de d.e.e. $\leq 1\mu\text{m}$ e correspondentes sub-separados das «fire-clays» proporcionaram resultados que apoiam as interpretações atrás expendidas e permitem novas informações e interpretações.

A Fig. 3 mostra os perfis das bandas de DRX (02,11) correspondentes a diversos sub-separados da «fire-clay» Ashfield. É evidente a variação da ordem-desordem estrutural da caulinite com a variação da dimensão média dos seus cristais. Para a avaliação da cristalinidade utilizou-se o índice

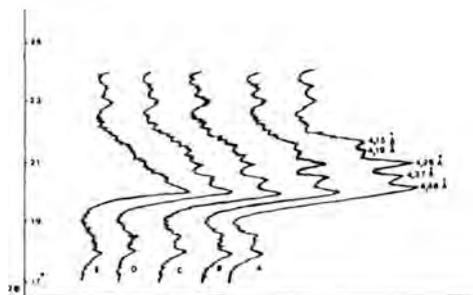


Figura 3. Perfis das bandas de difracção de raios X (02,11) correspondentes a diferentes separados granulométricos da «fire-clay» Ashfield.
A = 0,9 - 0,8 μm ; B = 0,7 - 0,6 μm ;
C = 0,5 - 0,4 μm ; D = 0,3 - 0,2 μm ;
E < 0,1 μm .

de Hinckley (1963). A presença de diquite não é evidente, mas sabe-se que ela coexistindo com caulinite sobrevaloriza o índice de cristalinidade de Hinckley determinado para a caulinite.

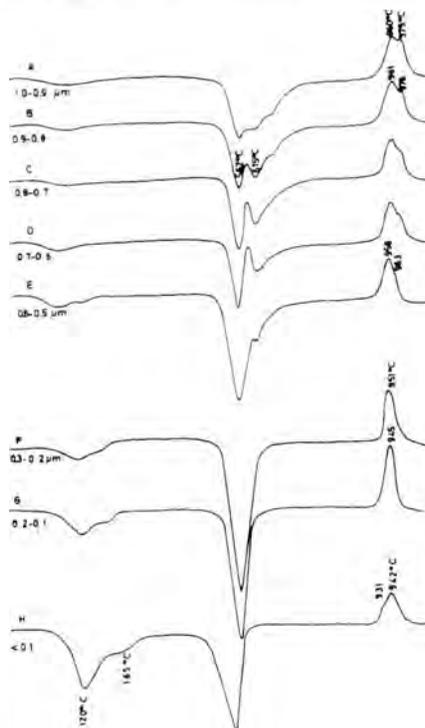


Figura 4. Curvas de A.T.D. de separados granulométricos da argila do tipo «fireclay» Ashfield.

A Fig. 4 mostra com base nos perfis de ATD de diversos sub-separados da «fire-clay» Ashfield como é tão heterogêneo o conjunto $\leq 1 \mu\text{m}$.

A Fig. 2c evidencia com base em perfis de EAIV, na região das vibrações de distensão dos grupos OH, a variação da composição mineral dos sub-separados do separado $\leq 1 \mu\text{m}$ da «fire-clay» Ashfield. Naturalmente, a diquite diminui de importância à medida que diminui o calibre dos sub-separados, verificando-se compensação por parte da caulinite.

Os resultados constantes dos quadros I e II põem em evidência a associação caulinite + diquite na «fire-clay» Ashfield e a heterogeneidade da composição mineral, de alguns parâmetros químicos e de algumas propriedades dos sub-separados $\leq 1 \mu\text{m}$ da mesma argila. Para além da caulinite e da diquite foi possível identificar clorite, vermiculite, montmorilonite e interstratificados. A montmorilonite e o interstratificado ilite-montmorilonite crescem em teor nas frações mais finas, facto comprovado por DRX e que explica os perfis dos espectros de ATD e de EAIV correspondentes a essas mesmas fracções. O quadro II mostra ainda a grande dificuldade de intercalação com hidrazina de caulinite dos separados mais finos.

Conclusões

1) A diquite que não pôde ser identificada inquestionavelmente por DRX nas «fire-clays» do Yorkshire pôde ser confirmada com o recurso a outros métodos analíticos tais como: ATD, ATG, EAIV.

2) Constatou-se a grande heterogeneidade composicional da fracção argilosa das «fire-clays» do Yorkshire, sendo a composição claramente dependente da granulometria.

Bibliografia

Akhtar, N. A. (1968). *Substitution in*

- disordered kaolinites and hydrous micas*. Ph. D. Thesis, University of Leeds.
- Akhtar, N. A. e Worrall, W. E. (1975). Separation of kaolinite and illite in fireclays. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 74(3), 105.
- Carr, K. et al. (1952). *The constitution and properties of certain Yorkshire fireclays*. Ph. D. Thesis, University of Leeds.
- Carr, K. (1952). *The constitution of refractory clays*. Part I, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 51, 334.
- Carr, K. et al. (1953). *The constitution of refractory clays*. Part II, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 51, 139.
- Brindley, G. W e Robinson, K. (1946). *Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals*. *Trans. Faraday Soc.* 42B, 198.
- Brindley, G. W. e Robinson, K. (1947). *X-ray studies of some kaolinitic fireclays*. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 46, 49.
- Brindley, G. W. (1961). *Kaolin, Serpentine and Kindred minerals*. In «The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals». Ed. G. Brown, Mineralogical Society, London.
- Gomes, C.S.F. (1982). *Relação $1/795 \text{ cm}^{-1} / 755 \text{ cm}^{-1}$ como índice cristalo-químico revelador da simetria cristalina em caulinites*. *Bol. Soc. Geol. Port.*, 33.
- Grimshaw, R. M. et al. (1945). *The constitution of refractory clays*. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 44, 20.
- Grimshaw, R. M. et al. (1962). *The micaeous mineral of the Yorkshire fireclays*. *Clay Minerals*, 5, 28.
- Hinckley, D. N. (1963). *Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of Coastal Plain of Georgia and South Carolina*. *Clays and Clay Minerals*, Proc. 11th Natl. Conf., 225.
- Neal, M. (1974). *The effect of isomorphous substitution on the physical properties of kaolin*. Ph. D. Thesis, University of Leeds.
- Neal, M. e Worrall, W. E. (1977). *Mineralogy of fireclays*. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 76, 57.

«ARCILLAS SERICITICAS» DE GARLITOS (BADAJOZ): MINERALOGIA Y PROPIEDADES CERAMICAS.

G. García Ramos, J. M.[§] Mesa, M.[§] T. Ruiz Abrio y P. J. Sánchez Soto *

Dpto. de Investigaciones Físicas y Químicas, Centro Coordinado del C.S.I.C.
Facultad de Química, Universidad de Sevilla.

* Actualmente en el Centro de Edafología y Biología A. del Cuarto (Sevilla).

ABSTRACT. — Four characteristic samples from the sericitic deposit of Garlitos (Badajoz), used in ceramic industry, have been studied.

The bed is located 3,5 Km. to the North of Garlitos, on the SE. slope of Cerro del Palo. It is composed of dark slates with intercalated sandstones overlaying the quartzites of Armonican facies.

The study was performed using the following methods: Granulometric distribution, chemical analysis (A.A.), X-Ray diffraction, thermal and dilatometric analysis, plasticity and sintering temperature diagrams to 1.400 °C.

According to mineralogy, the samples are defined as caolinitic ones, with variable quantities of moscovite and quartz.

In the $\varnothing < 63\mu$ fraction the mineralogical changes by firing were also studied; mullite, quartz and glassy phase were identified, at the temperature range indicated.

The mineralogical composition at each temperature is related to each sintering diagram. Finally, the main ceramic applications are also pointed out.

Key words: Sericite, Kaolinite, mullite, sintering, refractories, silicon aluminous products.

RESUMEN. — Se estudian cuatro muestras representativas del yacimiento sericitico de Garlitos (Badajoz), cuyos materiales se utilizan por la industria cerámica.

El yacimiento se encuentra situado a 3,5 Km. al N. de la localidad, en la ladera SE.

del Cerro del Palo. Se trata de pizarras oscuras con areniscas intercaladas, que forman la serie suprayacente a las cuarcitas de facies armoricana.

Se utilizaron las siguientes técnicas experimentales: difracción por rayos X, análisis químico (A.A.), análisis térmico (diferencial y termogravimétrico), dilatometría en crudo y en el material cocido, estudio granulométrico y de plasticidad y diagramas de gresificación hasta 1.400 °C.

Se trata de materiales caoliniticos con variable contenido en moscovita y cuarzo.

En la fracción de $\varnothing < 63$ micras se estudiaron las transformaciones mineralógicas por cocción, comprobándose la presencia de mullita, cuarzo y fase vítrea dentro del intervalo de temperatura alcanzada.

La composición mineralógica observada a cada temperatura se relaciona con el correspondiente diagrama de gresificación, indicándose las principales aplicaciones de estos materiales en el campo de la cerámica.

Palabras clave: Sericita, Caolinita, Mullita, Sinterización, Refractarios, productos silicoaluminosos.

Introducción

La investigación sobre nuevas materias primas para la Industria Cerámica adquiere cada día una mayor importancia (Menduña Fernández, J., 1982). Abundan en España materias primas naturales con alto contenido en aluminio (> 30 %) entre los

que se encuentran: bauxitas de baja calidad, arcillas conteniendo pequeñas cantidades de bauxita, arcillas caoliníferas, caolines y pizarras. Las arcillas sericíticas contienen cantidades importantes de caolinita, ilita y, a veces pirofilita (Galán, E., 1981; Espinosa de los Monteros, J. et. al., 1985; Mesa, J. M., 1986) y se han venido denominando genéricamente «caolines», «Tierras blancas», «sericitas», «pizarras aluminicas», etc..., siendo de gran importancia tecnológica. Se conocen numerosos yacimientos en las provincias de Badajoz, Ciudad Real y Córdoba (Espinosa de los Monteros, J. et. al., 1985; Bellinfante, N. et. al., 1985; Mesa, J. M.; García Ramos, G., 1980) con probadas aplicaciones en el campo cerámico, tales como las porcelanas silíceas y aluminosas, los refractarios silicoaluminosos o los agregados ligeros obtenidos por expansión, así como las pastas cerámicas en general (cordierita, cordierita-mullita) (Espinosa de los Monteros, J. et. al., 1985; Bellinfante, N. et. al., 1985; Mesa, J. M.; García Ramos, G., 1980; Alvarez Estrada y cols., 1982).

En la línea de investigación de materias primas que realiza el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla (González Quesada, R.; Mesa, J. M.; Sánchez Soto, P. J. y García Ramos, G., 1983) se incluye el presente trabajo por el indudable interés de los materiales del yacimiento de Garlitos (Badajoz).

Materiales y métodos experimentales

Breve síntesis geológica del yacimiento

Los materiales estudiados se localizan a unos 3 Km. al N. del pueblo de Garlitos (Badajoz), en el camino que junto al arroyo Cela lleva a la población de Siruela (Fig. 1).

Las coordenadas medias de los afloramientos son $38^{\circ} 54' 25''$ N. y $5^{\circ} 02' 10''$ W., según la Hoja 781 Siruela del M.G.N.

Desde el punto de vista geológico, se trata de la terminación NW. del sinclinal de Almadén que en el área de Garlitos presenta una alineación N160 W., formada por cuar-



Figura 1. Situación del yacimiento (Escala 1:50,000).

citadas de facies armoricana (Cerro de la Cueva, Morro de la Huerta) sobre las que aparece una serie pizarrosa de carácter ampolítico que se atribuyen al Llauvirniense. En estas pizarras arcillosas, las fracturas N. 40-60 E., han provocado su trituración y permitido la circulación de fluidos que han alterado y caolinizado el material original.

Toma de muestras

Una industria local de refractarios suministró material bruto procedente del yacimiento. Posteriormente se tomaron otras muestras en el yacimiento de las que se escogieron dos para su estudio y que en total han sido las siguientes:

K-9.— Material bruto suministrado a la industria como materia prima cerámica. Contiene nódulos de óxidos de hierro.

K-9 < 63 μ . — Fracción de tamaño de partícula menor de 63 micras extraída de la anterior por tamizado y lavado. Es más homogénea y no contiene nódulos.

K-9 E. — Muestra de color ceniza recogida en el yacimiento, deleznable y húmeda, que contiene abundantes restos de fósiles (molde externo). A veces la masa presenta tonalidades violáceas, conservando cierta esquistosidad.

K-9 N. — Pizarra negruzca, esquistosa y compacta que aflora en algunas zonas del yacimiento (ampelitas).

Métodos experimentales

Preparación de las muestras: Se dejaron secar al aire 48 horas, deshaciendo los agregados. Se homogeneizaron por sucesivos cuarteos hasta obtener una muestra representativa (U.N.E. 61004).

Análisis granulométrico: La fracción menor de 63 micras de la muestra K-9, se obtuvo por dispersión en medio amoniacal, tamizado en húmedo a través de una torre de tamices, lavado, sedimentación-floculación y secado. En la fracción fina (menor de 63 micras), se realizó un análisis granulométrico siguiendo las normas del G.T.C.E. (Galán Huertos, E.; Espinosa de los Monteros, J., 1974).

Análisis químico: Se siguió el método triácido convencional, analizando los elementos habituales por Absorción Atómica, con un aparato Perkin-Elmer 2380, determinándose Na y K por emisión. Para el Si, se empleó el método de Bennet y Reed (1971) (Bennet, H.; Reed, R. A., 1971), comprobándose por gravimetría previa fusión alcalina con carbonato sódico.

Difracción de rayos X: Para los diagramas de polvo de las muestras naturales se utilizó un aparato Siemens B-500 y radiación Cu-K alfa. Los diagramas de agregados orientados se obtuvieron con un equipo Phillips PW-1730 y radiación Cu-K alfa. Los minerales presentes se identificaron con ayuda de los datos recopilados por varios autores (Brown, G., 1980), realizándose además una estimación semicuantitativa de los mismos (Galán Huertos, E.; Espinosa de los Monteros, J., 1974).

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico: Se realizó en la fracción menor de 63 micras empleando un aparato Rigaku PTC-10, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Estudio dilatométrico: Se han preparado probetas adecuadas por amasado, empleándose un dilatómetro horizontal de la B.C.R.A., con registro automático y velocidad de calentamiento 6 °C/min. Se registraron las curvas de los materiales secos al aire y cocidos a 1.000 °C.

Plasticidad: Según el método de Riecke, calculándose el índice de plasticidad.

Estudio cerámico: Se prepararon probe-

tas de las muestras más representativas por prensado a 400 Kg./cm², con un 5 % de humedad en una prensa CMH-120 AF. Se cocieron sin carga a las temperaturas elegidas 1.000°, 1.050°, etc..., hasta 1.400 °C utilizando un horno Chesa de CSI. Tras dos horas de cocción se dejaron enfriar lentamente en el mismo horno y se realizaron las siguientes determinaciones: contracción lineal, densidad aparente, capacidad de absorción de agua y porosidad abierta, siguiendo las normas correspondientes (Normas U.N.E.) y construyendo el diagrama de gresificación (Escardino Benlloch, A. y cols., 1981; Norris, A. W.; Taylor, D.; Thorpe, I., 1979).

Transformaciones por cocción: Las probetas obtenidas se trituraron convenientemente para su estudio de fases por difracción de rayos X, utilizando un equipo Siemens B-500.

Resultados experimentales y discusión

Granulometría

La figura 2 (a) presenta los histogramas granulométricos obtenidos por tamizado en húmedo correspondientes a la muestra K-9. Destaca el alto contenido de fracción fina de la misma (~ 90 %) y los escasos porcentajes en fracciones superiores, hasta 10⁴µ, que se han ampliado en la gráfica. Sobresale la fracción más gruesa con grandes nódulos de óxidos de hierro. Se trata de una muestra industrial y en su extracción no se realiza ningún tipo de beneficio y/o lavado o cribado para eliminar impurezas, estando éstas presentes en el material estudiado.

La figura 2 (b) (c) muestra los histogramas de las muestras K-9 E y K-9 < 63µ, obtenidos según las normas del G.T.C.E. Se observa gran coincidencia de resultados y un elevado contenido en fracción arcilla (< 2µ). Las curvas granulométricas acumulativas de las muestras anteriores aparecen en la Fig. 2 (d) (e).

Composición química

Los resultados del análisis químico de estas muestras se incluyen en la Tabla I.

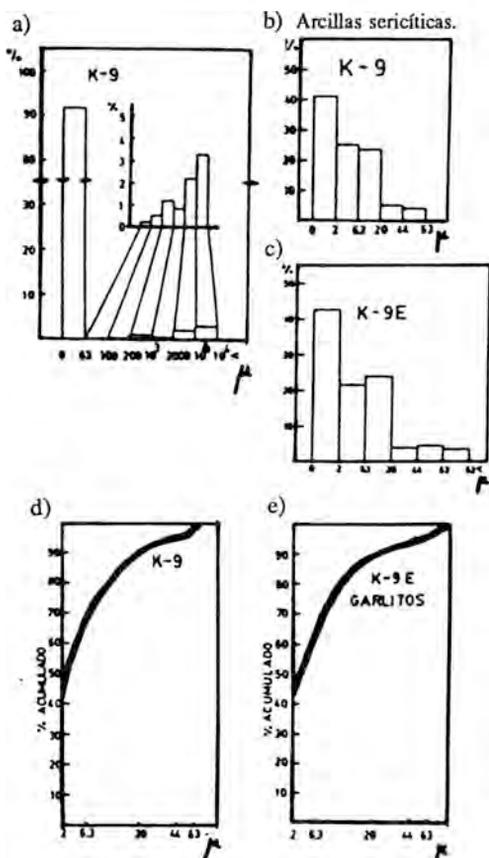


Figura 2. Análisis granulométricos de las muestras estudiadas (a), (b) y (c). Histogramas granulométricos de las muestras K-9, K-9 < 63 μ y K-9 E (tamizado y sedimentación), (d) y (e) curvas granulométricas acumulativas.

Tabla I

Datos de Análisis Químicos de las muestras estudiadas. Yacimiento de Garlitos (Badajoz)

%	K-9	K-9 < 63 μ	K-9 E	K-9 N
SiO ₂ ...	56,22	55,15	58,51	63,40
Al ₂ O ₃ ...	30,26	30,04	29,46	24,62
Fe ₂ O ₃ ...	0,95	2,13	1,14	1,15
TiO ₂ ...	0,85	1,95	0,94	0,98
CaO...	1,55	0,95	0,11	0,08
MgO...	0,24	0,24	0,23	0,26
Na ₂ O...	0,60	0,57	0,60	0,60
K ₂ O...	2,40	2,67	2,40	2,51
p.p.c...	6,56	6,46	6,70	6,42
TOTAL	99,63 %	100,16 %	100,11 %	100,02 %

Todos estos materiales contienen cantidades importantes de Al₂O₃ (> 30 %) excepto la muestra K-9 N, en la que no llega al 25 %, dato de interés desde el punto de vista de su refractariedad. El contenido en SiO₂ supera el 55 % en todas las muestras, especialmente la K-9 N., que indica la presencia de cierta cantidad de sílice libre, en forma de cuarzo.

El contenido en óxidos de Fe y Ti se mantiene entre el 2 y el 4 % y es mayor en la fracción fina, lo que se atribuye al estado de fina división que presentan. El de CaO es más elevado en la muestra K-9, variando ampliamente en las otras; por otra parte, el de MgO se mantiene prácticamente constante en todas ellas. En cuanto al contenido en álcalis (K₂O + Na₂O), no llega al 3,5 %, atribuyéndose a la presencia de minerales micáceos que influyen notoriamente en el comportamiento cerámico del material.

Composición mineralógica

Las figuras 3 y 4 contienen los diagramas de difracción de rayos X de las

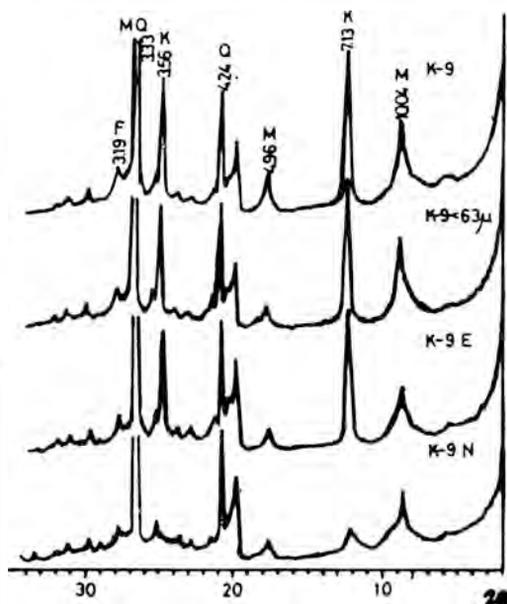


Figura 3. Diagramas de difracción de rayos X (polvo) de las muestras estudiadas (K-9, K-9 < 63 μ , K-9 E y K-9 N).

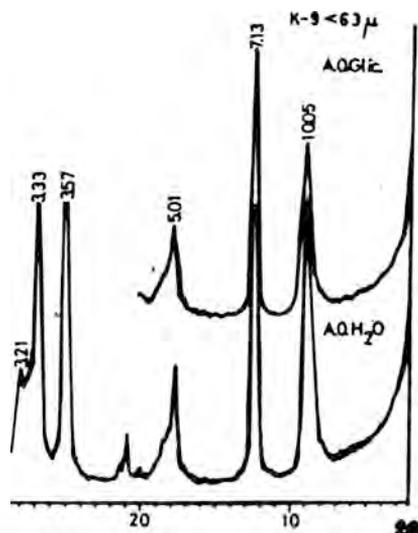


Figura 4. Diagramas de difracción de rayos X: agregados orientados en agua y glicerol de la muestra K-9 < 63 μ .

cuatro muestras y los agregados orientados de fracción fina. Se observa la clara naturaleza caolinítico-ilitica de estas arcillas y la presencia variable de cuarzo libre, así como una menor cantidad de feldspatos. Las muestras K-9, K-9 < 63 μ y K-9 E. son mineralógicamente similares entre sí; en cambio, la K-9 N, es más micácea, estando el espaciado a 7 Å de la caolinita menos definido que en las anteriores. Se trata de un material esquistoso menos alterado que los otros. Como se observa en la Fig. 4, los diagramas de A.O. en agua y glicerol no evidencian la existencia de otros minerales accesorios hinchables.

En la Tabla II se incluyen los datos del análisis mineralógico estimado de estos materiales. La caolinita es predominante en

Tabla II

Estimación mineralógica semicuantitativa

Muestra	% M	% K	% F	% Q
K-9	35	45	10	10
K-9 < 63 μ	40	45	5	10
K-9 E	30	50	5	15
K-9 N	50	20	10	20

todos ellos (~ 50 %), excepto en la ya mencionada K-9 N.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Los diagramas ATD-TG simultáneos realizados en la muestra fina se presentan en la figura 5. Se observa un ligero efecto endotérmico entre 20 y 100 °C, con pérdida apreciable de peso, atribuible a la presencia de minerales micáceos alterados, que aportarían su agua de Hidratación junto al agua mecánicamente retenida por las muestras (ya se comprobó por DRX la ausencia de minerales hinchables responsables de estos efectos en ATD) (Mackenzie, R. C., 1970). La abundancia de geles de óxidos de hierro se asocia al pequeño efecto exotérmico que aparece por debajo de los 400 °C. El efecto endotérmico que aparece sobre los 550 °C se atribuye a la pérdida del agua de constitución de la caolinita presente, acusándose en el TG entre 400 y 600 °C la mayor pérdida de peso

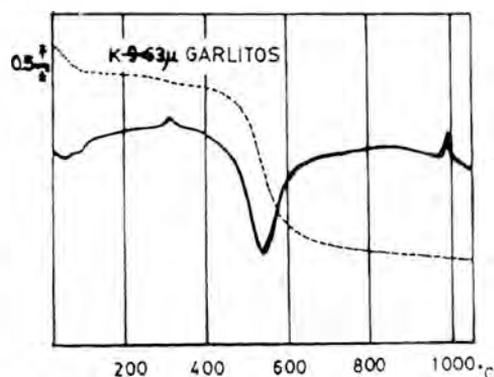


Figura 5. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico de la muestra K-9 < 63 μ .

Se sugiere otro efecto endotérmico solapado con el anterior originado por la presencia del componente micáceo. Finalmente, poco antes del 1.000 °C aparece el agudo efecto exotérmico asociado a la premullitización del caolín.

Dilatometrías

La Fig. 6 contiene las curvas dilatométricas, hasta 1.000 °C de estos materiales, omitiendo las obtenidas para la K-9 N por ser totalmente similares. Se observa un comportamiento muy parecido en todas ellas, ya que presentan el efecto característico de las arcillas íliticas: forma de «cabeza de ballena» de la curva dilatométrica del material «crudo», originada por una dilatación intensa y constante hasta los 900 °C, a partir de cuya temperatura se producen contracciones graduales debidas al comienzo de la vitrificación producida por la presencia de fundentes, sobre todo alcalinos. No se aprecia el efecto de contracción del caolín sobre los 550 °C, ya que la dilatación del material micáceo enmascara todos los demás efectos. En las curvas del material cocido se evidencia la presencia de cuarzo libre por el cambio dependiente de la recta, asociado a la transformación $\alpha \longrightarrow \beta$ del cuarzo a 575 °C, de acuerdo con la composición mineralógica observada.

Plasticidad

La plasticidad de la muestra fina presenta los valores que aparecen en la Tabla III. El índice de Riecke, cercano a 15, indica una buena plasticidad del material, debido al importante contenido en minerales de la ar-

Tabla III

Determinación de plasticidad en K-9 < 63 μ

lím. adherencia	lím. arrollamiento	I_{RIECKE}
45,0	30,2	14,8

cilla, así como a su fina granulometría. Los valores obtenidos clasifican a estas muestras como aptas para el procesado cerámico por colado y extrusión, presentando buenas condiciones para el moldeo a mano, cualidades muy importantes desde el punto de vista industrial.

Estudio cerámico

En la Fig. 7 se incluyen los diagramas de gresificación de las muestras de mayor interés. Destaca la muestra bruta K-9 por una rápida contracción, que alcanza su máximo a 1.200 °C. La capacidad de absorción de agua permanece constante, sin anularse en un amplio intervalo, que llega hasta los 1.400 °C, temperatura a la que empiezan a producirse deformaciones. La fracción fina se caracteriza por un paulatino aumento de la contracción lineal mayor que en la K-9, sin que se mantengan las dimensiones en un intervalo tan amplio. La c.a.a. se anula a unos 1.200 °C aumentando ligera y gradualmente a partir de esta temperatura hasta los 1.400 °C, en que se produce la dilatación de las probetas. El comportamiento cerámico se debe al alto contenido

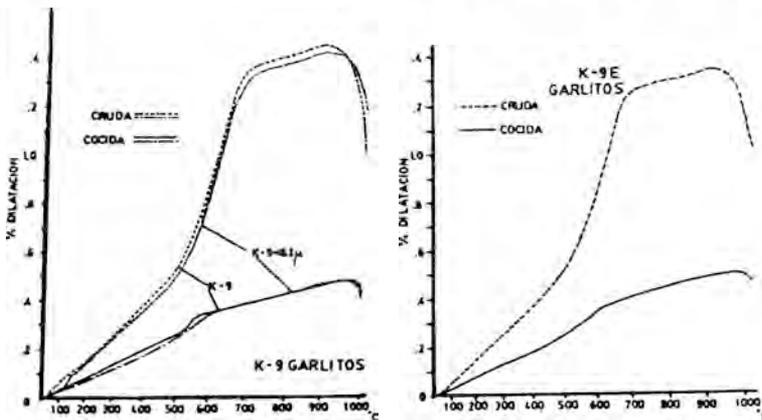


Figura 6. Dilatogramas en crudo y cocido de las muestras K-9, K-9 < 63 μ y K-9 E.

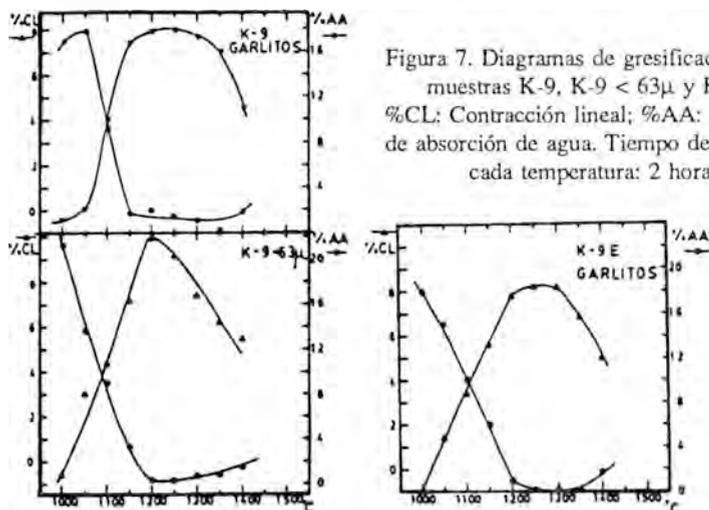


Figura 7. Diagramas de gresificación de las muestras K-9, K-9 < 63μ y K-9 E. %CL: Contracción lineal; %AA: Capacidad de absorción de agua. Tiempo de cocción a cada temperatura: 2 horas.

en caolinita, mediano en mica y bajo en cuarzo libre, que junto a su fina granulometría origina productos gresificados de un buen aspecto y a unos 1.200 °C. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros investigadores (Amorós et al., 1982).

Como puede observarse, la muestra K-9 E presenta un comportamiento intermedio entre las dos anteriores, anulándose la porosidad, expresada como c.a.a. a 1.250 °C y manteniendo las dimensiones en un margen de unos 150 °C. El producto obtenido por cocción a 1.300 °C durante dos horas presenta coloración blanca, con pigmentaciones negruzcas y agradable aspecto gresificado, presentando gran dureza y resistencia mecánica.

En cuanto a la refractariedad del conjunto de muestras, puede estimarse inferior a los 1.500 °C, precedida de notables deformaciones en las probetas, con hinchamiento posterior.

Transformaciones por cocción

La Fig. 8 contiene los diagramas de RX de los productos sometidos a los tratamientos térmicos indicados en el apartado anterior. El desarrollo y evolución de las fases cristalinas y vítreas con la temperatura, permite observar la persistencia a 1.000 °C de la mica deshidroxilada, que desaparece a una temperatura inferior a 1.100 °C, en

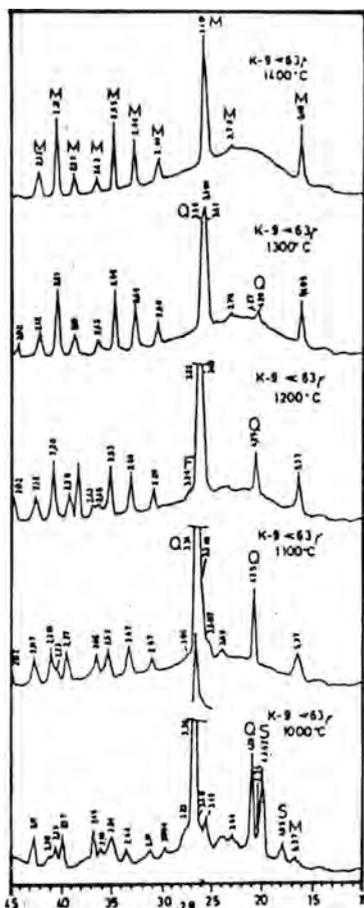


Figura 8. Diagramas de rayos X a distintas temperaturas de cocción (tiempo: 2 horas).

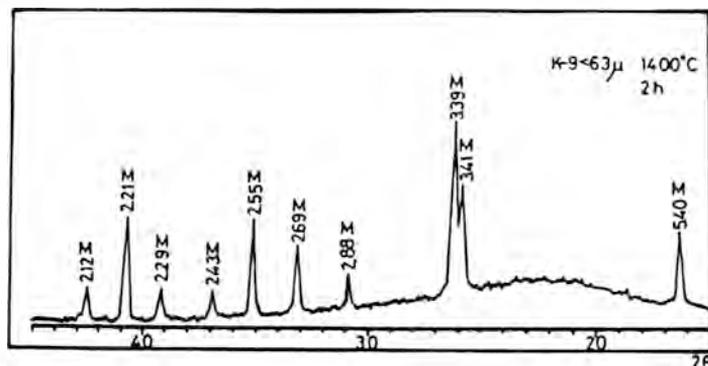


Figura 9. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra K-9 < 63 μ a 1400 °C (2 h).
M: Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

concordancia con los resultados obtenidos por Udagawa (1955) sobre la sericita. Por el contrario, el cuarzo presente por debajo de los 1.400 °C, va incorporándose paulatinamente a la fase vítrea. Se comprueba la formación de mullita (esencialmente $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), a partir del caolín y de la mica, a menos de 1.100 °C, aumentando posteriormente en cristalinidad, ya que su cantidad permanece prácticamente constante, como ha comprobado uno de nosotros en muestras análogas (Mesa, J. M., 1986).

No se observa la formación de cristobalita, como cabría esperar en principio, debido a su contenido en caolinita (González García, F. y cols., 1984).

El fondo del diagrama va aumentando considerablemente a partir de los 1.100 °C, debido a la formación de fase líquida de alta viscosidad, que rellena los poros y produce la vitrificación de las piezas a unos 1.200 °C como se observa en el diagrama de gresificación. Finalmente, a 1.400 °C sólo se encuentran prácticamente presentes mullita y fase vítrea, comenzando a disolverse la primera. El doblete característico de la mullita (3.41-3.39 Å), aparece desdoblado en el diagrama de rayos X de la Fig. 9, indicando muy buena cristalinidad.

Conclusiones

Las técnicas experimentales utilizadas han permitido caracterizar a las muestras estudiadas, como fundamentalmente caoliníticas, con medianos contenidos en mica,

moscovita y menores de cuarzo y feldespatos. Su contenido en sílice y alúmina es alto, como corresponde a su riqueza mineralógica y poseen cantidades apreciables de hierro y titanio, así como de álcalis.

Su fina granulometría y buena plasticidad permite conformar esos materiales por los métodos habituales de prensado, extrusión, colaje y moldeo. Por cocción a 1.200-1.300 °C, se obtienen productos gresificados de agradable aspecto y dureza; por cocción a temperaturas superiores, las piezas sufren ya deformaciones. También puede utilizarse para la fabricación de refractarios silicoaluminosos de tipo medio, con temperaturas de servicio de ~1.300 °C.

Se ha demostrado que la chamota obtenida a 1.400 °C, es altamente mullítica, con ausencia de cuarzo o cristobalita. Por todo este conjunto de interesantes propiedades y unido a la potencia del yacimiento, se puede clasificar del mayor interés económico.

Agradecimientos

Agradecemos a Refractarios Alfran la muestra suministrada del material industrial. Asimismo, a C.A.S.A. en la persona de D. Miguel Vargas, la ayuda prestada en la realización de algunos DRX. También al Prof. Dr. José Luis Pérez Rodríguez del C.E.B.A.C. de Sevilla, su inestimable colaboración en la realización del ATD-TG y del estudio de transformaciones por cocción.

Por último, a la C.A.I.C. Y T., el soporte económico que ha hecho posible la realización del presente trabajo.

Bibliografía

- Alvarez Estrada y cols. (1982). *Producción industrial de granulados de arcilla expandida*. 1.º Cong. Iber. de Ceram. Vidr. y Refr. Torremolinos (Málaga). 679-689. Ed. S.E.C.V. Madrid.
- Amorós Albaro, J. L. et al. (1982). *Estudio de la compactación de soportes cerámicos de pavimento y revestimiento. I Influencia del tamaño de gránulo del atomizado*. Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid. 21, 4, 245-250.
- Bellinfante, N. et al. (1985). *Ceramic Applications of Argillaceous Materials from cordoba (Spain)*. 5th Euroclay Meeting Praga 1983. Proceedings, 505-513. (Ed. J. Konta).
- Bennet, H.; Reed, R. A. (1971). *Chemical Methods of silicate Analysis*. Academic Press. London.
- Brown, G. (1980). X-ray Identification and Crystal structure of clay Minerals. Mineral. Soc. London.
- Espinosa de los Monteros, J. et al. (1985). *Arcillas sericíticas. Nuevas materias primas cerámicas*. Bol. Soc. Esp. Cer. Vidr. 17, 2, 73-78.
- Escardino Benlloch, A. y cols. (1981). *Estudio de pastas de gres para pavimentos*. Bol. Soc. Esp. Cer. y Vidr. 20, 1, 17-24.
- Galán, E. (1981). *Posibilidades de utilización de materias primas españolas en la fabricación de refractarios silicoaluminosos y de alta alúmina*. Bol. Soc. Esp. Cer. Vidr. 20, 1, 133-39.
- Galán Huertos, E.; Espinosa de los Monteros, J. (1974). *El caolín en España*. Ed. S.E.C.V. Madrid.
- González García, F. y cols. (1984). *Propiedades refractarias de algunos sili coaluminatos españoles*. Com. XX Reunión Bienal de la R.S.E. de Química. Castellón 24-28. Sept (Abstr.)
- González Quesada, R.; Mesa, J. M.; Sánchez Soto, P. J. y García Ramos, G. (1983). *Mineralogía de las pizarras carboníferas de interés cerámico de Sierra Morena Occidental*. Bol. Soc. Esp. Min. 7, 211-223.
- Mackenzie, R. C. (1970). *Differential Thermal Analysis*. Cap. 9 Academic Press. London.
- Menduiña Fernández, J. (1982). *Recursos y necesidades de materias primas en España*. 1.º Cong. Iber. de Ceram. Vidr. y Refr. Torremolinos (Málaga) 623-645 Ed. S.E.C.V. Madrid.
- Mesa, J. M. (1986). *Contribución al Estudio Mineralógico de las pizarras aluminicas (Tierras blancas) del Paleozoico de la provincia de Badajoz*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- Mesa, J. M.; García Ramos, G. (1980). *Evaluación industrial de dos yacimientos de arcillas cerámicas de la provincia de Badajoz*. VII Convención Nacional de la Industria Química. Sevilla, 1980. Comunicación libre. Reg. ST 5/8. (Microfilm, 20 p.).
- Normas U.N.E. núms. 61.004, 61.032, 61.033, 61.034, 61.039 y 61.040. Iranor. Madrid.
- Norris, A. W.; Taylor, D.; Thorpe, I. (1979). *Range curves. An experimental Method for the Study of vitreous Pottery Bodies*. Trans. J. Brit. Cer. Soc. 78, 5, 102-108.
- Udagawa, S. (1955). *X-ray Studies on thermal transformations in sericite. J. Japan. Cer. Assoc.* 63, 517-23. (Abs. Refractories Bibliography 1974-56. Norman, Univ. of Oklahoma Press).

ELEMENTOS TRAZA EN CERAMICAS DE LA EDAD DEL BRONCE

J. Capel¹, J. Yáñez², F. Huertas² y J. Linares²

¹ Dpto. de Prehistoria y Arqueología. Univ. de Granada.

² Estación Experimental del Zaidín, C.S.I.C., Granada.

ABSTRACT. — In the Mancha, Ciudad Real province, there are numerous archaeological settlements dated from Copper Age to Iberian and Roman times. In this work, ceramic pieces from 11 localities were mineralogically and geochemically studied. The ceramics were rich in phyllosilicates and quartz, with minor quantities of calcite and feldspars. The high temperature phases, wollastonite and gehlenite, are normally scarce. V, Mn, Sr, Zr and Ba contents are generally higher than 100 ppm, while B, Cr, Ni, Cu, Ga, Sn and Pb are below this level. The ceramics from Azuer and Los Palacios show compositional similarities, but there exist some differential characteristics among the other ones. A multiple regression and correlation analysis has been made for the ceramic from Azuer and Los Palacios that allows to deduce the trace elements content of each mineral. It is found that the neoformed high temperature phases contain important quantities of trace elements. The geochemical model worked out for «Azuer-Los Palacios» is compared with the ceramics of the other localities. The observed differences seem to be related to the lithology of neighbouring areas. Therefore, the autochthonous character of the studied ceramic pieces it can be concluded.

Key words: Archaeological ceramics. Trace elements. Bronzean pottery.

RESUMEN. — En la Mancha, provincia de Ciudad Real, existen numerosos yacimientos arqueológicos, que presentan una secuencia cultural desde la Edad del Cobre hasta épocas ibérica y romana. En este trabajo se estudian las cerámicas de once yacimientos, desde un punto de vista mineralógico y geoquímico. Las cerámicas son ricas en filosilicatos y cuarzo, y contienen menores cantidades de calcita y feldespatos. Las fases de alta temperatura, wolastonita y gehlenita, son normalmente escasas. Los contenidos en V, Mn, Sr, Zr y Ba, son en general superiores a 100 ppm., mientras que los de B, Cr, Ni, Cu, Ga, Sn y Pb, suelen estar por debajo de ese nivel. Las cerámicas de los yacimientos del Azuer y Los Palacios presentan semejanzas composicionales, mientras que el resto posee algunas características diferentes. Para las cerámicas del Azuer y Los Palacios se ha realizado un análisis de regresiones y correlaciones múltiples que ha permitido deducir el contenido de los diferentes elementos traza de cada mineral. Como norma general se encuentra, que las fases neoformadas de alta temperatura, contienen cantidades importantes de elementos traza. El modelo geoquímico elaborado para el Azuer-Los Palacios se compara con las cerámicas de las otras localidades; las diferencias encontradas parecen estar relacionadas con la litología de los materiales

de los entornos de los emplazamientos. En consecuencia, se ha comprobado el carácter autóctono de las cerámicas estudiadas.

Palabras clave: Cerámicas arqueológicas. Elementos traza. Cerámicas de la edad del Bronce.

Introducción

Una gran parte de los yacimientos arqueológicos de la provincia de Ciudad Real se encuentran formando pequeñas elevaciones de terreno, denominadas «Motillas». El presente estudio se centra en once Motillas localizadas en un área de unos 300 Km² que tiene como centro a Villarta de San Juan. Culturalmente, los conjuntos arqueológicos estudiados pertenecen a la Edad del Bronce. En el caso concreto de la Motilla del Azuer se ha obtenido una cronología, por 14 C, entre 1.800 y 1.300 años a.C. (Nájera, 1982).

Material y métodos experimentales

Las Motillas estudiadas se encuentran localizadas en la Meseta Sur sobre terrenos miocenos, pliocuaternarios y cuaternarios (I.G.M.E., 1970) (Fig. 1).

Se han seleccionado 25 fragmentos cerámicos procedentes de la Motilla de Los Palacios, en el término municipal de Almagro, 19 de la del Azuer, localizada en el término municipal de Daimiel y 11 de los yacimientos de Santa M^a de Guadiana, Retamar y Despeñaperros, en el término municipal de Argamasilla de Alba; Motilla de la Vega en Arenas de San Juan; Casa de las Motillas de Pedro Alonso y Motilla de Los Romeros en Alcázar de San Juan; Motilla de Alcázar de San Juan; Motilla de Torralba en Torralba de Calatrava, y Camuñas situada a unos 20 Km. de la Motilla de la Vega, muy próxima a los Montes de Toledo.

El estudio mineralógico se ha realizado por DRX, mediante el método de polvo, utilizando los poderes reflectantes de Schultz (1964). Para gehlenita, dióxido y wolastonita se ha usado un poder reflectante unidad para sus reflexiones diagnósticas (Capel, 1982).

La determinación de elementos traza se ha efectuado por espectrografía de emisión, utilizando como muestra de referencia patrones geoquímicos internacionales.

Resultados experimentales y discusión

Los resultados del análisis mineralógico y de elementos traza se muestran en las Tablas 1 y 2.

a) Análisis mineralógico

Los filosilicatos, constituidos esencialmente por ilita, son siempre mayoritarios. En proporciones decrecientes, le siguen cuarzo, calcita, plagioclasa, feldespato potásico, wolastonita y gehlenita.

Para las cerámicas del Azuer y Los Palacios no se observan diferencias mineralógicas significativas, por lo que pueden considerarse como una unidad. En el conjunto de yacimientos restantes, los grupos cerámicos que más se diferencian de este conjunto son el de Alcázar de San Juan, por su alto contenido en calcita, y el de Torralba por sus altas proporciones de cuarzo y feldespatos. Salvo estas excepciones no existen condicionantes mineralógicos que permitan una clara diferenciación entre localidades.

La presencia de bajas cantidades de gehlenita y wolastonita indica que las temperaturas de cocción no debieron ser altas (725 °C como valor medio, Capel, 1982).

Con objeto de comprobar que las cerámicas del Azuer y Los Palacios fueron fabricadas con materiales cercanos a los yacimientos, se realizó un muestreo de diversos materiales pliocenos y cuaternarios. También se eligieron materiales del margen y lecho del río Azuer a su paso por la Motilla de su nombre. De todas las muestras recogidas sólo presentaron buenas propiedades plásticas las correspondientes al río Azuer (muestras MI y LR); el resto, al contener altos porcentajes de carbonatos, se destruyen, además, durante la cocción. La mineralogía obtenida para las muestras del río, una vez cocidas a temperaturas similares a las de las cerámicas arqueológicas, es

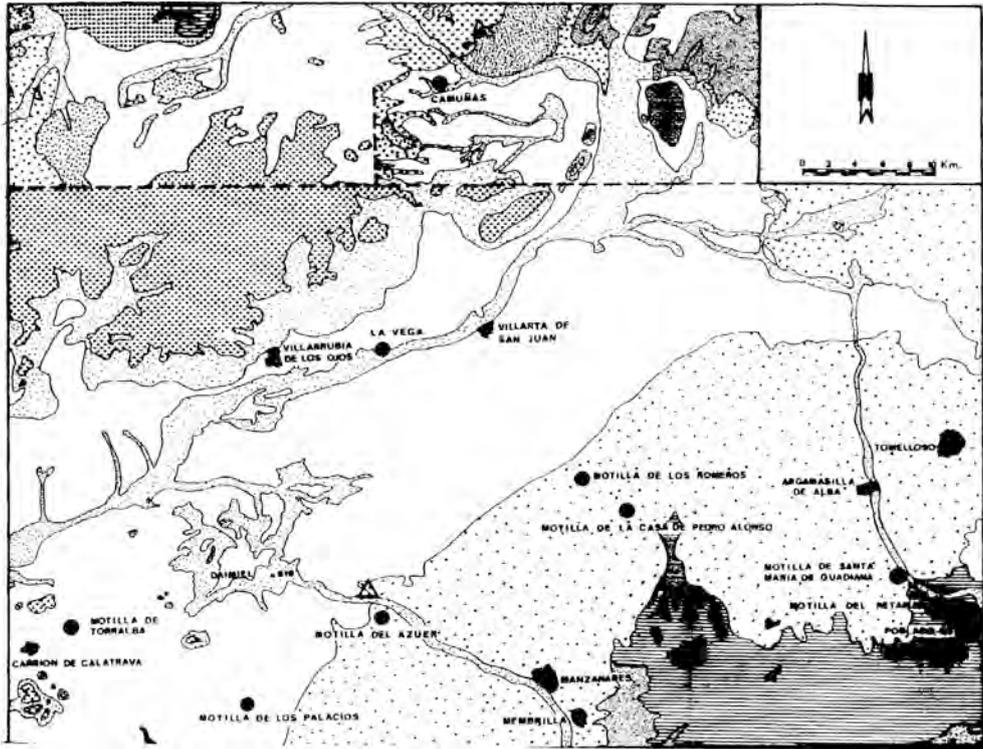


Figura 1. Localización de las Montillas estudiadas.

muy parecida a la de estas últimas, como puede observarse en la Tabla 1.

b) Elementos traza

Los valores medios obtenidos de los diferentes elementos determinados para las ce-

rámicas procedentes de los complejos culturales de Los Palacios y el Azuer, se recogen en la Fig. 2. En dicha figura se incluyen también los datos estimados para las muestras procedentes de los sedimentos del río ya cocidas, así como los valores extremos, más significativos, de algunos de

Tabla I
Resultados mineralógicos de las muestras cerámicas. Los valores se expresan en %.

Muestra	Fil.	Q.	Cal.	F.K.	Flag.	Yeso	D+V	Geb1.	Hex.
4	72	23	-	-	0	3	-	-	-
5	42	20	33	2	2	1	-	1	1
9	36	28	29	-	4	-	0	1	-
11	28	47	2	13	9	-	1	1	-
14	57	11	29	2	1	-	-	1	-
17	55	13	27	3	2	-	-	1	-
19	61	19	4	7	3	-	1	1	-
20	28	22	44	2	-	-	2	2	-
21	26	27	39	4	4	4	1	1	-
22	30	25	40	1	1	1	1	1	-
24	63	15	14	1	1	-	1	1	-
25	42	39	4	10	2	-	1	1	-
26	36	27	-	2	11	-	2	1	-
27	63	95	2	1	1	-	-	-	-
28	61	27	3	10	3	1	4	-	-
29	85	31	-	-	3	1	4	-	-
30	57	32	1	4	4	-	3	1	-
31	70	24	-	-	4	-	-	-	-
32	62	17	-	-	1	-	2	-	-
33	60	35	-	-	4	-	2	-	-
34	56	27	9	4	1	-	1	1	-
35	67	20	1	2	5	-	1	1	-
37	69	17	10	1	2	-	1	1	-
38	36	39	21	-	3	-	1	1	-
39	53	16	22	-	2	-	2	1	-
40	47	26	24	1	-	-	-	1	-
41	57	37	6	6	5	-	-	1	1
42	78	19	1	-	2	-	-	-	-
43	66	23	6	3	1	-	-	1	-
44	42	27	12	4	2	-	-	1	-
45	52	46	7	-	10	-	-	-	-
46	42	19	10	6	11	-	-	9	-
47	18	85	-	6	12	-	2	2	4
48	58	20	3	2	19	-	-	-	-
49	53	20	17	2	4	-	-	1	-
50	68	14	15	2	-	-	-	-	-
51	55	40	2	2	1	-	-	-	-
52	73	21	3	1	3	-	-	1	-
53	65	26	1	2	6	-	-	-	-
54	54	29	1	6	6	-	-	-	-
55	25	42	16	5	4	-	-	-	-
56	48	20	29	2	2	-	-	-	-
57	41	27	17	3	3	-	-	-	-
58	63	28	6	4	1	-	-	-	-
59	67	15	15	2	-	-	-	-	-
60	71	26	-	3	-	-	1	-	-
62	57	10	27	2	2	-	-	4	-
63	38	36	4	13	9	-	-	-	-
64	61	33	1	6	-	-	-	1	-
65	67	27	2	4	2	-	-	-	-
66	52	16	4	14	12	-	-	3	1
67	69	25	1	5	1	-	-	1	-
68	23	46	16	-	10	-	-	-	1
K.I.	78	13	3	-	1	-	-	-	-
L.R.	49	27	22	2	-	-	-	-	-

Fil. = Filosilicatos; Q. = Cuarzo; Cal. = Calcita; F.K. = Feldespato potásico; Flag. = Flinquelita; D+V = Diápsido y Volastonita; Geb1. = Gebierita; Hex. = Hexonitas

los yacimientos arqueológicos restantes. La gran semejanza que se aprecia entre los contenidos de las cerámicas del Azuer y Los Palacios y las muestras del río, inclinan a pensar que pudieron fabricarse a partir de la mezcla de sedimentos arcillosos del río Azuer, cuyo cauce fluvial no estaría muy alejado del actual. Si tenemos en cuenta los datos arqueológicos existentes sobre la zona (Molina y Nájera, 1978; Nájera, 1982), estas Motillas aparecen localizadas, generalmente, en zonas próximas a cursos fluviales. Luego su existencia en la época cultural en la que está datado el yacimiento es muy probable.

Los contenidos en elementos traza de las cerámicas de Arenas de San Juan (Motilla de la Vega) no presentan ninguna diferencia con las del Azuer y Los Palacios (Tabla 2). Estas semejanzas vienen dadas por las características litológicas de la zona donde se encuentra ubicado dicho yacimiento, que son similares a los existentes para las dos Motillas anteriores (Fig. 1).

Las cerámicas de Los Romeros y Casa de las Motillas presentan gran similitud entre sí, y se diferencian del resto por sus altos contenidos en Mn y Ni (Fig. 2). Ambos yacimientos están muy próximos geográficamente y se localizan en las faldas de las elevaciones jurásicas al Este de Manzanares. Dichos elementos deben estar relacionados con las calizas liásicas y miocenas que descansan sobre el triásico cercano.

El yacimiento de Torralba tiene como nota diferencial en sus cerámicas, un bajo contenido en elementos traza (Fig. 2). Este hecho tiene que estar en conexión con la mineralogía observada (altos contenidos en cuarzo y feldespatos). Estos materiales deben proceder de las cuarcitas ordovicicas ceranas.

Los yacimientos de Santa M.^a del Guadiana, Retamar y Despeñaperros forman una secuencia ascendente a lo largo del río Guadiana en las cercanías del Embalse de Peñarroya. Puede observarse (Tabla 2) un aumento en dicha dirección de B, Pb, Sn, Cu, Zr, Cr y Ba. Estas secuencias deben estar relacionadas con un mayor carácter detrítico y menos carbonatado en Despeñaperros.

El yacimiento de Alcázar de San Juan se encuentra al sur de los afloramientos graníticos al Noreste de la zona de estudio. Las cerámicas se caracterizan por su contenido alto en Sr y bajo en Mn. Ambas asociaciones deben estar relacionadas con la calcita y con las plagioclasas.

Finalmente, las cerámicas de Camuñas son muy ricas en B, Sr, Ba y Ni, que deben tener relación con las rocas ácidas próximas.

Como resumen puede decirse que existen importantes diferencias geoquímicas que pueden permitir individualizar las cerámicas procedentes de cada uno de los yacimientos.

Tabla II
 Contenidos de las cerámicas en elementos
 traza. Valores expresados en ppm.

Muestra	B	Pb	Sn	Cu	Ga	V	Mn	Zr	Ni	Cr	Ba	Sr
4	50.1	11.0	9.5	31.6	20.4	91.2	77.6	218.8	69.2	91.2	977.2	446.7
6	109.6	-	-	19.5	22.0	138.0	3162.0	251.2	147.9	87.1	323.6	263.0
9	58.9	-	-	14.8	26.3	125.9	3162.0	239.9	123.03	63.1	575.4	346.7
11	24.5	3.9	11.0	30.9	13.5	14.0	66.1	-	-	10.2	407.4	95.5
14	75.9	-	3.2	14.5	26.3	104.7	316.2	147.9	123.03	57.5	208.9	218.8
17	102.3	24.5	3.2	25.7	-	89.1	1548.5	158.5	37.2	81.3	251.2	93.3
19	141.3	97.7	9.6	251.2	30.2	316.2	138.04	380.2	97.7	239.9	369.1	128.8
20	69.2	6.3	11.0	26.9	19.1	154.9	190.0	195.0	-	31.6	724.4	602.6
21	10.7	-	-	4.6	-	45.7	83.2	93.3	-	15.5	144.5	478.6
22	37.2	-	3.2	11.5	-	95.5	177.8	199.5	36.3	40.7	218.8	794.3
24	79.4	19.1	8.1	17.8	-	104.7	549.5	371.5	45.7	128.8	724.4	182.0
25	33.1	19.1	4.3	8.5	-	31.6	891.3	100.0	-	13.5	338.8	55.0
26	15.1	-	3.2	19.1	20.0	58.9	38.02	151.4	29.5	39.8	631.8	257.04
27	147.9	8.5	11.0	31.6	35.5	154.9	151.4	182.0	53.7	141.3	478.6	147.9
28	93.3	8.9	3.2	10.5	-	49.0	302.0	190.6	15.9	22.4	286.4	72.7
29	138.04	5.01	12.3	31.6	35.5	125.9	114.03	239.9	37.2	138.04	1174.9	363.1
30	26.3	24.6	8.1	4.6	-	72.4	363.1	251.2	15.9	35.5	575.4	100.0
31	102.3	19.1	8.1	19.1	-	123.03	1174.9	323.6	38.02	100.0	602.6	166.0
32	29.5	3.2	4.3	11.5	-	54.0	524.8	204.2	25.1	36.3	512.9	72.4
33	138.04	-	3.2	16.6	17.4	55.0	208.9	199.5	33.9	58.9	467.7	83.2
34	74.1	-	3.2	9.8	-	28.2	977.2	117.5	15.9	16.6	371.5	81.3
35	104.7	11.0	8.3	31.6	26.3	138.04	478.6	269.2	53.7	204.2	741.3	275.4
37	77.6	-	12.6	15.1	28.8	158.5	77.6	81.3	36.3	60.3	407.4	218.8
38	100.0	19.05	3.2	15.5	-	67.6	1174.9	91.2	20.4	24.6	190.6	38.02
39	47.9	8.9	3.2	9.3	-	53.7	794.3	128.8	28.2	53.7	316.2	245.5
40	42.7	6.3	13.8	26.3	23.4	112.2	91.2	158.5	37.2	186.2	588.8	457.1
41	125.9	19.05	8.1	17.0	-	53.7	708.0	251.2	25.1	55.0	263.03	114.8
42	107.2	17.4	13.8	31.6	38.9	208.9	91.2	195.0	42.7	102.3	724.4	109.7
43	89.1	-	3.2	14.5	20.0	77.6	114.8	-	56.2	102.3	251.2	100.0
44	74.1	-	-	16.2	20.0	81.3	1122.02	363.1	44.7	89.1	446.7	213.8
45	158.5	12.02	8.3	31.6	40.7	100.0	144.5	269.2	50.1	173.8	478.6	120.2
46	158.5	15.5	9.6	31.6	34.7	158.5	398.1	204.2	33.9	141.3	812.8	457.1
47	169.8	20.0	11.0	31.6	36.3	182.0	338.8	229.1	38.9	182.0	851.1	269.2
48	107.2	19.0	4.3	17.8	-	79.4	1380.4	398.1	31.6	104.7	708.0	117.5
49	70.8	-	10.0	20.0	31.6	151.4	316.2	186.2	50.1	83.2	724.4	478.6
50	195.0	-	-	18.2	28.8	134.9	316.2	251.2	138.0	91.2	1445.4	794.3
51	37.2	-	12.6	12.6	30.9	107.2	158.5	269.2	60.3	67.6	436.5	72.4
52	195.0	8.9	6.2	10.0	-	158.5	269.2	251.2	17.8	89.1	616.6	182.0
53	64.6	19.0	8.1	16.2	-	67.6	631.0	229.1	25.1	60.3	467.7	158.5
54	42.7	-	3.2	12.6	21.9	58.9	144.5	123.0	33.9	42.7	562.3	72.4
55	51.3	3.2	6.2	13.8	-	100.0	955.0	128.0	17.8	24.6	631.0	208.9
56	43.7	3.2	6.2	13.2	-	89.1	912.0	147.9	20.0	27.5	660.7	245.5
57	100.0	5.0	12.3	27.5	26.3	186.2	269.2	182.0	30.9	120.2	871.0	478.6
58	69.2	6.3	12.3	31.6	28.2	95.5	104.7	151.4	27.5	66.1	323.6	190.6
59	166.0	-	9.6	31.6	19.1	102.3	338.8	128.8	-	45.7	269.2	182.0
60	100.0	-	1.1	10.2	28.8	144.5	57.5	316.2	41.7	100.0	489.8	120.2
61	100.0	5.0	11.0	31.6	19.0	97.7	114.0	182.0	-	63.1	478.6	61.7
62	74.1	3.9	11.0	30.2	12.3	89.1	151.4	195.0	-	15.5	346.7	195.0
63	85.1	3.2	6.2	13.2	-	64.6	933.3	117.5	31.6	72.4	371.5	123.0
64	104.7	-	10.0	11.8	14.8	77.6	95.5	363.1	38.9	27.5	275.4	42.7
65	85.1	29.5	4.3	9.8	-	70.8	588.8	251.2	22.9	47.9	549.5	131.8
66	66.1	5.0	13.8	21.9	15.9	79.8	109.7	-	-	26.9	316.2	100.0
67	60.3	19.0	11.8	22.4	-	72.4	501.2	169.8	20.0	23.4	398.1	87.1
68	83.2	8.5	9.6	30.2	28.2	162.2	398.1	219.8	38.9	97.7	776.3	549.5
LR	55.0	5.01	9.6	30.2	13.5	131.8	338.8	195.0	15.0	63.1	346.7	380.2
XI	166.0	-	3.2	22.4	17.4	100.0	3162.0	147.9	36.3	27.5	302.0	166.0

c) Modelo geoquímico Azuer Los Palacios

Dada la similitud mineralógica y geoquímica entre las cerámicas de ambas localidades, se ha realizado un análisis de re-

gresiones y correlaciones múltiples que permita deducir la localización de los elementos traza en los minerales constituyentes de las mismas. Para ello, se han calculado las ecuaciones de regresión múltiple

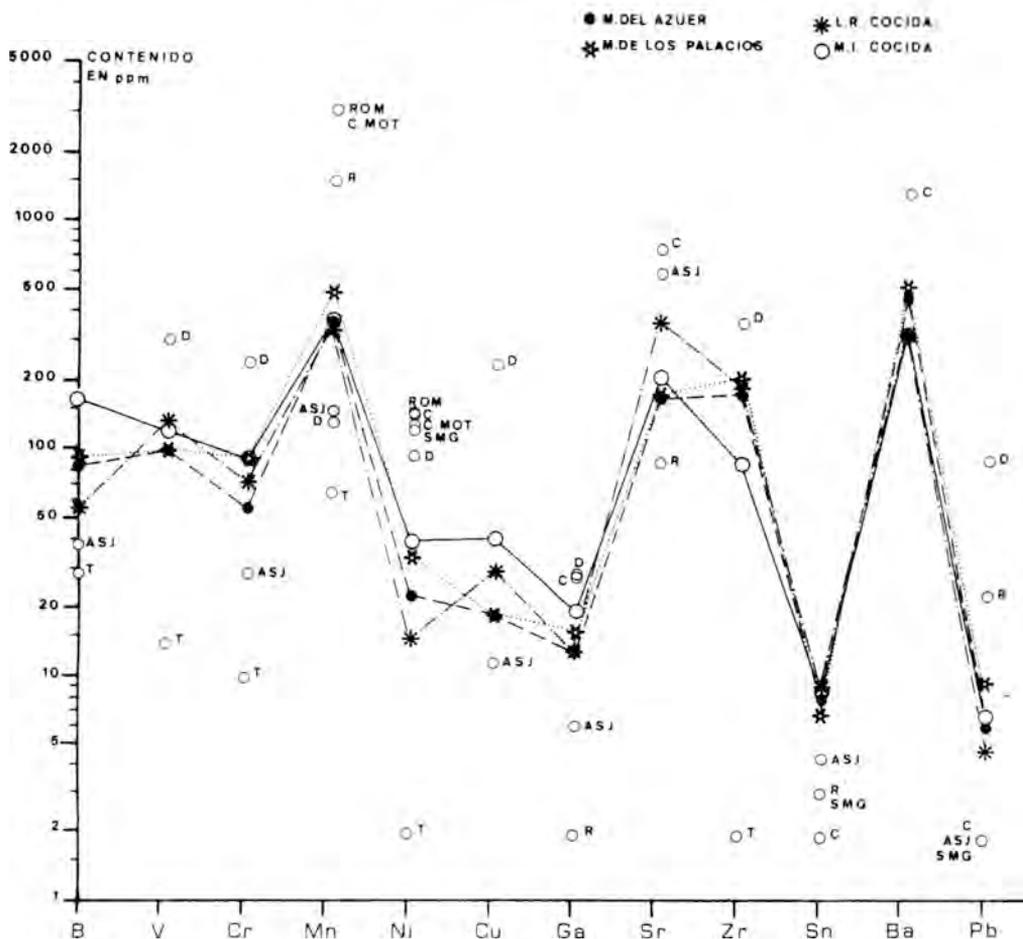


Figura 2. Contenidos medios en elementos traza de las cerámicas. SMG = Santa María del Guadiana; ASJ = Alcázar de San Juan; C = Camuñas; R = Retamar; T = Torralba; D = Despeñaperros; ROM = Los Romeros; C. MOT = Casa de las Motillas.

entre cada elemento y los porcentajes de los distintos minerales, a excepción del cuarzo. La contribución de este último, así como la de posibles fases no detectadas por DRX, estarán incluidas en el término independiente de dichas ecuaciones de regresión.

Los contenidos deducidos para cada mineral se muestran en la Tabla 3. Los valores obtenidos están dentro de los márgenes citados en la bibliografía para cada mineral (Wedepohl, 1969-1978). Puede observarse también que en todos los casos quedan minerales sin contribución. En estos casos no debe pensarse que es estrictamente así, sino más bien que su contribución es tan pequeña que prácticamente se comportan

como diluyentes y no tienen significado estadístico.

Ahora bien, cuando se intenta calcular el valor medio de cada elemento en función de los contenidos de cada mineral, ponderados por sus porcentajes, se obtiene un valor estimado que siempre es inferior al experimental. La diferencia entre ambos valores se incluye en la Tabla 3. Esta diferencia debe corresponder a las contribuciones no contabilizadas (por ejemplo, de calcita, feldespato potásico y wolastonita para el Boro) y a la de las fases no detectadas por DRX. Precisamente, los elementos que presentan una mayor diferencia, Mn y Ba, son los que tienen un mayor término

Tabla III
Modelo Azuer-Los Palacios. Contenidos para cada mineral en ppm.

Muestras	Filo	Cal.	F.K.	Plag.	Vol.	Gehl.	"X"
Ercel	97	N.S.	N.S.	120	N.S.	1431	12
Floja	8	N.S.	0	34	N.S.	144	0
Retamar	9	11	24	4	N.S.	69	1
Coba	19	30	N.S.	06	N.S.	212	3
Sella	12	N.S.	N.S.	11	N.S.	363	5
Alcázar	95	302	N.S.	99	N.S.	1393	25
Marginales	116	1323	231	1988	1669	N.S.	174
Corropan	278	N.S.	N.S.	336	N.S.	1541	44
Vicuel	20	N.S.	N.S.	15	N.S.	259	10
Uceda	66	N.S.	N.S.	200	N.S.	3774	29
Santa	478	243	N.S.	1099	1615	4908	132
Antoniolo	79	214	N.S.	704	N.S.	2166	39

Filo = Filosilicatos; Cal. = Calcita; F.K. = Feldespato potásico; Plag. = Plagioclasa; Vol. = Volastonita; Gehl. = Geblenita; «X» = Diferencia entre los valores medios, experimental y estimada; N.S. = Resultados no significativos.

independiente en las ecuaciones de regresión. Este hecho indica que estos elementos deben encontrarse, en parte, como una fase independiente y no contabilizada, probablemente oxihidróxidos de manganeso y barita.

Tabla IV
Modelo Azuer-Los Palacios. Contribuciones de cada mineral en %.

Muestra	Filo	Cal.	F.K.	Plag.	Vol.	Gehl.	"X"
B	61	-	-	6	-	19	23
Pb	50	-	2	16	-	10	22
Se	62	10	10	3	-	9	10
Cu	58	11	-	10	-	5	16
Ga	46	-	-	3	-	15	36
V	58	07	-	8	-	8	25
Mn	15	21	1	19	2	-	39
Zr	63	-	-	8	-	5	22
Ni	57	-	-	2	-	7	34
Cr	48	-	-	10	-	13	29
Ba	51	3	-	13	3	5	25
Sr	24	31	-	19	-	11	19

Filo = Filosilicatos; Cal. = Calcita; F.K. = Feldespato potásico; Plag. = Plagioclasa; Vol. = Volastonita; Gehl. = Geblenita; «X» = Contribución de las fases no detectadas por DRX.

Los porcentajes de contribución de cada mineral al valor medio de cada elemento, se han recogido en la Tabla 4. Prácticamente, en todos los casos los filosilicatos son los minerales que aportan una mayor contribución, aunque también es importante la de las fases no detectadas por DRX, especialmente en los casos de Ga, Mn y Ni. El

hecho de que el Zr no figure entre los elementos citados, hace pensar que una buena parte de ellos pueden estar relacionados con pequeñas cantidades de oxihidróxidos de Fe y Mn, que pueden incorporar cantidades apreciables de elementos traza (Rose et al., 1979; Wedepohl, 1969-78, Dixon y Weed, 1977).

¿ Comparación del modelo Azuer-Los Palacios con los otros yacimiento.

Anteriormente se han descrito las diferencias cualitativas entre los contenidos en elementos traza de las cerámicas de los distintos yacimientos arqueológicos. Parece ahora interesante contrastar el modelo geoquímico deducido para Azuer-Los Palacios con las otras localidades y, especialmente con aquellas que presentan fuertes variaciones.

Si se aplica el modelo mencionado a las cerámicas de Los Romeros y Casa de las Motillas, se observa que para el caso del Mn y Ni las cantidades estimadas de ambos son muy inferiores a las determinadas experimentalmente. Puesto que en este caso las cantidades de calcita son muy altas, puede sospecharse que ésta contenga cantidades más altas de Mn y Ni. Otra posibilidad es que existan pequeñas cantidades de oxihidróxidos de Mn, con Ni adsorbido. En cualquier caso, el modelo Azuer-Los Palacios no es aplicable a las cerámicas de esta localidad.

Haciendo cálculos similares se puede demostrar que en el caso de las cerámicas de Santa M.^a del Guadiana, Retamar y Despeñaperros, el modelo es inadecuado. En efecto, hay que considerar contribuciones muy diferentes para filosilicatos y calcita para poder justificar los valores experimentales en la mayor parte de los elementos.

En el caso de Alcázar de San Juan, las altas concentraciones de calcita deben ser responsables de los altos valores de Sr. Si esto es así, la calcita de estas cerámicas debe contener al menos un 50 % más de Sr que la del modelo.

Finalmente, en Camuñas los filosilicatos y la calcita deben contener cantidades muy superiores de B, Sr, Ba y Ni para po-

der obtener los valores experimentales observados.

Por todo lo expuesto, se puede concluir que desde el punto de vista mineralógico, no existen grandes diferencias entre las cerámicas de los yacimientos arqueológicos estudiados. Sin embargo, el estudio de elementos traza ha revelado que existen diferencias notables entre los distintos yacimientos, y que están siempre relacionadas con las características litológicas de sus entornos. En consecuencia, cabe afirmar que las cerámicas de la zona tienen un carácter autóctono.

Bibliografía

- Capel, J. (1982). *Estudio Mineralógico y geoquímico de sedimentos y cerámicas arqueológicas de algunos yacimientos de la Mancha*. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- Dixon, J. B. y Weed, S. B. (1977). *Minerals in soil environments*. Soil. Sci. Soc. Amer. Madison.
- I.G.M.E. (1970). *Mapa geológico de España 1:50.000. Hojas de Ciudad Real, Tomelloso y Toledo*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- Molina, F y Nájera, T. (1978). *Die Motillas von Azuer und Los Palacios (provincia de Ciudad Real). Ein Beitrag zur Bronzezeit der Mancha, Madrider Mitt.* 19, 52-74.
- Nájera, T. (1982). *La Edad del Bronce en la Mancha occidental*. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. y Webb, J. S. (1979). *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press. London.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for Pierre Shale*. Geol. Surv. Prof. Paper, 391-C.
- Wedepohl, K. H. (1969-78). *Handbook of Geochemistry*. 6 Vol., Springer Verlag, Berlín.

DEFINICION DE LA GEOMETRIA DE LAS MOLECULAS DE AGUA DE HIDRATACION EN MONOCRISTALES DE Sr (HCOO)₂ · 2H₂O

A. C. Prieto, F. Rull y J. A. de Saja

Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias,
Universidad de Valladolid.

ABSTRACT. — We present in this work a spectroscopic method to estimate the geometric arrangement of water molecules in hydrated crystal. This is applied to Strontium Formate dihydrate single crystals. The results obtained allow us to make a correction of bond-lengths and bond-angles for OH-bonds as estimated from X-Ray measurements.

Key words: Structure, Raman, Hydrate Crystals.

RESUMEN. — En este trabajo se propone un método espectroscópico para la determinación de la disposición geométrica de moléculas de agua de hidratación en cristales hidratados aplicado en este caso al Formiato de Estroncio dihidratado. Los resultados obtenidos permiten contrastar y corregir los deducidos a partir de la difracción de R-X sobre las distancias OH y ángulos HOH.

Palabras Clave: Estructura, Raman, Cristales Hidratados.

Introducción

El Formiato de Estroncio dihidratado (SFDH) cristaliza en el sistema Rómbico (Grupo espacial $P2_12_12_1$; D_2 ; $a = 7.332 \text{ \AA}$, $b = 12.040 \text{ \AA}$, $c = 7.144 \text{ \AA}$) con cuatro mo-

léculas por celdilla unidad (Galigne y Falgueirettes, 1961; Galigne, 1971). La estructura basada en datos de Galine (1971) se recoge en la Fig. 1, observando que el catión Sr^{+2} está coordinado con ocho oxígenos, cinco procedentes de los iones formiato y tres de moléculas de agua con distancias (Sr-O) comprendidas entre 2.524 \AA y 2.674 \AA , constituyendo un antiprisma de base cuadrada irregular. Tanto iones HCOO^- como moléculas H_2O están situadas en posiciones con simetría general C_1 si bien existen dos familias de grupos estructurales perfectamente diferenciables, por sus entornos cristalográficos distintos.

El primer tipo de iones formiato |HC(1)O(1)O(2)| enlaza a través del átomo O(1) a dos iones Sr^{+2} , con distancia de enlace Sr(1)-O(1) : 2.666 \AA y Sr(2)-O(1): 2.624 \AA . A través de O(2) enlaza a una distancia de 2.524 \AA con otro ión Sr^{+2} . El segundo tipo de iones formiato |HC(2)O(3)O(4)| enlaza mediante O(3) con los iones estroncio, Sr(1) y Sr(2) situados a 2.548 \AA y 2.598 \AA respectivamente y mediante O(4) con dos moléculas de agua.

Análogamente presenta dos familias no equivalentes de moléculas de agua $\text{H}_2\text{O}(1)$ y $\text{H}_2\text{O}(2)$ |W(1) y W(2)| ambas en posición

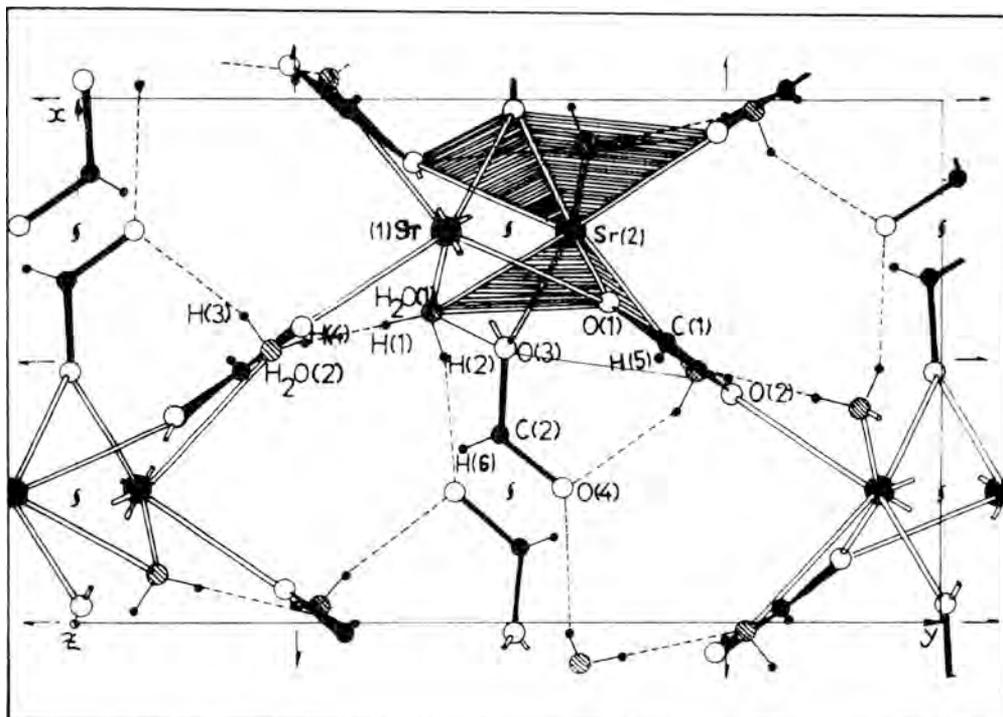


Figura 1. Estructura de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vista según [001]. Ref. (3).

general y con coordinación tetraédrica. La molécula de agua W(1) enlaza con dos iones estroncio a distancias $\text{Sr}(1)-\text{W}(1) : 2.674 \text{ \AA}$ y $\text{Sr}(2)-\text{W}(1) : 2.649 \text{ \AA}$ y mediante enlaces de Hidrógeno con los oxígenos O(4) y W(2) presentando unas distancias entre oxígenos de 2.672 \AA y 2.808 \AA respectivamente. Las moléculas de agua W(2) enlazan a 2.640 \AA con un ión Sr^{+2} y presentan tres enlaces de hidrógeno, dos con oxígenos O(2) y O(4) de los iones HCOO^- con distancias (O...O) de 2.736 \AA y 2.715 \AA , el tercer enlace lo efectúa con la molécula de agua W(1) a 2.808 \AA . Por tanto nos encontramos con una estructura en la que existen dos tipos de moléculas H_2O cristalográficamente diferentes.

Ahora bien, cuando se trata de analizar la estructura dinámica de este tipo de cristales, a través del estudio de sus espectros vibracionales IR o Raman con asignación de bandas experimentales a modos fundamentales de vibración, sobre todo aquellas ligadas a las moléculas de agua, surgen gra-

ves dificultades provocadas por la presencia de enlaces de Hidrógeno que imposibilitan la aplicación de la Hipótesis Molecular (Poulet y Mathieu, 1970); dejando de ser válida la correlación entre modos fundamentales de la molécula en estado libre (C_{2v}) \rightarrow Simetría posicional (C_1) \rightarrow Simetría en el Cristal (D_2).

En los cristales, la simetría de sitio de las moléculas H_2O está vinculada a la diferencia de intensidad de los enlaces de Hidrógeno en que participan los dos osciladores O-H. Esto condiciona a su vez las posibilidades de acoplamiento vibracional de estos osciladores. En el caso de que ambos osciladores O-H sean iguales, cada molécula presentará una vibración $\sqrt{1}$ (tensión simétrica) y $\sqrt{3}$ (tensión antisimétrica), mientras que cuando sean diferentes estarán desacopladas presentando dos vibraciones $\sqrt{(\text{OH})}$ que contribuirán de modo diferente a esos dos modos de tensión.

Para la interpretación de los espectros

observados experimentalmente hay que tener en cuenta además el número de moléculas con diferente entorno cristalográfico y el número de moléculas equivalentes en la celda unidad. En nuestro caso existen dos tipos de moléculas H_2O , como hemos descrito anteriormente y cuatro de cada tipo por celda unidad. El número de bandas y el tipo de simetría que cabe esperar en el cristal para movimientos de las moléculas de H_2O es de $6A + 6B_1 + 6B_2 + 6B_3$ dentro de la Hipótesis Molecular (Poulet y Mathieu, 1970).

El hecho de que las dos moléculas H_2O estén en posición general y que a partir de los datos de difracción de R-X se observa que las distancias O-H estimadas son O(1)-H(1) : 0.7 Å y O(1)-H(2) : 1.05 Å para las moléculas W(1) y O(2)-H(3) : 0.9 Å y O(2)-H(4) : 0.75 Å para la molécula W(2), (Galigne, 1971), quiere decir que en ambas moléculas el espectro observado corresponderá preferentemente al acoplamiento de correlación entre osciladores O-H funda-

mentalmente desacoplados de cada molécula.

No obstante por lo que se refiere a la molécula W(2), no parece a primera vista que estos resultados sean consistentes con el hecho de que los dos enlaces de Hidrógeno en que participan sus átomos H sean de casi igual distancia (Fig. 2). Por lo tanto se hace necesario alguna medida complementaria que permita confirmar o no, alguno de estos resultados. Para ello hemos utilizado un método indirecto que nos permita posicionar los átomos de Hidrógeno.

Suponemos en principio que las propiedades vibracionales de un átomo en un cristal están condicionadas casi en su totalidad por los enlaces químicos que le unen al entorno, los cuales a su vez se establecen en primera aproximación entre los vecinos más próximos y dicho átomo.

Esto así planteado, define lo que llamamos una «Conexión» (Amoros, 1975) de tal forma que si consideramos el principio de electroneutralidad de Pauling (Pauling, 1929), aplicado a este átomo, el

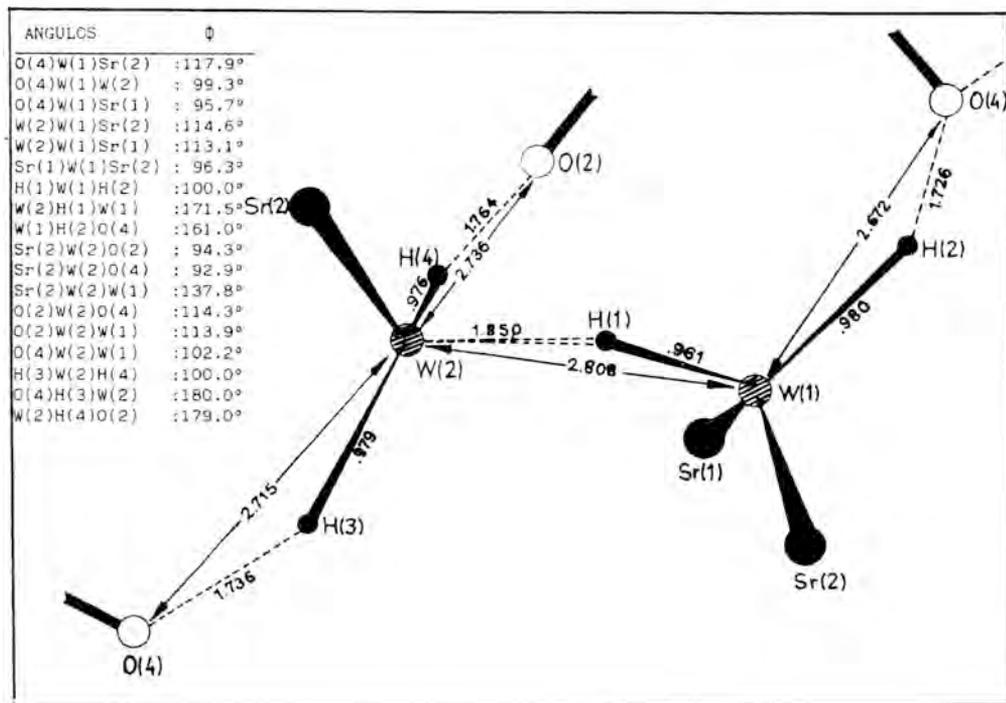


Figura 2. Disposición geométrica de las moléculas de agua W(1), W(2) en SFDH monocristalino.

conjunto de vecinos que forma la «conexión» deben satisfacer lo más exactamente posible su valencia.

Para estimar de forma cuantitativa las contribuciones de valencia de cada vecino hemos usado la expresión general semiempírica de Brown verificada en numerosos cristales (Brown, 1976) en la cual, se correlaciona la longitud del enlace formado entre dos átomos dados y la parte de valencia puesta en juego en ese enlace (Brown, Wu, 1976), $S = (R/R_0)^N$, donde S es la valencia de enlace, R es la distancia interatómica y R_0 y N son parámetros ajustables que dependen de la naturaleza de los átomos que formen el enlace; que en nuestro caso toman los siguientes valores:

$$\text{Sr}^{+2} : R_0 = 2.143, N = 7.0;$$

$$\text{C}^{+4} : R_0 = 1.378, N = 4.065;$$

$$\text{H}^+ : R_0 = 0.87, N = 2.2.$$

En la Tabla I exponemos los resultados de los cálculos realizados para los átomos que forman el entorno de las dos moléculas de agua tomando como base los datos de R-X de Galigne (1971). Nótese que por definición, tanto la suma vertical como la horizontal de las contribuciones de la valencia a cada átomo debe coincidir con el valor de dicha valencia.

De estos cálculos se deducen datos interesantes: Por un lado la suma de las contribuciones de valencia de los ocho enlaces que coordinan con el catión Sr^{+2} (1), análogamente Sr^{+2} (2), satisfacen plenamente la valencia del catión. Al mismo tiempo los diferentes átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3) y O(4) saturan sus respectivas valencias en una buena aproximación y satisfacen el principio de electroneutralidad de Pauling.

Esto nos lleva a considerar el catión Sr^{+2} coordinado con los ocho oxígenos formando un antiprisma irregular, como una entidad química propia dentro de la estructura tanto estática como dinámica. La carga de valencia del catión Sr^{+2} en esta entidad química está repartida de modo que no se aparta en demasía de la valencia promedio por enlace teórico $2/8 = 0.25$ u.v. siendo el valor máximo 0.3181 para O(2) y el mínimo 0.2123 para el Oxígeno de $\text{H}_2\text{O}(1)$.

Otra unidad química estructural obvia que ha sido ya analizada y en esta teoría semiempírica se confirma como tal, son los iones formiato, saturando plenamente la valencia de los átomos de Carbono y Oxígeno para valores de $R_{\text{C}(1)-\text{H}(5)} = 0.8751 \text{ \AA}$ y $R_{\text{C}(2)-\text{H}(6)} = 0.9002 \text{ \AA}$.

Estas distancias interatómicas C-H no eran expresadas en los trabajos de R-X efectuados sobre el cristal, debido principalmente a la gran dificultad que esta técnica posee a la hora de posicionar Hidrógeno; ello nos obliga a calcular por diferencia la contribución de valencia de H(5) y H(6) a C(1) y C(2) respectivamente, obteniendo distancias de enlace C-H similares a 1.091 \AA , obtenidas por técnicas de RMN de alta resolución aplicado a $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rybaczewski et al., 1977); no obstante el hecho de poseer el ión formiato una estructura resonante puede influir de algún modo en estos cálculos. Por lo que respecta a las moléculas de agua $\text{H}_2\text{O}(1)$ y $\text{H}_2\text{O}(2)$, tanto en sus oxígenos, como en sus hidrógenos respectivos no se cumple el principio de electroneutralidad de Pauling. Así pues se observa que este principio se satisface con bastante exactitud para todos los átomos menos aquéllos que participan en enlaces de Hidrógeno, incluidos naturalmente los propios átomos de Hidrógeno (marcados con asterisco en la Tabla I).

El origen de este incumplimiento debe radicar lógicamente en la mala definición de las posiciones de los átomos de Hidrógeno debido a la poca precisión en el cálculo de las distancias O-H que adolece la difracción de R-X.

Para verificarlo se ha utilizado una vía indirecta. Partiendo de las distancias O...O cuya precisión estimada es de $\pm 0.009 \text{ \AA}$ (Galigne, 1971) y mediante el uso de las curvas que relacionan los parámetros $R(\text{O}...\text{O})$, $R(\text{O}-\text{H})$ y $R(\text{H}...\text{O})$ en un enlace de Hidrógeno (Chiari y Ferraris, 1982; Berglund et al., 1978; Lippincott y Schroeder, 1955) se han estimado con una precisión aceptable las posiciones de los átomos de Hidrógeno de las moléculas de agua, recogiendo la nueva disposición geométrica de ambas familias de moléculas

Tabla I
Relación distancia interatómica (R) / valencia de enlace (S) para datos de DRX (3) en SFDH

$\frac{R_i=1\text{\AA}}{S_i=10.v.}$	O(1)	O(2)	O(1')	O(3)	O(4)	O(3')	H ₂ O(1)	H ₂ O(2)	H ₂ O(1')	H(5)	H(6)	$\sum_i S_i$
Sr ⁺² (2)	2,624 0,2423	2,524 0,3181	2,666 0,2168	2,598 0,2598		2,548 0,2977	2,649 0,2268	2,640 0,2322	2,674 0,2123			2,0060
Sr ⁺² (1)			2,666 0,2168	2,624 0,2423	2,548 0,2977	2,598 0,2598	2,674 0,2123		2,649 0,2268			2,0060
C ⁺⁴ (1)	1,253 1,4719	1,239 1,5407								0,8751 0,9871		3,9997
C ⁺⁴ (2)				1,247 1,5009	1,233 1,5714						0,9002 0,9277	4,0000
H ⁺ (1)							0,70 1,6133	2,120 0,1409				1,7542
H ⁺ (2)					1,643 0,2467		1,05 0,6612					0,9079
H ⁺ (3)					1,836 0,1934			0,90 0,9281				1,1215
H ⁺ (4)		2,030 0,1550						0,75 1,3861				1,5411
$\sum_i S_i$	1,9310	2,0138	1,9310	2,0584	2,0115	2,0584	2,7136	2,6873	2,7136	0,9871	0,9277	

en la Fig. 2. Estas posiciones son otra vez introducidas en la expresión de Brown y Wu para recalcular las contribuciones a la valencia de enlace de los vecinos a cada átomo y los resultados figuran en la Tabla II.

Puede observarse que aún con las limi-

taciones intrínsecas del método empleado, el principio de electroneutralidad de Pauling se satisface con gran precisión para todos los átomos. Y en consecuencia se puede deducir que ambos tipos de moléculas H₂O en la malla unidad aunque estén en posición general, no sólo poseen entornos cristalinos

Tabla II
Relación distancia interatómica (R) / valencia de enlace (S) en la nueva geometría de SFDH monocristalino

$\frac{R_i=1\text{\AA}}{S_i=10.v.}$	O(1)	O(2)	O(1')	O(3)	O(4)	O(3')	H ₂ O(1)	H ₂ O(2)	H ₂ O(1')	H(5)	H(6)	$\sum_i S_i$
Sr ⁺² (2)	2,624 0,2423	2,524 0,3181	2,666 0,2168	2,598 0,2598		2,548 0,2977	2,649 0,2268	2,640 0,2322	2,674 0,2123			2,0060
Sr ⁺² (1)			2,666 0,2168	2,624 0,2423	2,548 0,2977	2,598 0,2598	2,674 0,2123		2,649 0,2268			2,0060
C ⁺⁴ (1)	1,253 1,4719	1,239 1,5407								0,8751 0,9871		3,9997
C ⁺⁴ (2)				1,247 1,5009	1,233 1,5714						0,9002 0,9277	4,0000
H ⁺ (1)							0,965 0,7961	1,850 0,1902				0,9863
H ⁺ (2)					1,726 0,2215		0,980 0,7696					0,9911
H ⁺ (3)					1,735 0,2187			0,979 0,7713				0,9900
H ⁺ (4)		1,764 0,2117						0,972 0,7835				0,9948
$\sum_i S_i$	1,9310	2,0699	1,9310	2,0584	2,0116	2,0582	2,0048	1,9773	2,0048	0,9871	0,9277	

diferentes sino que desde el punto de vista vibracional han de ser considerados de forma diferente.

Por tanto la utilización de datos espectroscópicos es una buena herramienta complementaria a la DRX y en ausencia de Difracción de neutrones para la localización de las posiciones de átomos ligeros en la celda unidad del SFDH, evaluando de forma precisa las modificaciones geométricas que el campo cristalino, a causa de los enlaces de Hidrógeno, provoca en las moléculas de agua.

Las disposiciones geométricas de las dos familias de moléculas $H_2O(1)$ y $H_2O(2)$ en su entorno cristalino se recogen en la Fig. 3, expresándose las relaciones existentes entre los referenciales moleculares de $H_2O(2)$ y de los osciladores O-H de las moléculas $H_2O(1)$ con el referencial cristalino (XYZ) a través de las consiguientes matrices de transformación A_{ij} .

Comprobación experimental Raman

Las predicciones teóricas basadas en esta nueva disposición estructural de las moléculas de agua, obligan a un tratamiento

vibracional diferenciado para ambas familias.

En la molécula $W(2)$ las dos distancias O-H son de longitud igual por lo que cabe esperar un fuerte acoplamiento intramolecular dando origen a la existencia de las vibraciones $\sqrt{1}$ (simétrica) y $\sqrt{3}$ (antisimétrica). En la molécula $W(1)$ las distancias O-H calculadas son diferentes aunque no tanto como indican los datos de R-X, consecuencia de la existencia de dos enlaces de Hidrógeno de intensidad diferente. Por lo tanto cabe esperar un débil acoplamiento entre ambos osciladores y en el espectro aparecerá preferentemente una banda proveniente de la tensión simétrica $\sqrt{1}$ con una contribución mayoritaria de la vibración $\sqrt{(O-H)}$ del oscilador involucrado en una distancia de 2.672 Å, de igual manera a la tensión antisimétrica $\sqrt{3}$ poseerá una contribución superior de la tensión $\sqrt{(O-H)}$ del oscilador con distancia (O...O) de 2.808 Å.

En la Fig. 4 presentamos los espectros obtenidos a temperatura ambiente para los elementos de la diagonal principal del tensor de polarizabilidad derivada, correspondiente a las vibraciones de tensión $\sqrt{(O-H)}$ en la región $2.800\text{ cm}^{-1} - 3.700\text{ cm}^{-1}$.

Los grandes picos situados en torno a

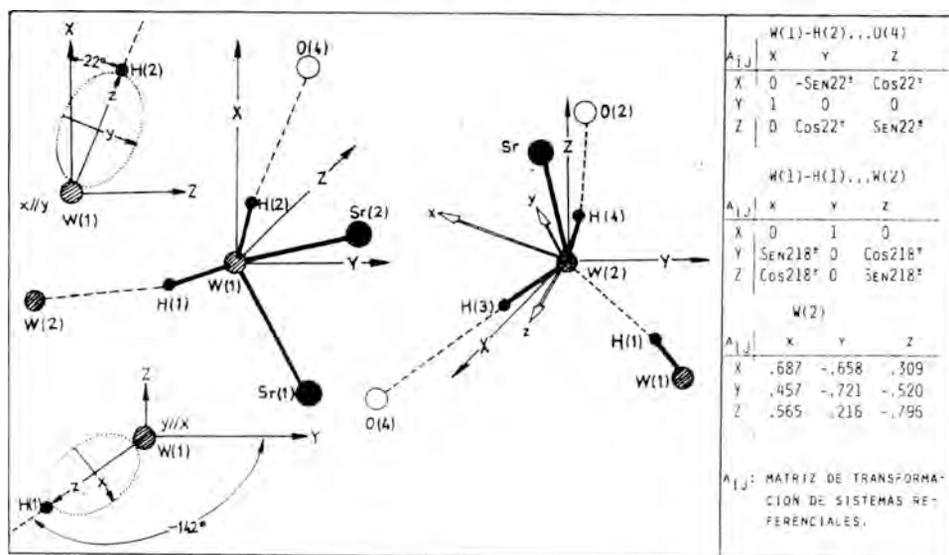


Figura 3. Sistemas referenciales cristalino (XYZ), de orientación de E.P. en los enlaces O-H de las moléculas $W(1)$ y molecular (xyz) de las moléculas $W(2)$.

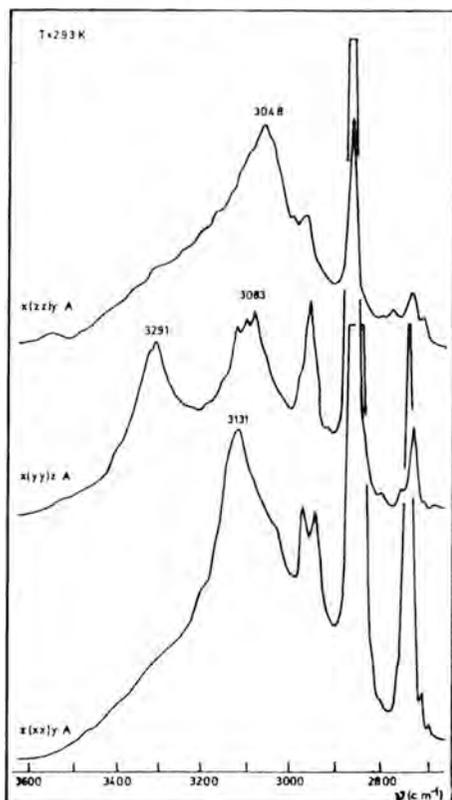


Figura 4. Espectro Ramán de SFDH, vibraciones de tensión $\nu(\text{O-H})$ obtenidas con un Ramanor HG-2S y 514,5 nm de un laser de Argón C-R 25G.

$2,737 \text{ cm}^{-1}$ y $2,863 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a la combinación $2\sqrt{1}$ (tensión simétrica «OCO») y a la vibración de tensión simétrica $\sqrt{2}(\text{C-H})$ de los iones formiato (Prieto et al., 1983 y Prieto, 1984).

Por la forma se puede distinguir claramente entre las bandas que aparecen alrededor de $2,950 \text{ cm}^{-1}$ del resto de las bandas cuya anchura es muy superior, indicando que su origen posiblemente no se corresponda a vibraciones O-H de las moléculas H_2O . Para verificarlo se utilizó el efecto de deuteración (Prieto et al., (a), 1986), siendo claramente diferenciables del resto de bandas del espectro y atribuibles a la combinación de la tensión $\sqrt{2}(\text{C-H})$ con roto-traslaciones.

Por último la atribución a modos de ten -

sión de las moléculas de agua del resto de bandas se ha efectuado con ayuda tanto del efecto de Deuteración como de Temperatura (Prieto et al., (a) y (b), 1986), confirmando que las bandas que aparecen en torno a $3,083 \text{ cm}^{-1}$ y $3,131 \text{ cm}^{-1}$ son atribuibles a las vibraciones de tensión $\sqrt{1}$ (simétrica) y $\sqrt{3}$ (antisimétrica) respectivamente de las moléculas de posición $\text{H}_2\text{O}(2)$ y las bandas observadas a $3,048 \text{ cm}^{-1}$ y $3,291 \text{ cm}^{-1}$ son a su vez atribuibles a $\sqrt{1}$ (simétrica) y $\sqrt{3}$ (antisimétrica) de las familias $\text{H}_2\text{O}(1)$ (Prieto et al., 1987), si bien a $3,048 \text{ cm}^{-1}$ contribuye notablemente el oscilador O-H involucrado en un enlace de Hidrógeno de $2,672 \text{ \AA}$ y la banda a $3,291 \text{ cm}^{-1}$ presenta una contribución mayor del oscilador O-H que posee un enlace de Hidrógeno a la distancia O...O de $2,808 \text{ \AA}$.

Bibliografía

- Amoros, J. L., (1975). *El Cristal*. Ed. Urania. Barcelona. 229.
- Berglund, B., Lindgren, J., Tegenfeldt, J., (1978). *Oxygen-Hydrogen and Oxygen Deuterium stretching vibrations in isotopically dilute water (HDO) molecules in some solid hydrates*. J. Mol. Struct. 47, 169.
- Brown, J. D., (1976). *On the geometry of O-H...O Hydrogen Bonds*. Acta Cryst. A32, 24.
- Brown, J. D., Wu, K. K., (1976). *Empirical parameters for calculating Cation Oxygen Bond Valences*. Acta Cryst. B32, 1,957.
- Chiari, G., Ferraris, G., (1982). *The Water molecule in crystalline hydrates studied by neutron diffraction*. Acta Cryst. B38, 2,331.
- Galigne, J. L.; Falgueirettes, I., (1961). *Structure Cristalline du Formiate de Strontium dihydrate*. Comp. Rend. Acad. Sci. Paris, 253-994.
- Galigne, J. L., (1971). *Affinement de la Structure Cristalline du Formiate de Strontium dihydrate, $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Acta Cryst. B27, 2,429.

- Lippincott, E. R., Schroeder, R., (1955). *Potential Function Model of Hydrogen Bond Systems in Hydrogen Bonding*. J. Chem. Phys. 23, 1.099.
- Pauling, L., (1929). *The principles determining the structure of complex ionic crystals*. J. Am. Chem. Soc. 51, 1010-1026.
- Pauling, L., (1929). *The principles determining the structure of complex ionic crystals*. J. Am. Chem. Soc. 51, 1010-1026.
- Poulet, H., Mathieu, J. P., (1970). *Spec - tres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon and Breach. París.
- Prieto, A. C., González, A., Hernández, E., Rull, F., de Saja, J. A., (1983). *Pre - paration and Characterization of Strontium Formate Dihydrate*. Crystal Res & Technol. 18, 1.093.
- Prieto, A. C. (1984). *Estudio del papel es - tructural de las moléculas de agua de hi - dratación en las propiedades físicas de monocristales de $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$* . Tesis doctoral. Uni. Valladolid, 149.
- Prieto, A. C., Rull, F., de Saja, J. A. (a) (1986). *The effects of isotopic substitution (H_2O - D_2O) on the Raman spectra of Strontium Formate Dihydrate single Crystals*. J. Mol. Struct. 143, 117.
- Prieto, A. C., Rull, F., de Saja, J. A. (b) (1986). *Efecto de la temperatura sobre los modos de tensión de las moléculas H_2O en monocristales de $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$* . II Simposio Ibérico de F.M.C. Sevilla, P1-27.
- Prieto, A. C., Rull, F., de Saja, J. A. (1987). *Internal frequencies of water in Strontium Formate Dihydrate single Crystals*. J. Mol. Struct. (156,59-73).
- Rybaczewski, E. F., Neff, B. L., Waugh, J. S., Sherfinski, J. S., (1977). *High resolution carbon-13 NMR in solids - carbon 13 local fields of methylidene, methylene and methyl*. J. Chem. Phys. 23, 1099.

GONIOMETRIA DE TEXTURAS POR DIFRACCION DE RAYOS X, APLICACION AL ANALISIS CINEMATICO DE FABRICAS MILONITICAS.

Martín Ramos, J. D. (*,***) y Martínez Martínez; J. M. (**,***)

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

(**) Departamento de Geodinámica. Universidad de Granada.

(***) Instituto Andaluz de Geología Mediterránea (C.S.I.C.). Granada.

ABSTRACT. — Texture goniometry is a technique which allows the draw of fabrics of rock-forming minerals. In the microtectonic study and specially in quartz-rich rocks of shear zones, it is of great interest the analysis of $\langle a \rangle$ axis through the {110} reflections of quartz. The results have the same values that those obtained by diagrams of optical $\langle c \rangle$ axis poles of quartz, but logically having a very different geometry, because the crystallographic elements under discussion are turned 90° . The main advantages of texture goniometry are four: First, the number of grains analyzed may be greater (thousands instead of hundreds). Second, the method is error free, due to the total automatization. The very short time required for each analysis (5 minutes) allows a great number of data, and, consequently, it is possible to make a continuous study in a metamorphic series. Third, the method is better with a small particle size, even with those unavailable under petrographic microscope. Lastly, this method is useful for any mineral (calcite, olivine, etc.), and it is the one practical one when we study the orientation in ore minerals. The diagrams obtained from quartz fabrics in milonitic rocks show the main values of $\langle a \rangle$ axis in accordance with the X direction of de - formative ellipsoid. Although such direction displaces by several degrees when the

deformation is not coaxial. The vorticity is accurately shown by the sense of tilting.

Key words: Texture, fabric, kinematic.

RESUMEN. — La goniometría de texturas es una técnica que permite la obtención de diagramas de polos de minerales contenidos en rocas. En estudios de microtectónica, y particularmente de las rocas con altos contenidos en cuarzo de las zonas de cizalla, resulta interesante el estudio de las fábricas obtenidas por el análisis del eje $\langle a \rangle$ mediante las reflexiones del prisma {110} del cuarzo. En este sentido hay que hacer notar que los resultados que se obtienen poseen el mismo valor que los conseguidos mediante los diagramas de polos de ejes ópticos del cuarzo, pero evidentemente con geometrías diferentes, ya que los elementos cristalográficos estudiados están girados 90° respecto de aquéllos. Las ventajas fundamentales de la goniometría de texturas frente a medidas realizadas con platina universal son fundamentalmente de cuatro tipos: En primer lugar el número de granos que es posible analizar es mucho mayor (varios miles frente a unos cientos). En segundo lugar el método está exento de errores humanos debido a la total automatización conseguida. Ello trae como consecuencia que puedan analizarse un número de muestras

mucho mayor, ya que el tiempo requerido para cada análisis es de aproximadamente cinco minutos. Por consiguiente es perfectamente posible el estudio de muestras seriadas, con gran comodidad. En tercer lugar, hay que hacer notar que el método funciona mejor con tamaños de grano muy pequeños, incluso con los que se ven mal en el microscopio petrográfico. En cuarto lugar, el método puede ser aplicado a cualquier mineral (calcita, olivino, etc.), y es particularmente insustituible cuando se estudia la orientación de los opacos. Los diagramas obtenidos sobre fábricas de cuarzo en rocas miloníticas, muestran los máximos del eje $\langle a \rangle$ coincidiendo con la dirección X del elipsoide de deformación, mientras que se desplaza un cierto ángulo cuando la deformación es no coaxial. La vorticidad queda indicada precisamente por el sentido de giro.

Palabras clave: Textura, fábrica, cinemática.

Introducción

Las rocas sometidas a grandes tensiones sufren modificaciones importantes en las orientaciones de los granos de sus minerales. En los casos en que existen movimientos cizallantes, pueden producirse flujos de materiales y reorientación de sus cristales, o bien las direcciones cristalinarias más dominantes se adecúan al sistema de esfuerzos. En ocasiones estas transformaciones tienen una marcada polaridad, pero la mayoría de las veces, o no existe, o no pueden observarse. Este último caso es muy frecuente en los minerales laminares como la clorita, las micas o el grafito. En ocasiones existen minerales especialmente útiles para establecer direcciones de flujo. Así, el olivino de las peridotitas, cuando éstas son deformadas con un fuerte componente de cizalla, presenta una orientación estadística del eje $\langle a \rangle$ que apuntan a la dirección de flujo, mientras que el pinacoide $\langle 010 \rangle$ marca el plano de flujo.

Análisis de fábricas de cuarzo

En el caso de las cuarcitas miloníticas, el eje $\langle c \rangle$ se orienta en el plano Y[^]Z del elipsoide de deformación, de tal forma que

cuando existe cizalla simple, se produce una asimetría en esta distribución, que marca precisamente la vorticidad de movimiento. Este efecto puede estudiarse midiendo las orientaciones del eje óptico de cuarzo en una lámina delgada, y representandolas en una falsilla equiareal mediante curvas de igual frecuencia de polos. Esta es una experiencia que se realiza habitualmente en estudios microestructurales y que exige la realización de un gran número de medidas (normalmente de cien a doscientas). Las Figs. 1 a 4 muestran precisamente diagramas de este tipo obtenidos sobre rocas cuarcíticas de la zona interna de la cordillera Bética. La primera presenta una marcada simetría respecto del eje X del elipsoide de deformación, por lo que no es posible deducir el sentido de la rotación. Las otras tres corresponden a muestras procedentes de zonas de cizalla simple, y la vorticidad queda indicada por el sentido del arco de flecha.

Los únicos inconvenientes de esta téc -

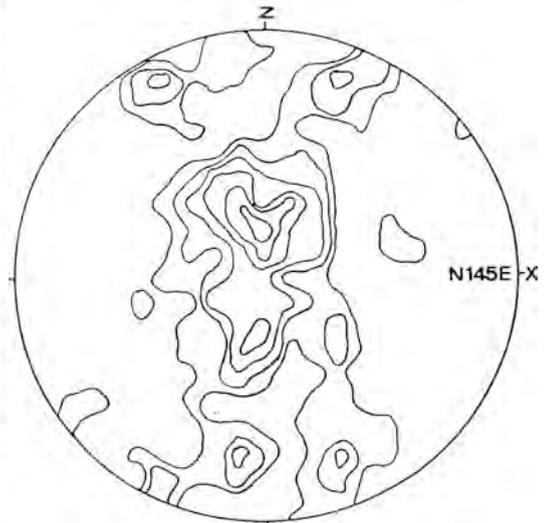


Figura 1. Fábrica de ejes (c) obtenida con platina universal. Se observa simetría respecto del eje X del elipsoide de deformación, lo que indica falta de vorticidad. Proyección equiareal del hemisferio inferior. El techo de la formación está en la dirección +Z y la dirección de estiramiento coincide con X, como en el resto de las figuras.

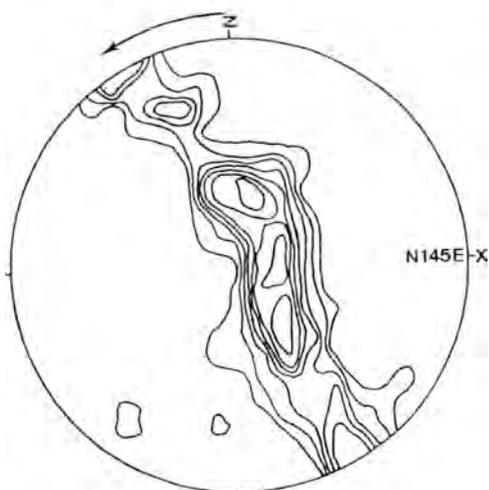


Figura 2. Fábrica de ejes (c) con una sola guirnalda transversa. Presenta una vorticidad sinistrorsa que indica un movimiento de traslación en la dirección N145E (dirección del eje X). La muestra corresponde a una zona de cizalla simple de las unidades superiores del manto del Mulhacén. Proyección equiareal del hemisferio inferior.

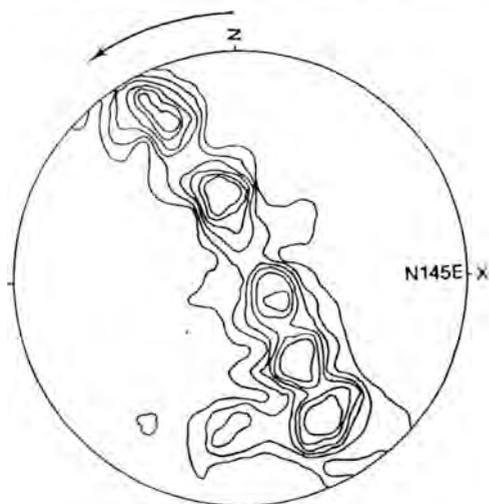


Figura 3. Fábrica de ejes (c) mostrando una vorticidad sinistrorsa. El significado es idéntico al de la figura 2.

nica son la laboriosidad y cuidado que exige la obtención de los datos experimentales y el gran tiempo que es preciso dedicar a cada uno de ellos. Por otra parte tiene la ventaja

de que un estudio de este tipo permite observar directamente la textura de la muestra.

Trabajos de Darot et al., (1976), Nicolás et al., (1976), Bouchez et al., (1976), bouchez (1977 a y b, 1978), Lister et al., (1978) han puesto en evidencia la reorientación de otros elementos cristalográficos del cuarzo en las rocas miloníticas. Por ejemplo, han mostrado que los contornos de ciertos granos de cuarzo siguen la dirección del eje X del elipsoide de deformación en las rocas sin cizalla simple, mientras que se desplazan de ellos un cierto ángulo cuando hay un cierto componente rotacional. Los inconvenientes de utilizar estos criterios son del mismo tipo que para el caso de las medidas de ejes ópticos añadiendo, si cabe, una mayor imprecisión en la determinación. Igualmente se ha mostrado como pueden obtenerse unos resultados similares cuando se mide la orientación de los ejes $\langle a \rangle$ del cuarzo. En este caso no resulta fácil la consecución de diagramas de fábricas mediante el microscopio petrográfico, pero existe la

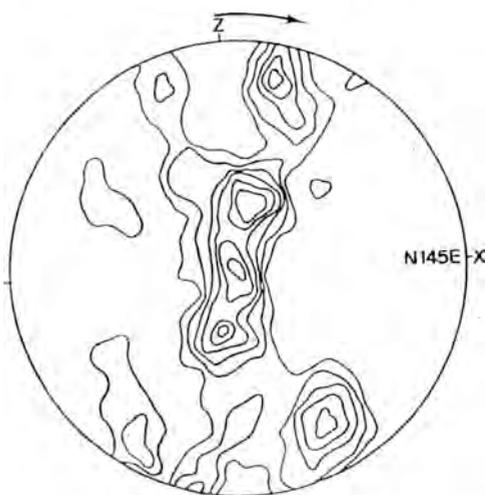


Figura 4. Fábrica de ejes (c) del tipo I (guirnalda cruzada de Lister 1977, Lister y Willians 1979). Corresponde a una zona de cizalla de las unidades superiores del manto del Mulhacén. La dirección x marca la lineación de estiramiento (fases L3-53 de Martínez Martínez, 1984). El techo de la formación está en la dirección de Z. La vorticidad es dextrorsa y constituye una excepción den la serie.

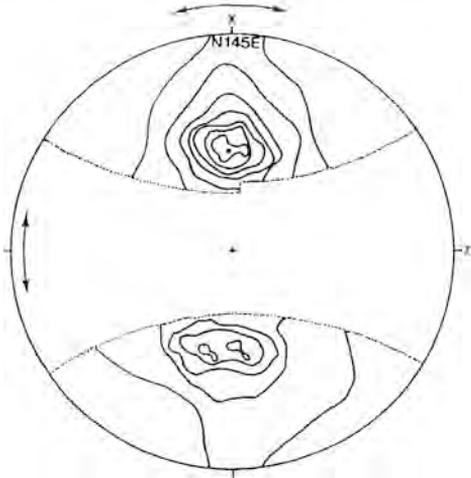


Figura 5. Fábrica simétrica de ejes (a) obtenida por goniometría de texturas. Corresponde a la misma muestra que la figura 1. Proyección estereográfica del hemisferio superior.

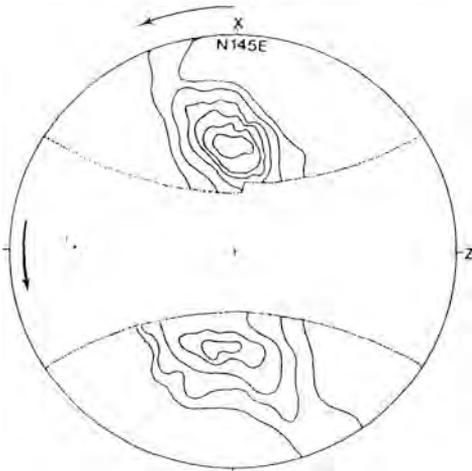


Figura 6. Fábricas de ejes (a) mostrando una vorticidad sinistrorsa. Corresponde a la misma muestra de la figura 2.

posibilidad de obtenerlos mediante el uso de la goniometría automática de texturas, aprovechando las reflexiones 110 que presentan una gran intensidad. Hay que tener en cuenta que la normal a dichos planos marca precisamente las direcciones del eje $\langle a \rangle$. Esta técnica no puede ser utilizada sin embargo para obtener fábricas de ejes $\langle c \rangle$

debido a que las reflexiones de tipo 001 del cuarzo son muy débiles. Los resultados que se obtienen con el eje $\langle a \rangle$ para las mismas muestras de las Figs. 1 a 4 se indican en las Figs. 5 a 8. En ellas puede observarse como las vorticidades obtenidas son concordantes con las halladas para el eje $\langle c \rangle$ con el microscopio petrográfico.

Esta concordancia de resultados muestra además que los planos (110) del cuarzo se orientan estadísticamente en la dirección de flujo de la roca cuando no existe cizalla simple (Fig. 5) mientras que se desplazan un cierto ángulo respecto del eje X del elipsoide de deformación cuando existe un componente rotacional de flujo. Las Figs. 5 a 8 muestran además que los máximos de ejes $\langle a \rangle$, están desplazados un cierto ángulo (unos 30 grados en dirección a Y). Otros autores, como Bouchez (1978), obtienen estos mismos máximos en el plano $X^{\wedge}Z$, lo que implica un diferente comportamiento en la rotación de los granos durante el proceso dinámico.

La ventaja de utilizar la goniometría de texturas frente a las medidas de ejes $\langle c \rangle$ con platina teodolítica son de varios tipos:

a) La muestra para la goniometría de textura es muy fácil de preparar, pues basta con efectuar una sección de la roca per-

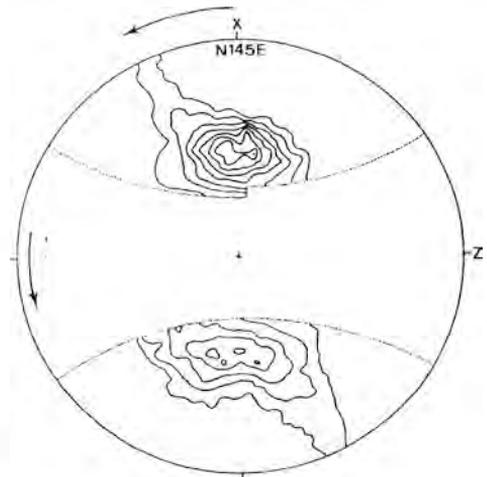


Figura 7. Fábrica de ejes (a) mostrando una vorticidad sinistrorsa. Corresponde a la misma muestra que la figura 3.

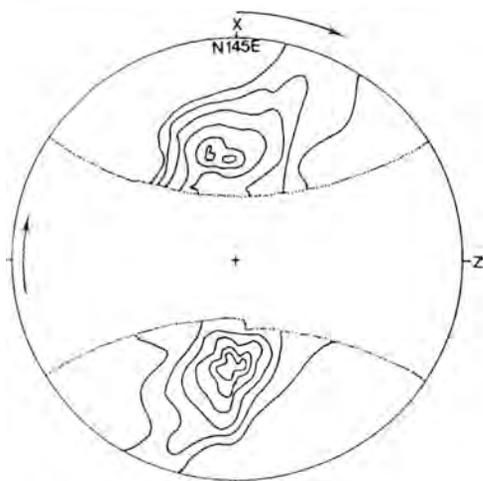


Figura 8. Fábrica de ejes (a) mostrando una vorticidad dextrorsa. Corresponde a la misma muestra que la figura 4.

pendicular al eje X del elipsoide de deformación.

b) El tiempo dedicado a la obtención de datos es muy corto (unos minutos frente a varias horas para el caso de emplear el eje $\langle c \rangle$).

c) La precisión conseguida con la goniometría de texturas es mucho mayor, pues se analizan varios miles de granos frente a pocos cientos, en el mejor de los casos, si se utilizase el microscopio.

d) El método está desprovisto de errores debido a su total automatización. No son posibles, por ejemplo, los errores debidos a cambios involuntarios de orientación, falsas apreciaciones de extinción, etc.

e) Los resultados se obtienen representados automáticamente de forma que las curvas de igual densidad de polos son trazadas por el sistema del goniómetro (Martín Ramos, 1986).

f) En un solo día pueden obtenerse hasta ocho fábricas con una dedicación mínima por parte del investigador, lo que facilita efectuar muestreos seriados.

Conclusiones

La precisión y rapidez del análisis de fábricas de cuarzo en muestras miloníticas

por goniometría de texturas por difracción de rayos X da a esta técnica claras ventajas sobre cualquier otra que pueda ser utilizada con estos fines, pues permite determinar fácilmente algunos aspectos cinemáticos en zonas de cizalla simple tales como dirección y sentido de transporte de los mantos de cabalgamiento y cuantificar posiblemente el componente rotacional. Como norma general hay que considerar que los máximos de las reflexiones 110 se alinean en la dirección del eje X del elipsoide de deformación y se desplaza en un sentido u otro en función de la vorticidad.

Bibliografía

- Bouchez, J. L. and Pécher, A., (1976). *Plasticité du quartz et sens de cisaillement dans des quartzites du grand Chevauchement Central Himalayen*. Bull. Soc. Géol. France, XVII (7), 1.377-1.385.
- Bouchez, J. L. (1977, a). *Plastic deformation of quartzites at low temperature in an area of natural strain gradient*. Tectonophysics, 39, 25-50.
- Bouchez, J. L. (1977, b). *Le Quartz et la Cinématique des Zones ductiles*. Thèse. Université de Nantes, 184 p.
- Darot, M. and Bouchez, J. L. (1976). *Study of directional data distributions from principal preferred orientation axes*. J. Geol., 84, 239-247.
- Lister, G. S. (1977). Discussion: *crossed-girdle c-axis fabrics in quartzites plastically deformed by plane strain and progressive simple shear*. Tectonophysics, 39, 38-56.
- Lister, G. S. and Price, G. P. (1978). *Fabric development in a quartz-feldspar mylonite*. Tectonophysics, 49, 37-78.
- Lister, G. S. and Williams, F. P. (1979). *Fabric development in shear zones: theoretical controls and observed phenomena*. J. Struct. Geol., 1, 283-297.
- Martín Ramos, J. D. (1986). *Goniometría de texturas. Metodología, correcciones de absorción y automatización*. En prensa.
- Martínez Martínez, J. M. (1984). *Evolución tectono-metamórfica del Complejo*

Nevado-Filábride en el sector de unión entre Sierra Nevada y Sierra de los Filábrides, Cordilleras Béticas (España). Tesis Doctoral, Universidad de Granada. 198 pp.

Nivolás, A. and Poirier, J. P. (1976). *Crystalline plasticity and solid state flow in*

metamorphic rocks. Wiley-Interscience, New York, N. Y., 444 p.

Este trabajo se incluye dentro del proyecto 2-461-2 / PR84-0079-C04-02, subvencionado por el C.S.I.C. y C.A.I.C.Y.T.

CRISTALIZACION DE LA LANGBEINITA: $K_2Mg_2(SO_4)_3$ PARAMETROS

A. Hidalgo López *, R. Rodríguez Clemente **

* Instituto Química Inorgánica «Elhuyar». CSIC. Serrano 113, 280006 Madrid.

** Instituto de Ciencia de Materiales. CSIC. Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona.

ABSTRACT. — The phase diagrams at 66°, 75°, 85° and 99.5 °C of the system $MgSO_4-K_2SO_4-H_2O$ have been studied, and the width of the metaestable zone for crystal growth of Langbeinite, determined. The process of precipitation from supersaturated solutions has been controlled by means of potentiometric measurements, and X-ray analysis of the solid phases formed along the process.

A mechanism of nucleophilic substitution in the initial complex $Mg(H_2O)^{2+}$, is proposed to account for the formation of the growth units of the several solid phases (either stable and unstable) formed along the process of precipitation.

Key words: sulfate precipitation, Langbeinita, HSAB concept, dehydration, crystal growth units, nucleophilic substitution.

RESUMEN. — Han sido estudiados y ampliados los diagramas de fase del sistema $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$, para las temperaturas 66°, 75°, 85° y 99.5°.

Se ha evaluado la anchura de la zona metaestable en el campo de cristalización de la Langbeinita. Asimismo, se ha seguido el proceso de precipitación a partir de soluciones sobresaturadas por métodos conductimétricos y por análisis por difracción de rayos X de los sólidos precipitados.

Se propone un mecanismo de sustitución nucleófila en la formación de las unidades de

crecimiento de las distintas fases (estables y metaestables) que aparecen en el proceso de precipitación, a partir del complejo inicial $Mg(H_2O)^{2+}$.

Palabras clave: precipitación de sulfatos, Langbeinita, concepto HSAB, deshidratación, unidades de crecimiento cristalino, sustitución nucleófila.

Introducción

La Langbeinita es un mineral característico de ambientes evaporíticos. Forma parte de un grupo que responde a la fórmula:

$(M^+)_2(M^{2+})_2(SO_4)_3$ (El mineral Langbeinita tiene $M^+ = K^+$ y $M^{2+} = Mg^{2+}$); y grupo de simetría $P2_1 3$. Algunos de sus miembros presentan transiciones de fase ferroeléctricas y ferroelásticas (Hikita, T. et al., 1977) (Kreske, S. et al., 1982) (Ikeda, T. et al., 1977).

El interés tecnológico de estos materiales hace necesario el estudio de las condiciones de obtención de monocristales de gran tamaño, para lo cual es necesario determinar sus diagramas de fase en medio acuoso y la cinética de formación cristalina. En este trabajo hemos estudiado el sistema $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$, a 66°, 75°, 85° y

99.5 °C, así como los mecanismos elementales de precipitación, tratando de definir la zona de dichos diagramas dentro de la cual se puede producir crecimiento cristalino sin riesgo de nucleación, y observando la variación de la misma con la fuerza iónica y la temperatura.

Asimismo hemos estudiado la termodinámica y cinética de la precipitación a partir de soluciones sobresaturadas, de composición variable, y situadas dentro y fuera de la zona metaestable definida anteriormente.

Determinación de los diagramas de fase del sistema K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O : Experimental

La literatura contiene una considerable cantidad de datos sobre este sistema en el rango de temperaturas 0 °C a 99.5 °C (Starrs, B. A. et al, 1930) (Benrath, A. et al., 1930) (Benrath, A. et al., 1929) (Benrath, A. et al., 1931) (Benrath, A. et al., 1931) (Benrath, A. et al., 1930) (Starrs, B. A. et al., 1930). Hemos realizado una recopilación sistemática de dichos datos y elaborado diagramas triangulares de las distintas isoterms del sistema en que aparece la fase Langbeinita, cuya presencia se detecta a partir de 61.5 °C.

Los experimentos fueron realizados a 66°, 75°, 85° y 99.5 °C en un termotato Gallenkamp con sistema de agitación incorporado. En todos los casos se utilizó la misma cantidad de solución: 200 gr., con diferentes proporciones de K_2SO_4 , $MgSO_4$ y H_2O . Se realizaron dos tipos de experimentos: unos cinéticos, con control sistemático de las fases sólidas que iban precipitando a lo largo del proceso, y otros de 7 días de duración en que se dejaba que el sistema alcanzara una configuración de equilibrio, a fin de determinar puntos de las curvas de solubilidad de los diagramas de fases. En el 2.º caso, todos los materiales obtenidos fueron separados por filtración, lavados con acetona y secados a 100 °C durante 24 horas. Después fueron analizados por rayos X con un patrón interno para comprobar de que fase sólida se trataba.

Una vez completadas las isoterms, se

realizó el cálculo de la zona lábil de la Langbeinita, eligiendo puntos arbitrarios próximos a la curva de solubilidad y observando si se producía precipitación de fase sólida. en la Fig. 1 se muestran las isoterms del sistema a las temperaturas mencionadas, así como la anchura de la zona de metaestabilidad de las cuatro. Es de señalar la variación de ésta con la fuerza iónica.

Se han realizado experimentos de crecimiento cristalino utilizando soluciones inicialmente sobresaturadas un 5 y un 2 % respecto a la Langbeinita, a 85 °C y sin agitación, colocadas durante 1 mes en un termostato que mantenía la temperatura constante con una oscilación de ± 0.1 °C. Se han obtenido cristales aciculares de hasta 5 cm. de longitud de Langbeinita.

Cinética de la precipitación

Se ha estudiado mediante medidas conductimétricas y difracción de rayos X, la cinética de precipitación a 99.5 °C de fases sólidas, partiendo de soluciones cuya composición cae dentro de la zona lábil (presencia de nucleación tridimensional) del campo de estabilidad de la Langbeinita. Se eligieron dos casos tipo: soluciones con composición estequiométrica respecto a la Langbeinita, y soluciones con mayor proporción de Mg que la estequiométrica. La precipitación de ambas reveló que la primera fase sólida que aparece es la Picromerita, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, la cual se redisuelve progresivamente y desaparece al cabo del tiempo. En la solución estequiométrica, al cabo de dos días aparece Leonita, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, asociada a Langbeinita, quedando esta última como única fase presente al cabo de 7 días (Fig. 2b).

La solución rica en Mg evoluciona de una manera diferente: al cabo de unas pocas horas la Picromerita coexiste con la Langbeinita, quedando esta última como única fase sólida al cabo de 4 días.

Se realizaron otro tipo de experimentos a partir de soluciones a 99.5 °C, sobresaturadas pero situadas en la zona metaestable del campo de la Langbeinita. A lo largo de una observación de 24 horas, no se observa

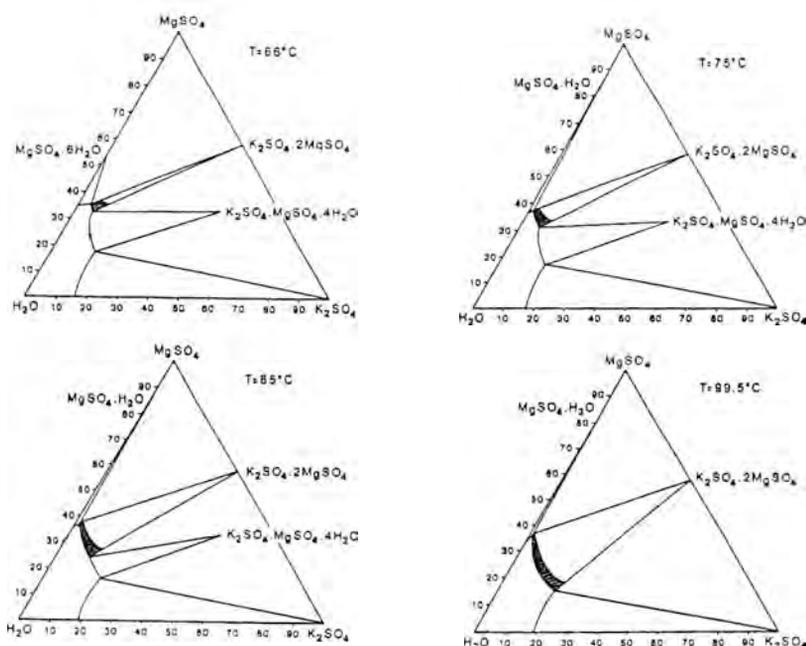


Figura 1. Isotermas a 66, 75, 85 y 99.5 °C del diagrama de fases. Los porcentajes indican gr./100 gr. solución. Representación en triángulo equilátero. La zona rayada representa el campo de metaestabilidad.

la presencia de fases sólidas, como por otro lado se esperaba, pero puede apreciarse un descenso continuo de la conductividad de la solución, que no puede atribuirse a la precipitación de fase sólida, sino al acomplejamiento progresivo de los iones presentes en la solución (Fig. 2a).

Fenomenología de la precipitación

La descripción exacta de los componentes de la solución, es decir el conocimiento de los distintos equilibrios que existen en ella, es fundamental para conocer las posibles fases sólidas que se pueden formar, ya que, en general, las unidades de crecimiento cristalino (es decir, las partículas reales que intervienen en los procesos de cambio de fase líquida a sólida) se constituyen en la fase líquida o, por lo menos, en la interfase sólido-solución antes

de incorporarse al cristal. Esta afirmación puede formularse de otra manera: *Sólo las fases sólidas cuyos constituyentes están presentes en la solución en forma de partículas diferenciadas, y con una configuración próxima a la que tendrán en el cristal, pueden precipitar a partir de la solución.*

La cristalización de las sales de Mg, especialmente los sulfatos, ilustra de manera ejemplar lo anterior: Es bien conocida la enorme afinidad del ión Mg^{2+} por el agua para formar el complejo básico de coordinación $Mg(H_2O)^{2+}$, de alguna manera podemos considerar que todos los iones Mg^{2+} presentes en una disolución acuosa diluida, adquieren esta configuración de complejo.

De acuerdo con Klopman, el H_2O es un ligando «duro», y el Mg^{2+} un catión «duro», por lo tanto los iones de este último en soluciones acuosas aparecen casi completamente como complejos $Mg(H_2O)^{2+}$,

dadas la configuración electrónica del Mg^{2+} ($2p^6$) y su radio iónico, lo que determina la fortaleza de la coordinación octahédrica. Estos complejos, de acuerdo con la teoría HSAB, son los más estables y fuertes en soluciones diluidas de sales magnésicas. Sobre esta premisa, podemos considerar que los procesos previos a la precipitación de una fase sólida: aumento de concentración y formación de las unidades de crecimiento, pueden ser asimilados, en el caso de los sulfatos, a procesos de interacción iónica o sustitución nucleófila en el complejo de Mg, que dan lugar a las diversas especies presentes en la solución, de las cuales algunas intervendrán en los procesos de precipitación y otras no. En las soluciones sobresaturadas en fase sólida existirá, pues, una competición entre los ligandos H_2O y SO_4^{2-} .

Balarew y Duhlev (Balarew, Chr. et al., 1984) definieron, usando la teoría HSAB de Pearson (Pearson, R. G., 1963), el factor χ como un instrumento para predecir el tipo de complejo que se forma a partir de una solución dada. χ sería característico de cada complejo y prevé un criterio para juzgar la estabilidad del mismo. La tendencia de un catión, duro o débil, a preferir un ligando determinado vendría caracterizada por la función:

$$\chi = H_{acid} \cdot H_{base}$$

donde: $H_{acid} = E_{des} - E_{or} = E_n$, y $H_{base} = -9 - E_m$

siendo E_{des} la energía de desolvatación del catión, E_{or} su energía orbital. E_m representa los valores de «dureza» de los ligandos según la clasificación de Klopman (Klopman, G., 1968).

H_{acid} del Mg^{2+} ha sido evaluado como 2.53 (Klopman, G., 1968), y H_{base} del H_2O como 1.73 (Klopman, G., 1968), lo que da un valor de χ igual a:

$\chi (Mg(H_2O)_6) = 6 (H_{acid} \times H_{base}) = 26.26$
correspondiente a una relación entre ligandos fuertes o «duros».

De acuerdo con el concepto HSAB, en nuestro sistema los complejos $Mg(H_2O)^{2+}$

son los más fuertes posibles, por lo que las sales que los contengan como unidad estructural poseerán la mayor velocidad de precipitación y crecimiento. Tal es el caso de la Picromerita, la cual es inestable termodinámicamente en nuestras condiciones de trabajo, pero que precipita en primer lugar por las facilidades cinéticas del sistema, al sobresaturarse en sus elementos estructurales. Como vemos, un condicionante termodinámico, puede ser coyunturalmente eliminado por la urgencias del sistema en su búsqueda de una configuración de equilibrio.

Las sales en las que una parte o todas las moléculas de agua del complejo $Mg(H_2O)^{2+}$ estén sustituidas por otros ligandos, presentarán una velocidad de precipitación y crecimiento varios órdenes de magnitud más bajos, debido a la lentitud de los procesos de sustitución nucleófila. Por supuesto cuanto menor sea la sustitución, mayor será la velocidad de producción del nuevo complejo, por ello en un momento dado de la precipitación encontramos Leonita, cuyo complejo de Mg ha sustituido sólo 2 moléculas de H_2O de las 6 iniciales. Igualmente en este caso, la presencia de una fase termodinámicamente inestable debe ser atribuida a los favorables condicionantes cinéticos del sistema que ocasiona la sobresaturación del mismo respecto a las fases inestables.

Una concentración alta de $MgSO_4$ o K_2SO_4 , ocasiona un aumento notable de la fuerza iónica, y un descenso del coeficiente de actividad del H_2O en la solución, lo que favorece la sustitución de las moléculas integrantes del complejo $Mg(H_2O)^{2+}$ por otros ligandos. Tal es la razón del aumento del campo de estabilidad de la Langbeinita con el aumento de temperatura, y del aumento asimismo de su velocidad de cristalización.

Aproximación cristalográfica de la precipitación

En el caso del crecimiento a partir de solución acuosa, donde se de una fuerte inte-

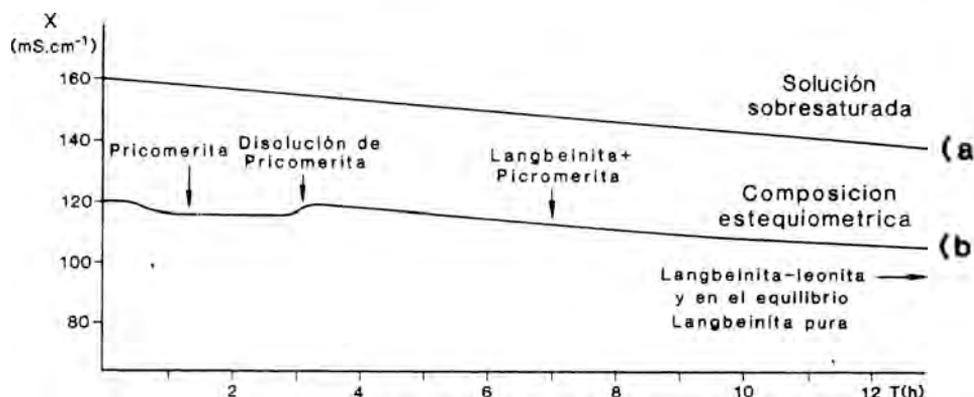


Figura 2. a) Registro conductimétrico de una solución sobresaturada metaestable mostrando el descenso de conductividad debido a la formación de complejos en la solución, en ausencia de fase sólida; b) Registro conductimétrico de la evolución de una solución sobresaturada en Langbeinita, con exceso de Mg y con composición inicial saturada en la zona labil, mostrando los momentos de aparición de las fases sólidas que se producen en el proceso.

racción entre algún componente del cristal y el agua, ésta se incorpora a la red si dicha interacción es superior a la energía de enlace del componente con el resto de los constituyentes cristalinos.

En los sulfatos magnésicos obtenidos a partir de solución acuosa, la interacción $Mg-H_2O$ es dominante, por lo que a baja temperatura se obtienen sales hidratadas. El aumento de la temperatura y de la concentración de Mg y otros iones en las soluciones saturadas, implica un descenso de la energía de interacción debido a la disminución del coeficiente de actividad del agua, pero también a la mayor proximidad entre los iones, lo que conlleva la sustitución de parte del $-H_2O$ en la coordinación octahédrica del Mg por otros ligandos, concretamente los oxígenos de los grupos $-SO_4^-$

En análisis de las estructuras cristalinas de la Picromerita (Kannan, K. K. et al., 1965), Leonita (Schneider, W., 1961) y Langbeinita (Zemann, A. et al., 1957), nos muestra la evolución de la coordinación de los iones Mg^{2+} : En los primeros momentos de la precipitación aparecía, como hemos dicho, la fase Picromerita $Mg(H_2O)_6K_2(SO_4)_2$, cuya estructura cristalina mues-

tra la existencia de coordinación octahédrica del Mg sólo con moléculas de H_2O , es decir, podemos considerar al complejo $Mg(H_2O)_6^{2+}$ como unidad de crecimiento, o más posiblemente como elemento central del complejo de segunda esfera de coordinación $[Mg(H_2O)_6](SO_4)^-$.

La estructura de la Leonita, $MgK_2(H_2O)_4(SO_4)_2$, muestra que el Mg está coordinado octaédricamente con 4 moléculas de agua y con 2 oxígenos pertenecientes a 2 grupos distintos de SO_4^- , por lo que la unidad de crecimiento sería: $[Mg(H_2O)_4(SO_4)_2]^+$.

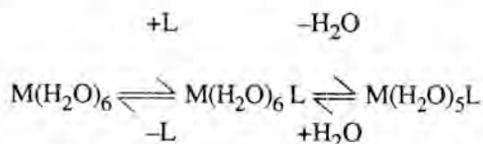
La Langbeinita es un compuesto anhidro, $Mg_2K_2(SO_4)_3$, cuya estructura cristalina consiste en un enrejado de unidades $[Mg_2(SO_4)_3]$ (Zemann, A. et al., 1957), en cuyos intersticios se sitúan los iones K^+ , por lo que es bastante probable que la unidad de crecimiento existente en la solución sea del tipo $[Mg_2(H_2O)_6(SO_4)_3]^+$, y el proceso de integración venga condicionado por la deshidratación, la cual será relativamente fácil de conseguir dada la estructura en capas de sulfato de la cara cristalina de crecimiento (111).

La velocidad de formación de las unidades

de crecimiento antes mencionadas es cada vez más lento conforme se complica la estructura del complejo. Por ello, asimismo, a muy alta concentración de $MgSO_4$, suele precipitar la fase $Mg(H_2O)_6SO_4$ a baja temperatura (hasta $66.5^\circ C$), y la $MgSO_4 \cdot H_2O$ a altas temperaturas, no apareciendo la fase intermedia $MgSO_4 \cdot 4H_2O$. La razón hay que buscarla en el tipo de coordinación entre el Mg y el SO_4^{2-} , que en el primer caso no es ni siquiera directo, sino de segunda esfera de coordinación. En el caso del monohidrato es un enlace monodentado entre cada Mg y 4 grupos SO_4^{2-} (Bars, O. et al., 1981). Pero en el caso del $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, el enlace entre el Mg y el SO_4^{2-} es bidentado a través de dos oxígenos (Baur, W. H., 1964), lo que hace más difícil su formación e improbable su aparición en una cinética de precipitación rápida.

Modelo interpretativo de la precipitación

Con los datos anteriores podemos proponer el siguiente modelo de equilibrios y reacciones de acomplejamiento y fenómenos de precipitación y redisolución, para el sistema $MgSO_4-K_2SO_4-H_2O$, dentro del campo de estabilidad final de la Langbeinita. Estableceremos como fenomenología previas que la primera esfera de coordinación del Mg^{2+} , en todas las configuraciones, es octaédrica, y que los procesos de sustitución nucleofila son asociativos y no disociativos (Langford, C. H., 1971):



(donde L es un ligando sustituyente, en este caso, al ión SO_4^{2-})

dado que en las secuencias iniciales precipita Picromerita, en la cual es reconocible la presencia del complejo $Mg(H_2O)_6$ en su estructura cristalina; lo que sugiere la formación de complejos de coordinación con el SO_4 a través de la segunda esfera de

coordinación. Por otro lado, y a favor de este modelo, hay que señalar que, según Langford (Langford, C. H., 1971), la velocidad de disociación del par formado por el complejo $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y el SO_4^{2-} es muy baja respecto a los valores usuales de este tipo de reacciones y partículas, por lo que daría tiempo a que reaccionara con otro ión SO_4^{2-} para formar la unidad de crecimiento $[Mg(H_2O)_6](SO_4)$ que se propone para la precipitación de Picromerita.

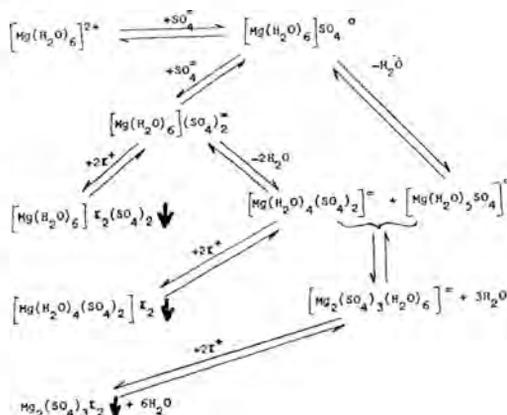
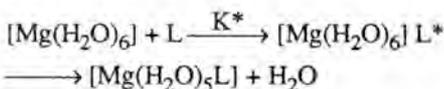


Figura 3. Esquema del diagrama evolutivo de una solución lábil, mostrando las ecuaciones de precipitación de las distintas fases que aparecen y los equilibrios entre los complejos.

A continuación describiremos el esquema evolutivo de la precipitación en el campo lábil de la Langbeinita (Fig. 3). Dicho esquema viene avalado por los análisis de fases sólidas metaestables que se producen, pero también por las medidas conductimétricas realizadas en la zona metaestable de la Langbeinita y en ausencia de sólido: el descenso continuado de la conductividad puede atribuirse a la formación de pares iónicos y complejos, ya que por cada unidad $[Mg_2(SO_4)_3(H_2O)_6]^{2+}$ presente en la solución, se han eliminado 4 cargas positivas y 4 negativas, con el consiguiente descenso de la conductividad.

Cinética de la formación de complejos en la cadena de precipitación

La cinética de formación de complejos en soluciones de sulfato magnésico ha sido estudiada por diversos autores usando modelos de sustitución nucleófila. Hunt & Friedman (Hunt, J. P. et al., 1983) dan los siguientes valores de los parámetros de intercambio de moléculas de agua entre el complejo hidratado $Mg(H_2O)^{2+}$ y el medio: constante de reacción, K_r , $5.3 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ a 25°C , $\Delta H^* = 10.2 \text{ Kcal/mol.}$, $\Delta S^* = 2 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}$. Usando el modelo de complejo activado la reacción de sustitución nucleófila podría ser:



La concentración del complejo activado sería:

$$[[Mg(H_2O)_6]L^*] = K^*[[Mg(H_2O)_6]] \cdot [L]$$

la velocidad de formación del nuevo complejo $[Mg(H_2O)_5L]$ a partir del complejo activado sería, considerando la frecuencia de formación de los productos finales a partir del complejo activado, $v = (kT/h)$:

$$\frac{d [[Mg(H_2O)_5L]]}{dt} = v [[Mg(H_2O)_6]L^*] =$$

$$= (kT/h)[[Mg(H_2O)_6]L^*] = (kT/h)K^*[[Mg(H_2O)_6]] \cdot [L] = kr[[Mg(H_2O)_6]] \cdot [L]$$

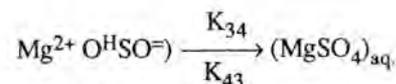
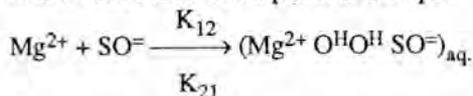
teniendo en cuenta que: a 99.5°C $K^* = \text{exp. } (-\Delta G^*/RT)$ y que $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$

$$\Delta G^* = 9.45 \text{ Kcal/mol, } kT/h = 7.76 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}, -\Delta G^*/RT = -12.7$$

$$\text{tendremos: } kr(99.5^\circ\text{C}) = K^*(kT/h) = 2.21 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

que es dos órdenes de magnitud superior al valor de la constante de velocidad de la sustitución nucleófila a 25°C , $5.3 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$.

Es interesante comparar este dato con el calculado por Eigen & Tamm (Eigen, M. et al., 1962) para la secuencia de sustitución nucleófila de los sulfatos magnésico. Consideran estos autores un proceso del tipo:



que, en esencia, es similar al anteriormente propuesto. Los valores de las constantes K_{34} y K_{43} calculados a 25°C son respectivamente: 1×10^5 y $8 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$. La constante K_{34} sería similar a la K_r de la aproximación anterior aunque sus valores difieran.

A partir de los valores de K_{34} y K_{43} , podemos calcular la constante de equilibrio:

$$K_{(25^\circ\text{C})} = \frac{K_{34}}{K_{43}} = 0.125$$

y mediante la ecuación:

$$\ln \frac{K_{(T1)}}{K_{(T2)}} = \frac{\Delta H^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

podemos calcular el valor de $K_{(99.5^\circ\text{C})}$, tomando como valor de ΔH^* , 11.2 Kcal/mol .

$$K_{(99.5^\circ\text{C})} = 3.9065$$

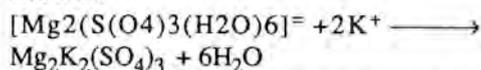
lo que indicará la enorme abundancia de partículas de tipo $(MgSO_4)^*$, o si se quiere $[Mg(H_2O)_5SO_4]^*$, que se forman en la solución a alta temperatura. Esto explicaría la formación de Langbeinita y de Leonita metaestable con el aumento de temperatura.

La constante k_{43} adquiere un valor de $5.65 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ a 99.5°C , frente al valor de $K_{34}(K_r)$ calculado previamente de $2.21 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

Los resultados anteriores ofrecen un modelo explicativo del ensanchamiento del campo de la Langbeinita con el aumento de T. La concentración de complejos

$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$, necesarios para la formación de esta sal es muy bajo a baja T, por lo que necesitará una alta concentración de Mg para que se pueda dar algún tipo de deshidratación del complejo que facilite la sustitución nucleófila. Sin embargo, el aumento de temperatura hace aumentar la concentración de dicha partícula, como hemos visto, aun a menores concentraciones iniciales de Mg.

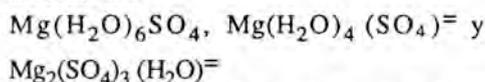
Un factor importante asimismo a considerar es el descenso de la actividad del H_2O con el aumento de la concentración de sales lo que desplaza a la derecha la reacción:



que produce asimismo una ampliación del campo de estabilidad de la Langbeinita, pero un avance hacia el vértice del H_2O de la curva de solubilidad y una disminución de la anchura de la zona metaestable, con el aumento de la temperatura.

Conclusiones

Se han elaborado los diagramas de fases del sistema $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, en las isotermas a 66, 75, 85 y 99.5 °C, y se ha estudiado, mediante medidas potenciométricas, la cinética de precipitación de soluciones muy sobresaturadas (lábiles) pero de distinta composición inicial. Asimismo se ha estudiado potenciométricamente la evolución de soluciones poco sobresaturadas. A partir del análisis de los resultados, se propone un modelo evolutivo en la precipitación de la Lanbeinita, en función del grado de formación de pares de contacto o sustitución asociativa nucleófila del complejo inicial $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$, por ligando $\text{SO}_4^{=}$ para formar las unidades de crecimiento:



Se ha observado el notable aumento de la cinética de sustitución nucleófila con la temperatura, lo que ocasiona un aumento notable de la concentración de complejos

con ligandos SO_4 , que provoca la precipitación de fases sólidas termodinámicamente inestables que se redisuelven con el tiempo, dado que su estructura cristalina no es estable, pero que ilustra sobre competencia entre potenciales cinéticos y termodinámicos en la búsqueda del equilibrio en sistemas complejos.

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado dentro del Proyecto del C.S.I.C. n.º 555/85 y ha sido financiado por la CAICYT. Proyecto PR84-0102.

Bibliografía

- Balarew, Chr., Duhlew, R. (1984). *Application of the Hard and Soft Acids and Bases Concept to Explain Ligand Coordination in Double Salt Structures*. Journal of Solid State Chemistry, 55, pp. 1-6.
- Balarew, Chr., Duhlew, R. and Spassov, D. (1984). *Hydrated Metal Halide Structures and the HSAB Concept*. Crystal Res. and Technol., 19, n.º 11, pp. 1.464-1476.
- Bars, O., Le Maranille, J. Y., Granoljoan, P. (1981). *Structural Relationships of the $\text{MM}'\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Hydrates*. I The Monohydrate $\text{MM}'\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Acta Cryst., B37, 2.143-2.147.
- Baur, W. H. (1964). *On the Crystal Chemistry of Salt Hydrates: II A Neutron Diffraction Study of $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Acta Cryst., 17, 863-869.
- Benrath, A. and Benrath, H. (1930). *Das system $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* . Z. Anorg. Chem., 189, p. 80.
- Benrath, A. and Benrath, H. (1929). *Das system $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* . Z. Anorg. Chem., 184, p. 366.
- Benrath, A. and Benrath, H. (1930). *Das system $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* . Z. Anorg. Chem., 189, p. 94.
- Benrath, A. and Schelschmidt, A. (1931). *Das system $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* . Z. Anorg. Chem., 197, p. 114.

- Benrath, A. and Schelschmidt, A. (1931). *Die des system $MgSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$* . Z. Anorg. Chem., 197, p. 120.
- Eigen, M., Tamm, K. (1962). *Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge Chemischer Relaxation*. Z. Elektrochem. 66, 107-121.
- Hikita, T., Sekiguchi, H. and Ikeda, T. (1977). *Phase Transitions in New Langbeinite - Type Crystals*. Journal of the Physical Society of Japan, 43, n.º 4, pp. 1.327-1.331.
- Hunt, J. P., Fiedman, H. L. (1983). *Aquo complexes of Metal Ions*. Progress Inorganic Chemistry, 30, 359-387. Ed. S. J. Lippard.
- Ikeda, T. and Sacki, Y. (1977). *Phase transitions in the Langbeinite - Type Mixed Crystal - $(Te, NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$* . Japanese Journal of Applied Physics, 16, n.º 10, pp. 1.793-1.797.
- Kannan, K. K., Viswamitra, M. A. (1965). *Crystal structure of $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$* . Z. Kristallogr. 122, 161-174.
- Klopman, G. (1968). *Chemical Reactivity and the Concept of Charge - and Frontier - Controlled Reactions*. Journal of the American Chemical Society 90, n.º 2, pp. 223-234.
- Kreske, S. and Devarcyan, V. (1982). *Vibrational spectra and phase transitions in ferroelectric - ferroelastic lanbeinites: $K_2Mn_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ and $Te_2Cd_2(SO_4)_3$* . J. Phys. C. Solid State Phys., 15, pp.7.333-7.350.
- Langford, C. H. (1971). *Complex Formation and Solvent - Exchange Kinetics: A Dynamic Approach to Electrolyte Solution*. In Ionic Interactions. II, Ed. by S. Petrucci, Academic Press.
- Pearson, R. G. (1963). *Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of the American Chemical Society, 85, n.º 22, pp. 3.533-3.539.
- Schneider, W. (1961). *Neubestimmung der Kristallstruktur des Mangan-Leonits, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$* . Acta Cryst., 14, 784-791.
- Starrs, B. A. and Clarke, L. (1930). *The system Potassium sulphate - Magnesium sulphate - Water*. Journal of Physical Chemistry, 34, pp. 1.058-1.063.
- Starrs, B. A. and Stoch, H. H. (1930). *The ternary system: Potassium Sulphate Magnesium Sulphate - Water*. Journal Phys. Chem., 16, pp. 2.367-2.371.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry*. 2nd. Ed. J. Wiley, N.Y.
- Zemann, A., Zemann, J. (1957). *Die Kristallstruktur von Langbeinit $K_2Mg_2SO_4$* . Acta Cryst., 10, 409-413.

PARAMETROS CRISTALINOS DE CASITERITAS DE YACIMIENTOS ESPAÑOLES

A. Murciego Murciego^{1,2}, J. M.³ Martín Pozas¹, A. García Sánchez²

1 Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced. Salamanca.

2 U.E.I. de Mineralogía y Geoquímica. C.S.I.C. Apdo. 257. Salamanca.

ABSTRACT. — Chemical composition, colour, crystal forms and parameters of about thirty cassiterite samples from various Spanish tin deposits are present in this paper.

A decrease of parameters a_0 and c_0 in relation to one synthetic SnO_2 has been shown; the difference is bigger in the c_0 parameter.

It is possible a correlation between the decrease of c_0 parameter and the total content of mirror elements and the content of some elements (Nb and Ta).

Key words: Cassiterite, chemical composition, colour, crystal form, unit cell.

RESUMEN. — En este trabajo se presenta junto a la composición química, color y tipomorfía, la medida de las constantes cristalográficas de una treintena de muestras de casiteritas pertenecientes a yacimientos españoles de distinto tipo genético.

Se ha constatado una disminución en ambos parámetros, a_0 y c_0 , con respecto al valor establecido para el SnO_2 sintético, siendo más acusada en el parámetro c_0 .

Parece existir cierta correlación entre la reducción experimentada por el parámetro c_0

y el contenido en determinados elementos (Nb y Ta), así como con el contenido total de elementos analizados.

Palabras clave: Casiterita, composición química, color, tipomorfía, Parámetros cristalinicos.

Introducción

La Casiterita es un mineral que presenta una gran variación en el conjunto de propiedades que lo definen (color, tipomorfía, composición química, propiedades ópticas ...).

En un trabajo previo (Murciego et al., 1985) se realizó un primer estudio de concentrados de casiteritas de una treintena de yacimientos españoles, localizados a lo largo del Macizo Hercínico y pertenecientes a distintos tipos genéticos (yacimientos de diseminación en la masa granítica, pegmatíticos, filonianos y aluvionares). En él se procedió a la caracterización geoquímica de tales concentrados, analizando en ellos una serie de elementos (Nb, Ta, Fe, Mn, Ti, Zr, W y As) y se hizo un estudio descriptivo del color y formas cristalográficas en cada uno.

En el presente trabajo, y como complemento al realizado con anterioridad, se exponen de una forma más detallada los aspectos citados y su relación con el tipo genético de yacimiento, así como las medidas de las constantes cristalográficas de cada una de las muestras. Estas últimas se han obtenido con la finalidad de tener un conocimiento orientativo del modo en que están presentes dentro del mineral los elementos analizados y deducir, así, qué elementos pueden influir de una manera más notoria en la modificación de los parámetros de la celdilla.

Métodos y Técnicas

El análisis químico de las muestras estudiadas se realizó mediante Espectrometría de Fluorescencia de rayos X, utilizando el método del patrón externo.

El control de pureza de los concentrados se llevó a cabo por DRX, empleando patrones cuyo límite de sensibilidad es inferior al 1%.

El cálculo de los parámetros cristalográficos de las diferentes casiteritas se ha hecho por Difracción de Rayos X, utilizando para ello el método del patrón interno con el fin de eliminar, de este modo, algunos de los errores sistemáticos e instrumentales de la técnica de polvo. La sustancia de calibración empleada ha sido el Fluoruro Cálcico (F_2Ca); ésta se ha mezclado homogéneamente con cada uno de los concentrados que son objeto de estudio y se han obtenido los difractogramas correspondientes. Para el cálculo de los parámetros se ha aplicado un programa de refinamiento de parámetros cristalinos por el método de mínimos cuadrados.

Resultados y discusión

El estudio de la relación entre la composición química de las casiteritas y el ambiente genético en el que se han formado ha sido objeto de numerosos trabajos (Berzina and Dolomanova, 1967, Stevenson and Taylor, 1973, Chetyrbotskaya, 1966,

Kosterin et al., 1966, Moller and Dulski, 1983). Esto constituiría un criterio de cierta utilidad aplicable a la génesis de la casiterita. Con esta finalidad se realizó el análisis químico de concentrados de casiterita de una treintena de yacimientos españoles (Fig. 1). En la Tabla I se indican las concentraciones correspondientes a cada uno de los elementos analizados en los distintos concentrados. Se puede constatar a partir de estos datos que el Nb y el Ta presentan las concentraciones más elevadas en las muestras pertenecientes a yacimientos pegmatíticos y de disseminación en granitos, así como en algunos filonianos (S. Pedro de Rozados, Penouta y El Serranillo) y en un grupo de yacimientos filonianos con contenidos anómalos en Li (Golpejas, La Fregeneda y Barquilla). Se incluye, también, en este grupo el yacimiento aluvionar de La Puebla de Azaba. Las concentraciones más bajas de tales elementos corresponden al resto de yacimientos filonianos y aluvionares.

Existe cierta unanimidad a la hora de considerar que son los ambientes pegma-

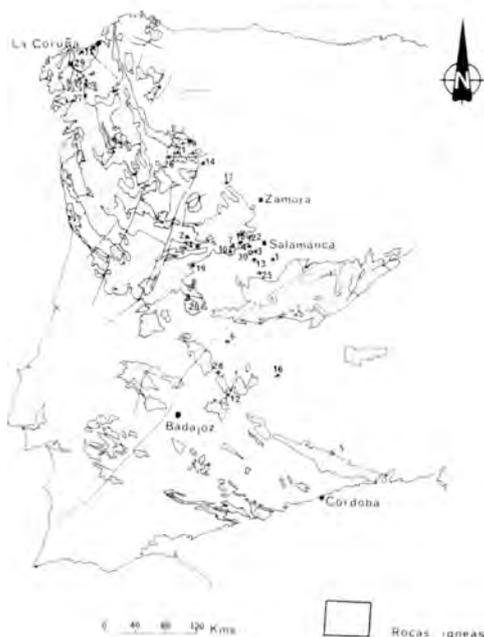


Figura 1. Localización de los diferentes yacimientos de casiterita:

- + De disseminación; Δ Pegmatíticos;
- * Filonianos; o Aluviones.

Tabla I
Elementos traza en casiteritas

YACIMIENTOS		Nb	Zr	As	W	Ta	Fe	Mn	Ti
1	MATAMALA F	1,200*	250	50	2,000	1,150	2,500	1,050	300
2	FREGENEDA (Li) P	1,30%	340	"	2,080	7,500	4,400	1,900	100
3	CUBITO A	1,550	330	"	2,040	1,160	2,600	1,300	4,200
4	GOLPEJAS - FILONES (Li) F	2,44%	2,300	"	2,700	3,35%	4,800	2,900	3,000
5	CERRO GORDO A	1,000	230	"	2,100	1,450	3,550	950	2,350
6	TEBA F	4,100	200	"	1,800	1,360	2,550	800	3,200
7	Santa M ^a de SANDO P	4,200	450	"	2,100	7,000	3,500	900	100
8	PUEBLA DE AZABA A	2,50%	460	"	2,400	2,05%	4,300	1,250	850
9	PENOUTA - FILONES F	7,100	500	"	2,100	6,600	2,000	2,750	100
10	GARCIRREY A	1,800	350	"	2,000	1,500	3,000	100	5,500
11	MONTENEME F	2,350	370	"	5,400	200	4,400	2,300	1,750
12	LA PARRILLA F	950	180	"	2,200	950	2,500	250	3,300
13	SAN PEDRO DE ROZADOS F	4,400	350	"	2,100	6,700	3,400	100	2,350
14	CALABOR F	2,000	100	"	1,900	500	2,800	2,100	100
15	GEJO F	1,300	370	"	1,800	400	7,100*	1,450	2,800
16	EL SERRAWILLO F	9,700	360	50	2,200	7,600	3,000	100	2,100
17	SANTA ELISA F	940	200	"	1,900	900	3,000	2,500	100
18	LAS NAVAS (Li) P	1,60%	1,600	"	2,300	1,40%	2,400	1,000	1,250
19	BARQUILLA (Li) P	3,10%	420	"	2,450	2,80%	5,200	650	500
20	NAVASFRIAS P	7,300	900	"	2,200	4,700	2,600	3,400	100
21	PENOUTA - GRANITO D	7,000	1,500	"	2,350	1,83%	3,500	4,600	2,650
22	GOLPEJAS - GRANITO D	1,15%	750	"	2,400	2,54%	6,500*	1,250	100
23	SULTANA P	860	250	"	2,380	1,800	5,400	100	100
24	LUMBRALES P	7,100	320	"	1,850	2,100	2,800	300	100
25	MONTEJO P	100	100	"	1,900	600	3,100	150	100
26	BARJA - Clara P	350	240	"	1,950	1,700	1,600	1,000	2,600
27	BARJA - Oscura P	1,400	300	"	1,970	1,700	3,400	220	850
28	SAN FINX P	3,900	300	"	1,900	1,800	2,000	600	2,300
29	EL TRASQUILON D	1,800	300	"	1,880	1,600	1,950	1,750	2,450
30	SANTA COMBA F	750	270	130	5,600	600	3,650	1,760	100
31	EL CUBITO - Clara A	1,300	220	50	1,900	900	2,100	200	2,100
32	EL CUBITO - Oscura A	2,900	310	50	2,100	3,000	2,000	200	2,200

F: FILONIANO; P: PEGMATITICO; D: DISEMINACION; A: ALUVIONAR; * MEDIDOS EN PPM

títicos, greisen y filones cuarzo-feldespáticos los que muestran las casiteritas con mayores contenidos en Nb y Ta (Chetyrbotskaya, 1966, Stevenson and Taylor, 1973).

Las mayores concentraciones que se han obtenido de Zr corresponden a los concentrados de yacimientos de diseminación y pegmatíticos (con la excepción en estos últimos del yacimiento de Sta. María de Sando), y al yacimiento filoniano de Golpejas, que presenta el mayor contenido en este elemento. El resto de los elementos parece no mostrar correlación alguna con el tipo de yacimiento:

El W presenta concentraciones similares en la mayoría de los concentrados, exceptuando los pertenecientes a Monte-

neme y Santa Comba, en los que hay wolframita abundante en su paragénesis.

El Ti presenta valores muy dispersos para casiteritas de una misma procedencia genética y valores similares para casiteritas de diferente origen.

Color y Morfología

Se ha observado una gran variación en el color de las diferentes casiteritas y en el modo de distribución de éste (zonas, parches, hilillos y moteado). Las tonalidades negra y marrón oscura, con ligero moteado marrón claro y rojizo, son características de los cristales pertenecientes a los yacimientos de diseminación, pegmatíticos,

algunos filonianos (Barquilla, La Fregeneda, El Serranillo, Penouta, Golpejas) y el aluvionar de La Puebla de Azaba. La mayor gama de tonalidades, desde negro a incoloro, incluso, confluyendo todas ellas dentro de un mismo cristal y distribuidas de diferentes modos, han sido observadas en el resto de yacimientos filonianos y aluvionares (Foto 1).

A los concentrados más oscuros corresponden las mayores concentraciones de Nb y Ta, apreciándose una disminución notable de estos elementos en los concentrados de tonalidades más claras. Destacan, además, con valores importantes en los concentrados oscuros, aunque inferiores a los del Nb y Ta, el Fe, Mn y Ti.

Con respecto al Fe, se extraen conclusiones contradictorias de los análisis de concentrados claros y oscuros pertenecientes a los yacimientos de Barja y El Cubito, el contenido en Fe del concentrado claro es ligeramente superior al del oscuro.

El elemento que presenta la diferencia de concentración más notable entre ambos concentrados (claro y oscuro), tanto en el caso del yacimiento de Barja como en El Cubito; es el Nb, correspondiendo los valores más elevados de éste a los concentrados oscuros.

Estos datos se intentaron corroborar mediante Microscopía Electrónica de Barrido, pero los resultados no fueron concluyentes debido a la insuficiente sensibilidad del método.

Morfología

Se ha constatado un predominio de los cristales bipiramidales con poco desarrollo en la dirección del eje *c* y cuya forma cristalográfica más frecuente es la {111} en los yacimientos de diseminación, pegmáticos y algunos filonianos (Barquilla, La Fregeneda, Golpejas, Penouta, El Serranillo). Hay que señalar, también, en este tipo de cristales la ausencia, casi total, de ejemplares maclados (Foto 2).

En el conjunto de muestras pertenecientes al resto de yacimientos filonianos y a los yacimientos aluvionares predominan

los cristales prismáticos apuntados en pirámides (Fotos 3, 4, 5 y 6), destacando las siguientes formas cristalográficas:

— Prismas de primer y segundo orden, así como ditragonales.

— Pirámides de primer y segundo orden, además de otras formas complejas.

Cabe destacar en este conjunto de cristales el estriado desarrollado en las direcciones [001] y [110] y la abundancia de diferentes tipos de maclas (de contacto, cíclicas y la típica macla del «pico del Sn» según el plano 011). Se ha podido poner de manifiesto que aquellos concentrados en los que predominan los cristales bipiramidales presentan, en general, contenidos elevados en Nb y Ta (>1%), mientras que aquéllos en los que abundan los cristales prismáticos apuntados en pirámides el contenido en tales elementos es sensiblemente menor. Este mismo hecho fue señalado por Boldyreva (1939), Varlamoff (1949) y Grigorev and Dolomanova (1951).

Medida de los parámetros cristalinos

En la Tabla II se indican las medidas que se han obtenido de los parámetros cristalinos a_0 y c_0 , las relaciones c_0/a_0 y el volumen de la celdilla para cada uno de los concentrados.

Se advierte, en general, una disminución en ambos parámetros con respecto al SnO₂ sintético ($a_0 = 4.73727$ y $c_0 = 3.186388$. Wychoff, 1963). El parámetro a_0 experimenta una ligera reducción a nivel de la tercera cifra decimal (Å) y el parámetro c_0 varía de forma más notable a nivel de la tercera cifra decimal e, incluso, a nivel de la segunda cifra decimal, variación que se ha observado en dos de los concentrados correspondientes a los yacimientos de Barquilla y La Puebla de Azaba.

Se han calculado los coeficientes de correlación entre la medida de los parámetros y la concentración de los diferentes elementos analizados. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla III. Como coeficientes de correlación más significativos destacan: Nb/ $c_0 = -0.73$, Ta/ $c_0 = -0.52$ y

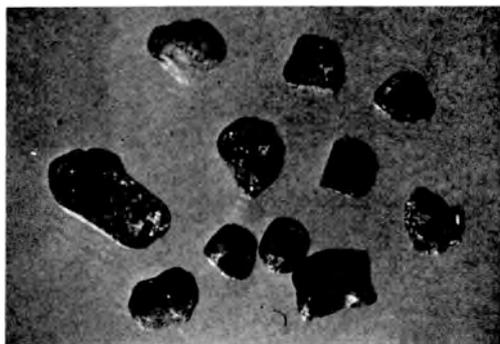


Foto 1. Granos de casiterita pertenecientes al yacimiento aluvionar de Garcirrey (1-3 mm.).

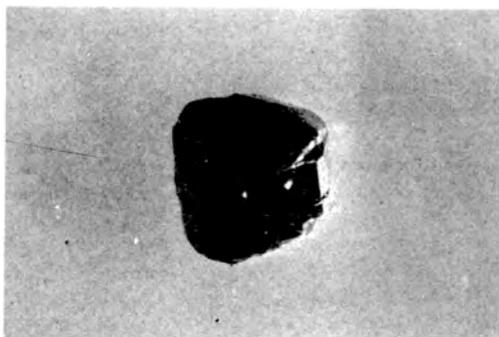


Foto 4. Prisma apuntado en pirámides del yacimiento de Sultana (4 x 4 mm.).

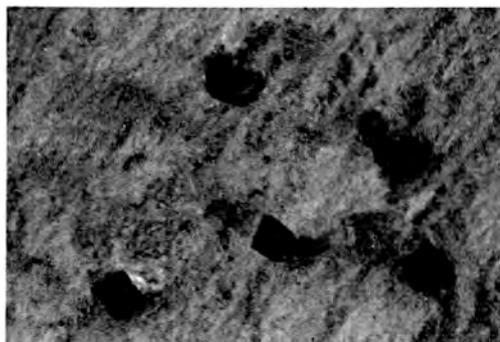


Foto 2. Cristales bipiramidales del yacimiento pegmatítico de Las Navas (0,25-0,4 mm.).

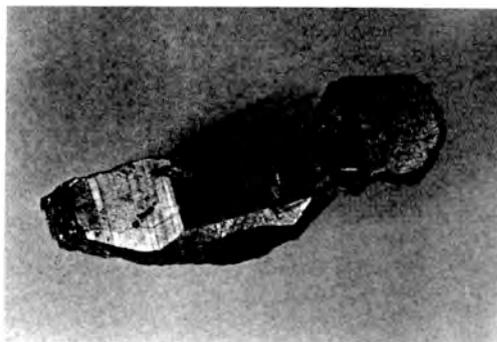


Foto 5. Cristal del yacimiento filoniano de S. Finx (2,4 x 0,9 cm.).

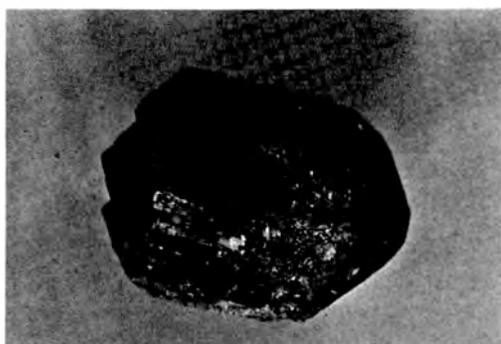


Foto 3. Prisma apuntado en pirámides del yacimiento de Monteneme (7 x 5 mm.).

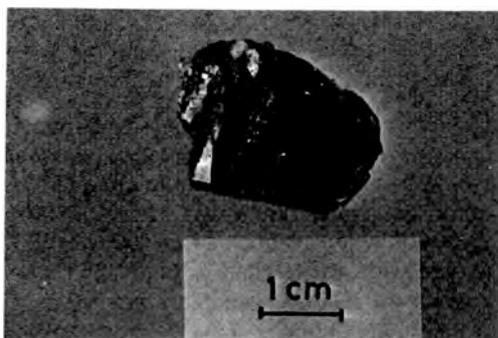


Foto 6. Cristal del yacimiento de Lumbrales. Macla típica «pico del Estañó».

Tabla II
Medida de los parámetros cristalinos de casiteritas

Yacimiento	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0	Volumen de 1a celda 11a (Å ³)
1. MATAMALA	4.7355 ± 0.00039	3.18462 ± 0.0004	0.67260	71.41498
2. LA FREGENEDA	4.73525 ± 0.00048	3.18368 ± 0.00049	0.67233	71.38636
3. EL CUBITO	4.73435 ± 0.00076	3.18368 ± 0.00076	0.67246	71.35923
4. GOLPEJAS - FILONES	4.73591 ± 0.0007	3.18176 ± 0.00082	0.67183	71.36320
5. CERRO GORDO	4.73535 ± 0.00074	3.18361 ± 0.00079	0.67230	71.38780
6. TEBA	4.73443 ± 0.00304	3.18274 ± 0.00311	0.67225	71.34057
7. Santa M ^a de SANDO	4.73535 ± 0.00036	3.18521 ± 0.0004	0.67264	71.42368
8. PUEBLA DE AZABA	4.73393 ± 0.00058	3.17583 ± 0.00069	0.67086	71.17064
9. PENOUTA - FILONES	4.73532 ± 0.00065	3.18288 ± 0.00068	0.67215	71.37053
10. GARCIRREY	4.73497 ± 0.00061	3.18362 ± 0.00067	0.67236	71.37657
11. MONTENEME	4.73349 ± 0.00057	3.18294 ± 0.00058	0.67242	71.31672
12. LA PARRILLA	4.73403 ± 0.00063	3.18419 ± 0.00075	0.67261	71.36101
13. S. PEDRO DE ROZADOS	4.73634 ± 0.00056	3.18578 ± 0.00058	0.67262	71.46633
14. CALABOR	4.73492 ± 0.00066	3.1855 ± 0.00068	0.67276	71.41721
15. GEJO	4.73433 ± 0.00068	3.18276 ± 0.0007	0.67227	71.33800
16. EL SERRANILLO	4.73393 ± 0.00092	3.18015 ± 0.001	0.67177	71.34830
17. STA. ELISA	4.73665 ± 0.00067	3.18425 ± 0.00074	0.67225	71.44136
18. LAS NAVAS	4.73489 ± 0.00077	3.18557 ± 0.00079	0.67278	71.41638
19. BARQUILLA	4.73496 ± 0.00042	3.17461 ± 0.00049	0.67046	71.17427
20. NAVASFRIAS	4.73569 ± 0.00066	3.1838 ± 0.00068	0.67229	71.40232
21. PENOUTA - GRANITO	4.73551 ± 0.00113	3.1849 ± 0.00116	0.67255	71.42156
22. GOLPEJAS - GRANITO	4.73627 ± 0.00048	3.18421 ± 0.00052	0.67230	71.42900
23. SULTANA	4.73466 ± 0.0004	3.18335 ± 0.00041	0.67235	71.361173
24. LUMBRALES	4.73246 ± 0.00059	3.18499 ± 0.00073	0.67300	71.33160
25. MONTEJO	4.73552 ± 0.00075	3.18428 ± 0.00077	0.67242	71.40795
26. BARJA - Clara	4.73503 ± 0.00043	3.18517 ± 0.00044	0.67268	71.413132
27. BARJA - Oscura	4.73684 ± 0.00065	3.1842 ± 0.00061	0.67222	71.44597
28. S. FINX	4.73526 ± 0.00038	3.18352 ± 0.00039	0.67230	71.38307
29. EL TRASQUILON	4.73268 ± 0.00046	3.18394 ± 0.0005	0.67275	71.31471
30. STA. COMBA	4.73541 ± 0.00062	3.18419 ± 0.00063	0.67242	71.41876

$Fe/c_0 = -0.35$. Los gráficos correspondientes se muestran en la Fig. 2. Se ha observado, también, una correlación negativa significativa entre la suma total de elementos traza en cada concentrado y el parámetro c_0 , frente a la ausencia de correlación con el parámetro a_0 .

De la bibliografía consultada merecen citarse las observaciones de Walia (1971) quien notó un incremento gradual en los parámetros cristalinos con un aumento en el contenido en Fe; Clark et al., (1976), por el contrario, constataron una notable reducción del volumen de la celcilla con un aumento en el contenido de impurezas, siendo c_0 el que presentaba la mayor reducción.

En nuestro caso podemos concluir que existe una mayor disminución en el parámetro c_0 en aquellos concentrados con el mayor contenido total en elementos traza y,

Tabla III
Coeficientes de correlación

Nb/ a_0	-0.0083	Nb/ c_0	-0.73
Zr/ a_0	0.21	Zr/ c_0	-0.24
W/ a_0	-0.08	W/ c_0	-0.077
Ta/ a_0	0.21	Ta/ c_0	-0.52
Fe/ a_0	0.12	Fe/ c_0	-0.35
Mn/ a_0	+0.17	Mn/ c_0	0.073
Ti/ a_0	-0.105	Ti/ c_0	0.016
El. traza/ a_0	0.106	El. traza/ c_0	-0.62

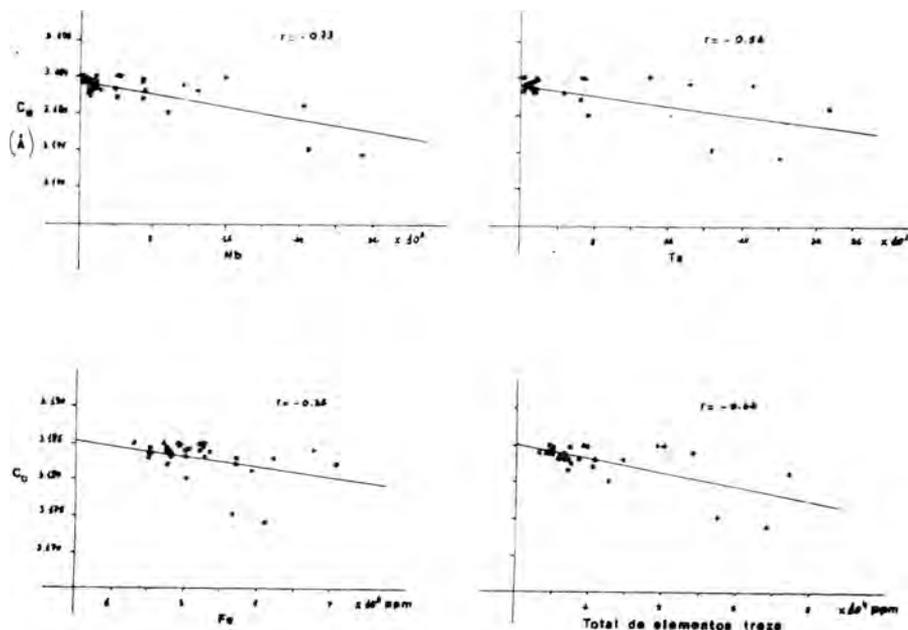


Figura 2. Variación del parámetro c_0 con la composición química: Nb, Ta, Fe y conjunto de elementos traza.

concretamente, con un mayor contenido en Niobio y Tántalo (posiblemente también en Hierro). Teniendo en cuenta que los radios iónicos del Nb^{5+} y del Ta^{5+} son, de 0.64 \AA , es lógico pensar que produzcan una reducción siempre y cuando estén formando parte de la red de la casiterita.

Dado que aquellas muestras que presentan la mayor reducción en el parámetro c_0 tienen contenidos en Nb y Ta bastante superiores al 1% (límite de sensibilidad del control de pureza), puede concluirse para éstas que la presencia de Nb y Ta en sustitución isomórfica en la red, debe ser la responsable de la contracción observada en la celdilla.

Agradecimientos

Agradecemos a D. Alfonso García Plaza y D. Francisco Gonzalo Corral la colaboración prestada en este trabajo, facilitándonos parte de las muestras estudiadas y a la Dra. Sánchez Camazano la

realización de algunos de los difractogramas utilizados en el presente trabajo.

Este trabajo forma parte de un proyecto subvencionado por la excma. Diputación de Salamanca.

Bibliografía

- Berzina, I. G. and Dolomanova, E. I. (1967). *Uranium content in cassiterites determined from traces of fragment caused by uranium fission*. Doklady Earth Science Section, 175, 114-118.
- Boldyreva, A. M. (1939). *Appart an problème du rapport entre les propriétés morphologiques, physiques et chimiques de la cassiterite et la genèse*. Zap. Vseros. Min., 68, n.º 3.
- Clark, A. M.; Fejer, E. E.; Donaldson, J. D.; Silver, J. (1976). *The ^{119}Sn mössbauer spectra, cell dimensions and minor element contents of some cassiterites*. Mineralogical Magazine. Vol. 40, 895-898.

- Chetyrbotskaya, I. I.; Bykhouskii, I. I.; Getmanskii, I. I.; Shumov, G. F. (1966). *Tantalum contents in wolframites and cassiterites as criterion in prospecting for tantalum-deposits*. *Razvedka i okhrana Nedr.* 33 (8), 5-10. *Chemical Abst.*, 68 (1968).
- Grigorev, I. F. and Dolomanova, E. I. (1951). *Nouvelles données sur les particularités cristallographiques et typomorphiques de la cassitérite de genèses différentes*. *Tr. Min. Musée AN SSSR*, 3.
- Kosterin, A. V.; Kizyura, V. E. and Kochanovskii, V. M. (1966). *Zirconium and Hafnium cassiterites from some far East Deposits*. *Geokhimiya Mineral. Magmat. Obrazov.* 38-39. *Chemical Abst.* 67.
- Möller, P. and Dulski, S. (1983). *Fractionation of Zr and HF in cassiterite*. *Chemical Geology*, 40, 1-12.
- Murciego, A.; García Sánchez, A.; Martín Pozas, J. M.; Gracia, A. S. (1985). *Distribución de elementos menores y trazas en casiteritas de distintos tipos de yacimientos españoles*. *Cuad. do Lab. Xeolóxico de Laxe*, Vol. 9, 161-175.
- Stevenson and Taylor (1973). *Trace elements content of some cassiterites from Eastern Australia*. *Proceedings of the Royal Society of Queensland*, 841 (3).
- Varlamoff, N. (1949). *Relations entre les facies des cristaux de cassitérite de la region de Kalima (Congo Belge) et la géologie de leurs gisements*. *Annales de la Societé Géologique de Belgique*, 72, B289-316.
- Walia (1971). (In Clark et al., 1976.)
- Wychoff, R. W. G. (1963). *Crystal structures*. Vol. I. Intersciencias publishers. New York.

MINERAIS DOS GRUPOS PIRITE E MARCASITE: CRISTALOQUIMICA E PROPRIEDADES FISICAS DOS COMPOSTOS DE FERRO

M. O. Figueiredo¹, M. J. Basto², A. Alvarez³, J. L. Briansó³

¹ Centro de Cristalografia e Mineralogia, IICT, Lisboa

² Laboratório de Mineralogia e Petrologia, IST, Lisboa

³ Dept. Geología (área Crist. e Miner.), UAB, Barcelona

ABSTRACT. — A synopsis is presented on the crystalchemistry of the basic MX_2 crystal-structure types «pyrite» and «marcasite», and corresponding derivatives by distortion and/or anionic ordering. Geometric and topologic aspects accounting for changes in the state of chemical bonding are analysed, namely the geometry of anionic ordering. Geometric and topologic aspects accounting for changes in the state of chemical bonding are analysed, namely the geometry of anionic and cationic coordination polyhedra, X - X and M - M interatomic distances, and unit anionic volume. For the iron minerals (pyrite, marcasite, ferroselite, fröhbergite, löllingite, seinajökite, arsenopyrite and gudmundite), some interesting correlations were found between the reported crystalchemical parameters and changes in physical properties-like microhardness, reflectivity and density as a function of the chemical nature of the anion and of the crystal-structure type assumed by the mineral.

Key words: crystalchemistry, pyrite, marcasite.

RESUMO. — Apresenta-se uma síntese das características cristalquímicas dos tipos

estruturais estudados e que incluem os tipos básicos «pirite» e «marcasite» e os derivados correspondentes a distorções e/ou ordenações baseadas nestes tipos MX_2 .

Analisam-se aspectos geométricos e topológicos susceptíveis de reflectir alterações no estado de ligação química, em particular, a geometria dos poliedros de coordenação catiónica e aniónica, as distâncias interatómicas x-x e M-M, e o volume aniónico elementar. Para os minerais de ferro —pirite, marcasite, ferroselite, fröhbergite, löllingite, seinajökite, arsenopyrite e gudmundite— estabelecem-se correlações entre os ditos parâmetros cristalquímicos e as variações observadas relativamente a algumas propriedades físicas —tais como a microdureza, a reflectividade e a densidade— em função da natureza do anião X e do tipo estrutural assumido pelo mineral.

Palavras-chave: cristalquímica, pirite, marcasite.

Introdução

A influência de factores electrónicos nas propriedades físicas e cristalquímicas dos

compostos naturais de metais de transição com fórmulas gerais MX_2 , MX_2Y e MY_2 ($X = S, Se, Te$; $Y = As, Sb$), têm sido objecto de numerosos estudos nas duas últimas décadas (Pearson, 1965; Nickel, 1968; Brostigen e Kjekshus, 1970; Burns e Vaughan, 1970; Fleet, 1975; Tossell, 1984), todavia, não se logrou ainda alcançar um esclarecimento completo do tema.

De entre os metais da primeira série de transição, o ferro é o mais amplamente representado através das seguintes espécies minerais: a pirite e a marcasite (dimorfos FeS_2), a ferroselite ($FeSe_2$), a fröhbergite ($FeTe_2$), a löllingite ($FeAs_2$) a seinajökite ($FeSb_2$), a arsenopirite ($FeAsS$) e a gudmundite ($FeSbS$). As estruturas cristalinas destes minerais —à excepção do primeiro— apresentam o tipo estrutural da marcasite ou variantes deste por distorção e/ou ordenação aniónica (aplicando-se aqui a designação de «anião» ao elemento mais electronegativo, das colunas V e VIB do cristalocímicos destes minerais e esboçar tentativamente algumas relações úteis entre o quimismo, a estrutura cristalina e as propriedades físicas observadas; dos resultados alcançados se dá conta no presente trabalho.

Tipos estruturais básicos da pirite e da marcasite, e derivativos por distorção e/ou ordenação

A pirite e a marcasite possuem estruturas cristalinas estreitamente relacionadas pois correspondem a tipos estruturais polianiónicos de fórmula geral MX_2 contendo dímeros $[X - X]$, e apresentando coordenação octaédrica para o metal, $[M^oX_6]$, e pseudo-tetraédrica para o elemento não metálico, $[X^I - XM_3]$.

Estes dois tipos estruturais distinguem-se essencialmente pela configuração interna do arranjo octaédrico, isto é, pela distribuição espacial dos poliedros de coordenação catiónica e pela dimensionalidade inerente à ordem de polimerização observada (Figueiredo, Briansó, Basto e Alvarez, 1986). Na estrutura cristalina da pirite

ocorre partilha de todos os vértices entre três poliedros vizinhos — $[M^oX_{6/3}] = MX_2$ — dando lugar a um reticulado octaédrico tridimensional (3 D) com simetria cúbica, ao passo que na estrutura da marcasite se constituem cadeias poliédricas (dimensionalidade unitária) mediante arestas opostas comuns ao longo da direcção $[001]$, estas cadeias polimerizam bidimensionalmente segundo (001) por partilha adicional de todos os vértices entre cadeias vizinhas — $[M^oX_{(2+4/2)/2}] = MX_2$ —. Deste modo, embora as duas estruturas tenham a mesma estequiometria final, ela é atingida mediante processos de dimensionalidade distinta: 3 D e $(1 + 2)$ D. É expectável que estas diferenças de natureza cristalocímica sejam o reflexo de estruturas electrónicas distintas o que explica, aliás, que o tipo «pirite» ocorra apenas para o sulfureto de ferro, correspondendo o seleneto e o telureto desde metal ao tipo «marcasite».

O arseneto e o antimoneto de ferro apresentam ainda uma descrição cristalográfica idêntica à da marcasite, isto é, têm estruturas cristalinas isopontuais desta mas não isotópicas, visto que as distorções estruturais verificadas decorrem de uma interacção metal-metal por expansão da aresta octaédrica comum ao longo das cadeias poliédricas atrás referidas. Desta circunstância resulta uma relação axial c/b sensivelmente inferior à das marcasites (0.48 comparativamente a 0.62). O tipo estrutural da löllingite e da seinajökite é, pois, simultaneamente polianiónico por conter dímeros aniónicos $[X - X]$ e policatiónico por apresentar cadeias catiónicas $[-M - M-]$.

Situação semelhante se verifica relativamente ao sulfo-arseneto e ao sulfo-antimoneto de ferro, cujas estruturas diferem do tipo anterior pela menor dimensionalidade inerente ao processo de condensação catiónica (Figueiredo, 1984). De facto, observa-se nestes minerais uma distorção mais acentuada, com simetria triclinica e parâmetro reticular c duplo; a relação axial c/b (referida à célula unitária pseudo-monoclinica) tem um valor intermédio de cerca de 0.57, o qual reflecte a condensação catiónica em dímeros $[M - M]$ correspondentes à alternância de arestas comuns expandidas e cur-

tas ao longo das cadeias polédricas, e à existência de dois valores extremos das distâncias interatômicas metal-metal. O tipo estrutural da arsenopirite e da gudmundite é, portanto, duplamente dimérico, com polianíons [X - Y] e policatiões [M - M].

Apesar de não estarem representados entre os compostos de ferro devem ainda referir-se os tipos estruturais derivados da pirite por ordenação aniônica sem ruptura da simetria cúbica — caso da ulmanite, NiSbS— e por ordenação com distorção ortorrômbica-caso da cobaltite, CoAsS.

Relações entre estrutura cristalina, quimismo e propriedades físicas

Referimos já dois parâmetros cristalográficos susceptíveis de evidenciarem aspectos relativos ao estado de ligação, química: as distâncias interatômicas [x-x] e [M-M], e a relação axial c/b. Também os ângulos octaédricos [X - M - X] correspondentes às arestas partilhadas nas estruturas ortorrômbicas evidenciam a existência ou ausência de interações metal-metal: 106° na löllingite, 82° na marcasite e dois valores significativamente diferentes (82° e 99°) na arsenopirite.

Um outro dado cristalográfico particularmente útil é o volume aniônico elemental, isto é, a fracção de volume da

célula unitária atribuível em média a cada anião (Figueiredo e David-Gomes, 1983).

Na Tabela I listam-se os dados estruturais, os parâmetros cristalográficos e os valores de algumas grandezas físicas (dureza Vickers, peso específico e reflectividade) compilados da literatura sobre os minerais em estudo.

Das correlações esboçadas, as que se mostraram mais concludentes respeitam às relações de dependência entre o volume aniônico elemental e as propriedades físicas, em relação com o quimismo do mineral. Assim, a dureza declina linearmente com o incremento do número atômico do anião na série S-Se-Te (fig. 1), o que indica um grau de ionicidade crescente da ligação M - X, aliás previsível em função do incremento da polarizabilidade aniônica. Situação semelhante se verifica para a reflectividade, apresentando esta grandeza um valor sensivelmente elevado para o FeSb₂, como reflexo do carácter metálico deste composto (Fan, Rosenthal, Mckenzie e Wold, 1972), e valores médios dentro da gama expectável para a arsenopirite e a gudmundite relativamente à marcasite/löllingite e marcasite/seinäjokite (fig. 2). Contudo, a variação do peso específico em função do volume aniônico elemental não apresenta um andamento linear.

No que concerne aos parâmetros cristalográficos, obtiveram-se resultados

Tabela I
Parametros cristalográficos e propiedades físicas dos calcogenetos de Ferro

MINERAL	FÓRMULA	PARAMETROS RETICULARES				DADOS CRISTALOGRAFICOS	c/b	X-X, V (Å ³)	M-M (Å)	V (Å ³)	H (VHN)	G (g/cm ³)	R (%) (nm)
PIRITE	FeS ₂	5.418	-	-	-	cP12:Pa3(4a)(8c)K	-	2.177	3.832	19.88	913-2056	5.018	51-55 (589)
MARCASITE	FeS ₂	4.443	5.424	3.387	-	oP6:Pnnm(2a)(4g)XY	0.624	2.214	3.387	20.41	762-1561	4.887	48-52 (589)
FERROSELITE	FeSe ₂	4.799	5.782	3.583	-	oP6:Pnnm(2a)(4g)XY	0.620	2.515	3.583	24.85	700-861	7.2*	47-50 (546)
FRONBERGITE	FeTe ₂	5.266	6.268	3.874	-	oP6:Pnnm(2a)(4g)XY	0.618	2.907	3.874	31.96	250-279	8.0*	45 (580)
LÖLLINGITE	FeAs ₂	5.301	5.986	2.882	-	oP6:Pnnm(2a)(4g)XY	0.481	2.407	2.882	22.86	368-1048	7.4*	55 (589)
SEINÄJOKITE	FeSb ₂	5.833	6.538	3.192	-	oP6:Pnnm(2a)(4g)XY	0.488	2.882	3.197	30.48	255-380	7.938	61 (580)
ARSENOPIRITE	FeAsS	9.53	5.66	6.43	-90°	mC24:B2 ₁ /d(8e)XYZ	0.568	2.33	2.890 3.530	21.67	715-1354	6.07-6.28	51-54 (589)
GUDMUNDITE	FeSbS	10.00	5.93	6.73	-90°	mC24:B2 ₁ /d(8e)XYZ	0.567	2.613	2.698 4.042	24.99	402-588	6.72	41-57 (589)

(a) Símbolo cristalográfico abreviado (sistema, modo reticular, número de átomos por célula unitária); símbolo do grupo espacial seguido das posições equivalentes ocupadas com indicação dos parâmetros posicionais livres.

* Peso específico calculado para o composto puro.

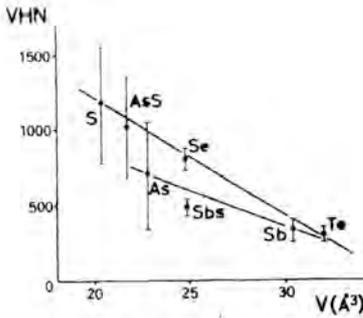


Figura 1. Variação da dureza Vickers (VHN) em função do volume aniónico elemental (V) em calcogenetos de ferro com tipo estrutural da marcassite ou afins.

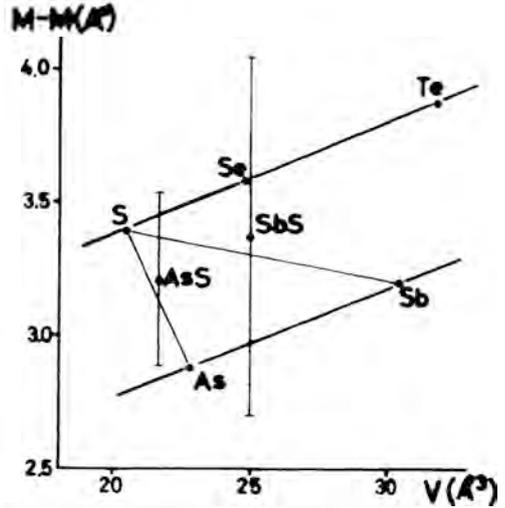


Figura 3. Variação das distâncias metal-metal (M-M) em função do volume aniónico elemental.

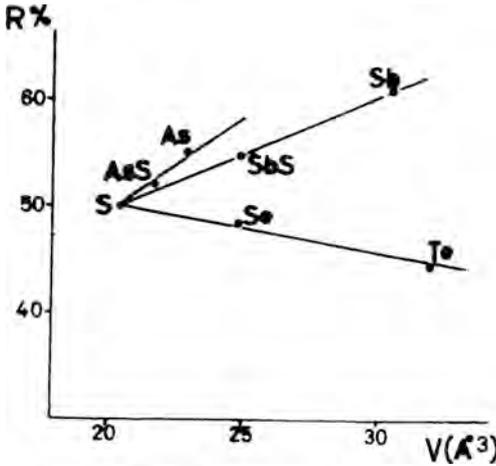


Figura 2. Variação da reflectividade (R) em função do volume aniónico elemental.

positivos e assaz interessantes nas correlações entre distâncias interatómicas e volume aniónico elemental. As distâncias M-M são sensivelmente mais elevadas para a série S - Se - Te relativamente à série As - Sb, denotando a ausência de interacção metal-metal nos minerais da primeira série, e apresentam um valor crescente com o incremento do número atómico do anião (Fig. 3); ao mesmo tempo, os minerais com dímeros cationicos e fracção estrutural aniónica mista As/S e Sb/S, apresentam valores médios das distâncias M - M quase coincidentes com a média dos valores

correspondentes aos termos extremos (löllingite/marcassite e seinajökite/marcassite). No tocante às distâncias de ligação no dímero aniónico [X - X], observam-se tendências análogas mas com diferenças sensivelmente atenuadas entre as séries S-Se-Te e As-Sb (Fig. 4), porém a arsenopirite e a gudmundite situam-se em posição intermédia relativamente aos pares marcassite/ferroselite e löllingite/seinajökite, respectivamente.

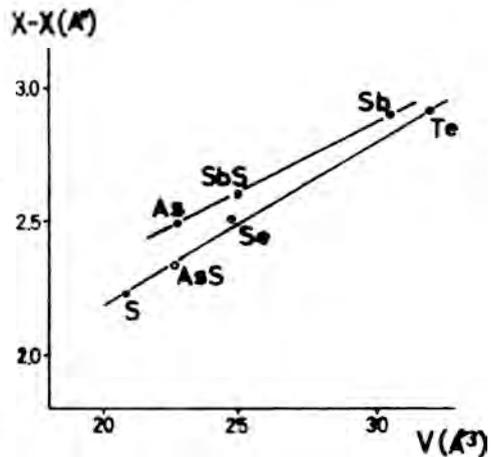


Figure 4. Variação da distância interatómica no dímero aniónico (X-X) em função do volume aniónico elemental.

Conclusões

As correlações lineares observadas entre o volume aniónico elementar nos calcogenetos de ferro e as distâncias interatómicas ou as grandezas físicas que reflectem o estado de ligação química nesses minerais (microdureza, reflectividade, densidade), demonstram o interesse e utilidade daquele parâmetro cristaloquímico em estudos sobre relações de dependência entre estrutura cristalina, quimismo e propriedades físicas, aplicados a grandes grupos minerais.

Por outro lado, os resultados obtidos contribuem para substanciar a ideia — aliás difundida e fundamentada por argumentos de ordem electrónica (Lutz e Wäschenbach, 1985) — de que ocorrem dois tipos estruturais distintos nos calcogenetos naturais dos metais de transição isopontuais do sulfureto de ferro ortorrômbico (marcasite).

Em face dos resultados alcançados na correlação propriedades físicas/quimismo aniónico nos calcogenetos de ferro, projecta-se alargar este tipo de estudos aos restantes metais de transição da primeira série (Mn, Co, Ni, Cu) com o objectivo de analisar a influência do quimismo metálico.

Agradecimientos

Os autores agradecem aos Conselhos de Reitores das Universidades dos dois Países as Acções Integradas concedidas nos anos de 1984-1985, tornando possível a preparação deste trabalho, que pôde ser concluído através do projecto mobilizador de Ciência de Materiais (CSIS, Espanha).

Bibliografia

Brostigen, G. & Kjekshus, A. (1970). *Bonding schemes for compounds with the pyrite, marcasite and arsenopyrite type structures*. Acta Chem. Scand. 24, 2983-2992.

Burns, R. G. & Vaughan, D. J. (1970). *Interpretation of the reflectivity*

behaviour of ore minerals. Amer. Min., 55, 1576-1586.

Fan, A.; Rosenthal, G. H.; McKenzie, H. & Wold, A. (1972). *Preparation and properties of FeAs₂ and FeSb₂*. J. Solid St. Chem., 5, 136-143.

Figueiredo, M. O. (1984). *The interplay of chemical and structural data in the classification of minerals*. 9.º Congr. Eur. Crist. Torino (resumo).

Figueiredo, M. O.; Brianso, J. L.; Basto, M. J. & Alvarez, A. (1986). *fundamentos cristaloquímicos de la sistemática general de los sulfuros y sulfosales metálicos*. Acta Geol. Hispánica. Em publicação.

Figueiredo, M. O. & David-Gomes, R. A. (1983). *O volume aniónico elementar em feldspatos*. Bol. Soc. Geol. Port., XXIII, 45-48.

Fleet, M. E. (1975). *Structural chemistry of marcasite and pyrite type phases*. Zeit. Krist., 142, 332-346.

Lutz, H. D.; Schneider, G. & Kliche, G. (1983). *Chalcides and pnictides of group VIII transition metals: far-infrared spectroscopic studies on compounds MX₂, MXY and MY₂ with pyrite, marcasite and arsenopyrite structure*. Phys. Chem. Min., 9, 109-114.

Lutz, H. D. & Wäschenbach, G. (1985). *Infrared spectra, directional dispersion of the phono modes and dynamical effective charges of FeS₂-marcasite*. Phys. Chem. Min., 12, 155-160.

Nickel, E. H. (1968). *Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and löllingite structures*. Canad. Min., 9, 312-321.

Pearson, W. B. (1965). *Compounds with the marcasite structure*. Zeit. Krist., 121, 449-462.

Tossell, J. A. (1984). *A reinterpretation of the electronic structures of FeAs₂ and related minerals*. Phys. Chem. Min., 11, 75-80.

Tossell, J. A.; Vaughan, D. J. & Burdett, J. K. (1981). *Pyrite, marcasite and arsenopyrite type minerals: crystal chemical and structural principles*. Phys. Chem. Min., 7, 177-184.

ANÁLISIS DE LA FORMA DE LAS PARTICULAS DE SiO_2 POR ESPECTROSCOPIA IR

M. Ocaña, V. Fornés y C. J. Serna

Instituto de Ciencias de Materiales C.S.I.C. Serrano, 115 bis. 28006 Madrid

ABSTRACT. — The effect of the particle shape on the IR spectra of amorphous silica, α -Quartz and α -Cristobalite has been analysed using the theory of the Average Dielectric Constant. The comparison between the observed and calculated spectra shows the applicability of this theory to compounds with some degree of covalent character, irrespective to their crystallinity. For the case of cristobalite the theory permits a partial determination of its optical constants.

Key words: Amorphous silica, α -Quartz, α -Cristobalite, infrared spectra, particle shape.

RESUMEN. — En el presente trabajo se analiza el efecto que la forma de las partículas tiene sobre el espectro infrarrojo de sílice amorfa, α -cuarzo y α -cristobalita. El análisis de los espectros se ha llevado a cabo mediante la teoría de la Constante Dieléctrica Promedio. Del buen acuerdo entre los espectros calculados y observados se deduce la aplicabilidad de dicha teoría para compuestos con marcado carácter covalente e independientemente de su cristalinidad. Para el caso de la α -cristobalita, esta teoría permite determinar indirectamente sus constantes ópticas.

Palabras clave: Sílice amorfa, α -cuarzo, α -cristobalita, espectros infrarrojos, forma de partículas.

Introducción

Es bien conocido que la morfología de las partículas sólidas es un reflejo de sus condiciones de formación y posterior evolución geoquímica. Recientemente, se ha demostrado que el espectro IR de un sólido microcristalino depende de la forma de sus partículas. Este hecho es consecuencia de la polarización a que son sometidas éstas por interacción con el campo eléctrico de la radiación incidente (Luxon y col., 1969). Mediante la evaluación de este efecto puede determinarse la forma de las partículas del sólido cuantitativamente sin tener que recurrir a la microscopía electrónica, técnica más laboriosa y de difícil cuantificación.

La teoría de la constante dieléctrica promedio (CDP) permite analizar el efecto de la forma de las partículas sobre el espectro IR de un sólido microcristalino (Hayashi y col. 1979). Esta teoría sólo es aplicable para partículas de tamaño inferior a la

longitud de onda de la radiación incidente y tiene en cuenta además el estado de agregación de las mismas y la matriz en que se encuentran inmersas. La aplicabilidad de esta teoría para compuestos de carácter iónico ha sido estudiada por diversos autores (Luxon y col., 1969; Martín y Schaber, 1977; Serna y col. 1987).

En el presente trabajo se analiza, mediante la citada teoría, el efecto que la forma de las partículas tiene sobre el espectro IR de α -cuarzo, α -cristobalita y sílice amorfa, lo que nos permitirá determinar la aplicabilidad de dicha teoría para compuestos de marcado carácter covalente (Duffy, 1986). Por otra parte, el estudio de la α -cristobalita nos permitirá abordar el caso de compuestos para los cuales, no existen en la bibliografía datos completos de sus constantes ópticas.

Parte experimental

a) Síntesis y caracterización de las muestras

En la Tabla I se resumen el origen y las características de las distintas muestras estudiadas. La caracterización de las mismas fue llevada a cabo, en todos los casos, mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica.

La muestra de sílice amorfa de forma laminar fue obtenida por hidrólisis de tetraetil silicato (TEOS) en medio alcohólico a 60 °C con una relación molar $H_2O/TEOS = 1$. Posteriormente, la muestra fue calentada

a 110 °C durante 17 horas para eliminar el agua (Duran y col. 1986).

La muestra de sílice amorfa de forma esférica fue obtenida por tratamiento de cabosil (150 Å) en medio amoniacal a ~ 170 °C y ~ 10 atmósferas.

Se han estudiado dos muestras de α -cuarzo, una natural (Fontaineblau, Francia) molida durante 1 hora en un molino de carbón, y otra sintética, obtenida a partir de Cabosil (150 Å) en KOH 0.1 M. a ~ 170 °C y 10 atmósferas en presencia de iones SO_4 (relación molar $SiO_2/SO_4 = 4$).

La muestra de α -cristobalita fue obtenida por calcinación de ácido silícico de pureza analítica, a 1.500 °C durante 2 horas, en crisoles de platino (Moya, 1969).

Los diagramas de difracción de rayos X mostraron que tanto las muestras de α -cuarzo como las de α -cristobalita eran puras.

Los espectros IR de las distintas muestras (KBr) fueron registrados en un Espectrofotómetro Perkin Elmer 580B equipado con Estación de Datos.

b) Análisis de los espectros IR

El análisis del efecto de la forma de las partículas sobre el espectro IR de las muestras estudiadas fue llevado a cabo mediante la teoría de la constante dieléctrica promedio. Según esta teoría, el coeficiente de absorción viene dado por la siguiente expresión:

$$K = \frac{\omega}{C} \frac{\epsilon''_{av}(\omega)}{n_{av}(\omega)} \quad (1)$$

Tabla I
Origen y características de las distintas muestras estudiadas

Muestra	Origen	Características de las partículas
SiO_2 amorfo	Tratamiento a 170°C (en autoclave) de SiO_2 en $OHNH_4 \sim 8M$	Próximas a la esfera ($\sim 0.3 \mu m$)
SiO_2 amorfo	Hidrólisis de TEOS	Laminares heterogéneas ($\sim 0.02 \mu m$)
α -Cuarzo	Natural molido	Laminar ($\sim 0.75 \mu m$)
α -Cuarzo	Tratamiento a 170°C (en autoclave) de SiO_2 en $OHK 0.1 M$	Laminar ($\sim 1 \mu m$)
α -Cristobalita	Calcinación de ácido silícico a 1500°C, 2 horas	Laminar ($\sim 1 \mu m$)

donde:

ω = frecuencia

c = Velocidad de la luz

$\epsilon''_{av}(\omega)$ = Parte imaginaria de la constante dieléctrica promedio, ϵ_{av} , del medio compuesto por el sólido absorbente y la matriz en que se encuentra inmerso.

$n_{av}(\omega)$ = Parte real del índice de refracción promedio del medio compuesto.

ϵ''_{av}/n_{av} se determinan a partir del valor de la constante dieléctrica promedio, que para el caso de partículas esféricas viene dado por:

$$\epsilon_{av} = \epsilon_m \left[1 + f \frac{3(\epsilon - \epsilon_m)}{(1-f) + \epsilon_m(2+f)} \right] \quad (2)$$

donde:

ϵ_m = constante dieléctrica de la matriz.

f = factor de llenado que se define como la fracción del volumen total que ocupan las partículas.

ϵ = constante dieléctrica del sólido absorbente que es función de la frecuencia.

Como puede observarse, para determinar el valor de ϵ_{av} , es necesario conocer previamente la variación en el sólido objeto de estudio, de ϵ en función de la frecuencia que se calcula a partir de las constantes ópticas del sólido. Estas se determinan mediante técnicas de reflexión especular en monocristales y se pueden expresar a través de 3 parámetros (frecuencia, intensidad y amortiguación) para cada modo de vibración.

Para el caso de partículas con forma elipsoidal cualquiera, la ecuación (2) fue generalizada por Hayashi y col. (1979). En ella, la forma de las partículas se tiene en cuenta a través de unos factores de depolarización (g) cuyo valor puede variar de 0 a 1, cumpliéndose que $g_1 + g_2 + g_3 = 1$, donde los subíndices se refieren a cada uno

de los ejes principales del elipsoide. Para elipsoides de relaciones axiales conocidas, los valores de g pueden calcularse a partir de las relaciones dadas por Osborn (1945).

En nuestro caso es conveniente asimilar las partículas a elipsoides de revolución ya que tanto el cuarzo como la cristobalita son uniaxiales. En este caso, $g_2 = g_3$.

El cálculo de los espectros fué llevado a cabo mediante un ordenador Hewlett-Packard 9845 B a través de un programa escrito en HP-BASIC.

Resultados y Discusión

Silice amorfa

Los cálculos han sido efectuados utilizando las constantes ópticas obtenidas por Steyer y col. (1974), considerando que existen tres modos fundamentales de vibración en el SiO₂ amorfo.

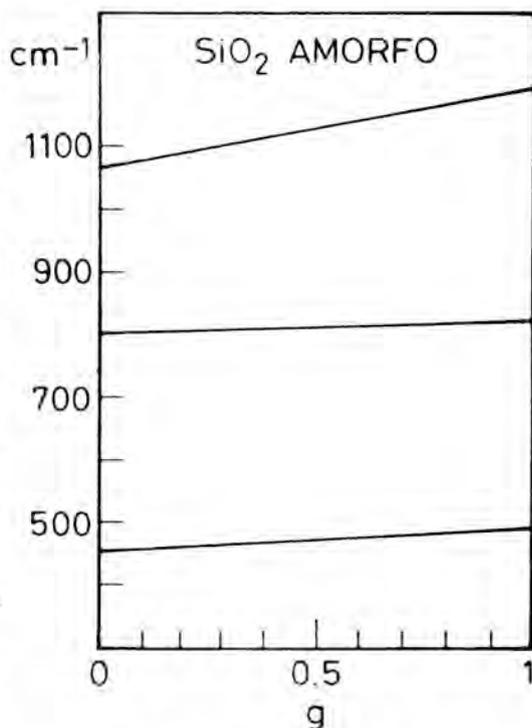


Figura 1. Variación de los modos de vibración de la sílice amorfa en función del factor de forma (g), empleando como matriz KBr.

En la Fig. 1, se muestra la variación de las frecuencias de los tres modos de vibración de la sílice amorfa en función del factor de forma, g , empleando como matriz KBr. En primer lugar, puede observarse que las frecuencias de los modos de vibración varían entre $455-495\text{ cm}^{-1}$, $800-820\text{ cm}^{-1}$ y $1065-1200\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, siendo las frecuencias que aparecen en primer lugar de cada par, las correspondientes a los modos transversales y las que aparecen en segundo lugar, las correspondientes a los modos longitudinales. Por otra parte, puede observarse en dicha figura que el modo que presenta una mayor variación con la forma de las partículas, es el de más alta frecuencia lo cual está de acuerdo con su asignación a movimientos de tensión de oxígeno (Lippincott y col. 1958).

Este tipo de gráficas son útiles para el caso en que no se conozca la forma de las partículas de un sólido y se disponga de su espectro IR. Conocidas las frecuencias de absorción, se determina mediante esta gráfica, el valor del factor de forma promedio y a través de éste la forma de las partículas.

En la Fig. 2, se muestra el espectro experimental de la sílice amorfa próxima a la esfera, junto con el calculado para $g_1 = 0.16$ (esferoide). Como puede observarse existe un buen grado de ajuste entre ambos espectros. En la figura 3, se representa el espectro obtenido para la muestra con forma laminar heterogénea, junto con el calculado para cuatro tipos de láminas con distinta relación axial. En primer lugar, hemos de hacer notar que las bandas que aparecen a 960 y 570 cm^{-1} corresponden a modos localizados y por lo tanto no están incluidos en la teoría. Por otra parte, en este caso ha sido necesario considerar una distribución de formas laminares de distinto espesor para reproducir el espectro experimental, lo cual está de acuerdo con las observaciones por microscopía electrónica. Los valores de g empleados fueron: $g_1 = 0.9$ (30%), 0.8 (30%), 0.6 (20%) y 0.4 (20%). En la figura puede observarse además la contribución de las distintas formas por separado.

De la observación de los espectros experimentales de las figuras 2 y 3 se deduce que

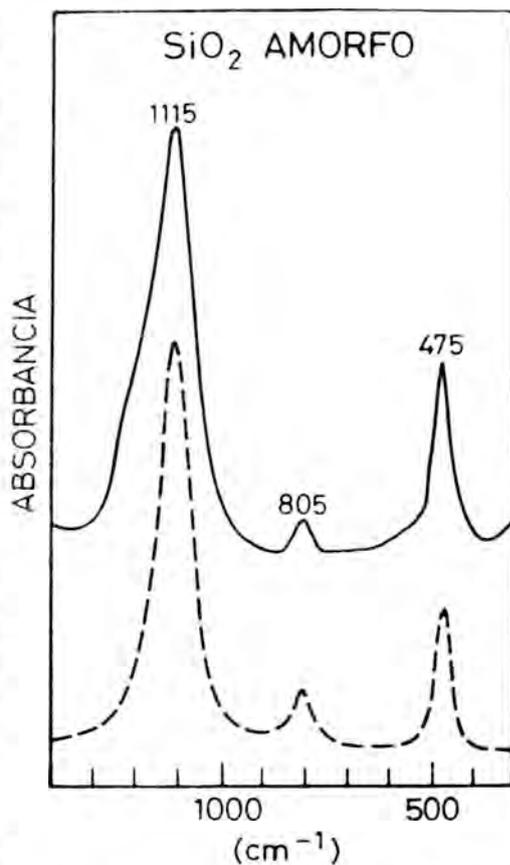


Figura 2. Espectro IR de sílice amorfa con morfología próxima a la esfera: (-----) experimental; (- - -) calculado para $g_1 = 0.16$ ($f = 0.0005$).

la mayor diferencia entre ambos es la presencia de un hombro en la región espectral de alta frecuencia. Este hombro es característico de las muestras que presentan carácter laminar.

De la comparación de los espectros experimentales y calculados para la sílice amorfa, se deduce que la teoría de la constante dieléctrica promedio permite analizar el efecto de la forma sobre el espectro IR de sólidos no cristalinos, con marcado carácter covalente.

α -cuarzo

El α -cuarzo cristaliza en el sistema trigonal. Pertenece al grupo espacial de simetría

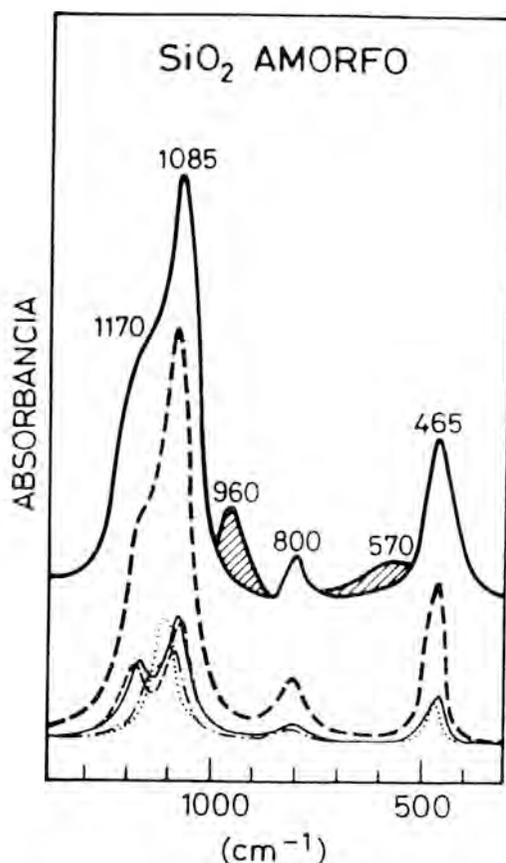


Figura 3. Espectro IR de sílice amorfa con morfología laminar: (—) experimental; (---) calculado para $g_1 = 0.9$ (30%), 0.8 (30%), 0.6 (20%) y 0.4 (20%).

El factor f total empleado es 0.0005 . (Las absorciones en el espectro experimental a 960 y 570 cm^{-1} se deben a modos localizados; Si-O-H).

$P3_1 21 (D^4_3)$ con 3 fórmulas por celdilla unidad ($z = 3$). El análisis de sus modos normales de vibración mediante la teoría de grupos predice 12 modos activos en IR, 4 de simetría A_2 y 8 de simetría E.

Los parámetros ópticos utilizados en nuestros cálculos han sido obtenidos por Spitzer y Kleinman (1961) y por Russel y Bell (1967).

En la figura 4 se muestra la variación de las frecuencias de los modos de vibración

del α -cuarzo en función del factor de forma g , empleando KBr como matriz.

Como puede observarse, la frecuencia de los modos varía entre (ω_T y ω_L , siendo ω_T la frecuencia de los modos transversales y ω_L la frecuencia de los modos longitudinales. Por otra parte, se observa que los modos que presentan mayor variabilidad con la forma de las partículas son los de la región de alta frecuencia, los cuales, como en el caso de la sílice amorfa, son usualmente asignados a movimientos de tensión de oxígeno (Lippincott y col. 1958). Consecuentemente, sólo en estos modos de

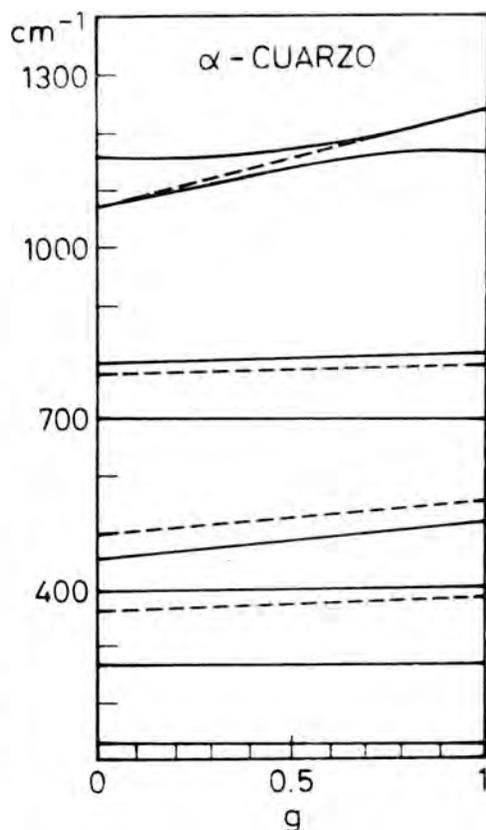


Figura 4. Variación de los modos de vibración del α -cuarzo en función del factor de forma (g) empleando como matriz KBr, (---) modos A_2 ; (-----) modos E.

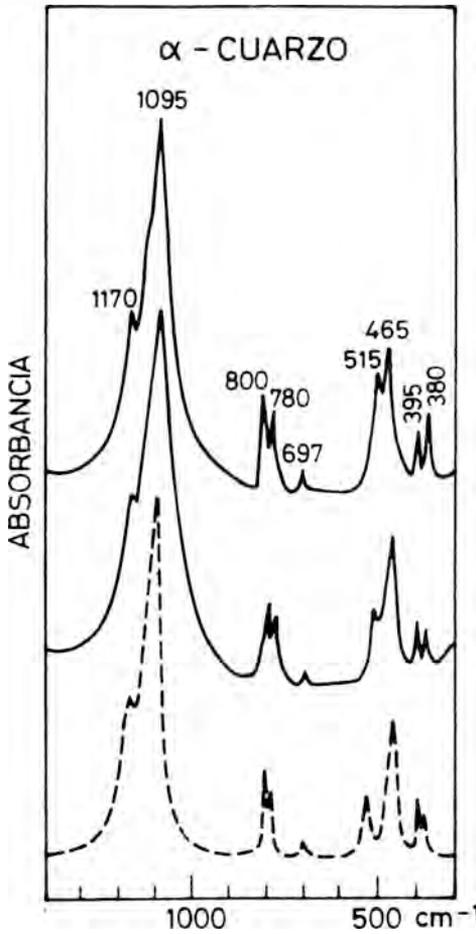


Figura 5. Espectros IR de α -cuarzo: (-----) experimental; sintético (superior), natural (inferior). (---) calculado para $g_1 = 0.6$ ($f = 0.10$).

alta frecuencia podrán observarse diferencias debido a la forma de las partículas.

En la figura 5 se presentan los espectros obtenidos para las muestras de α -cuarzo, natural y sintético, junto con el calculado para $g_1 = 0.6$ (laminar). En primer lugar, puede observarse que los espectros experimentales son muy similares en cuanto a posición y anchura de las bandas de absorción. Únicamente cabe resaltar que las in-

tensidades relativas del doblete que aparece en la región espectral de baja frecuencia, están invertidas. De la similitud entre ambos espectros se deduce que las partículas de α -cuarzo tienden a adoptar formas laminares independientemente de su origen. En efecto, según Krinsley y Smalley (1973), las partículas de α -cuarzo inferiores a $100 \mu\text{m}$, son tanto más laminares cuanto menor es su tamaño. Debido a este hecho, el espectro IR del α -cuarzo es muy similar en todos los casos, independientemente del origen de las muestras.

Del buen grado de ajuste entre los espectros experimentales y calculado, se deduce que la teoría de la constante dieléctrica promedio puede extenderse al caso de un sólido

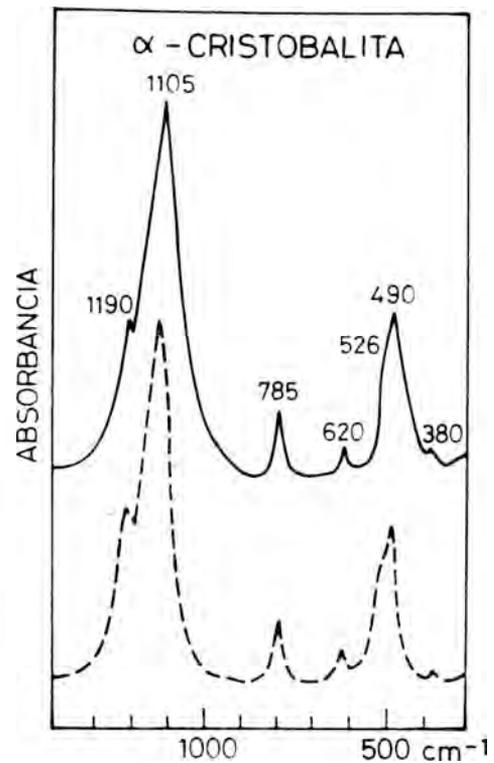


Figura 6. Espectro IR α -cristobalita: (-----) experimental; (---) calculado para $g_1 = 0.6$ ($f = 0.0005$).

microcristalino anisotrópico con marcado carácter covalente.

α -cristobalita

La α -cristobalita cristaliza en el sistema tetragonal con 4 fórmulas por celdilla unidad. Perteneció al grupo de simetría $P4_12_1(D^4_4)$. El análisis mediante teoría de grupos de sus modos normales de vibración predice 12 modos activos en IR, 4 de simetría A_2 y 8 de simetría E.

Como no existen en la bibliografía datos completos de las constantes ópticas de la α -

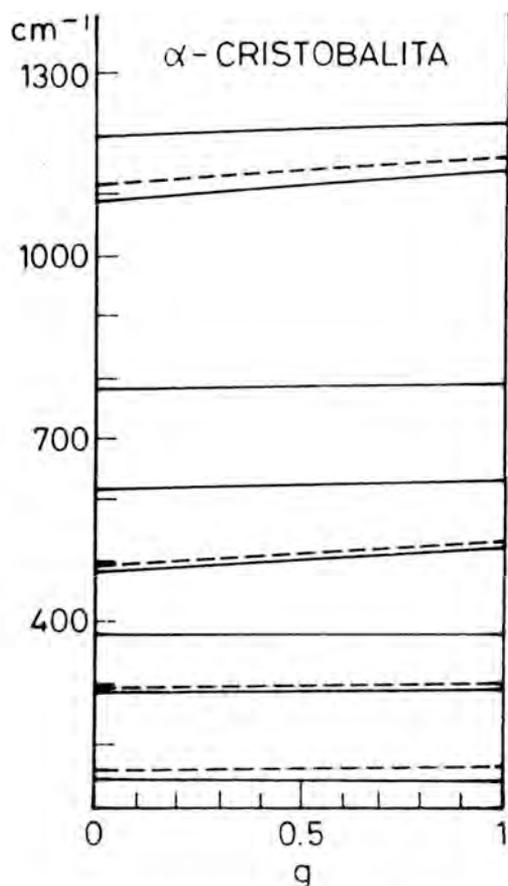


Figura 7. Variación de los modos de vibración de la α -cristobalita en función del factor de forma (g) empleando como matriz KBr. (---) modos A_2 ; (-----) modos E.

cristobalita, las frecuencias de los modos transversales han sido obtenidas a partir de los espectros Raman (modos E) y de reflexión IR e IR lejano (modos A_2). La diferencia entre ω_L y ω_T para los distintos modos, se ha supuesto semejante a la existente para el α -cuarzo, ya que el enlace es muy similar en ambos polimorfos. Partiendo de estos valores, se ha calculado el espectro IR para la forma media de partículas observada por microscopía electrónica. Por un procedimiento de cálculo de prueba y error se han refinado los valores de los parámetros hasta conseguir un buen grado de ajuste entre el espectro experimental y el calculado.

En la figura 6 se muestra el espectro experimental de la muestra de α -cristobalita junto con el calculado, para $g_1 = 0.6$ (lamina), y en la tabla II se presentan los valores de los parámetros utilizados.

Tabla II
Constantes ópticas de la α -cristobalita en el infrarrojo

	ω_T	ω_L	$4\pi\epsilon$	τ	ω_{ex}
$\omega_{(A_2)}$	ω_1	160	170	0.15	0.020
	ω_2	295	305	0.23	0.070
	ω_3	495	540	0.48	0.083
	ω_4	1120	1160	0.37	0.040
$\omega_{(E)}$	ω_1	145	145	0.01	0.035
	ω_2	297	297	0.03	0.035
	ω_3	390	390	0.02	0.037
	ω_4	495	525	0.30	0.086
	ω_5	620	635	0.04	0.039
	ω_6	765	796	0.48	0.036
	ω_7	1089	1144	0.27	0.051
	ω_8	1193	1221	0.05	0.064

En la figura 7 se presenta la variación de la frecuencia de los distintos modos de la α -cristobalita en función del factor de forma, g , empleando como matriz KBr. Como puede observarse al igual que para la sílice amorfa y el α -cuarzo, los modos cuya frecuencia presentan una mayor variabilidad con la forma de las partículas son aquellos que son asignados a vibraciones de tensión

de oxígeno, los cuales corresponden a la región espectral de alta frecuencia.

De este estudio se deduce que la teoría de la constante dieléctrica promedio permite determinar indirectamente las constantes ópticas de un sólido a partir de su espectro IR.

Conclusiones

De los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones:

- La teoría C.D.P. es aplicable al caso de compuestos con marcado carácter covalente.
- El grado de cristalinidad de un sólido no parece limitar la aplicabilidad de la teoría.
- La aplicación de la teoría C.D.P. permite determinar las constantes ópticas de un sólido a partir de su espectro IR.
- Por último, de la observación de los espectros IR de las muestras de α -cuarzo natural y sintético, parece deducirse que sus partículas tienen tendencia a adoptar formas laminares, independientemente de su origen.

Bibliografía

- Duffy, J. A. (1986). *Chemical Bonding in the Oxides of the Elements: A New Appraisal*. J. Sol. Stat. Chem., 62, 145-147.
- Durán, A.; Serna, C. J.; Fornés, V. y Fernández, J. M. (1986). *Structural Considerations about SiO₂ Glasses Prepared by Sol-Gel*. J. Non-Cryst. Solids 82, 69-77.
- Hayashi, S.; Nakamori, N. y Kanamori, H. (1979). *Generalized Theory of Average Dielectric Constant and its Application to Infrared Absorption by ZnO Small Particles*. J. Phys. Soc. Japan, 46, 176-183.
- Krinsley, D. y Smalley, I. (1973). *The Shape and Nature of Small Sedimentary Quartz Particles*. Science, 180, 1277-1279.
- Lippincott, E. R.; Van Valkenburg, A.; Weir, C. E. y Bunting, E. N. (1958). *Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide*. J. Res. Nat. Bur. Standards, 61, 61-70.
- Luxon, J. T., Donald, J., Montgomery, J. y Summit, R. (1969). *Effect of Particle Size and Shape on the Infrared Absorption of Magnesium Oxide Powders*. Phys. Rev., 188; 1345-1356.
- Moya, J. (1969). *Etapas iniciales de la reacción en estado sólido entre la cristobalita y el óxido de plomo*. Universidad Complutense. Madrid.
- Osborn, J. A. (1945). *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*. Phys. Rev., 67, 351-357.
- Russel, E. E. y Bell, E. E. (1967). *Measurement of the Optical Constants of Crystalline Quartz in the Far Infrared with the Asymmetric Fourier-Transform Method*. J. Op. Soc. Am. 57, 341-348.
- Serna, C. J.; Ocaña, M. e Iglesias J. E. (1987). *Optical Properties of α -Fe₂O₃ Microcrystals in the Infrared*. J. Phys. C., 20, 473-484.
- Spitzer, N. G. y Kleinman, D. A. (1961). *Infrared Lattice Bands of Quartz*. Phys. Rev., 121, 1324-1335.
- Steyer, T. R., Day, K. L. y Huffman, D. R. (1974). *Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres*. App. Opt., 13, 1586-1590.

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO EN SOLUCION ACUOSA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN: APLICACION A CRISTALES DE KDP*

F. Rull¹, A. del Valle¹, S. Veintemillas² y F. Sobron³

¹ Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias, Valladolid, Spain

² Instituto Jaime Almera, C.S.I.C. Barcelona, Spain

³ Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Valladolid, Spain

ABSTRACT. — The main aim of this work is to characterise KPO_4H_2 aqueous solutions at room temperature and as function of temperature by Raman Spectroscopy in relation with the mechanism involved in crystal growth.

Key word: Crystal growth, Raman Spectroscopy.

Introducción

El conocimiento de los procesos microscópicos que ocurren en una solución acuosa concentrada pueden ser utilizados con gran provecho en el estudio de los mecanismos de crecimiento cristalino a partir de esa solución.

La descripción microscópica se realiza habitualmente en términos de las intera-

ciones intermoleculares que ocurren en el seno de la solución (soluto-solvente, soluto-soluto y solvente-solvente) mientras que el crecimiento cristalino se suele interpretar en términos de las unidades de crecimiento y las funciones termodinámicas que lo gobiernan.

Esta conexión entre la descripción microscópica de la solución y las propiedades macroscópicas, incluida la morfología del cristal, se presenta como la aspiración última de nuestra investigación en este campo.

Dentro de esta línea, se pretende en este trabajo, realizar una caracterización dinámico vibracional por espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de KPO_4H_2 (KDP) a temperatura ambiente y en función de la temperatura.

El objetivo principal de tal caracterización es la determinación de posibles especies de asociación o disociación entre las moléculas del soluto, su concentración y su influencia en los mecanismos de crecimiento de los cristales de KDP.

* Trabajo realizado dentro del proyecto «Crecimiento de cristales a partir de solución acuosa», n.º 603.555 de la programación 85-87 del CSIC y la CAICYT.

Experimental

Las soluciones acuosas fueron preparadas por disolución de cantidades pesadas de KPO_4H_2 químicamente puro en agua. Una vez disueltas completamente se midieron la densidad y el índice de refracción a fin de obtener una curva de calibrado que nos permitiera correlacionar la intensidad integrada de las bandas Raman observadas con la concentración de las especies moleculares difusoras. Los espectros Raman polarizados fueron tomados con un espectrómetro Ramanor HG2S utilizando como radiación excitatriz las líneas a 514.5 y 488.0 nm de un laser de argón ionizado Coherent-Radiation. Los datos fueron a su vez digitalizados y guardados en soporte magnético utilizando un ordenador acoplado con el espectrómetro.

Se han registrado las componentes vertical y horizontal del espectro y calculado a partir de ellas la parte isotrópica y la parte anisotrópica del tensor polarizabilidad derivado.

Para las medidas en función de la temperatura se ha utilizado una célula termostaticada con una precisión de $\pm 0.5^\circ \text{C}$.

Discusion de resultados

En la Fig. 1 se presenta el efecto de la concentración sobre las frecuencias internas del anión H_2PO_4^- a temperatura ambiente. Se observan seis bandas las cuales pueden ser asignadas a diferentes movimientos internos del anión suponiendo que su simetría es C_{2v} (Preston y Adams, 1979; Chapman y Thirlwell, 1964).

Así, las bandas débiles y anchas encontradas a 385 y 515 cm^{-1} son comunmente asignadas a los movimientos de deformación angular del anión. Las bandas a 875 y 940 cm^{-1} son atribuidas respectivamente a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica $\nu(\text{P}(\text{OH})_2)$ mientras que las bandas a 1075 y 1150 cm^{-1} lo son respectivamente a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica $\nu(\text{PO}_2)$.

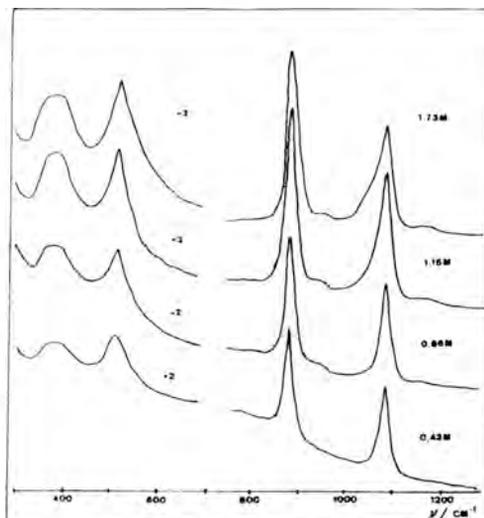


Figura 1. Efecto de la concentración de KH_2PO_4 sobre las frecuencias internas del ion H_2PO_4^- a temperatura ambiente.

Sobre la banda a 1075 cm^{-1} aparece una marcada asimetría por el lado de las bajas frecuencias que aumenta la anchura a media altura de 24.5 cm^{-1} a la concentración 0.07 M a 37.5 cm^{-1} a 1.7 M (Fig. 2).

Sobre la banda a 870 cm^{-1} también se observa una pequeña asimetría pero por el lado de las altas frecuencias.

Estos hechos son claramente el resultado del establecimiento de interacciones entre los aniones fosfato en las que intervienen ambos enlaces P-OH y P-O.

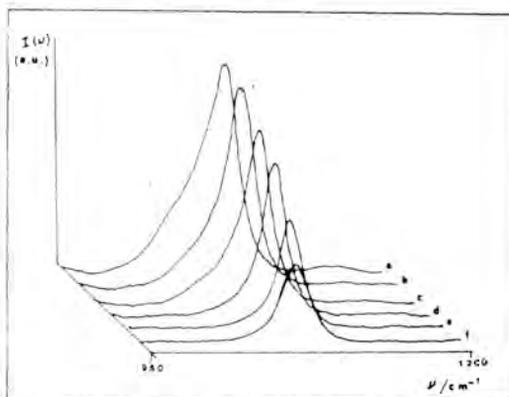


Figura 2. Efecto de la concentración sobre la banda Raman a 975 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu_1(\text{P}(\text{OH})_2)$ del ion H_2PO_4^- .

Las únicas especies moleculares que cabe considerar en la solución acuosa a las concentraciones y pH medidos, hasta la saturación son, el catión hidratado, el anión hidratado, la asociación dimérica entre aniones y las moléculas de solvente (Santiago, 1979; Ferroni, 1976). Por consiguiente, el origen de las modificaciones encontradas en las bandas de tensión simétrica $\nu(\text{PO}_2)$ y $\nu(\text{P}(\text{OH})_2)$ debe encontrarse en la dimerización de los iones fosfato.

A fin de profundizar en esta posibilidad de asociación dimérica se ha realizado un análisis por transformada de Fourier del perfil de la banda a 1.075 cm^{-1} que permite obtener un espectro con resolución mejorada. Los resultados obtenidos por este análisis se muestran en la Fig. 3 tomando como base componentes Gaussianas.

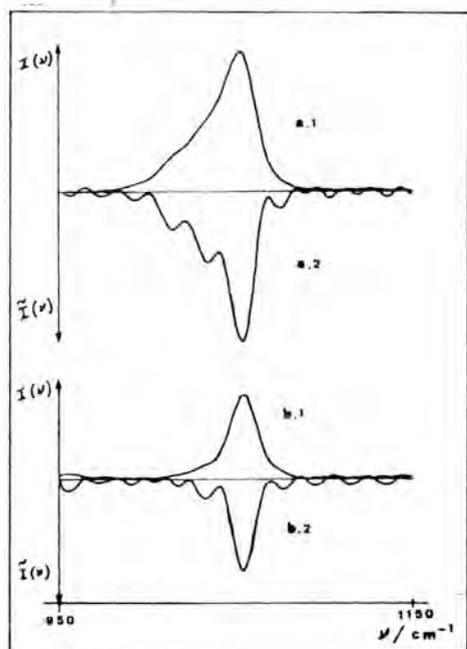


Figura 3. Análisis por transformada de y b.1 corresponden al espectro real a las concentraciones 1.73 M y 43 M respectivamente, a.2 y b.2 corresponden al espectro con resolución mejorada para esas concentraciones.

La banda a 1.075 cm^{-1} muestra tres componentes a baja concentración, las

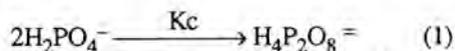
cuales aumentan a cinco para soluciones concentradas. Un análisis paralelo tomando como base para las componentes un perfil Lorentziano muestra sólo dos componentes para las soluciones diluidas y tres para las concentradas.

Un estudio del perfil de la banda Raman a 1.075 cm^{-1} observada para soluciones muy diluidas, muestra que ésta puede ser correctamente ajustada por bandas cuyo perfil tiene 80 % de carácter Gaussiano y 20 % de carácter Lorentziano.

En consecuencia, la banda experimentalmente observada a 1.075 cm^{-1} puede interpretarse a partir de tres componentes cuyos parámetros de anchura e intensidad se han determinado mediante un programa de ajuste no lineal basado en el método de mínimos cuadrados (Luu et al., 1982).

Las dos primeras componentes situadas a 1.035 y 1.052 cm^{-1} son asignadas a dos configuraciones diferentes de la dimerización entre fosfatos, mientras que la tercera, a 1.075 cm^{-1} es asignada al ión monomero.

Asumiendo que el factor molar de difusión Raman sea igual para todas las especies presentes, podemos, a partir del área integrada de cada componente, calcular su concentración relativa y por consiguiente estimar la constante de equilibrio de la reacción:



El valor obtenido de $K_c = 0,30 \pm 0,06 \text{ lM}^{-1}$ es independiente de la concentración y está en acuerdo con resultados previos obtenidos a partir de medidas potenciométricas (Ferroni, 1976) y ligeramente más bajo que el obtenido por espectroscopía Raman por Preston (Preston y Adams, 1979) en base a dos componentes.

A continuación, se ha realizado un análisis similar sobre los espectros tomados independientemente en dos soluciones a concentraciones fijas de 1.08 M y 1.60 M en el margen de temperaturas $25^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$.

En ambos casos, la constante de equilibrio K_c aumenta con la temperatura, lo que significa que el equilibrio se desplaza hacia la formación del dímero. En la Fig. 4 se

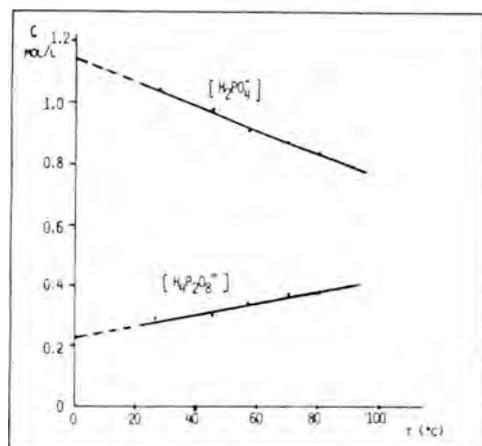


Figura 4. Representación de la variación de la concentración del monómero $[H_2PO_4]$ y el dímero $[H_4P_2O_8^{2-}]$ en función de la temperatura para una solución 1.60 M de KH_2PO_4 .

muestra la variación de la concentración de las especies monomérica y dimérica en función de la temperatura. Ambas se comportan linealmente con un coeficiente de regresión superior a 0.99.

A partir de estos datos es posible deducir las funciones termodinámicas de la reacción (1) utilizando la conocida expresión:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T}$$

donde ΔS° y ΔH° son respectivamente la entropía y la entalpía de formación en condiciones standard mientras que R y T tienen los significados habituales.

Si ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura resultará que $\ln K_c$ será función lineal de $1/T$.

En la Fig. 5 puede verse este resultado donde $\ln K_c$ se ajusta por una línea recta con un coeficiente de regresión $r = 0.999$ por lo que a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen obtenemos respectivamente $\Delta H^\circ = 12.250 \text{ JM}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = 29.8 \text{ JM}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

También podemos utilizar el valor de $\ln K_c$ para calcular la entalpía libre de formación a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln K_c$$

resultando un valor $\Delta G^\circ = 3.260 \text{ MJ}^{-1}$ a temperatura ambiente y observándose que disminuye ligeramente a medida que la temperatura aumenta.

Las conclusiones obtenidas de estos resultados pueden resumirse de la siguiente manera:

a) El proceso de dimerización de iones fosfato no es un proceso espontáneo ya que $\Delta G^\circ > 0$, siendo favorecido por el aumento de la temperatura.

b) Del valor ΔH° se deduce que la dimerización es un proceso endotérmico que pone en juego la energía equivalente al establecimiento de un enlace de hidrógeno de carácter moderadamente fuerte. No obstante, desde un punto de vista más riguroso debe interpretarse como el balance entre el estado de asociación fosfato-solvente y el estado de asociación fosfato-fosfato-solvente. El cual incluye la deshidratación parcial del monómero fosfato.

c) Puesto que ΔS° es la diferencia de entropía entre productos y reactantes en la ecuación (1), el valor obtenido significa que la formación del dímero va acompañada de un cierto desorden.

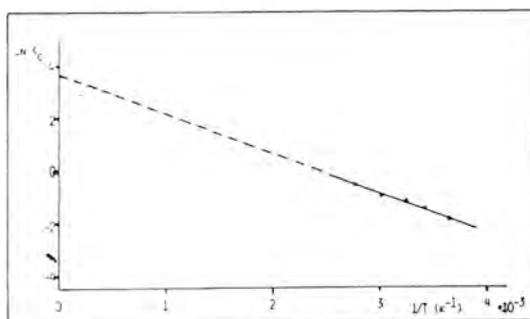


Figura 5. Representación de $\ln K_c$ en función de $1/T$ para una solución acuosa 1.60 M de KH_2PO_4 .

Esto contradice resultados obtenidos en numerosos casos (Vinogradov y Linnell, 1971), donde la dimerización de especies moleculares a través de enlaces de hidrógeno implica incremento de orden. Pero el hecho de que estos resultados sean en su mayor parte obtenidos en fase de vapor, indica que en solución acuosa el verdadero balance de -

be realizarse teniendo en cuenta la interacción de cada especie con el solvente y no consideradas éstas aisladamente tal y como acaba de ser apuntado.

Por consiguiente, cabe interpretar que la dimerización introduce cierto desorden local en las soluciones de KDP.

Estos resultados son de importancia en relación con la caracterización macroscópica de las soluciones de KDP y los mecanismos de crecimiento cristalino a partir de ellas, particularmente a altas temperaturas, donde la dimerización alcanza a una fracción importante de la cantidad total del soluto.

Así, por ejemplo, pueden ser interpretados los resultados obtenidos de medidas de conductividad y viscosidad en función de la concentración para diferentes temperaturas (Veintemillas, 1985); por otro lado pueden justificarse los argumentos obtenidos de manera independiente (Rodríguez et al., 1985), sobre los mecanismos de crecimiento, mediante los cuales la unidad de crecimiento fundamental sería el fosfato monómero actuando la dimerización como un inhibidor de dicho crecimiento.

Bibliografía

Chapman, A. C. and Thirlwell, L. E.

- (1964). *Spectra of phosphorus compounds-I*. Spectrochim. Acta 20. 937.
- Ferroni, G. (1976). *Potentiometric studies on association and dissociation equilibriums of orthophosphoric acid in water-potassium chloride 3M medium at 25 °C*. Electrochim. Acta 21. 283-6.
- Luu, D. V.; Luu, C.; Rull, F. and Sobron, F. (1982). *Etude par effet Raman de la perturbation structurale de l'eau liquide par une substance étrangere*. J. Mol. Struct. 81, 2.
- Preston, C. M. and Adams, W. A. (1979). *A laser Raman Spectroscopy Study of Aqueous Orthophosphate Salts*. J. Phys. Chem. 83, 814.
- Rodríguez, R.; Veintemillas, S. and Rull, F. (1985). *Oji International Seminar on Morphology and Growth Unit of Crystals*. Japon.
- Santiago, V. P. (1979). *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos prácticos*. Ed. Alhambra. Madrid.
- Veintemillas, S. (1985). *Crecimiento cristalino a partir de disoluciones hirvientes*. Tesis doctoral. Universidad Complutense. Madrid.
- Vinogradov, S. N. and Linnell, R. H. (1971) in «Hydrogen Bonding», Ed. Van Nostrand Co. New York, 114-133.

NATURALEZA Y SIGNIFICADO DE LA CLINOPTILOLITA EN SEDIMENTOS CRETACICOS DE LA ZONA SUBBETICA

A. López Galindo

Dpto. de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

ABSTRACT. — The presence of clinoptilolite in the Subbetic Cretaceous sediments has been detected. The average Si/Al ratio is 4.54, like those belonging to clinoptilolites of pelagic sediments. Its high Ca content and the existence of important quantities of smectites seems to evidence that the proximity of basic volcanic rocks was of great importance in the genesis of these materials. The euhedral shape of the crystals is interpreted as caused by direct precipitation from percolating pore fluids in the early stages of diagenesis. The possible reactions for clinoptilolite formation are the following: «basaltic glass + silica (mainly biogenic) → clinoptilolite» and «smectites + phillipsite + silica → clinoptilolite».

Key words: Clinoptilolite, pelagic sediments, halmyrolysis, Betic Cordillera.

RESUMEN. — Ha sido detectada la presencia de clinoptilolita en los materiales cretácicos de la Zona Subbética. La relación Si/Al media es 4.54, que correlaciona bien con aquella correspondiente a clinoptilolitas de sedimentos marinos pelágicos. Su notable contenido en Ca y la asociación a elevadas cantidades de esmectitas parece evidenciar que, en la génesis de estos minerales, tuvo primordial importancia la proximidad de material volcánico submarino de carácter básico, cuya descomposición proporcionó los iones necesarios para su formación. El

idiomorfismo de los cristales se interpreta como debido a un crecimiento directo a partir de fluidos durante los primeros estadios de la diagénesis. Las reacciones más probables son del tipo «vidrio basáltico + sílice (principalmente biogénica) → clinoptilolita», o bien «esmectitas + phillipsita + sílice → clinoptilolita».

Palabras clave: clinoptilolita, sedimentos pelágicos, halmirolisis.

Introducción

El registro sedimentario correspondiente al Aptense-Coniacense de la Zona Subbética (Cordilleras Béticas) está representado por un conjunto de secuencias marinas caracterizadas por una alternancia de niveles hemipelágicos y otros de claro origen turbidítico. Los primeros suelen tener muy bajo contenido de carbonatos y presentan una alta proporción tanto de minerales de la arcilla como de materia orgánica (López Galindo, 1984, 1985).

Los niveles hemipelágicos de algunas de estas secuencias están constituidos fundamentalmente por esmectitas, ilita, palygorskita, ópalo CT, caolinita y, en una proporción que nunca supera el 5 % del total de la muestra, zeolitas, siendo la clinoptilolita la más abundante. Un resumen

Tabla I

Composición mineralógica media de las secuencias subbéticas en las que se ha detectado la presencia de zeolitas.

Secuencia	Fil	Q	Op	Ca	Fd	Ac	Sm	I	Pa	K	Ch
Rio Fardes	75	20	<5	<5	tr	N, Cp, Py	70	22	8	tr	tr
Valdeinfierno	59	8	15	17	<5	Y, Na, Cp	59	40	<5	tr	--
El Puerto	60	10	--	29	tr	Cp	50	38	12	tr	--

Fil= filosilicatos; Q= cuarzo; Op= ópalo CT; Ca= calcita; Fd= feldespatos; Ac= accesorios; Sm= esmectitas; I= illita; Pa= paligorskita; K= caolinita; Ch= clorita; Na= natrojarosita; Cp= clinoptilolita; Py= pirita; Y= yeso; Do= dolomita; tr= trazas.

de la mineralogía de estos niveles se muestra en la Tabla I.

La clinoptilolita no fue detectada en sedimentos marinos profundos hasta la década de los 60 (Hathaway & Sachs, 1965) pero, a partir de los datos suministrados por el Deep Sea Drilling Project (DSDP), fue reconocida ampliamente en este tipo de sedimentos (Cook et al., 1971; Berger & Von Rad, 1972; Fan & Rex, 1972; Stonecipher, 1976; Couture, 1977; Boles & Wise, 1978; Kastner & Stonecipher, 1978; Iijima, 1978, entre otros). Este mineral, junto a la phillipsita, es uno de los minerales autógenos más significativos en sedimentos pelágicos y ambos son importantes fijadores de elementos alcalinos y alcalinotérreos.

En general, el material volcánico—sobre todo vidrio y palagonita— es el precursor más común de las zeolitas sedimentarias (Bonatti, 1965; Hathaway & Sachs, 1965; Sheppard & Gude, 1969; Von Rad & Rösch, 1972; Kolla & Biscaye, 1973), aunque se ha demostrado que este tipo de material no es necesario para su formación (Boles & Wise, 1978; Mélières, 1979).

Metodología

La mineralogía, global y de arcillas, se ha estudiado mediante difracción de R-X, utilizando un difractómetro Philips PW-1.710, radiación CuK_α y una velocidad de exploración de 6° por minuto. Para la cuantificación de los diversos minerales se

han utilizado los poderes reflectantes de Schulz (1964), Biscaye (1965) y Barahona (1974). En el caso del ópalo CT, se ha comprobado que el poder reflectante más idóneo es 0.57 (Linares, comunicación personal).

La fracción menor de $20 \mu\text{m}$ de las muestras especialmente ricas en zeolitas fue analizada mediante microscopía electrónica, empleando para ello un modelo Philips 400 T equipado con un analizador EDAX 707 A y detector de Si (Li). Las fórmulas precisas de las zeolitas se han determinado utilizando los factores de proporcionalidad deducidos por Mellini & Menechini (1985), quienes citan un error del 5 % por elemento.

Composición de las zeolitas

La composición química precisa de las diversas zeolitas encontradas viene expresada en la Tabla II y en la Fig. 1. En ellas se compara la composición química habitual de las clinoptilolitas encontradas en sedimentos marinos profundos—tipo «deep-sea»— con la hallada en las muestras subbéticas, pudiéndose comprobar que estas últimas son más ricas en Na y Ca. Igualmente se observa una cierta variación en la razón Si/Al de la clinoptilolita, aunque, por definición (Boles, 1972), esta razón puede oscilar entre 4.0 y 5.25.

Además, se señala la presencia de otras zeolitas con composición netamente diferente. La próxima al vértice correspondiente al sodio se ha identificado como analcima

Tabla II

Proporciones atómicas y relaciones Si/Al y Na+K/Si+Al de las zeolitas subbéticas, junto a las correspondientes a clinoptilolitas descritas en sedimentos marinos profundos.

Mineral	Serie	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Na	Ca	K	Si/Al	Na+K/Si+Al
Clinoptilol.	El Puerto	28,91	6,07	0,32	--	3,76	2,02	1,13	4,762	0,139
Clinoptilol.	El Puerto	29,04	6,27	0,28	--	3,48	1,42	1,54	4,631	0,142
Clinoptilol.	Valdeinfierno	28,73	6,83	0,25	--	2,58	1,78	1,38	4,206	0,111
Clinoptilol.	R. Fardes	28,87	6,35	0,27	--	3,28	1,72	1,36	4,546	0,131
Clinopt. (1)	Valor medio	29,70	6,30	0,10	0,2	1,30	0,50	3,10	4,714	0,122
Clinopt. (2)	Valor medio	29,21	6,88	0,17	0,2	2,69	0,11	2,67	4,245	0,148
Erionita ?	Valdeinfierno	26,88	9,25	0,30	--	1,11	2,08	2,38	2,906	0,097
Analcima ?	Valdeinfierno	27,49	9,00	0,02	--	6,29	0,31	0,06	3,051	0,174

(1) Stonecipher (1978), Clinoptilolitas de sedimentos marinos pelágicos,

(2) Boles & Wise (1978), Clinoptilolitas de sedimentos atlánticos de edad Cretácica.

(AN) y la señala con la sigla «ER» puede corresponder bien a un phillipsita o a una erionita. Sin embargo, Kastner & Stonecipher (1978) han indicado que la asociación esmectita-paligorskita-ilita-ópalo CT-phillipsita parece ser incompatible, por lo que nos inclinamos a pensar en una erionita.

Génesis de la clinoptilolita

En un amplio estudio realizado por Stonecipher (1976) sobre la distribución de la clinoptilolita y la phillipsita en sedimentos marinos profundos se pone de manifiesto cómo la primera es relativamente abundante

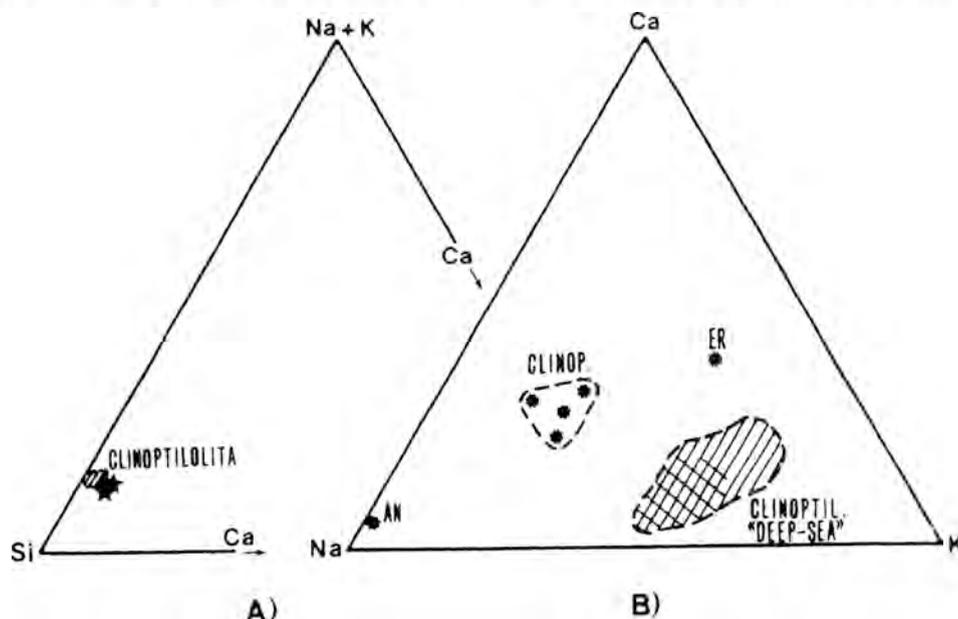


Figura 1. Representación triangular de la composición química de las diversas zeolitas encontradas en las hemipelagitas subbéticas (indicadas por asteriscos y estrellas) y su comparación con clinoptilolitas halladas en sedimentos marinos profundos (áreas rayadas).

en el Atlántico; que su proporción aumenta mientras disminuye la correspondiente a la phillipsita con la edad de los sedimentos, hasta alcanzar un máximo en el Cretácico; que en esta edad es típica la asociación esmectita-paligorskita-ilita-ópalo CT-clinoptilolita; y que dicho mineral es estable a profundidades superiores a los 800 mts.

Boles & Wise (1978) encuentran que un 70 % de las apariciones de clinoptilolita en el DSDP ocurre en arcillas pelágicas, oozes de microfósiles y chalks; el 22 % de estas apariciones está asociado a sedimentos descritos como volcánogénicos y, en un número bajo de casos, la clinoptilolita reemplaza a microfósiles silíceos. Parece no existir duda en descartar un origen terrígeno para este mineral, dada su poca resistencia a la erosión, pero si existe en cuanto a su posible «roca madre».

Diversos autores creen que la presencia de esmectita, el mineral de la arcilla más comúnmente asociado con clinoptilolita, es indicativa de una primera presencia de vidrio volcánico (ver Kastner, 1976, y Kastner & Stonecipher, 1978). La ausencia de tal vidrio en la mayoría de los sedimentos que contienen clinoptilolita parece indicar que no existe un precursor volcánico (Boles & Wise, op. cit.). Sin embargo, estos mismos autores hacen notar que muchos sedimentos pelágicos contienen al menos trazas de material volcánico y, en otros muchos, dichas trazas han desaparecido como consecuencia de reacciones con el agua marina, por lo que no eliminan completamente la posibilidad de un precursor ígneo para la clinoptilolita en la mayoría de las apariciones.

Berger & Von Rad (1972) y Cook & Zemmels (1972) sugieren una formación a partir de vidrio basáltico por adición de sílice biogénica y agua. Esta sílice proviene fundamentalmente de la disolución de microfósiles silíceos —radiolarios, espículas de esponjas, etc.— y algunos autores (Berger & Von Rad, 1972; Mélières, 1979) han puesto de manifiesto que se puede originar directamente clinoptilolita sobre estos microfósiles, siendo el Al y el Ca proporcionado por los minerales de la arcilla.

No obstante, la alta proporción de esmectitas presentes en estas secuencias, y

los hechos que a continuación se subrayan, apuntan hacia una influencia volcánica:

— la significativa disminución de la phillipsita — mineral típico de la alteración submarina de rocas basálticas (Kastner, 1976; Andrews et al., 1977; Scarfe & Smith, 1977; Pritchard, 1980, entre otros) — con la edad de los sedimentos, mientras aumenta la proporción de clinoptilolita. Boles & Wise (1978) defienden que este último mineral se forma a partir de la phillipsita, mediante adición de sílice y agua, ya que han observado que en sedimentos con edad superior a 10 m.a., los cristales de phillipsita muestran los bordes fuertemente corroídos, lo que, en su opinión, indicaría una disolución de tales cristales y explicaría la pobreza de este mineral en sedimentos cretácicos.

— la presencia, aunque en pequeñas cantidades, de analcima y erionita en los sedimentos analizados. Ambos minerales se asocian normalmente a los productos de alteración de rocas volcánicas de carácter básico — fundamentalmente basaltos —, como ponen de manifiesto Bass et al., (1973), Drever (1976), Andrews et al. (1977), Kastner & Stonecipher (1978) y Pritchard (1980).

— la riqueza en Ca de las clinoptilolitas encontradas respecto a aquéllas tipo «deep-sea» (véase figura 1b y Tabla II) es bastante llamativa. En opinión de Sheppard (1971) y de Lijima (1978), la clinoptilolita rica en Na y K prevalece en tuffs silíceos alterados y la variedad rica en Ca aparece en relación con rocas volcánicas máficas.

— la composición química de las esmectitas. Kastner (1976) encuentra que la relación Fe/Al de las esmectitas autógenas asociadas a clinoptilolita y ligadas genéticamente a basaltos alterados es ≈ 0.4 , observando el siguiente orden de abundancia en la capa octaédrica: Al > Fe > Mg. Ambos hechos pueden constatar en las esmectitas subbéticas analizadas (López Galindo, 1986).

Parece claro, pues, que este tipo de rocas tuvo una clara importancia en la génesis de la clinoptilolita. Varias evidencias señalan que este influencia volcánica se materializó en el aporte de iones tales como Si, Al, Fe

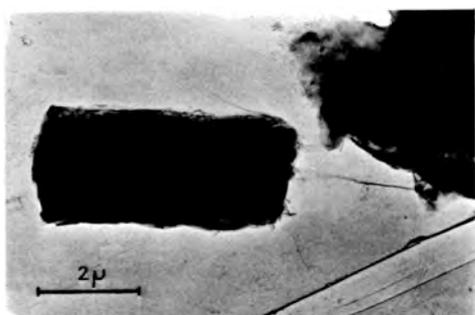


Figura 2. Cristal euhédrico de clinoptilolita perteneciente a la serie de «El Puerto».

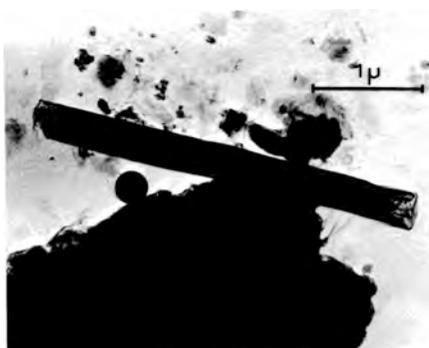


Figura 3. Probable cristal de erionita encontrado en la secuencia de «Valdeinfierno»

y Ca, siendo el Na y K tomados del agua marina. Así, el carácter euhédrico de los cristales de las zeolitas marinas y las halladas en la Zona Subbética (véanse las Figs. 2 y 3) parece indicar una formación directa a partir de fluidos ricos en tales elementos durante los primeros estadios de la diagénesis. Esta idea viene avalada, además, por la pequeña variación composicional de la clinoptilolita (véase Fig. 1a), hecho extraño salvo si se supone una composición homogénea para el vidrio volcánico en grandes áreas geográficas. La proporción de Na, Ca y K puede reflejar la composición de estos fluidos diagenéticos.

Por otra parte, el alto valor de la relación Si/Al de la clinoptilolita sugiere fuertemente que el medio químico favorable para su formación ha de tener alta actividad de

sílice y baja de aluminio. Este medio puede ser fácilmente alcanzado por la palagonitización de vidrio máfico, proceso que se favorece, por ejemplo, con el aporte adicional de sílice biogénica. Ello explica porqué la clinoptilolita es más abundante en las muestras con alto contenido en ópalo CT.

Como resumen, se sugieren reacciones del siguiente tipo como más probables en la génesis de las clinoptilolitas subbéticas:

phillipsita + cuarzo (o sílice biogénica) + agua \rightarrow clinoptilolita
 vidrio basáltico + sílice \rightarrow clinoptilolita
 esmectitas + phillipsita + sílice biogénica \rightarrow clinoptilolita

La presencia de ópalo CT indica que estas clinoptilolitas no se han visto afectadas por temperaturas superiores a los 50-60 °C, que corresponden a una profundidad inferior a los 1.000-1.200 mts.

Bibliografías

- Andrews, A. J.; Barnett, R. L.; Maclellent, B. A. E.; Fyfe, W. S.; Morrison, G. & Nacrae, N. D. (1977). *Zeolite facies metamorphism, geochemistry and some aspects of trace elements redistribution in altered basalts of DSDP, Leg 37*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 37 (Aumento, F; Melson, W. G. et al., eds). U.S. Government Printing Office, Washington, 795-810.
- Barahona Fernández, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Secret. Public. Univ. Granada, 398 pp.
- Bass, M. N.; Moberly, R.; Rhodes, J. M.; Shih Chi-Yu & Church, S. E. (1973). *Volcanic rocks cored in the Central Pacific, Leg 17, Deep Sea Drilling Project*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 17 (Winterer, E. L. et al., eds). U.S. Government Printing Office, Washington, 429-503.
- Berger, W. H. & Von Rad, U. (1972). *Cretaceous and Cenozoic sediments from the Atlantic Ocean*. In: Initial Reports of the

- Deep Sea Drilling Project, Vol. 14 (Hayes, D. E.; Pimm, A. C. et al., eds). U.S. Government Printing Office, Washington, 787-954.
- Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans*. Geol. Soc. Am. Bull. 76, 803-832.
- Boles, J. R. (1972). *Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites*. Amer. Mineral., 57, 1.463-1.493.
- Boles, J. R. & Wise, W. S. (1978). *Nature and origin of deep-sea clinoptilolite*. In: Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use (Sand, L. B. & Mumpton, F. A., eds). Pergamon Press, New York, 235-243.
- Bonatti, E. (1965). *Palagonite, hyaloclastites and alteration of volcanic glass in the ocean*. Bull. Volcano., 29, 257-269.
- Cook, H. E.; Rex, R. W.; Eklund, W. A. & Murray, B. (1971). *X-ray mineralogy studies, Leg 7*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 7, part 2, U.S. Government Printing Office, Washington, 845-1.757.
- Cook, H. E. & Zemmels, I. (1972). *X-ray mineralogy studies, Leg 9*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. IX (Hays J. D. et al., eds). U.S. Government Printing Office, Washington, 707-778.
- Couture, R. A. (1977). *Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean*. Chem. Geol. 19, 113-130.
- Drever, J. I. (1976). *Chemical and mineralogical studies, Site 323*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 35 (Hollister, C. D. et al., eds), U.S. Government Printing Office, Washington, 427-446.
- Fan, P. & Rex, R. W. (1972). *X-ray mineralogy studies, Leg 14*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 14, U.S. Government Printing Office, Washington, 677-726.
- Hathaway, J. C. & Sachs, P. L. (1965). *Sepiolite and clinoptilolite from the Mid-Atlantic Ridge*. Amer. Mineral., 50, 852-867.
- Lijima, A. (1978). *Geological Occurrences of zeolite in marine environments*. In: Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use (Sand, L. B. & Mumpton, F. A., eds). Pergamon Press, New York, 175-198.
- Kastner, M. (1976). *Diagenesis of basal sediments and basalts of sites 322 and 323, Leg 35, Bellingshausen Abyssal Plain*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 35 (Hollister, C.D.; Craddock, C. et al., eds), U.S. Government Printing Office, Washington, 513-519.
- Kastner, M. & Stonecipher, S. (1978). *Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans*. In: Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use (Sand, L. B. & Mumpton, F. A. eds). Pergamon Press, New York, 199-220.
- Kolla, V. & Biscaye, P. E. (1973). *Deep-sea zeolites: Variations in space and time in sediments of the Indian Ocean*. Mar. Geol., 15, 11-17.
- López Galindo, A. (1984). *Intercalaciones arcillosas en turbiditas: hemipelagitas y pelitas turbidíticas. Interpretación en base a su mineralogía (Cretácico medio-superior, Cordilleras Béticas, Andalucía)*. Tesis de Licenciatura, Univ. Granada, 122 pp.
- López Galindo, A. (1985). *Aplicación de la mineralogía a la correlación de series estratigráficas: el ejemplo del Cretácico Subbético*. Bol. Soc. Esp. Miner., 8, 295-306.
- López Galindo, A. (1986). *Mineralogía de series cretácicas de la Zona Subbética. Algunas consideraciones paleogeográficas derivadas de la composición química de las esmectitas*. Estud. Geol. 42, 231-238.
- Mélières, F. (1979). *Mineralogy and geochemistry of selected Albian sediments from the Bay of Biscay, Deep Sea Drilling Project Leg 48*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 48, (Montadert, L.; Roberts,

- D. G. et al., eds), U.S. Government Printing Office. Washington, 855-875.
- Mellini, M. & Menechini, R. (1985). *Proportionality factors for thin film TEM/EDS microanalysis of silicate minerals*. Rend. Soc. Ita. Min. Petr., 40, 261-266.
- Pritchard, R. G. (1980). *Alteration of basalts from Deep Sea Drilling Project Leg 51, 52 and 53, Holes 417A and 418A*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 51, 52, 53 (2) (Donnelly, T.; Francheteau, J. et al., eds), U.S. Government Printing Office, Washington, 1.185-1.192.
- Scarfe, C. M. & Smith, D. G. W. (1977). *Mineralogy and chemistry of secondary phases in some basaltic rocks from DSDP Leg 37*. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 37 (Aumento, F.; Melson, W. G. et al., eds), U.S. Government Printing Office, Washington, 825-828.
- 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.
- Sheppard, R. A. (1971). *Zelites in sedimentary deposits of the United States: a reiew*. In: Molecular Sieve Zeolites I, Adv. in Chem. Series 101 (Gould, R. F., ed). Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 279-310.
- Sheppard, R. A. & Gude, A. J. (1969). *Diagenesis of tuffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino County, California*. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 634, 35 pp.
- Stonecipher, S. (1976). *Distribution of deep-sea phillipsite and clinoptilolite*. Chem. Geol., 17, 307-318.
- Stonecipher, S. (1978). *Chemistry of deep-sea phillipsite, clinoptilolite and host sediments*. In: Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use (Sand, L. B. & Mumpton, F. A., eds). Pergamon Press, Nex York, 221-234.
- Von Rad, U. & Rosch, H. (1972). *Mineralogy and origin of clay minerals, silica and authigenic silicates in Leg 14 sediments*. In: Initial Reports of the Deep Drilling Project, Vol. XIV (Hayes, D. E. et al., eds). U.S. Government Printing Office, Washington, 727-751.

ESTUDIO DE ZEOLITAS DE ORIGEN HIDROTHERMAL DE LA SIERRA DE ARACENA

G. Ruiz de Almodóvar 1, M. Forteza 2 y E. Galán 2.

1 Sección de Geología de La Rábida (Huelva). Universidad de Sevilla.

2 Departamento de Geología. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

ABSTRACT. — Stilbite, stellerite and scolecite have been identified in a skarn between marbles and an alumin granitoid, in the Sierra de Aracena (Ossa-Morena zone, Iberian Massif). Zeolites formed during a late hydrothermal phase, related with the main metasomatic process, at $T < 150$ °C and $P \leq 1$ Kb conditions, and with a high H_2O -and- H_4SiO_4 activity. Scolecite crystallization took place at a lower temperature than stilbite/stellerite, and from a fluid with a lower silica and higher Ca^{++} activities, because of marbles-fluid reactions.

Stilbite crystal sectors show chemical and optical variations, and also a zonation in which the Na/Ca ratio decreases and the $2V$ angle increases from inner to outer. There is also a great accuracy between alkali contents and β values in stilbite-stellerite crystals. These crystalchemical variations for a single crystal and the zonation seem to be controlled by the Na/Ca ratio of fluid, which progressively varies by reaction with carbonated rocks.

Key words: Stilbite, stellerite, scolecite, Sierra de Aracena, hydrothermal process, zeolites.

RESUMEN. — Se han identificado estilbita, estellerita y escolecita, en una zona de skarn entre mármoles y un granitoide alcalino, de la Sierra de Aracena (zona de Ossa-Morena), formados durante una fase tardía hidrotermal, subsidiaria del proceso metasomático principal. Las condiciones de cristalización de estas zeolitas se estiman a $T < 150$ °C y $P \leq$

1 Kb, a partir de fluidos con alta actividad de H_2O y H_4SiO_4 . La cristalización de la escolecita tuvo lugar a menor temperatura que la estellerita/estilbita, con menor actividad de sílice y una mayor actividad de Ca^{++} en la fase fluida, tras reacción con los mármoles.

La estilbita presenta sectores con diferencias ópticas y químicas en un mismo cristal, y además una zonación, que de núcleo a borde se manifiesta por la disminución de la relación Na/Ca y paralelo aumento del ángulo $2V$. Existe también una buena correlación entre el contenido en álcalis y el valor del ángulo β de los cristales de estilbita-estellerita.

Las variaciones cristalquímicas en un mismo cristal y la zonación parecen controladas por la relación Na/Ca del fluido, que varía progresivamente por reacciones con las rocas carbonatadas.

Palabras claves: Estilbita, estellerita, escolecita, Sierra de Aracena, proceso hidrotermal, zeolitas.

Introducción

Las zeolitas son minerales poco frecuentes en España. Los indicios localizados hasta el momento son raros, y sin interés económico. La mayoría apenas ha merecido un estudio mineralógico detallado, por lo que incluso la identificación de las zeolitas de algunos de estos indicios es dudosa. Galán y Mirete (1979) citan en España la

presencia de natrolita, escolecita, chabazita, filipsita, thomsonita, mordenita, clinoptilolita y analcima, la mayoría asociadas a rocas volcánicas. Algunos estudios específicos de zeolitas son los de Martín Vivaldi y López Aguayo (1975), sobre la mordenita encontrada en las bentonitas de Cabo de Gata, Lago et al., (1983) sobre la escolecita asociada a las doleritas triásicas de Estopiñán (Huesca), y Galán et al., (1984) sobre la presencia de zeolitas (analcima, clinoptilolita, mordenita) de origen diagenético en la formación de la Viñuela (Málaga). Recientemente se ha citado mordenita en la Cuenca del Tajo (Doval et al., 1985) asociada a los materiales arcillosos de tipo sepiolita, palygorskita, bentonita.

El presente estudio se ha centrado en la caracterización y génesis de unas concentraciones de zeolitas que aparecen rellenando fracturas en la zona de contacto entre mármoles y un granitoide alcalino, pertenecientes a la denominada «cuña metamórfica de Aguafriá-Cortegana» (Florido y Quesada, 1981), del Dominio Sierra de Aracena (Zona de Ossa-Morena), cerca de la localidad de Cortegana, el Norte de Huelva. El afloramiento estudiado se encuentra muy cerca de la carretera que une esta localidad con Almonaster la Real (Fig. 1). Anteriormente, Brumós y Barrero (1981) habían

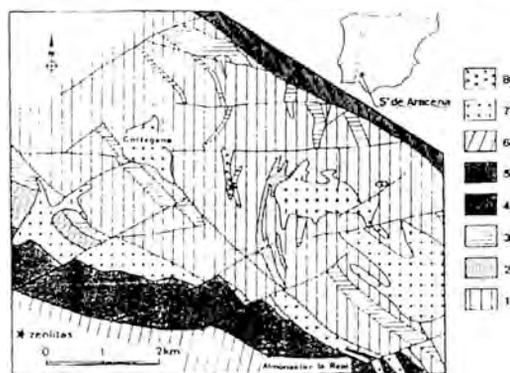


Figura 1. Esquema Geológico (I.G.M.E., 1985) y localización de las zeolitas. 1. Granulitas ácidas y gneises; 2. Granulitas básicas y anfibolitas; 3. Mármoles con olivino; 4. Metavulcanitas; 5. Anfibolitas de Acebuches; 6. Grauvacas y pizarras (Formación Pulo de Lobo); 7. Dioritas; 8. Granitoide alcalino.

identificado por difracción de rayos-X la presencia de estilbita (desmina) en este mismo afloramiento.

La «cuña de Aguafriá-Cortegana» está formada fundamentalmente por rocas metamórficas de grado medio a alto (originadas a baja presión y alta temperatura). Las litologías más características son mármoles, granulitas, gneises y anfibolitas. Presenta una gran complejidad tectónica y se desconoce su serie estratigráfica real, aunque parece corresponderse con un equivalente metamórfico del tramo volcánico carbonatado del anticlinal de Fuenteheridos (Florido y Quesada, 1981).

Los mármoles son de composición variable, calcáreo-dolomíticos y con niveles y nódulos silicatados. Se caracterizan por la presencia de espinela, forsterita, flogopita, diópsido y/o hornblenda, y/o biotita. Los mármoles constituyen lentejones intercalados en una serie silicatada de gneises, granulitas, micasquistos y anfibolitas. El granitoide alcalino es, desde el punto de vista geométrico, un dique de dirección aproximada N-S que intruye parcialmente en el lentejón carbonatado. Su composición varía entre granito feldespático alcalino, sienita alcalina y sienita, y está constituido por feldespato alcalino micro a criptopértico (generalmente es el único que aparece), cuarzo, albita, piroxeno augítico, posiblemente con cierto contenido en sodio, esfena (a veces muy abundante), anfíbol hastingítico, apatito y menas metálicas, con texturas granofíricas dominantes.

En la zona de contacto entre mármoles y granitoide se ha producido un skarn no muy desarrollado y caracterizado por la presencia de epidota, granate, anfíbol de tipo cumingtonita, escapolita, magnetita, pirita, y zeolitas y calcita como fases tardías. Estas últimas rellenan fracturas que amasan en ambos tipos de rocas (Fig. 2).

Descripción y caracterización de las zeolitas

El estudio de las zeolitas se ha realizado por difracción de rayos-X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, microscopía óptica y electrónica de barrido y análisis químico. Se han estudiado seis mues-

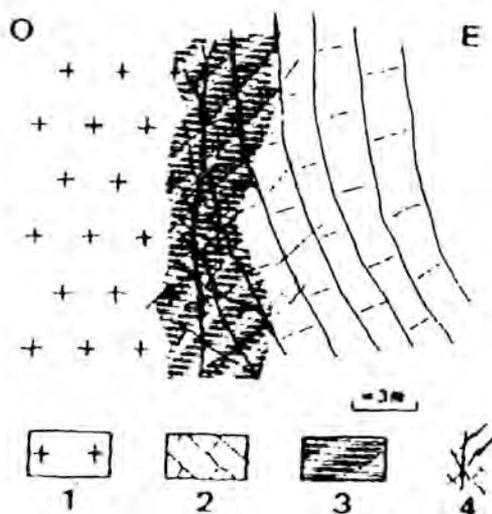


Figura 2. Esquema de las concentraciones de zeolitas y de su relación con los mármoles y granitoide. 1. Granitoide alcalino; 2. Mármoles; 3. Zona de «Skarn»; 4. Venas de zeolitas.

tras, denominadas Z-1 a Z-6, que han sido seleccionadas y aisladas por sus diferentes hábitos y forma de presentarse.

Mediante DRX se han identificado tres zeolitas cálcicas, estilbita y estellerita del grupo de la heulandita (Meier, 1968) o grupo 7 ($T_{10} O_{20}$). (Breck, 1974), y escolecita del grupo de la natrolita o grupo 5 ($T_5 O_{10}$). Las muestras Z-1, 2, 3 y 6 son estilbitas, la muestra Z-4 es una mezcla de estilbita y escolecita, y la Z-5 corresponde a estellerita.

Las tres zeolitas se presentan en general en íntima asociación, siendo mucho más estrecha entre estellerita y estilbita, probablemente debido a que entre estos dos minerales existe una completa transición en sus composiciones químicas y estructuras (Passaglia et al. 1978; Akizuki y Konno, 1985).

La estilbita se presenta en cristales prismáticos formando preferentemente agregados radiales (Figs. 3 y 4), mientras la estellerita, mucho menos abundante, aparece normalmente como cristales aislados, a veces maclados, y sólo se ha podido aislar en el caso de la muestra Z-5 (Fig. 5). La



Figura 3. Aspecto macroscópico de la asociación de zeolitas estudiada (Muestra Z-6 compuesta preferentemente de estilbita).

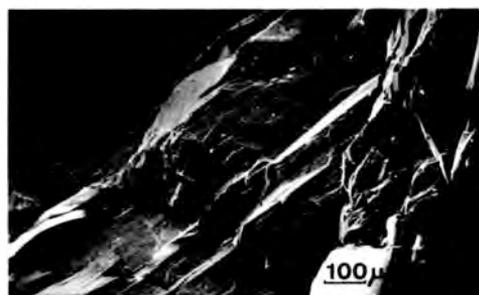


Figura 4. Cristales prismáticos tabulares de estilbita al microscopio electrónico.

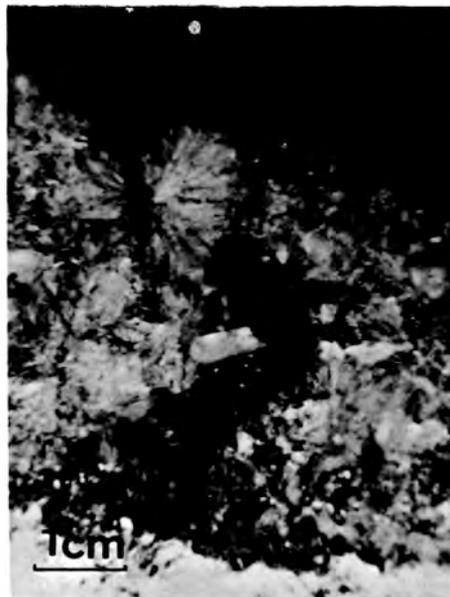


Figura 5. Cristal primático de estellerita sobre agregados radiales de estilbita.

escolecita tiene hábito acicular y forma también agregados radiales (Fig. 6). Es en general escasa y además no ha sido posible aislarla para su estudio detallado.

El estudio al microscopio óptico pone de manifiesto la existencia de un maclado muy complejo para estilbita-estellerita. Aparecen maclas polisintéticas, en damero, cruciformes y en sector (Fig. 7). Estas últimas son las más frecuentes y siguen dos modelos diferentes que han sido representados según secciones (001) y (100) en la Fig. 8, para una orientación óptica según Tröger (1979). En ambos maclados existen variaciones de los datos ópticos de unos sectores a otros, e incluso dentro de un mismo sector, por zonación oscilatoria o transicional (Figs. 8 y 9). La zonación se pone de manifiesto por variaciones en los valores del ángulo de extinción y de $2V_x$. El ángulo c^*x llega hasta 7° , siendo cero en los individuos rómbicos de estellerita. El ángulo $2V_x$ presenta valores comprendidos entre 23° y 60° , intervalo que sobrepasa por ambos extremos los citados tradicionalmente para estilbita (30° a 49°) (Deer et al., 1963; Tröger, 1979). Akizuki y Konno (1985) dan valores de $2V_x$ comprendidos entre 22° y 45° para estilbitas y estelleritas de tres localidades, cuyos contenidos en $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ varían entre 0.29 y 1.18 % y de los que parece deducirse una correspondencia entre valores altos de $2V_x$ y contenidos bajos en álcalis y/o aluminio.

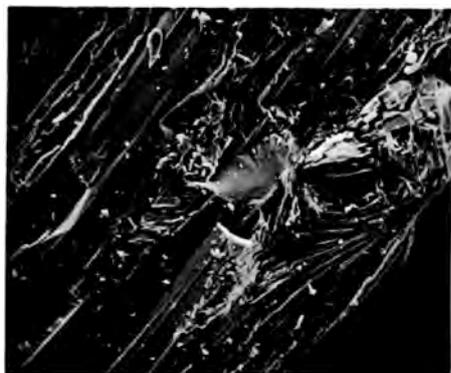


Figura 6. Escolecita (agregados fibrosos radiales) y estilbita (cristales tabulares) (Muestra Z-4).

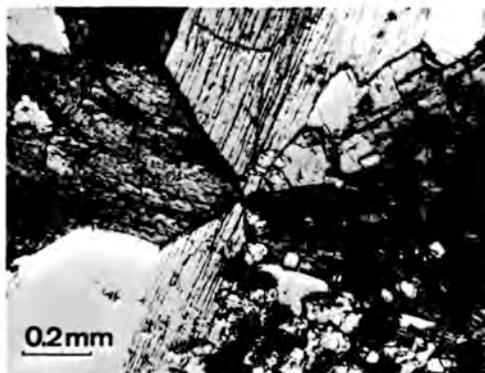


Figura 7. Macla cruciforme de estilbita. (Pol X).

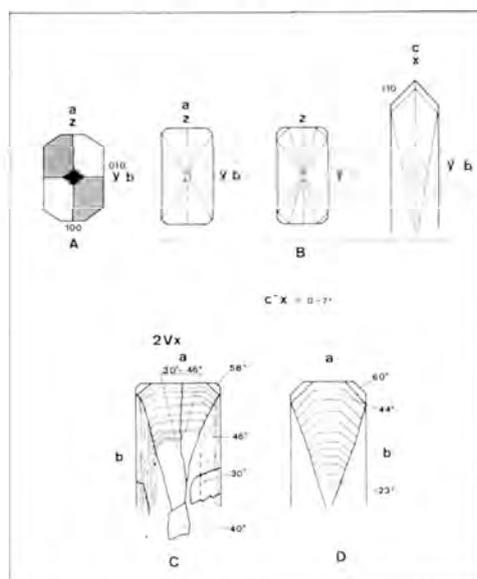


Figura 8. Esquema de los dos tipos principales de maclado en sector de estilbita-estellerita (A y B) y de dos tipos de zonación: oscilatoria (C) y progresiva (D), con indicación de orientaciones cristalográficas y ópticas, y variaciones del $2V_x$.

De las muestras estudiadas se han seleccionado cuatro, Z-1, 2, 3 y 5, con objeto de hacer un refinamiento de los parámetros de celdilla. El estudio por DRX se ha realizado con una velocidad de barrido de $1/4^\circ$ de 2θ por minuto, con Si como estándar interno. Se han seleccionado una serie de refle-

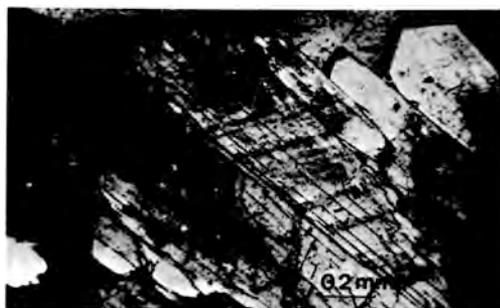


Figura 9. Cristal de estilbita con zonación oscilatoria (Pol X).

xiones, evitando las de tipo axial, y se les ha aplicado el programa PARAM de la biblioteca X-RAY.

Según Passaglia et al. (1978) las reflexiones correspondientes a los planos 204 y 204 permiten diferenciar entre estellerita (rómica) y estilbita (monoclinica). En el caso de estellerita aparece una reflexión única, mientras que para estilbita aparece un desdoblamiento del pico, que aumenta con el valor de β de acuerdo con la relación:

$$90 + 2.466 \Delta = \beta + 0.05 \quad (1)$$

$$\Delta = 2\theta_{204} - 2\theta_{204}$$

En la Fig. 10 se representan picos correspondientes a dichas reflexiones para las muestras estudiadas, y en la Tabla I se dan los valores de los parámetros de celdilla, así como el valor del ángulo β calculado a partir de la relación (1). Estos

datos confirman que la muestra Z-5 es una estellerita, mientras que las muestras Z-1, Z-2 y Z-3 corresponden a estilbitas. Los valores del ángulo β aumentan desde la Z-1 a la Z-3.

Los análisis químicos de las muestras Z-1, Z-2, Z-3 y Z-4 (Tabla II) se han realizado por espectrometría de absorción atómica (Al, Ca, Mg, Fe), previa fusión con carbonato sódico-potásico y bórax, o tras solubilización con tratamiento triácido. Los valores obtenidos en ambos casos fueron muy similares. En la disolución del tratamiento triácido también se midieron Na y K por espectrometría de llama. La sílice se determinó por gravimetría. La muestra Z-5 no pudo ser analizada debido a la escasa cantidad de que se disponía.

Puede observarse, para las muestras Z-1, Z-2 y Z-3 que a medida que aumenta el contenido en álcalis, aumenta notablemente el valor del ángulo β (Tablas I y II), pasando desde muestras pseudo-rómicas (Z-1), donde el contenido en sodio + potasio es del orden de 0.68 moléculas por fórmula, hasta muestras con un valor de β de 90.52° (Z-3), y un contenido sodio + potasio del orden de 1.19 moléculas, lo que ya fue observado por Passaglia et al. (1978).

En la Fig. 11 se han representado las muestras de estilbita estudiadas en el presente trabajo, sobre el diagrama ternario propuesto por Passaglia et al. (1978) para este tipo de zeolitas. Todos los análisis

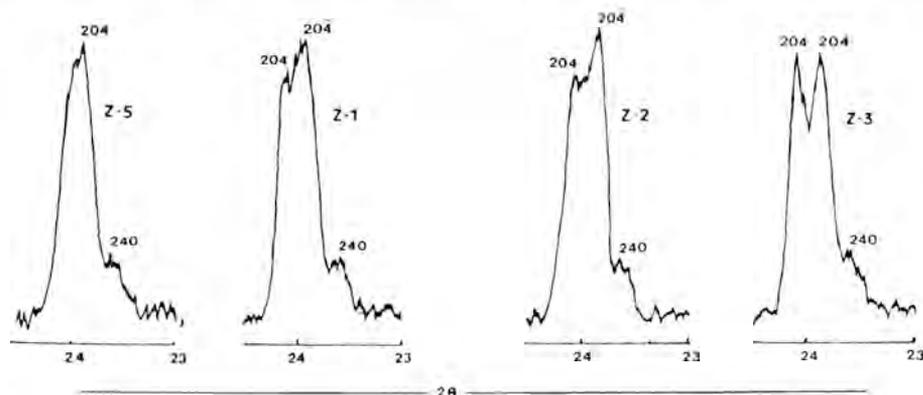


Figura 10. Variación del pico correspondiente a las reflexiones de los planos 204 y 204 de estilbita (Z-1, Z-2 y Z-3) y estellerita (Z-5).

Tabla I
Parámetros cristalinos

	a_0	b_0	c_0	β	β^*
Z-1	13.56 \pm 0.02	18.22 \pm 0.02	17.76 \pm 0.01	90.39 \pm 0.10	90.42 \pm 0.05
Z-2	13.57 \pm 0.02	18.20 \pm 0.01	17.77 \pm 0.01	90.50 \pm 0.10	90.50 \pm 0.05
Z-3	13.57 \pm 0.01	18.21 \pm 0.01	17.75 \pm 0.01	90.52 \pm 0.10	90.56 \pm 0.05
Z-5	13.64 \pm 0.03	18.22 \pm 0.01	17.84 \pm 0.01	90.02 \pm 0.20	90.15 \pm 0.05

β^* Calculado a partir de la relación: $90 + 2.466 \Delta = \beta \pm 0.05$ (ver texto).

Tabla II
Análisis químico

	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
SiO ₂	65.07	65.07	65.07	65.07
Al ₂ O ₃	11.61	11.61	11.61	11.61
CaO	12.98	12.98	12.98	12.98
Na ₂ O	10.86	10.86	10.86	10.86
K ₂ O	0.07	0.07	0.07	0.07
H ₂ O	0.04	0.04	0.04	0.04
Fe ₂ O ₃	0.11	0.11	0.11	0.11
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.73	100.73	100.73	100.73

Fórmula mineralógica

corresponden al campo de las estilbitas definido por estos autores.

Por otro lado, en las muestras Z-3, Z-4 y Z-6 se ha realizado *análisis puntual semicuantitativo* (Tabla III) con un microscopio electrónico de barrido ISI, mod. SS40, con sistema KEVEX incorporado.

En el caso de la muestra Z-3, los resultados concuerdan aceptablemente con los análisis químicos realizados por absorción atómica.

En la muestra Z-4, los análisis varían considerablemente de un punto analizado a otro. El análisis Z-4 (1) coincide con los valores obtenidos por Passaglia et al., (1978) para estellerita. El análisis Z-4 (2) se aproxima más a la composición porcentual de una estilbita.

Para la muestra Z-6, la composición quí-

mica varía incluso dentro de un mismo cristal. En el interior, el porcentaje de SiO₂ aumenta hasta 65-66 %, y el CaO toma valores entre un 11-14 %, propios de estilbitas, mientras que, hacia el borde del cristal, el porcentaje de SiO₂ desciende hasta 58-59 % y el CaO aumenta hasta valores del orden del 22 % (Tabla III). Esta zonación composicional es correlacionable con la zonación óptica progresiva correspondiente a un intervalo de ángulo 2Vx de 23° a 60°.

Estos resultados conducen a pensar, tal como proponen Akizuki y Konno (1985), que incluso dentro de un mismo cristal, pueden aparecer sectores con simetría rómbica (estellerita) y otros con simetría monoclinica (estilbita), y que en este caso es concomitante con una variación composicional. La variación en la simetría del cristal estaría justificada estructuralmente por el aumento de sodio, que daría lugar a

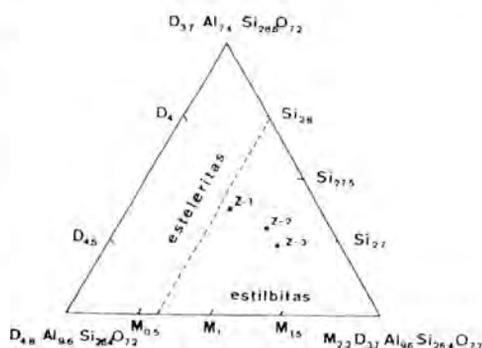


Figura 11. Proyección de tres análisis químicos de estilbitas en el diagrama composicional de Passaglia et al. (1978).

Tabla III

Análisis químico puntual mediante sistema KeveX. (1) y (2) se han realizado en la misma preparación pero en distintos cristales. Los datos están recalculados a 100

	(1)	(2)	(3)	(4)
SiO ₂	67.0	67.0	67.0	67.0
Al ₂ O ₃	24.5	24.5	24.5	24.5
H ₂ O	8.5	12.5	15.0	15.0

una repulsión entre Si directamente ligados a los iones Na, con relación a la posición que estos tetraedros ocupan en el caso de una simetría rómbica.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico se ha realizado a dos muestras Z-1 y Z-4. Se ha empleado un aparato Rigaku mod. PTC-10A. La velocidad de calentamiento fue de 12°/minuto y los termopares de Pt-Pt/Rh. Se ha partido de 21 mg para la muestra Z-1 y de 20 mg para la muestra Z-4, después de molida y tamizada a 40 μ y estabilizada a temperatura ambiente (~18 °C) durante varios días. Como material de referencia se usó alumina calcinada. Se trabajó en atmósfera natural.

La curva DTA de la muestra Z-1, identificada por DRX con estilbita (Fig. 12), presenta tres endotérmicos a 190°, 274° y 690 °C, y un exotérmico a 524 °C. Los dos primeros endotérmicos, son debidos a pérdidas de aguas zeolíticas (8.09 y 4.76 % de pérdida de peso), la segunda ligada más fuertemente a la estructura que la primera, o bien a aguas zeolíticas pertenecientes a dos tipos de canales de diferente apertura (Breck, 1974). El exotérmico a 524 °C corresponde a una recristalización a plagioclasa, tal como se ha podido comprobar por DRX. El endotérmico a 690 °C no ha sido descrito en la literatura consultada para este mineral y a este punto de la investigación no puede interpretarse estructuralmente. La pérdida de agua total corresponde a un 18 % (hasta 800 °C). La primera pérdida corresponde a 12,3 moléculas de H₂O y la segunda a 7,4, en base a 28 moléculas de agua para la fórmula cristaloquímica.

La segunda curva (Fig. 12, muestra Z-4) es una mezcla de estilbita y escolecita. Los endotérmicos a 245°, 440° y 575 °C corresponden a escolecita. En este diagrama sólo es perceptible el primer y más fuerte endotérmico de la estilbita. El segundo (~275 °C), es sólo una pequeña inflexión en el primer endotérmico de la escolecita, y el tercero (~690 °C) no es perceptible. El exotérmico de recristalización no aparece.

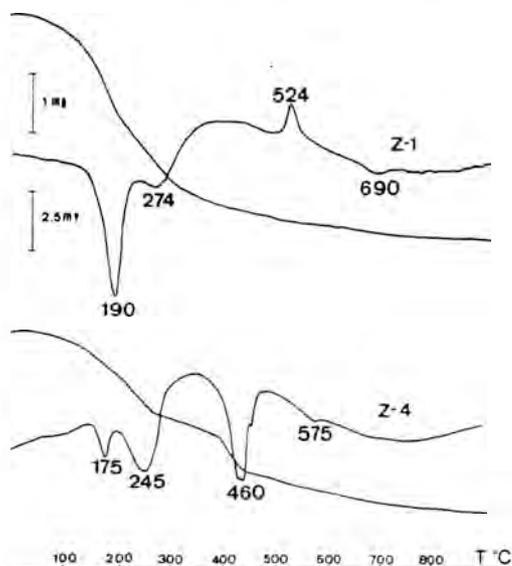


Figura 12. Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico de estilbita (Muestra Z-1) y de una mezcla de estilbita y escolecita (Muestra Z-4).

Los dos primeros endotérmicos de la escolecita representan pérdidas de agua zeolítica, lo que indica que parte del agua está ligada estructuralmente a los anillos que forman los canales (Lago et al., 1983). El pico a 575 °C se atribuye a la descomposición de escolecita. A partir de 900 °C comienza la sinterización. Se puede concluir, de acuerdo con los resultados de DRX, DTA y análisis químico puntual, que la muestra Z-4 es una mezcla de escolecita, estilbita y estellerita, en orden decreciente de abundancia.

Es evidente que la interpretación estruc -

tural de la descomposición térmica de estos minerales es incompleta, porque los datos bibliográficos sobre este tema son escasos y no siempre concordantes. En la actualidad se está procediendo a un estudio el comportamiento térmico de estas zeolitas por DRX con cámara Guinier de alta temperatura incorporada y complementado por infrarrojos.

Consideraciones Mineralogénicas.

Las zeolitas estudiadas tienen una distribución espacial restringida a la inmediata proximidad del contacto entre un granitoide y mármoles, y están claramente relacionadas con la etapa final de una fase hidrotermal, que en sus comienzos da lugar a procesos metasomáticos de «skarn». Las zeolitas están afectadas por una carbonatación parcial y no generalizada, a la que sigue una precipitación de calcita.

Los datos existentes en la bibliografía sobre las condiciones fisicoquímicas de cristalización de las zeolitas estudiadas son escasos. Según Liou (1971) la estilbita es estable a temperaturas inferiores a 150 °C a baja presión, y a 180 °C cuando la presión de fluidos es igual o superior a 3 Kb. En nuestro caso, las texturas granofíticas dominantes y el carácter hipersolvus del granitoide, indicarían una intrusión muy superficial, que estaría en correspondencia con un origen de la estilbita a baja temperatura (< 150 °C) y baja presión (< 1 Kb). Por otra parte, el campo de estabilidad de cualquier zeolita es también función de otras variables como la composición de las fases fluidas y la naturaleza de las rocas encajantes. Así Boles y Coombs (1977) verifican que el campo de estabilidad de heulandita (composición y estructura muy similar a estilbita y estellerita) está controlado por las actividades de H_2O y H_4SiO_4 . Si se hacen extensivos estos datos para estilbita y estellerita, serían indicativos de alta actividad de H_2O y H_4SiO_4 en los fluidos hidrotermales. Posteriormente, una mayor PCO_2 en los fluidos hidrotermales podría causar una alteración de las zeolitas a carbonatos.

La formación de escolecita ha podido tener lugar en las mismas condiciones antes descritas para estilbita, si bien las observaciones texturales están de acuerdo con una cristalización de escolecita posterior a estilbita (Fig. 6).

Los datos existentes sobre cristalización de escolecita y estilbita en ambientes hidrotermales naturales (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978), indican que la escolecita se forma a temperaturas, entre 60° y 100 °C, inferiores a las de estilbita (70°-150°). Las relaciones texturales entre estilbita y escolecita, y el enriquecimiento progresivo en Ca, desde el núcleo hasta el borde, observado en algunos cristales de estilbita-estellerita, parecen estar de acuerdo con la cristalización tardía de una fase más cálcica, la escolecita, en relación con la estilbita.

A pesar de lo expuesto, estos datos están en desacuerdo con los de Gruner (1950) y Kostov (1968), que fundamentándose en los valores de energía reticular y variación de la relación H_2O/Al_2O_3 , estiman que la escolecita se forma a mayor temperatura que la estilbita y a partir de soluciones con menor actividad de sílice. En esta secuencia de cristalización no se tiene en cuenta la influencia de otros factores, como son el contenido en iones alcalinos y alcalino-térreos en la solución hidrotermal, y la composición de las rocas encajantes.

De acuerdo con los resultados del presente estudio, la cristalización de las zeolitas tiene lugar a partir de un fluido hidrotermal relacionado genéticamente con el granitoide alcalino, y que progresivamente disminuye de temperatura y varía su composición por interacción con las rocas encajantes.

En primer lugar se forma estilbita a partir de un fluido hidrotermal con alto contenido en sílice, alcalinos y calcio, a una temperatura inferior a 150 °C. La estellerita se puede formar al mismo tiempo o con posterioridad a la estilbita, siempre que la actividad de alcalinos en el medio sea escasa o nula. Después se forma la escolecita, a menor temperatura, a partir de una solución hidrotermal, que modificada su composición original, por interacción con las rocas carbonatadas, tiene una menor actividad de sílice y un mayor contenido en calcio.

Conclusiones

Las zeolita descritas, estilbita, estellerita y escolecita, aparecen en una zona de skarn entre mármoles y un granitoide alcalino, formadas durante una fase tardía hidrotermal, subsidiaria del proceso metasomático. Las condiciones de cristalización se estiman a $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P \leq 1\text{ Kb}$, a partir de fluidos con alta actividad en H_2O y H_4SiO_4 . La cristalización de escolecita tuvo lugar a partir de una solución hidrotermal con una menor actividad de sílice y mayor contenido en calcio, por reacción con las rocas carbonatadas.

La estilbita, que es la zeolita más abundante, presenta sectores con diferencias ópticas y químicas dentro de un mismo cristal, además se ha detectado la existencia de una zonación que, de núcleo a borde, se manifiesta por la variación de la relación Na/Ca (más alta en el centro) y por el aumento del ángulo $2V$ hacia el borde. En consecuencia, la composición química de los bordes se aproximaría a la de una estellerita.

Se ha comprobado además la relación existente entre el contenido en álcalis y el ángulo β para los diversos cristales estudiados, encontrándose desde cristales rómicos (estellerita) con escasos contenidos en álcalis (0.3 molécula), hasta cristales monoclinicos con un contenido en álcalis de 1.19 moléculas por fórmula.

Estas variaciones cristaloquímicas para distintos sectores de un mismo cristal, y en general la zonación descrita, hacen suponer que viene controlada por la relación Na/Ca de la solución hidrotermal, que se modifica, de forma oscilante pero progresiva en el tiempo, por reacción con las rocas carbonatadas.

Bibliografía

Akizuki, M. and Konno, H. (1985). *Order-disorder structure and the internal texture of stilbite*. Am. Miner., 70, 814-821.
Boles, J. R. and Coombs, D. S. (1977). *Zeolite facies alteration of sandstones, Southland Syncline, New Zealand*. Am. J. Sci., 277, 982.

Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley-Interscience. New York. 771 pp.
Brumós, R. y Barrero, A. (1981). *La mina de Almonaster la Real (Huelva). Especie hallada por primera vez en España*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 3, 42-44.
Deer, W. A., Howie, R. A. y Zussman, U. (1963). *Rock-forming Minerals*. Vol. 4. Framework Silicates. Longman. London. 351-428.
Doval, M.; Domínguez Díaz, M. C.; Brell, I. M. y García Romero, E. (1985). *Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde N. de la Cuenca del Tajo*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 8, 257-269.
Florido, P. y Quesada, C. (1981). *Estado actual de los conocimientos sobre el macizo de Aracena*. III Reunión del Grupo de Ossa-Morena, 1981. Lab. Xeol. de Laxe, 8, 257-279.
Galán, E. y Mirete, S. (1979). *Introducción a los minerales de España*. I.G.M.E., 429 pp.
Galán, E., González, J. M., Fernández Nieto, C. y Barceló, G. (1984). *Mineralogía de los materiales de la Formación de la Viñuela*. Estudios Geol., 40, 259-267.
Gruner, J. W. (1950). *An attempt to arrange silicates in the order of reactions energies at relatively low temperatures*. Am. Miner., 35, 137.
I.G.M.E. (1985). *Mapa Geológico de España*. E. 1:50.000. Hoja 917 Aracena. Serv. Publ. Minst. Ind. y Energ. Madrid.
Kostov, I. (1968). *Mineralogy*. Oliver and Boyd. Edinburgh. 587 pp.
Kristmannsdottir, H. and Tomasson, J. (1978). *Zeolite zones in geothermal areas in Iceland*. In: Natural Zeolites: occurrence, properties and uses. Sand, L. B. and Mumpton, F. A. (Eds.). Pergamon Press. Oxford. 277-284.
Lago, M., Galán, E. y Barceló, G. (1983). *Presencia de escolecita y prehnita en las doleritas triásicas de Estopiñan (Huesca, España)*. Estudios Geol., 39, 245-251.
Liou, J. G. (1971). *Stilbite-laumontite equilibrium*. Contrib. Mineral. Petrol., 31, 171-177.

- Martín vivaldi, J. L. y López Aguayo, F. (1975). *Presencia de mordenita en un yacimiento de bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería)*. Bol. Geol. y Min., 86, 187-192.
- Meier, W. M. (1968). *Zeolite structures*. In: Molecular Sieves. Soc. of Chem. Ind., London, 10-27.
- Passaglia, E., Galli, E., Leoni, L. and Rossi, G. (1978). *The crystal chemistry of stilbites and stellerites*. Bull. Mineral., 101, 368-375.
- Tröger, W. E. (1979). *Optical Determination of Rock-Forming Minerals. Part 1*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 188 pp.

CARACTERIZACION MINERALOGICA DE ALGUNOS TOPACIOS ESPAÑOLES

J. García Guinea * y E. Galán **

* Museo Nacional de Ciencias Naturales. (C.S.I.C., Madrid)

** Dpto. de Geología. Facultad de Química. Univ. de Sevilla

ABSTRACT. — Deposits and principal physico-chemical characteristics of some Spanish topazes are described. From the chemical point of view it is to be noted the high fluorine content (18.90-20.32 %) of these topazes, that can be correlated well with other physical properties and to be related with the high fluorite percentages of the paragenesis.

Topazes occur in pegmatites, greisen and hydrothermal deposits, usually with fluorite. The outcrops studied present a limited amount of topaz, but from two of them (Valle de la Serena and Merida) beautiful faceted gems can be obtained of a transparency, low fracturation and feeble blue-green coloration very suitable.

Key words: Gemstones-Topaz-Greisen-Spain

RESUMEN. — Se describen las características fisicoquímicas y los afloramientos de los principales topacios españoles. En su composición, destacan los elevados contenidos en fluor (18.90-20.32 %). Este dato, se correlaciona bien con el resto de las constantes físicas y desde el punto de vista genético concuerda con los elevados contenidos en fluorita de las paragénesis observadas.

En general, se encuentran en relación con pegmatitas, greisen y filones hidrotermales con pequeñas cantidades de topacio y únicamente en dos de ellos (Valle de la Serena y

Mérida) se han conseguido muestras válidas para obtener vistosas gemas facetadas por su transparencia, escasa fracturación y débil coloración azul verdosa.

Palabras clave: Gemas-Topacio-Greisen-España.

Introducción

La génesis característica pegmatítico-hidrotermal o de tipo greisen del topacio (Deer, Howie, Zussman, 1983), reduce los afloramientos españoles casi exclusivamente al macizo Hespérico y a que, en general, los topacios españoles muestreados sean paragenéticos con fluorita, casiterita, wolframita, minerales de bismuto, berilo, lepidolitas, etc., es decir, con minerales característicos de estos ambientes genéticos.

La recopilación bibliográfica que se realizó de forma sistemática a partir de trabajos en revistas españolas, tesis, libros, museos, PNIM, encuestas, etc., desde 1875 hasta la actualidad (García Guinea, 1981), ha suministrado más de 15 indicios de localidades con topacio en España, pero únicamente en cinco casos se han muestreado ejemplares de tamaños centimétricos, con dimensiones suficientes como para poder analizarlos, realizar fácilmente experiencias de lapidación y mediciones con las gemas obtenidas.

Por tratarse de uno de los escasos minerales con fluor, el topacio, es especialmente interesante para comprender el papel del fluor en determinados procesos genéticos.

Los ejemplares de topacio españoles muestreados, siempre en afloramientos con fluorita abundante, mostraron contenidos de fluor muy elevados pudiendo ser situados, prácticamente, en el límite fluorotopacio, dentro del intervalo $Al_2SiO_4F_2$ - $Al_2SiO_4F_{1.4}(OH)_{0.6}$ propuesto por Barton (1982) para topacios naturales.

La elevada relación F/OH de los topacios españoles, es congruente con las propiedades físicas medidas como parámetros de celdilla, índices de refracción y ángulos de ejes ópticos utilizando las ecuaciones y gráficos de Rosemberg (1967) y Ribbe y Rosemberg (1971).

Antecedente sobre topacios en España

Con objeto de tener una visión global de los afloramientos de topacios conocidos en España, ya contrastados (García Guinea, 1981), se pueden recordar las siguientes referencias, ordenadas cronológicamente, para topacios en facies detríticas: Mabeoone (1961), Graaf y Woensdregt (1963), Mabeoone (1963) y Corrochano (1974).

En el ámbito endógeno, se puede citar los trabajos de Mallada (1895), Lacroix (1910), Coteló Neiva (1944), Servaye (1959), Sos Baynat (1959, 1962, 1964), Suárez (1971), Ordóñez y Mingarro (1972), Ugidos (1973, 1974), Suárez (1974), Saavedra y Arribas (1974), Castroviejo (1975), Saavedra y Pellitero (1975), Buxant (1976), Suárez (1976), Pellitero et al. (1976), Herranz et al. (1977), García Guinea et al. (1978), García Guinea (1981), González del Tánago y Bellido (1983), Marensi y García Guinea (1984) y González del Tánago (1985).

Características generales de los afloramientos más importantes de topacio

A partir de los trabajos antes señalados, se realizó una selección de afloramientos de

topacios en España buscando los ejemplares de mayor interés (a veces gemológico). De esta forma, y con los datos actuales disponibles, se pueden destacar los topacios de Valle de la Serena y Mérida (Badajoz), Colmenar Viejo (Madrid) y Lovios (Orense), que se describen a continuación.

Mina de San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz) (Fig. 1)

En un trabajo anterior (García Guinea et al., 1978) ya se describió el complejo minero San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz). Se trata de una red de diques pegmatíticos asociados con venas de cuarzo N60-70E encajados en una serie metamórfica de cuarcitas armoricanas y pizarras, muy próximas a un batolito de granito intrusivo. (Fig. 2 a).

Posteriormente, se ha comprobado que a nivel regional y a muy pocos kilómetros de las minas, la petrografía de los materiales plutónicos se complica al existir dioritas, gabros, etc., y también la misma serie metamórfica, al mostrar una variada combinación de metapelitas, mármoles, meta-grauvacas, metaarcosas, etc.

Los filones de cuarzo están mineralizados, habiéndose podido reconocer wolframita, arsenopirita, casiterita, pirita, galena, molibdenita, bismutinina, lepidolita, fluorita, topacio, turmalina, bismutina, bixmita, sillerita, wulfenita, hematites, pirolusita, siderita, malaquita, azurita y yeso.

Los topacios aparecen relacionados con un proceso de greisenización junto con perfitas metasomáticas y abundante fluorita. Se trata de vistosos cristales de hasta 7 cm. (Col. Folch Girona), transparentes, con matices azulados y verdosos pálidos y abundantes inclusiones bifásicas y de molibdenita. Su escasa fracturación facilita su lapidación pudiéndose obtener perfectas gemas facetadas.

Cantera de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz) (Fig. 1)

Recientemente se ha abierto una cantera para granito de construcción en el cortijo de la Osa, situado a unos tres kilómetros (cubiertos por un terciario) hacia el SW. de las instalaciones mineras de San Nicolás.

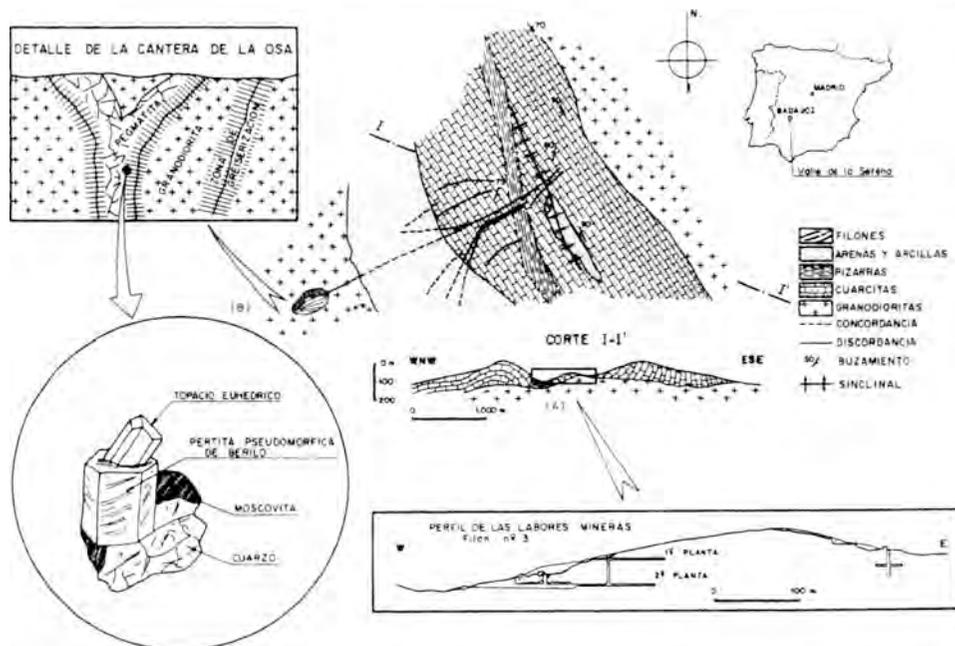


Figura 1. Esquema cartográfico de las mineralizaciones de Valle de la Serena (Badajoz). Corte geológico y labores mineras de la Mina San Nicolás (A) y detalle de la cantera de la Osa (B).

La cantera ha cortado los mismos filones del complejo minero en su parte final, apareciendo con potencias mucho más pequeñas (centimétricas). Este nuevo afloramiento ha permitido realizar interesantes observaciones texturales y estructurales in situ sobre las pegmatita y los efectos de la greisenización. (Fig. 2 b y c)

Efectivamente, se puede comprobar cómo la greisenización ha afectado profundamente al granito aumentando su porosidad, disgregándolo, cambiando su color, caolinizando los feldespatos, y nucleando piritas y fluoritas. También ha afectado a las pegmatitas produciendo caolinización de feldespatos, disolviendo los berilos previos y precipitando otros de segunda generación.

Algunos topacios aparecen incluidos dentro del feldespato pseudomórfico de berilo, lo que indica claramente su origen hidrotermal-greisen y paragénetico con la fluorita y los berilos transparentes de segunda generación. (Fig. 1)

Los topacios de la cantera de la Osa no exceden los dos centímetros, tienen hábitos

de prismas rómbicos típicos y algunos están biterminados. Se trata de vistosos cristales transparentes incoloros para uso gemológico. (Fig. 2 d y e)

El Berrocal (Mérida, Badajoz)

El macizo granítico del Berrocal está atravesado por la carretera Mérida-Alange entre los Kilómetros 4.8 y 5.3, tiene 660x400 metros y forma elíptica alargada de E a W. Presenta pegmatitas con topacio como accesorio y filones y diques mineralizados y explotados para W-Sn. La mina «Pepita» facilitó el estudio que fue objeto de una tesis doctoral (Servaye, 1959). En la actualidad, esta mina se encuentra tapada parcialmente por lo que se consideró innecesario profundizar en su estudio.

Las muestras de topacios obtenidas durante la explotación se encuentran en la Casa de la Cultura de Mérida, reunidos y cuidados por la paciente y gran labor del Prof. Sos Baynat, quien amablemente nos facilitó unos ejemplares de topacio para poder realizar algunos análisis.

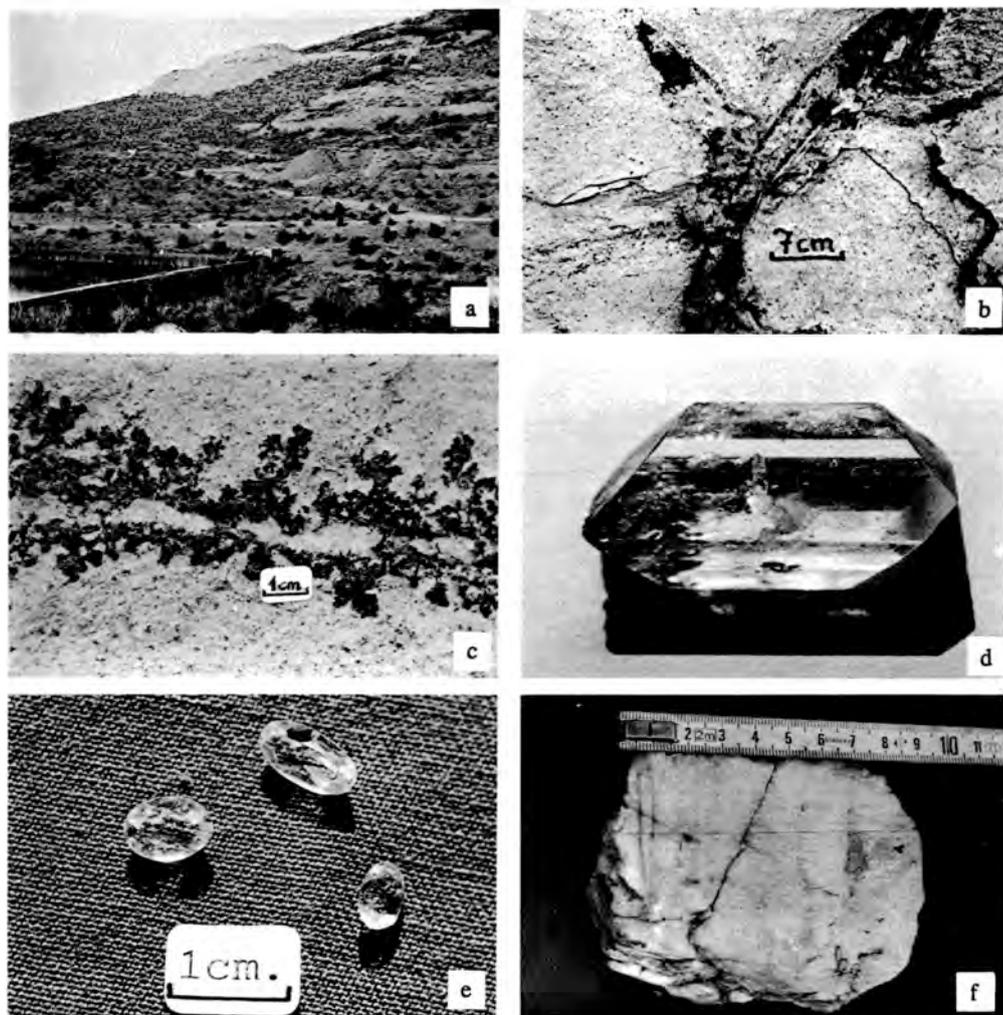


Figura 2. a) Rozas y escombreras de la Mina San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz); b) Pegmatitas y bandas de cuarzo, biotita, berilo y topacio de la cantera de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz). c) Emisión de fluidos de manganeso y silice por fisuras debido a los procesos greisen; d) Topaacio biterminado de un centimetro de la cantera de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz); e) Topacios tallados incoloros de la cantera de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz); f) Topaacio lechoso de 10 cm. procedentes de las pegmatitas de la Sierra de Jures (Orense).

Se trata de perfecto: cristales transparentes de topacio de tonos pálidos, incoloros, azules, verdes, de hasta tres centímetros y perfectamente aptos para fines gemológicos.

Cerro de San Pedro (Colmenar Viejo, Madrid)

En la urbanización de los Rancajales en

el sector Norte del Cerro de San Pedro (Colmenar Viejo, Madrid) existen pegmatitas encajadas en esquistos y ortogneises con variedad de minerales, entre los que se encuentra topacio.

Las pegmatitas consideradas son tabulares o lenticulares de tamaño variable, desde venulas de escasos cm hasta cuerpos pegmatíticos de 35 metros de espesor.

Las pegmatitas se pueden clasificar como diferenciados zonados (Marensi y García Guinea, 1984). Los contactos muestran feldespatización y desarrollo de biotita en el encajante. La zona de pared es irregular de uno o dos metros de espesor, con textura media con cristales de cuarzo y feldespato en texturas gráficas. La mineralogía es plagioclasa, cuarzo, biotita, granate y turmalina. Las biotitas y turmalinas están fuertemente cloritizadas por hidrotermalismo posterior, ya que contienen piritita (Fernández Hernan, 1986, comunicación personal).

La zona intermedia muestra mayores cristales que la de pared con predominio del feldespato potásico sobre la plagioclasa e intensa fracturación. Las fracturas N50E presentan sustituciones metasomáticas con feldespatos reemplazados por moscovitas y cuarzo. En ocasiones, las fisuras terminan en bolsadas de sustitución metasomáticas con topacio, triplita, isokita, niobita-tantalita, fosfatos de uranio, etc., (González del Tánago y Bellido, 1983; González del Tánago, 1985). La zona de núcleo es discontinua y está formada por cuarzo lechoso. Estas características definen a estas pegmatitas como del tipo microclina con procesos metasomáticos de acuerdo con Solodov (1959).

Los topacios únicamente han sido localizados en tres de los cuerpos pegmatíticos y se trata de fragmentos de hasta tres y cuatro centímetros, opacos, blancos o muy débilmente azulados y con intensa fracturación. Obviamente no tienen interés gemológico.

Sierra del Jures (Lovios, Orense)

La Sierra de Jures está formada por el complejo granítico Lovios-Geres (Cottard, 1979) donde se pueden distinguir varios tipos de granitos sensu lato: el granito porfiróide de Geres, el granito biotítico de Lovios, el granito de dos micas de Ilha y el granito de grano fino de Carris. Las pegmatitas consideradas se localizan en el granito porfiróide de Geres.

De acuerdo con Marensi y García Guinea (1984) existen tres direcciones diferentes con pequeñas venas de segregación pegma-

títicas: unas NS según los filones principales del Complejo minero de Las Sombras y el Carris, mineralizadas en W-Sn-Mo, otras EW con cuarzo, pertitas y berilos hexagonales de colores verdes pálidos y unas terceras SW-NE con cuarzos ahumados y lechosos, pertitas, microclina, casiterita, moscovitas, berilos azules con 0.2 % de V_2O_5 y topacios.

Se trata de topacios opacos, lechosos y de hasta 20 cm de diámetro sin posibilidad gemológicas. (Fig. 2 f)

Metodología de trabajo y caracterización de los topacios

En las Tablas I y II, se muestran los valores obtenidos de las características fi-

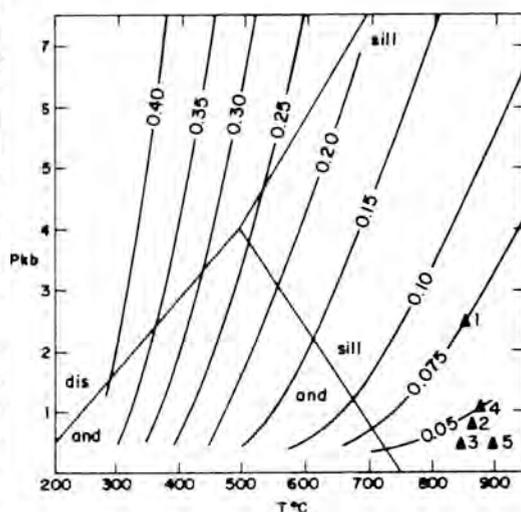


Figura 3. Proyección de los resultados analíticos de topacios españoles en el diagrama de Barton (1982 b) correspondiente al cálculo de isopletas de solución sólida de hidroxitopacio en topacio en función de la P y T para la reacción de hidratación de andalucita hacia hidroxitopacio.

And = Andalucita; Dis = Distena; Sill = Sillimanita. 1 = Mina San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz); 2 = Cantera de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz); 3 = Canteras del Barrocal (Mérida, Badajoz); 4 = Cerro de San Pedro (Colmenar Viejo, Madrid); 5 = Sierra del Jures (Lovios, Orense).

Tabla I
Constantes reticulares y peso específico de topacios españoles

	1	2	3	4	5
a_0	4.653	4.634	4.648	4.652	4.657
b_0	8.802	8.779	8.795	8.783	8.786
c_0	8.400	8.440	8.391	8.397	8.384
V_0	344.028	343.355	343.017	343.088	343.043
Peso Esp.	3.556	3.561	3.558	3.561	3.570

CONSTANTES OPTICAS DE TOPACIOS ESPAÑILES					
N_{α}	1.617	1.610	1.612	1.611	1.611
N_{β}	1.618	1.613	1.615	1.613	1.614
N_{γ}	1.625	1.619	1.620	1.622	1.621
Birefr.	0.008	0.008	0.008	0.011	0.010
$2 V_{\beta}$	63.2	68.9	67.8	69.1	68.6
Fluoresc.	Inerta	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte

- 1.- Mina de San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz)
 2.- Canteras de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz)
 3.- El Berracoal (Merida, Badajoz)
 4.- Cerro de San Pedro (Colmenar Viejo, Madrid)
 5.- Sierra del Jurás (Lovios, Oranse)

Tabla II
Análisis químicos de topacios españoles

	1	2	3	4	5
SiO ₂	32.48	31.40	31.91	31.34	31.95
TiO ₂	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	55.29	56.38	56.28	56.40	55.70
Fe ₂ O ₃	-	-	-	0.31	-
FeO	0.06	-	-	-	-
MgO	0.02	-	-	-	-
CaO	0.03	-	-	-	-
F	18.90	20.04	20.32	20.05	20.10
H ₂ O+	0.75	0.40	0.23	0.35	0.30
H ₂ O-	0.05	0.08	-	0.06	0.10
	107.58	108.50	108.74	108.51	108.15
O-F	7.95	8.63	8.73	8.59	8.18
TOTAL	99.63	99.87	100.01	99.92	99.97

Numero de iones en base a 24 (O,OH,F)

Si	3.96	3.84	3.90	3.82	3.92
Al (IV)	0.04	0.16	0.10	0.18	0.08
Al (VI)	8.02	7.95	8.02	8.05	7.93
Fe (3+)	-	-	-	0.03	-
Fe (2+)	0.005	-	-	-	-
Mg	0.004	0.035	-	-	-
Ca	0.004	-	-	-	-
F	7.36	7.75	7.86	7.73	7.82
OH	0.60	0.36	0.19	0.40	0.14

- 1.- Mina de San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz)
 2.- Canteras de la Osa (Valle de la Serena, Badajoz)
 3.- El Berracoal (Merida, Badajoz)
 4.- Cerro de San Pedro (Colmenar Viejo, Madrid)
 5.- Sierra del Jurás (Lovios, Oranse)

sicas y químicas de los topacios procedentes de los afloramientos estudiados.

Los índices de refracción de los topacios-accesorios, fueron medidos en lámina delgada comparado con diferentes líquidos-patrones de índices de refracción conocidos. En las muestras talladas, se utilizó un refractómetro Topcon (Tabla I). Los ángulos 2V fueron medidos en platina universal de cinco ejes. Los pesos específicos se obtuvieron utilizando un balanza hidrostática y comprobando los resultados con líquidos densos recién mezclados y calibrados con sus patrones sólidos. (Tabla I).

El cálculo de los parámetros de celdilla unidad se hizo a partir de monocristales de topacio tallados hasta 1 x 1 x 1 mm aproximadamente. Se rodaron en difractor automático, habiéndose conseguido registrar numéricamente, en algún caso, hasta 93 reflexiones, a las que se aplicó un programa de refinamiento de parámetros, mediante el procedimiento de mínimos cuadrados, obteniéndose así los resultados expuestos en la Tabla I para a_0 , b_0 , c_0 y volumen de la celdilla unidad.

Para determinar la composición química de los topacios, se limpiaron de suciedad mediante ultrasonidos. Después, fueron analizados por vía húmeda siguiendo diferentes técnicas. La sílice, alúmina y agua por gravimetría, el Fe, Ti, Ca y Mg por espectrometría de absorción atómica y el F por potenciometría utilizando un electrodo específico para fluor.

Se obtuvieron los resultados expuestos en la Tabla II.

Discusión de los resultados

Ribbe y Rosemberg (1971) establecieron las correlaciones entre las propiedades físicas, químicas y cristalográficas de los topacios, concluyendo que existe una estrecha relación entre el ángulo de los ejes ópticos, los índices de refracción, el parámetro b_0 y el volumen de la celdilla unidad con el porcentaje en peso de fluor. Esta relaciones son también confirmadas en otros trabajos posteriores (Barton, 1982 a y b; Carman, 1981; Deer et al., 1983).

La dimensión b_0 de la celdilla unidad de un topacio aumenta con la sustitución de F por OH. Los términos más ricos en F (del orden de 20,5 %) tienen un parámetro b_0 más pequeño (del orden de 8,789 Å). Análogamente, el volumen de celdilla varía, aproximadamente, entre los 343 Å para los que tienen mayor sustitución de F⁻ por OH⁻. El ángulo $2v_\gamma$ disminuye con el reemplazamiento de F⁻ por OH⁻.

Considerando estas correlaciones y usando las ecuaciones propuestas por estos autores:

$$\%F = 3.91 + 0.2 (2V_\gamma)$$

$$\%F = 892.5 - 99.2 \cdot b_0$$

$$\%F = -14434 + 18091 n_\alpha - 5660 n_\alpha^2$$

$$\&F = -15373 + 19232 n_\beta - 6007 n_\beta^2$$

$$\%F = -10247 + 12847 n_\gamma - 4018 n_\gamma^2$$

Los porcentajes de fluor de topacios españoles, aquí estudiados, obtenidos mediante las diferentes medidas físicas y utilizando estas ecuaciones, y el análisis químico (electrodo selectivo de fluor), se pueden comparar conjuntamente en la Tabla III.

De forma general, se puede decir que existe una buena correlación entre los porcentajes de fluor determinados por análisis químico y los promedios obtenidos de acuerdo con los datos físicos y cristalográficos (Tabla III).

El valor más utilizado para aplicaciones petrológicas o genéticas es la proporción de hidroxitopacio en la solución sólida total de topacio. En nuestro caso sería: 0.075, 0.044, 0.024, 0.049 y 0.017, respectivamente para los topacios de 1 a 5.

Proyectando estos valores en el diagrama obtenido por Barton (1982 b) para el estudio de la reacción andalucita + agua = hidroxitopacio en función de P y T, se observa que los topacios españoles aparecen en un entorno reducido a las isopleetas 0.075 - 0.05 (Fig. 3).

A pesar de la evidencia de estos datos, resulta aventurado concluir que los topacios españoles han cristalizado en condiciones

termobáricas de alta temperatura y baja presión (según el diagrama 1-3 Kb y 700-900 °C).

Este diagrama, basado simplemente en una reacción de hidratación de un silicoaluminato puro con agua destilada, debe ser aplicado con reservas cuando se utilizan topacios como los estudiados, procedentes de paragénesis complejas y con numerosas inclusiones.

Agradecimientos

Queremos expresar nuestro agradecimiento al Prof. Dr. García Blanco por la determinación de parámetros reticulares y al Prof. Dr. Valle Fuentes por algunos análisis químicos de topacios, especialmente las medidas potenciométricas de fluor.

Bibliografía

- Barton, M. D. (1982 a). *The thermodynamic properties of fluor-topaz*. Am. Miner. 67, 350-355.
- Barton, M. D. (1982 b). *The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications*. Am. Miner. 67, 956-974.
- Buxant, P. (1976). *Etude géologique de la région de Barruecopardo et de ses généralisations de tungstene (province de Salamanca)*. Bol. Geol. y Min. 87, 119-143.
- Carandell, J. (1914). *Las calizas cristalinas del Guadarrama*. Trabajo del Museo Nacional de Ciencias Naturales, Serie Geológica 8, 42-49.
- Carman, M. F. (1981). *A spindle stage study of the optical properties of a topaz*. Bull. Mineral. 104, 742-749.
- Castroviejo, R. (1975). *Estudio geológico y metalogénico de la zona de Beariz (Orense) y de sus yacimientos minerales de Sn-W (II-petrografía)*. Bol. Geol. y Min. 86-87, 142-166.
- Cotelo Neiva, J. M. (1944). *Jazigos portugueses de cassiterite e de wolframite*. Comunicaciones dos serviços geológicos de Portugal Tomo 25, 169 pp. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos.

- Corrochano Sánchez, A. (1974). *Características de la sedimentación del Paleógeno en los alrededores de Salamanca*. *Studia Geologica* 7, 7-39.
- Cottard, F. (1979). *Petrologie structurale et metallogenie du complexe granite de Lovios-Geres. Le modele de mise en place de la mine de Las Sombras (Sn-W-Mo-Bi) (Sud-Galice, Espagne)*. These 3eme cycle Univ. Nancy.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussaman, J. (1983). *Rock Forming Minerals*. Vol 1A *Orthosilicates*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- García Guinea, J. (1981). *Yacimientos españoles de minerales de interes gemológico*. Tesis Doctoral Univ. de Zaragoza. 400 pp.
- García Guinea, J., Liso M. J. y Galán, E. (1978). *Estudio de los topacios de Valle de la Serena (Badajoz)*. *Estudios Geol.* 34, 139-142.
- González del Tánago, J. (1985). *Las pegmatitas graníticas de San Pedro, Sistema Central Español*. *Bol. Soc. Esp. de Mineralogía* 8, 207-217.
- González del Tánago, J. y Bellido, F. (1983). *Estudio de los granitoides de dos micas de los Remedios y las pegmatitas asociadas*. *Cuad. Geol Ibérica* 7, 295-308.
- Graaff, W. P. and Woensdreg, R. (1963). *Heavy mineral analysis of the beaches between ria de Lires and ria de Muros y Noya (province La Coruña, NW, Spain)*. *Estudios Geol* 19, 9-14.
- Herranz, P., de San José, M. y Vilas, L. (1977). *Ensayo de correlación del Precámbrico entre los montes de Toledo occidentales y el Valle del Mataches*. *Estudios Geol.* 33, 327-342.
- Lacroix, A. (1910). *Mineralogie de la France et de ses colonies (tomo 4)*. Ed. Béranger. París.
- Mabesoone, J. M. (1961). *La sedimentación terciaria y cuaternaria de una parte de la Cuenca del Duero, provincia de Palencia*. *Estudios Geol* 17, 101-130.
- Mabesoone, J. M. (1963). *Les sediments pre-quaternaries et Villafranchiens du bassin fluvial de la Guadalete (prov. de Cádiz)*. *Estudios Geol.* 17, 143-159.
- Mallada, L. (1895). *Rocas hipogénicas y sistema estratocristalino. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España*. Tomo I, 154 pp.
- Marensi de Moura, O. J. y J. García Guinea (1984). *Pegmatitas españolas con berilo y otras similares de Minas Gerais (Brasil)*. *Bol. Inst. Gemológico Español* 25, 9-27.
- Ordóñez, S. y F. Mingarro (1972). *Estudio geológico de la zona Vecinos-Martina-mor (Salamanca)*. *Estudios Geol*, 28, 287-296.
- Pellitero, E., Vindel, E., Saavedra, J., Arribas, A., García Sánchez, A., y Rodríguez Pérez, S. (1976). *Estudio del yacimiento de scheelita de Barruecopardo, Salamanca, España*. Publicación del Congreso Hispano—Luso—Americano de Geología, 327-359.
- Ribbe, P. H. and Rosenberg, P. E. (1971). *Optical and X-ray determinative method for fluorine in topaz*. *Am. Miner.*, 56, 1.812-1.821.
- Rosemberg, P. E. (1967). *Variations in the unit-cell dimensions of topaz and their significance*. *Am. Miner.* 52, 1.890-1.895.
- Saaverda, J., y Arribas A. (1974). *Características y probable génesis de una estructura típica en granitos mineralizados de la provincia de Cáceres (España)*. *Studia Geologica* 8, 125-132.
- Saavedra, J. y E. Pellitero (1975). *Factores geoquímicos y petrológicos en la génesis de yacimientos de Sn y W asociados a rocas plutónicas acidas: aplicación al granito del Jalama (Salamanca-Cáceres)*. *Tecniterrae* 3, 8-18.
- Servaye, PH. (1959). *Le massif granitique d'el Berrocal et ses mineralisations, Mérida. Extremadura*. These Univ. Cath. de Louvaine.
- Solodov, N. A. (1959). *Certain regularities of distribution of rare elements in sharply zoned granitic pegmatites*. *Geochemistry, Ann. Arbor* 4, 388-405.
- Sos Baynat, V. (1959). *El topacio de Mérida*. *Revista Mérida*. Septiembre. Mérida.
- Sos Baynat, V. (1962). *Mineralogía de Extremadura*. *Bol. Geol. y Min.* 73, 1-191.

- Son Baynat, V. (1964). *Geología de las inmediaciones de Mérida (Badajoz)*. Bol. Geol. y Min. 25, 211-311.
- Suárez, O. (1971). *Estudio petrológico del plutón del Boal (Asturias, NW. de España)*. Studia Geológica 2, 93-113.
- Suárez, O. (1974). *Estudio petrológico y geoquímico del granito de Ancares (Asturias-Lugo, España)*. Estudios Geol. 30, 167-178.
- Suárez, O. (1976). *Petrogénesis del granito del Campo del agua (Zona Asturoccidental-Leonesa. España)*. Bol. Geol. y Min. 31, 187-191.
- Ugidos Meana, J. M. (1973). *Los granitos aplíticos de nódulos en el área de Béjar-Barco de Avila (Salamanca-Avila)*. Studia Geologica 6, 85-93.
- Ugidos Meana, J. M. (1974). *Granitos de dos micas y moscovíticos en la región de Barco de Avila-Plasencia y áreas adyacentes (Avila-Cáceres)*. Studia Geológica 7, 63-86.

ANÁLISIS MINERALÓGICO DE LA FRACCIÓN PESADA EN LOS SEDIMENTOS DETRÍTICOS TERCIARIOS PRÓXIMOS A COLMENAR VIEJO (MADRID)

R. Fort González

Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. 28040 Madrid.

ABSTRACT. — Both coarse arkosic deposits and overlying arkosic agglomerate-conglomerates in the northern side of the Madrid Basin, near Colmenar Viejo, display similar heavy-mineral assemblages. Small differences between the two facies are marked by relative percentages of apatite (35 % in the lower unit, 15 % in the conglomerates). Likewise, garnet and tourmaline are nearly absent in the arkosic deposits whereas these minerals are abundant (22 % and 18 % respectively) in the arkosic conglomerates. As a first approach, the arkosic deposits mainly came from granitic areas whereas the arkosic conglomerates show a higher influence of the gneissic areas located to the east of Colmenar Viejo, although a relative from the granites may be concluded.

Key words: Heavy minerals, provenance, grain-size distribution, terrigenous deposits, Madrid Basin.

RESUMEN. — En el borde N. de la cuenca de Madrid, próximo a Colmenar Viejo, existen facies de arcosas gruesas y sobre ellas aglomerados—conglomerados arcósicos que presentan un cortejo de minerales pesados similares. Existen algunas diferencias en el porcentaje de apatito entre ambas facies, siendo del 35 % en la unidad arcósica y el 15 % en los conglomerados arcósicos. Por otro lado, los granates y turmalinas están casi ausentes en los depósitos

inferiores mientras que estos minerales son abundantes en los conglomerados (22 % y 18 % respectivamente). Como una primera aproximación, las arcosas provienen principalmente de las áreas graníticas, mientras que las facies conglomeráticas tienen una mayor influencia de las áreas gneísicas al este de Colmenar Viejo, aunque también tienen aporte de las áreas graníticas.

Palabras claves: Minerales pesados, procedencias, granometrías, rocas detríticas, Cuenca de Madrid.

Introducción

El análisis de minerales pesados en las facies detríticas marginales al Norte de la cuenca de Madrid, fue realizado inicialmente por Beneyas et al. (1960), estableciendo los cortejos y asociaciones características de esta zona, y definiendo la provincia petrográfica de Madrid. Mingarro y Marfil (1966), establecieron la mineralogía de estas facies detríticas, centrandose en una zona entre Torrelodones y Madrid.

Las propiedades texturales de los depósitos detríticos de estas áreas han sido indicadas por Asensio (1960 y 1966), Mingarro y Marfil (1966) y más recientemente por Portero et al., (1985) Calvo

Sorando et al., (1984) y Aguilar y Portero (1984).

El objetivo de este trabajo previo es la caracterización mineralógica de los sedimentos detríticos existentes al Norte de Tres Cantos, próximos a Colmenar Viejo, con la diferenciación de las facies arcóscas gruesas y las facies conglomeráticas o de bolos terminales. También, se pretende definir las características granométricas de los minerales pesados existentes en estas facies de borde, que se encuentran insuficientemente caracterizadas, y poder conocer en una primera aproximación, las áreas de procedencia de las distintas asociaciones de minerales pesados.

Areas fuentes potenciales

El borde de la Sierra de Guadarrama, en las proximidades de Colmenar Viejo, está constituido por rocas de naturaleza granítica y metamórfica (Fig. 1).

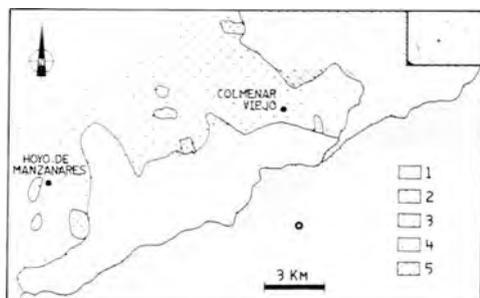


Figura 1. Síntesis geológica de las proximidades de Colmenar Viejo (tomado de Aparicio et al., 1975). 1 - Depósitos detríticos de la cuenca de Madrid. 2 - Gneises granulares y *bançeados*. 3 - Adamellitas de grano medio porfídicas. 4 - Adamellitas grano medio. 5 - Leucoadamellitas grano fino.

Rocas Igneas

Han sido estudiadas de forma precisa por distintos autores en los últimos tiempos, caracterizando petrológica, mineralógica y

geoquímicamente las distintas facies graníticas que aparecen en este borde de la cuenca. Se pueden destacar entre otros trabajos los de Aparicio et al., (1975), Barrera et al., (1981) y Aparicio et al., (1983).

Al E. y NO. de Colmenar Viejo afloran materiales graníticos que presentan facies de adamellitas-granodioritas, mientras que al SSE. estas facies se hacen más porfídicas. El paso de adamellita heterogranular sin fenocristales, a las de tipo porfídico, se hace de forma transicional, siendo estas rocas de textura granuda de tamaño medio. Mineralógicamente las adamellitas están constituidas por cuarzo, microclina, plagioclasa y biotita. También existe moscovita pero en menor contenido que la biotita, así como apatito, circón, opacos no identificados, esfena allanita, epidota, etc. En estas facies también se encuentra cordierita, andalucita y sillimanita.

Dentro de estas facies de adamellitas de grano medio, hacia el NO. (Fig. 1), existen facies de leucoadamellita de grano fino con contactos graduales con la roca que la contiene. Tiene una mineralogía similar a las adamellitas con la salvedad de que presenta granates y andalucita, y las moscovitas y biotitas aparecen intercrecidas en concentraciones nodulares. Por último, al Sur de Colmenar Viejo en contacto con las rocas metamórficas existen rocas cataclásticas con fenómenos de sienitización.

En síntesis, se puede reseñar que la biotita es muy abundante en los términos granodioríticos, mientras que la moscovita tiene un mayor contenido en las fases más diferenciadas, de naturaleza adamellítica, principalmente de grano fino, estando relacionadas con las biotitas de tono rojizos las cuales se localizan en los granitos próximos a las zonas metamórficas (Aparicio et al., 1983). El apatito se encuentra en cualquier facies graníticas aunque son más abundantes en los términos diferenciados, mientras que es en estos donde se observa menor cantidad de circón.

La presencia de cordierita, sillimanita y andalucita en estas rocas, han sido interpretadas por Aparicio et al., (1975), como de cristalización primaria dentro del magma, por enriquecimiento en aluminio debido a la

asimilación a partir de la roca caja. El mayor contenido de andalucita aparece en las leucoadamellitas. Igualmente, el granate queda relegado a éstos términos graníticos, así como en algunos diques pegmatíticos dentro de los macizos metamórficos. La turmalina aparece también en las rocas de naturaleza más ácida.

Estas rocas graníticas presentan opacos (probablemente ilmenita), siendo más abundantes en las leucoadamellitas (Aparicio et al., 1975; 1983).

Rocas metamórficas

Las rocas metamórficas de la Sierra de Guadarrama han sido estudiadas por distintos autores de los que se pueden destacar: Fuster et al., (1974), López Ruiz et al., (1975), Navidad (1979), entre otros.

Las rocas metamórficas en las proximidades de Colmenar Viejo están constituidas casi exclusivamente por gneises glandulares y en menor proporción por gneises bandeados y graníferos con alguna intercalación de anfibolitas. Mineralógicamente las primeras están constituidas por moscovita, biotita, sillimanita, granates y opacos. Existen también apatito, distena, circón, wollastonita, etc. Los gneises bandeados y leptínicos presentan moscovita, biotita, granates, sillimanita, turmalina, apatito, andalucita, circón y opacos no identificados.

Características de los depósitos terciarios

Discordante sobre las rocas ígneas y metamórficas se encuentran depósitos detríticos pertenecientes a la cuenca terciaria de Madrid. Estas facies de naturaleza arcósica y de granometría gruesa pertenecen a la unidad «arcosas gruesas» definida por Calvo Sorando et al., (1984) y sobre ella, se localizan las «facies de bolos», constituida por aglomerados y conglomerados (Asensio, 1960).

En estas facies se realizó una columna representativa de estos materiales de borde situada al norte de Tres Cantos (Fig. 2), presentando las siguientes características.

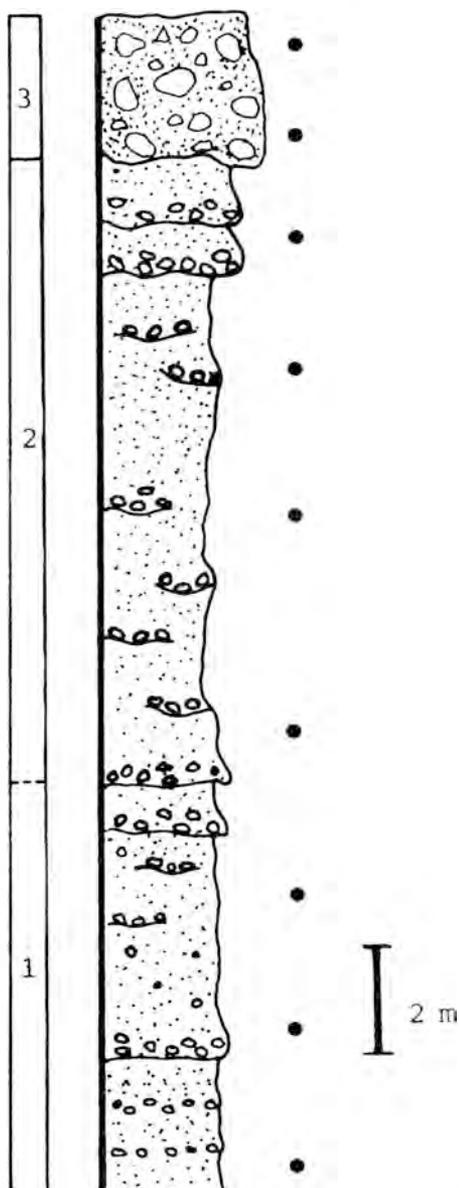


Figura 2. Serie litológica al norte de Tres Cantos. 1 - Arcosas gruesas inferiores. 2 - Arcosas gruesas superiores. 3 - Conglomerados arcósicos. Puntos negros: Situación de muestras. Figura 3.

Arcosas gruesas

Las facies inferiores están constituidas por arcosas homogéneas de tonos pardo-ana-

ranjados con pasadas de cantos de cuarzo, granitos, gneises, etc., que presentan una ligera imbricación. Existen secuencias granodecrecientes en que las granometrías de la secuencia sucesiva superior presenta a su vez unos centiles y tamaño medio más elevados que las existentes en las secuencias inferiores. Estas facies han sido interpretadas como pertenecientes a zonas muy próximas de abanicos aluviales progradantes (Calvo Sorando et al., 1984). Hacia techo de ésta unidad, los lechos de cantos desaparecen quedando reducidos a pequeños lentejones, siendo mucho más homogénea.

Estas arcosas gruesas tienen una composición textural promedio de 17,5 % de pelitas, 60,9 % de samitas y 21,6 % de sefitas, pudiendo ser denominadas como samitas sefiticas. Los parámetros granométricos de estas facies nos muestran que los tamaños medios del grano y el centil aumentan de las facies inferiores a las superiores (Tabla I), al pasar de una Md de 0.12 ϕ a 0.29 ϕ ($\phi = -\log_2$ Diámetro del grano en mm.). Estos materiales están pobremente seleccionados presentado un valor de 1.37.

Conglomerados arcósicos

Sobre estas arcosas gruesas aparecen unos conglomerados arcósicos que hacia el borde de la cuenca presentan unas características de aglomerado de una potencia inferior a los tres metros que constituyen las «Facies de bolos», ya citadas ante-

riormente. Están constituidos por bloques y cantos de granitos, rocas metamórficas y arcosas, con un centil de 0,75 metros para los granitos. La matriz de estos depósitos es de naturaleza arcósica y texturalmente está constituida por samitas sefito-pelíticas con una composición de 16,5 % de pelitas, 47,5 de samitas y 36 % de sefitas. Los parámetros granométricos de ésta matriz presenta una Md próximos a lo 0.54 ϕ y un centil de -5.6ϕ . La selección de estos materiales es mala ($\sigma_\phi = 2.15$) (Tabla I).

Estudio de minerales pesados

Metodología

Sobre el muestreo realizado en esta serie litológica se procedió a la tamización a escala 1/2 ϕ de 300 gramos de muestras, habiendo rechazado previamente los tamaños inferiores a 0,063 mm. (4 ϕ). En los intervalos granométricos comprendidos entre 0.5 ϕ y 4 ϕ , se procedió a la separación por líquidos densos (bromoformo) de la fracción pesada existentes en estos 8 intervalos granométricos. En las fracciones más finas (2 ϕ , 2.5 ϕ , 3.5 ϕ y 4 ϕ), se estudió la mineralogía de los concentrados densos por medio del microscopio de refracción y la lupa binocular, siguiendo para ello la metodología indicada por Parfenoff et al.,

Tabla I
Composición textural y parámetros granométricos de las facies detríticas al norte de Tres Cantos

	SEFITAS	SAMITAS	PELITAS	C	$\%C$	\bar{X}	σ_ϕ
CONGLOMERADOS ARCOSICOS	36.0 %	47.5 %	16.5 %	-5.6	-0.53	-0.54	2.15
ARCOSAS GRUESAS SUPERIORES	26.3 %	58.1 %	15.6 %	-2.88	-0.20	0.12	1.50
ARCOSAS GRUESAS INFERIORES	16.9 %	63.8 %	19.3 %	-2.85	0.12	0.29	1.24

\bar{X} , C y σ_ϕ expresados en unidades ϕ

(1970). La estimación de contenido de cada especie mineral se realizó por el conteo de 200-300 granos para cada uno de estos intervalos granométricos. La mineralogía de los opacos se estudio utilizando la lupa binocular, así como la técnica de difracción de rayos X, que también fue aplicada para comprobación de las especies transparentes.

Resultados

El contenido de minerales pesados en estos materiales detríticos no sobrepasan el 1 % dentro del total de la roca. Se puede indicar que las arcosas gruesas presentan el mayor porcentaje en estos minerales, siendo de 1,3 % para las fracciones entre 0.5 ϕ y 4 ϕ . Mientras que por el contrario en las «facies de bolos», el porcentaje de minerales pesados no sobrepasan el 1 %.

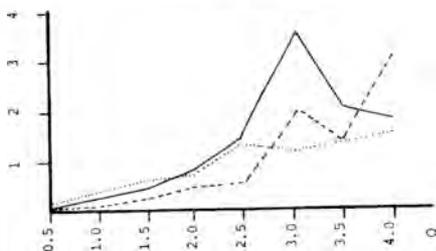


Figura 3. Porcentaje de minerales pesados en cada intervalo granométrico. *Abcixas:* Tantos por ciento. *Ordenadas:* Intervalos granométricos expresados en Unidades. Raya continua: Arcosas inferiores. Raya discontinua: Arcosas superiores. Puntos: Conglomerados arcósicos.

En la Fig. 3 se muestra la distribución de los minerales pesados para cada intervalo granométrico. En las facies arcósicas inferiores los minerales pesados se concentran principalmente en el intervalo 3 ϕ , con una moda muy marcada. En las arcosas gruesas superiores, la moda principal la presentan en el intervalo 4 ϕ , manteniendo la existente en 3 ϕ . Por el contrario, en las facies conglomeráticas, las minerales pesados se encuentran más repartidos en todo el espectro granométrico estudiado, estando las

mayores concentraciones en los intervalos 2.5 ϕ y 4 ϕ .

La composición mineralógica de la fracción densa varía ligeramente de unas facies a otras.

Arcosas gruesas

Los minerales pesados existentes en estos materiales están constituidos principalmente por micas (28 % de biotita y 19 % de moscovita), por minerales transparentes (38 %) y por opacos (15 %).

Las biotitas suelen tener tonos marrón-rojizos, siendo la especie mineral más abundante dentro del conjunto, encontrándose los contenidos más elevados en las fracciones 3-3.5 ϕ . Las moscovitas aparecen en menor proporción y únicamente en las granometrías más finas (Fig. 4).

Las especies transparente, descartando las micas ya mencionadas anteriormente, están constituidas como promedio por 35 % de apatito, 26 % de andalucita, 12 % de circón, 7 % de epidota, 4 % de granates, 3 % de estaurólita, 7 % de turmalina y 4 % de sillimanita.

La distribución granométrica de cada una de estas especies puede visualizarse en la Fig. 5 y en la Tabla II.

Los opacos en estas facies no sobrepasan el 15 % del total, estando constituidos principalmente por ilmenita y óxidos de hierro. La mayor concentración de opacos se encuentra en los intervalos de granometría más gruesa (Fig. 4), debido a la opacidad que presentan los minerales transparentes en estas granometrías, estando constituido principalmente por biotitas.

Conglomerados arcósicos

En estas facies el contenido de minerales micaceos es inferior al existente en las facies de arcosas gruesas, con un 10 % de biotitas y un 8 % de moscovitas. Por el contrario, presentan un mayor contenido en especies transparentes, que puede llegar a un 61 %, y de opacos, con un 21 %. Las micas en estas facies son, por lo tanto, escasa estando éstas concentradas en los intervalos más finos (3.5-4 ϕ).

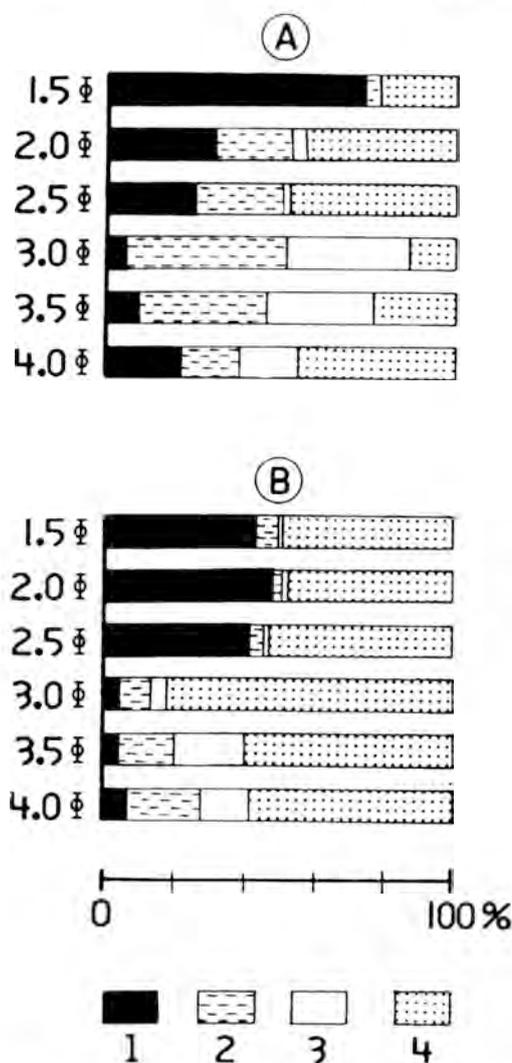


Figura 4. Distribución granométrica de opacos (1), biotita (2), moscovita (3) y minerales transparentes (4); en las arcosas gruesas (A) y en conglomerados arcósicos (B).

Las especies transparentes presentan una mineralogía similar a la existente en las arcosas gruesas variando únicamente el porcentaje de los distintos minerales. La mineralogía de la fracción pesada en estos conglomerados arcósicos es: 15 % de apatito, 25 % de andalucita, 8 % de circón, 5 % de epidota, 22 % de granates, 2 % de estaurrolita, 18 % de turmalina y 2 % de si-

llimanita. También existe distena en forma accesoria.

Las características granométricas de estas especies minerales, en estas facies se encuentran sintetizadas en la Fig. 6 y en la Tabla II.

Tabla II

Centil y mediana de los minerales pesados en las facies detríticas.

Centil y Mediana de los minerales pesados en las facies detríticas

	A		B	
	C	Md	C	Md
ANDALUCITA	0.85	2.90	0.55	2.70
APATITO	0.34	2.84	0.30	2.75
CIRCON	1.32	3.40	0.70	3.45
EPIDOTA	0.95	2.90	1.70	3.40
GRANATES	0.65	2.47	0.75	2.60
ESTAURROLITA	0.55	2.20	0.45	2.40
TURMALINA	0.65	2.72	0.00	2.40
SILLIMANITA	1.30	2.92	0.80	3.50

Valores de C y Md expresados en unidades ϕ

A - Arcosas gruesas

B - Conglomerados arcósicos

En estas facies existen también opacos que alcanzan contenidos próximos al 21 % del total, siendo más abundantes en las fracciones granométricas más gruesas (Fig. 4). Tienen estos opacos una composición similar a la existente en las arcosas gruesas.

En la Tabla II, se sintetizan el centil y la mediana de los principales minerales pesados de ambas facies detríticas. Se puede apreciar que las «facies de bolos» tienen una granometría más grosera, y principalmente la andalucita, turmalina y estaurrolita, que con respecto a las arcosas gruesas que tienen por el contrario una granometría mayor para el apatito, epidota, granate y sillimanita. Estas granometrías vienen muy condicionadas a las existentes en la roca origen de las cuales proceden y de su transporte sufrido (Fort, 1985).

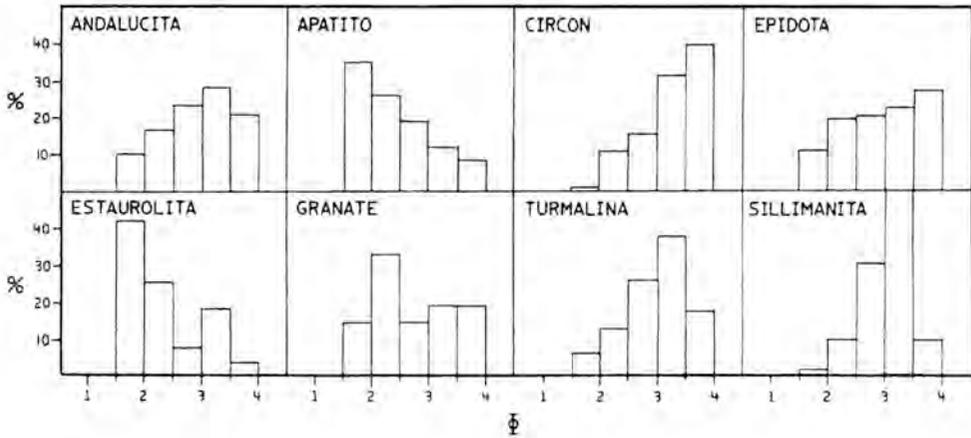


Figura 5. Distribución granulométrica de los minerales pesados transparentes de las facies de arcosas gruesas.

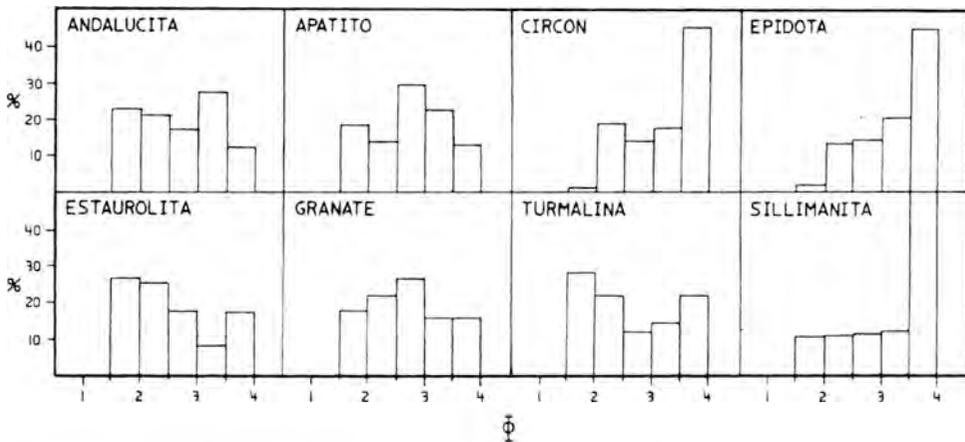


Figura 6. Distribución granulométrica de los minerales pesados transparentes de las facies de conglomerados arcósicos.

Conclusiones

El cortejo mineralógico de los aglomerados-conglomerados arcósicos aflorantes al Sur de Colmenar Viejo, es muy similar al que presenta la unidad de arcosas gruesas. Este cortejo únicamente varía de unas facies a otras en la menor o mayor abundancia de las distintas especies. Generalizando, se puede indicar que las facies samíticas tienen un importante contenido de micas, que en los conglomerados arcósicos no es tan pa-

tente, al igual que estas facies de bolos presentan un mayor porcentaje de opacos y de minerales transparentes que las arcosas gruesas.

Además de estas diferencias en cuanto al contenido de micas se refiere, se puede indicar que los porcentajes de apatito, granate y turmalina existentes en ambas unidades son distintos. Así, se puede indicar que existe una pérdida muy importante de apatito, desde la unidad arcósica (35 % de apatito), a los conglomerados arcósicos (15

% de apatito). Pero es quizás la presencia de granates lo que diferencia más fácilmente ambas unidades, puesto que en las arcosas gruesas está casi ausente, mientras que en las facies conglomeráticas el contenido de este mineral llega a alcanzar el 22 %. La turmalina aumenta igualmente en estas facies conglomeráticas con respecto a las existentes en las facies arcóscas. El resto del cortejo mineralógico varía escasamente de una unidad a otra y únicamente es en las arcosas gruesas donde aparecen con más abundancia el circón y la sillimanita, al contrario de lo que pasa en los materiales aglomeráticos-conglomeráticos terminales.

Atendiendo a este cortejo mineralógico de ambas unidades detríticas, la determinación de la roca origen no es fácil, puesto que han podido recibir el aporte tanto de rocas ígneas como metamórficas. De todas formas, se puede indicar que las arcosas gruesas presentan un importante contenido en apatito, mineral abundante en las facies graníticas, tal como indicamos en un principio, y además con contenidos importantes de biotita y moscovita. Por el contrario, los conglomerados arcóscos tienen un mayor porcentaje de minerales de origen metamórfico, y principalmente de granates, indicando una mayor incidencia, en cuanto a su procedencia, de los gneises aflorantes en las proximidades de Colmenar Viejo; aunque también tienen un aporte de minerales de naturaleza granítica.

Esta doble procedencia de los minerales pesados de las facies conglomeráticas queda también corroborado al estudiar la distribución granométrica de las especies minerales; en las que se observa una bimodalidad originada por el aporte de dos rocas orígenes diferentes, una granítica y la otra metamórfica. Este hecho queda muy patente en los minerales que pueden proceder de ambas áreas fuentes (apatito, circón, turmalina, etc.). Al contrario, en las arcosas gruesas las distribuciones son unimodales a excepción del granate que tendría su aporte a partir de áreas gneísicas, y de las leucoadmellitas, que afloran al NO. de Colmenar Viejo. El estudio de las distintas variedades de los granates en estas facies detríticas podrían corroborarnos esta procedencia puesto que López Ruiz y García Cacho

(1975) indican que la composición de los granates de origen ígneo y de origen metamórfico es distinto.

Por lo tanto, y en una primera aproximación, las áreas fuentes de los depósitos detríticos entre Colmenar Viejo y Tres Cantos, proceden tanto de las áreas ígneas como de las metamórficas de la Sierra de Guadarrama, en su sector central. La unidad de arcosas gruesas tienen su aporte mayoritario de las áreas graníticas, mientras que los conglomerados arcóscos, pertenecientes a las «facies de bolos», tienen una mayor influencia de los gneises glandulares y bandeados de las áreas metamórficas.

Bibliografía

- Aguilar, M. y Portero, J. M. (1984). *Las arenitas de los abanicos aluviales del borde Suroriental del Sistema Central*. I Congreso Español de Geología. T. III, 147-158.
- Aparicio, A.; Barrera, J. L.; Caraballo, J. M.; Peinado, M. y Tínao, J. M. (1975). *Los materiales graníticos hercínicos del sistema Central Español*. Mem. I.G.M.E., 88, 147 pp.
- Aparicio, A.; Bellido, F.; Brandle, J. L.; García Cacho, L. y Santos, V. (1983). *Caracterización de los granitoides hercínicos del sector centro-oriental del Sistema Central Español*. Est. Geol., 39, 271-306.
- Asensio, I. (1960). *Génesis y cronología de las arenas de Torrelodones (Madrid)*. Las Ciencias, 25, 75-84.
- Asensio, I. (1965). *Formaciones sedimentarias antiguas localizadas al Norte de Madrid*. Est. Geogr., XXVI, 99, 231-243.
- Barrera, J. L.; Bellido, F. y Peinado, M. (1981). *Variaciones mineralógicas y químicas de enclaves microgranulares de los granitoides tardihercínicos del Sistema Central Español*. Cuad. Geol. Iber., 7, 235-253.
- Beneyas, J.; Pérez Mateos, J. y Riba, O. (1960). *Asociaciones de minerales detríticos en los sedimentos de la Cuenca del Tajo*. An. de Edaf. y Agrob., 60, 635-670.

- Calvo Sorando, J. P.; Goy, J. L.; Pérez González, A.; San José, M. A.; Vegas, R.; Zazo, Z.; Hoyos, M.; Garrido Megías, A.; Brell, J. M.; Rincón, R.; Ordóñez, S.; García del Cura, M. A.; Doval, M.; Rodas, M.; Gallego, E.; Morales, J.; López, N.; Alberdi, M. T.; Sese, C.; Soto, E.; Soria, D.; Herraiz, E.; Cerdeño, E.; Alvarez-Ramis, C.; Fernández Marrón, M. T.; Querol, N. y Gallardo, J. (1984). *Resultados del estudio a escala 1/25.000 del término municipal de Madrid*. Simposium sobre geotecnología del subsuelo de Madrid (en prensa).
- Fort, R. (1985). *Evolución granométrica y morfométrica de los minerales pesados con el transporte: Sector Oeste de la rivera de La Mimbres (Salamanca)*. Est. Geol., 41, 263-269.
- Fuster, J. M.; Aparicio, A.; Casquet, C.; García Cacho, L.; Mora, A. y Peinado, M. (1974). *Interacciones entre los metamorfismos plurifaciales y polifásicos del Sistema Central Español*. Bol. Geol. Min., 85, 595-600.
- López Ruiz, J.; Aparicio, A. y García Cacho, L. (1975). *El metamorfismo de la Sierra de Guadarrama. Sistema Central Español*. Mem. I.G.M.E., 86, 127 pp.
- López Ruiz, J. y García Cacho, L. (1975). *Origen de los granates de las rocas graníticas y aplíticas de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español*. Bol. Geol. Min., 86, 614-618.
- Mingarro, F. y Marfil, R. (1966). *Estudio de los sedimentos detríticos del SE. de Guadarrama (Madrid)*. Notas y Comun. I.G.M.E., 81, 21-52.
- Navidad, M. (1979). *Las series glandulares del Sector Central del Macizo Ibérico (Guadarrama centro-occidental)*. Est. Geol., 35, 31-48.
- Parfenoff, A.; Pomerol, C. y Tourenq, J. (1970). *Les minéraux en grains*. Ed. Masson et cie. París. 578 pp.
- Portero, J. M.; Olive, A. y Aznar, J. M. (1985). *El terciario del borde meridional de Guadarrama y Somosierra*. Libro homenaje al prof. Ríos. (en prensa).

Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto «Evolución geológica de la Cuenca Media del Tajo: aspectos sedimentológicos, geoquímicos y recursos» (618/460). Subvencionado por la C.A.I.C.Y.T. y el C.S.I.C.

MINERALOGIA DE NIVELES PELITICOS DEL CAMBRICO DE LA IBERICA EN LA ZONA DE JARQUE (PROV. DE ZARAGOZA)

J. M. González López; J. González Martínez; C. Fernández-Nieto y F. López-Aguayo.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

ABSTRACT. — The Lower Cambrian at Jarque from the «Capas de Embid» Fm. to the Almunia Fm. has been studied. These formations consist in alternances of pelitic levels with quartzites, sandstones and carbonates essentially.

The main mineralogical association is: quartz + white mica + feldspars ± chlorite ± chlorite-smectite interstratified minerals. Sporadically, calcite, dolomite, hematite, smectites, kaolinite and pyrophyllite also appear.

The mean values of the white mica crystallochemical parameters, $d_{002} = 9.966 \text{ \AA}$ and $b_0 = 9.030 \text{ \AA}$, indicate a phengitic character. The heavy atoms content of chlorites is variable, although all are clinoclors.

The more probable evolution of these materials corresponds to the late diagenesis/metamorphism limit, anchizone. The smectites and interstratified clay minerals presence indicates a weathering process without apparent relation with the diagenesis.

Key words: Late diagenesis/metamorphism, pelites, phyllosilicates, white micas, Iberian ridge.

RESUMEN. — Se estudia el Cámbrico Inf. de la zona de Jarque, desde la Fm. «Capas de Embid» a la base de la Fm. Almunia. Estas

formaciones están constituidas esencialmente por alternancias de niveles pelíticos con cuarcitas, areniscas y carbonatos.

La asociación mineralógica principal está formada por cuarzo + mica blanca + feldespatos ± clorita ± interestratificados clorita-smectita. Esporádicamente aparecen también calcita, hematites, esmectitas, caolinita y pirofilita.

Los valores medios de los principales parámetros cristaloquímicos en las micas blancas, $d_{002} = 9.966 \text{ \AA}$ y $b_0 = 9.030 \text{ \AA}$, permiten considerarlas como fengitas. Las cloritas, por su parte, presentan contenidos variables de átomos pesados, aunque todas se clasifican como clinoclors.

El proceso evolutivo más probable de estos materiales debió situarse en el límite diagénesis profunda/metamorfismo. La presencia de esmectitas e interestratificados indica la existencia de procesos de alteración posteriores, sin relación aparente con la diagénesis.

Palabras clave: Diagénesis/metamorfismo, pelitas, filosilicatos, micas blancas, Cordillera Ibérica.

Introducción

Este trabajo forma parte de un programa de investigación, que se realiza en el Dpto. de

Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Zaragoza, sobre los materiales Paleozoicos de la Cordillera Ibérica, con especial énfasis en la mineralogía de los niveles pelíticos. Los primeros datos ya se han publicado, Fernández-Nieto et al., (1985), y corresponden a formaciones del Cámbrico medio-superior-Tremadociense. La secuencia ahora estudiada corresponde al Cámbrico inferior.

Localización geográfica y geológica.

La zona estudiada se sitúa en la región occidental de la provincia de Zaragoza, hoja n.º 381 (Illueca) del M.T.N. a escala 1:50.000. Se accede a la misma por la carretera comarcal de Morata de Jalón, correspondiendo el perfil al valle del río Aranda.

El afloramiento se encuadra geológicamente en la rama aragonesa o externa de la Cordillera Ibérica. Los trabajos previos sobre la región recogen fundamentalmente aspectos estratigráficos y paleontológicos. Destacan los correspondientes a Lotze (1929), primera descripción estratigráfica sistemática del Cámbrico de la Cordillera

Ibérica, y los también alemanes, Lotze y Sdzuy (1965), Josapait (1972) y Schmidt-Thome (1973), con precisiones detalladas de las primeras observaciones. La fig. 1 corresponde al mapa geológico del área considerada.

Los antecedentes mineralógicos se limitan exclusivamente al trabajo previo de Fernández-Nieto et al. (1985) en el que se realiza una amplia revisión bibliográfica de la evolución experimentada por los filosilicatos en procesos de diagénesis-metamorfismo.

Descripción del perfil

El perfil estudiado (Fig. 2) tiene una potencia total en torno a 900 m. Descansa sobre la Fm. «Cuarcitas de Bámbola» de la base del Cámbrico. Sobre ella se encuentra la Fm. «Capas de Embid», constituida por pizarras arcillosas con intercalaciones de cuarcitas y areniscas, algunas de ellas con cristalitas de pirita. Encima aparece la Fm. «Capas abigarradas del Jalón», con una alternancia de cuarcitas, areniscas y pizarras con niveles dolomíticos en la parte supe-

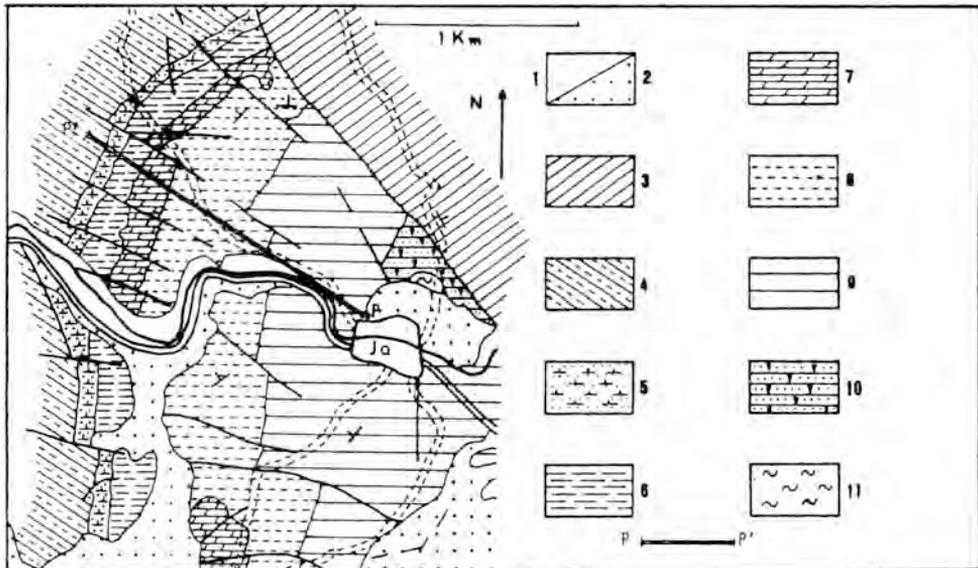
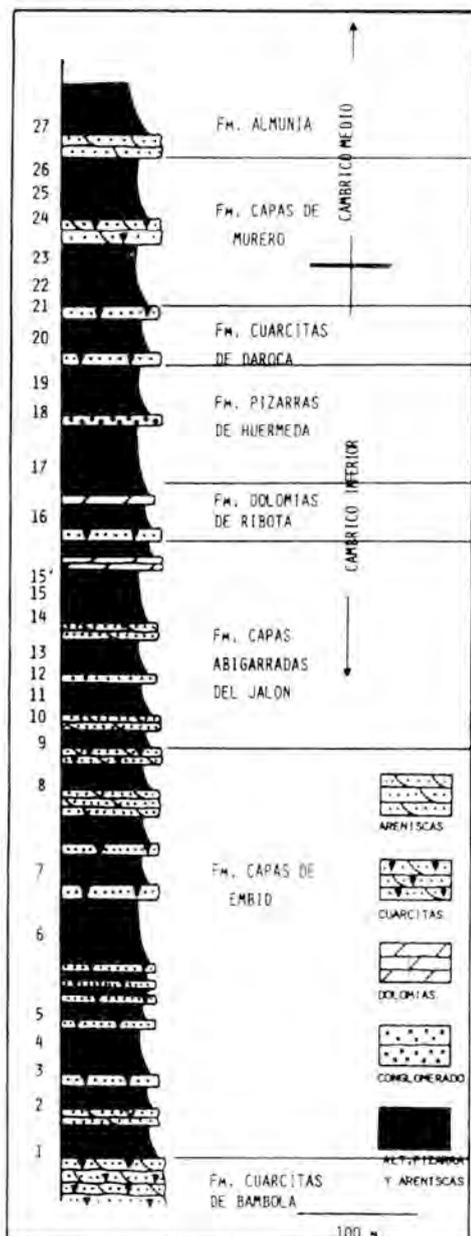


Figura 1. Esquema geológico de la zona, tomado de Schmidt-Tome (19873). 1: Terrazas, 2: Cuaternario, 3: Trias, 4: Fm. Capas de Murero, 5: Fm. Cuarcitas de Daroca, 6: Fm. Pizarras de Huermeda, 7: Fm. Dolomias de Ribota, 8: Fm. Capas abigarradas del Jalón, 9: Fm. Capas de Embid, 10: Fm. Cuarcitas de Bámbola y 11: Fm. Pizarras de Paracuellos. Jq. Jarque.

Figura 2. Columna estratigráfica internada de la zona de Jarque



rior; los materiales de esta formación presentan coloraciones variadas, violetas, rojizas y verdes. En ambas formaciones abundan las estructuras sedimentarias (ripple marks, laminaciones cruzadas, estructuras de carga, pistas, etc.).

La F. «Dolomías de Ribota» consta de

dolomías y calizas dolomíticas, con intercalaciones de pizarras micáceas y areniscas. La Formación «Pizarras de Huérmeda» está constituida por pizarras con alguna intercalación de areniscas o cuarcitas. El tamaño de grano aumenta claramente en la Fm. «Cuarcitas de Daroca», de colores blanquecinos y con algunas intercalaciones de pizarras. La Fm. «Capas de Murero» está formada por potentes bancos de lutitas margosas con elementos detríticos finos. Finalmente, la Fm. «Almunia» se inicia con unas areniscas, continuando con alternancia de niveles arenosos y pizarrosos.

Estudio mineralógico

El tratamiento previo de las muestras consistió en una molienda mecánica durante 5 minutos, y posterior tamizado con la malla 270 de la norma DIN ($<53 \mu$). No se procedió a separación de fracciones, ya que se consideró conveniente el estudio de la muestra total.

La composición mineralógica de las muestras se ha determinado por difracción de rayos x y microscopía de polarización.

a) Difracción de rayos x

Los resultados del estudio por difracción de rayos x se recogen en la tabla n.º 1. El análisis mineralógico semicuantitativo se ha realizado aplicando los poderes reflectantes propuestos por Barahona (1974). La asociación mineralógica está constituida por mica blanca + cuarzo + feldespatos \pm clorita \pm interstratificados clorita-esmectita \pm caolinita \pm esmectitas. Además aparecen dolomita, calcita, goethita, hematites y pirofilita en muestras aisladas.

La mica blanca es el mineral más abundante por lo que se ha realizado de forma sistemática la determinación de algunos parámetros cristaloquímicos, d_{002} , b_0 , cristalinidad (I.C.) y tamaño de cristalito. Para el espaciado basal se ha utilizado como standard el cuarzo presente en las muestras, y para el b_0 , polvo de silicio metálico añadido a la muestra. Las condiciones de trabajo específicas se recogen en un trabajo previo (Fernández-Nieto et al., 1985).

El contenido en Fe + Mg se ha calculado aplicando la ecuación de Guidotti (1984). El parámetro b_0 toma valores comprendidos entre 9.005 y 9.053 Å, con un valor medio de 9.030 Å, por lo que en la mayoría de las muestras se supera el límite de 9.025 Å propuesto por Cipriani et al. (1968) para las fengitas.

La variación del espaciado basal de las micas blancas debido a la sustitución de K por Na y al aumento del contenido en moles de celadonita es bien conocida. Los datos resumidos por Guidotti (1984), ponen de manifiesto que, para valores en el contenido de Al inferiores a 5.50 átomos, el cálculo del grado de paragonitización debe realizarse considerando el contenido en moles de celadonita. Consecuentemente, en este caso parece conveniente utilizar las ecuaciones de Cipriani et al. (1968). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el grado de paragonitización es escaso y sólo en dos muestras, JMG-16 y 22, alcanza el 8 %.

La cristalinidad oscila entre 0.2 y 0.35, con una media de 0.30 ($\pm 2\theta$) lo que se corresponde con valores del tamaño de cristalito que oscilan entre 229 y 433 Å y media de 316 Å.

El contenido en clorita de las muestras es pequeño, (Tabla I) por lo que sólo se han estudiado las correspondientes a muestras donde se ha conseguido un enriquecimiento previo. La determinación del contenido en átomos pesados se realizó aplicando el método de Nieto et al. (1980), mientras que el correspondiente al aluminio se determinó con la fórmula de Albee (1962). Los resultados se resumen en la Tabla II.

b) Microscopía de polarización

Las láminas estudiadas pertenecen a tres de las formaciones descritas en el perfil, Capas de Embid, Capas abigarradas del Jalón y Capas de Murero. Se trata de lutitas con intercalaciones areniscosas y areniscas de grano fino. La muestra de las Capas de Murero corresponde a una lutita con cemento micrítico y restos de trilobites y equinodermos.

En las preparaciones de lutitas aparecen

sistemáticamente lechos areniscosos intercalados, constituyendo laminaciones, que en ciertos casos pueden ser descritas como laminaciones cruzadas de bajo ángulo, mientras que en otras ocasiones los rellenos arenosos corresponden a etapas de bioturbación y otras estructuras de carga.

En algunos casos se ha observado en las bandas lutíticas el desarrollo de una pizarrasidad oblicua a las superficies de sedimentación, lo que representa una etapa de deformación, probablemente ligada a la fase de plegamiento principal del paleozoico de la Ibérica.

La composición mineralógica, observada en las areniscas y lechos arenosos, es la siguiente: cuarzo + feldespatos alcalinos/plagioclasas + moscovita + clorita y subsidiariamente turmalina, biotita, zircón, rutilo, óxidos de hierro y sillimanita.

La lámina de las Capas de Murero corresponde a una lutita con cemento micrítico, en la que aparecen restos de trilobites y equinodermos. Es interesante poner de manifiesto en esta preparación que todas las formas correspondientes a trilobites están constituidas mineralógicamente por moscovita, clorita, cuarzo y restos de carbonatos, (las relaciones entre los distintos cristales pueden observarse en la Fig. 3), mientras que los restos de equinodermos están constituidos por cristales esparíticos de calcita. Esta composición mineralógica, así como las relaciones entre los cristales, se repiten en los rellenos de algunas superficies de discontinuidad relacionadas posiblemente con las superficies de sedimentación.

Discusión

La asociación mineralógica ya reseñada presenta variaciones a lo largo del perfil. Así en las muestras de las formaciones Pizarras de Huérmada, Cuarcitas de Daroca y tramo inferior de las Capas de Murero, aparece de manera sistemática caolinita, esmectitas e interestratificados clorita-esmectita.

El valor medio del parámetro b_0 de las micas es de 9.030 Å, lo que supone un notable grado de fengitización; si bien hay

Tabla I
Análisis por difracción de Rayos X

MUESTRA	ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO (%) (D R X)						PARAMETROS CRISTALOQUÍMICOS DE LAS MICAS					
	M	CL	Q	FTOS.	INT.	OTROS	d_{002}	$N_{Na}/(Na+K)$	b_0	$IFe_T + Mg$	$I.C.(92\theta)$	$t_{004}(\text{Å})$
JMG -1	57	5	31	7	*	-	9.975	1.1	9.020	0.76	0.30	343
JMG -2	56	-	33	11	*	-	9.965	0.0	9.032	1.05	0.25	294
JMG -3	59	-	31	10	*	-	9.960	0.0	9.036	1.15	0.20	358
JMG -4	45	6	37	12	*	-	9.965	1.0	9.027	0.92	0.30	284
JMG -5	46	8	39	7	*	-	9.964	2.2	9.025	0.87	0.25	358
JMG -6	58	11	22	9	*	-	9.961	-	-	-	0.30	305
JMG -7	29	i	50	20 **	-	-	9.959	1.5	9.030	1.00	0.30	305
JMG -8	63	4	20	13	*	-	9.993	0.0	9.026	0.90	0.25	358
JMG -9	52	-	29	19 **	*	-	9.959	1.5	9.030	1.00	0.30	274
JMG-10	49	13	29	9	*	GOET. (i)	9.954	0.0	9.048	1.45	0.30	229
JMG-11	58	i	29	12	*	-	9.954	0.0	9.053	1.57	0.25	358
JMG-12	47	9	19	25 **	*	Sm (i)	9.956	0.0	9.043	1.32	0.30	317
JMG-13	66	i	23	11	*	Hm (i)	9.961	0.0	9.039	1.22	0.30	305
JMG-14	42	5	22	6	i	DOL (25)	9.954	0.0	9.038	1.20	0.20	305
JMG-15	64	5	22	9	i	Hm (i)	9.957	0.0	9.043	1.32	0.30	294
JMG-16	60	7	25	8	*	-	9.965	0.0	9.012	0.55	0.30	284
JMG-17	64	9	20	7	*	CAOL. (i) Sm (i)	9.979	0.0	9.028	0.95	0.30	305
JMG-18	63	8	21	8	*	Sm (i)	9.985	5.0	9.005	0.37	0.20	412
JMG-19	51	9	27	13	*	CAOL. (i)	9.982	0.3	9.017	0.67	0.25	374
JMG-20	72	i	16	10	*	Sm (i)	9.965	5.2	9.018	0.70	0.25	294
JMG-21	58	10	28	4	*	CAOL. (i) Sm (i) PYP (i)	9.970	0.0	9.031	1.02	0.25	358
JMG-22	33	8	43	8	-	Sm (8) CAOL. (i)	9.962	0.0	9.014	0.60	0.30	305
JMG-23	35	9	40	16	-	Sm (i) CAOL. (i)	9.959	1.9	9.029	0.97	0.30	242
JMG-24	41	i	16	12	-	CAL (31) Hm (i)	9.969	0.0	9.041	1.27	0.25	305
JMG-25	54	i	26	20	*	-	9.969	0.0	9.038	1.20	0.30	250
JMG-26	52	8	27	13	*	-	9.973	0.0	9.032	1.05	0.30	294
JMG-27	67	i	22	11	*	-	9.970	0.0	9.032	1.05	0.20	433

* INTERSTRATIFICADOS TIPO CI-Sm, NO DETERMINADOS CUANTITATIVAMENTE; ** PLASIOCLASA + FELDESPATO K.; i = INDICIOS; M = MICA; CL = CLORITA; Q = CUARZO; FTOS. = FELDESPATOS; GOET = GOETHITA; Sm = ESMECTITA; Hm = HEMATITES; CAOL. = CAOLINITA; PYP = PIROFILITA; CAL = CALCITA; DOL = DOLOMITA.

- LOS VALORES DE $N_{Na}/(Na+K)$ (%) SEGUN CIPRIANI ET AL., (1968);
- LA $IFe_T + Mg$, EN BASE A 22 OXIGENOS, GUIDOTTI (1984)
- EL I.C. (CRISTALINIDAD) MEDIDA EN LA REFLEXION A 10 Å
- EL t_{004} ES TAMAÑO DE CRISTALITO, CALCULADO A PARTIR DE LA REFLEXION A 5 Å

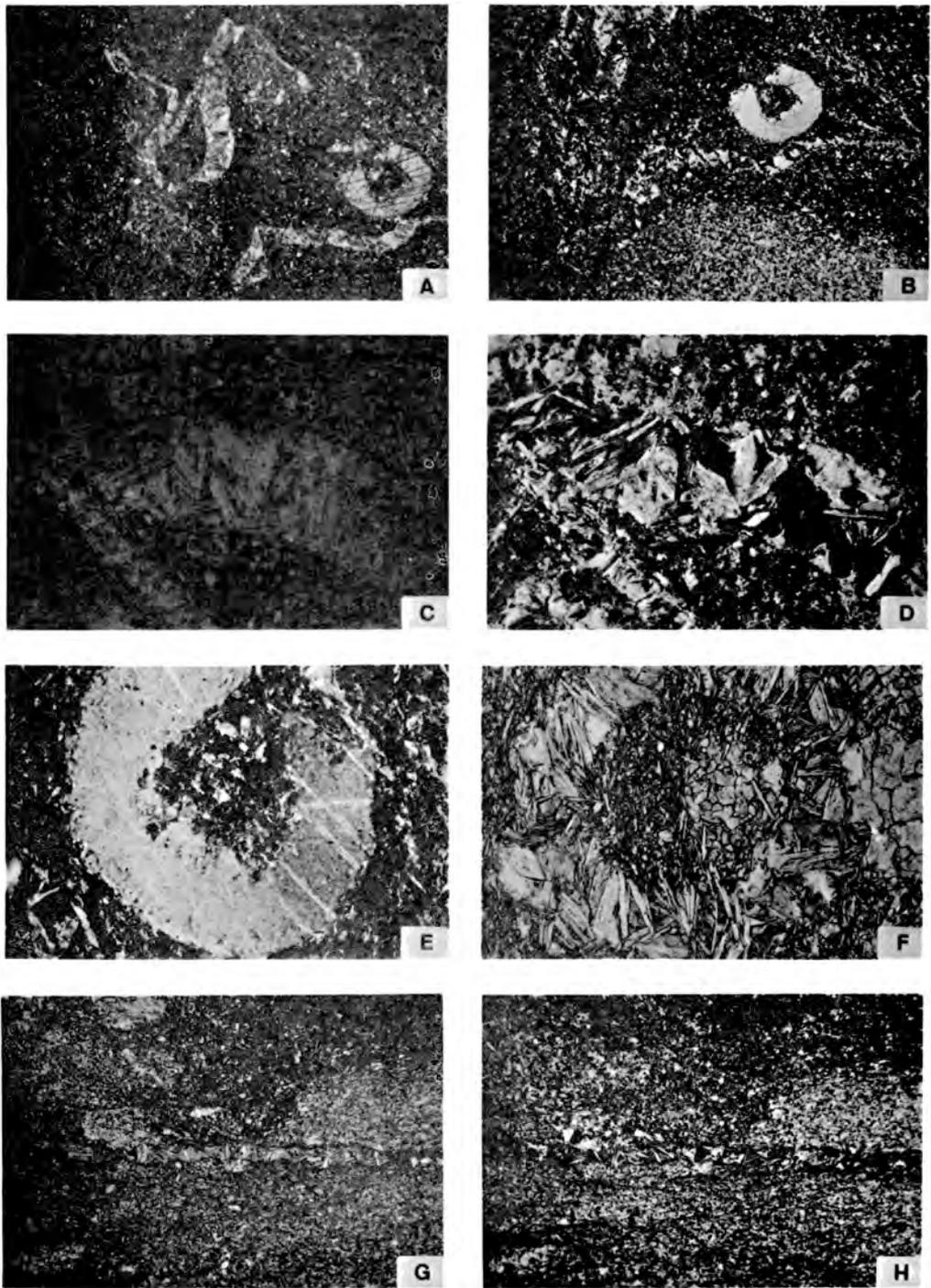


Figura 3. Microfotografías de una muestra de lutitas de las «Capas de Murero». A: x 70. Restos de caparazones de trilobites constituidos por cloritas y fengitas. Fragmento de equinodermo. B: Id. nicoles cruzados. C, D, E y F: x 210. Detalles de las anteriores. G: x 70. Aspecto general de un nivel de areniscas finas intercalado en la lutita, con desarrollo notable de cristales de cloritas y fengitas. H: Id. con nicoles cruzados.

Tabla II
Características de las cloritas

Muestra	K ₀ (Å)	Fe (OCT.)	Fe (MAG.)	Al ^{IV}	Al ^{VI}
JMG - 5	19,20	0,75	0,70	1,29	1,06
JMG - 17	19,19	1,00	0,80	1,25	1,11
JMG - 19	19,19	0,25	0,00	1,20	1,05
JMG - 15*	19,17	1,10	0,90	1,14	1,12
JMG - 16	19,16	0,72	0,00	1,30	1,17
JMG - 17	19,15	1,25	0,77	1,09	1,22
JMG - 21	19,15	1,10	0,80	1,05	1,19
JMG - 22	19,15	0,87	0,28	1,00	1,29
JMG - 23	19,15	1,10	0,55	1,07	1,22
JMG - 25	19,14	0,80	0,45	1,06	1,21

* SEGUN METODO PROPOSTO POR NELLE ET AL. (1966)
** SEGUN FORMULA DE NELLE (1962)

que señalar que la media podrá ser más alta, si no se consideran las muestras 16 a 23, con valores más bajos de dicho parámetro, probablemente debido a procesos de alteración supergénica.

De acuerdo con el diagrama de estabilidad de fengitas propuesto por Velde (1967), los valores determinados en estas muestras indican que la evolución de estos filosilicatos se sitúa en la zona comprendida entre la diagénesis profunda y el comienzo del metamorfismo, con temperaturas del orden de 180-200 °C y presiones en torno a 2 Kb.

El grado de fengitización y el bajo grado de paragonitización apoyan el proceso evolutivo anteriormente citado. En efecto, si se considera el diagrama de solubilidad moscovita-paragonita de Evans y Guidotti (1966), los valores correspondientes a las muestras estudiadas se encuentran en la zona de menor grado de solución sólida moscovita-paragonita, lo que según Guidotti y Sassi (1976) significa que, en ausencia de paragonita, el grado de metamorfismo es poco significativo.

El tamaño de cristalito encontrado, situado en el diagrama de Weber et al. (1976), corresponde al límite entre anquizona y epizona. Sin embargo, al efectuar la correlación entre el tamaño de cristalito y la cristalinidad, la recta que se obtiene, cuya ecuación es $y = -0.006x + 4.45$ ($r = 0.81$) está desplazada hacia valores menores de dicho índice, por lo que en un ajuste adecuado el valor medio del tamaño de cristalito se puede suponer que corresponde a aquéllos estimados para anquizona.

En relación con las cloritas se observan diferencias significativas. En efecto, las

correspondientes a las formaciones Capas abigarradas del Jalón y Dolomías de Ribota presentan un contenido medio de Fe de 0.5 átomos, mientras que las de las Capas de Embid, Pizarras de Huérmeda y Capas de Murero, contienen 1.5 átomos. Tales variaciones en la composición, no reflejadas en las micas, parecen indicar que estas cloritas son probablemente heredadas de materiales Precámbricos. Conviene señalar, a este respecto, que las cloritas observadas al microscopio en los niveles arenosos son detríticas.

La existencia de cristales de clorita relacionados con los caparazones de trilobites parecen indicar que, al menos parte de las cloritas, pueden haberse desarrollado en procesos diagenéticos. Por otra parte, las características ópticas de estas cloritas coinciden con las correspondientes a los rellenos de fracturas y superficies de discontinuidad (muestra JMG-15') observadas a partir de las Capas abigarradas del Jalón.

La composición química deducida de sus parámetros indica un contenido en átomos pesados de 1.9, y de aluminio de 2.5 átomos, lo que corresponde a un clinocloro. Este contenido en Fe es asimilable al que muestran las micas, si se tiene en cuenta que el coeficiente de reparto de este elemento en un mismo proceso es favorable a las cloritas.

Los tapizados de superficies de discontinuidad y los rellenos de caparazones de trilobites fueron inicialmente confundidos en este perfil con malaquita por Schmidt-Thome (1973).

La presencia de caolinita, esmectitas e interstratificados clorita-esmectita en los niveles ya mencionados, es probable que se deba al desarrollo de procesos de alteración de carácter vadoso, tal vez relacionados con la topografía actual del perfil. Efectivamente, el muestreo de estos niveles se realizó en una zona más cerrada del valle, próxima al curso del río Aranda. En este mismo proceso sería posible una cierta alteración de las micas, que justificaría la pérdida de algo de hierro, y la consecuente disminución de su parámetro b_0 .

Bibliografía

- Albee, A. L. (1962). *Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series*. Am. Mineral. 47, 851-870.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada, 398 pp.
- Cipriani, C.; Sassi, F. P. y Viterbo-Bassani, C. (1968). *La composizione delle miche chiari in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petr., 24, 153-187.
- Evans, B. W. y Guidotti, C. V. (1966). *The sillimanite-potash feldspar isograd in western Maine, U.S.A.* Contr. Mineral. Petrol, 12, 25-62.
- Fernández-Nieto, C.; González, J. M. y González Martínez, J. (1985). *El grado de metamorfismo de los materiales pelíticos de la zona de Santed (Zaragoza)*. Bol. Soc. Española de Mineralogía, 8, 347-358.
- Guidotti, C. V. y Sassi, F. P. (1976). *Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists*. N. Jahrb. Min. Abh., 127, 2, 97-142.
- Guidotti, C. V. (1984). *Micas in metamorphic rocks*. En «Reviews in Mineralogy», vol. 13. Micas, cap. 10, 357-467.
- Josapait, V. (1972). *Das Kambrium-Tremadoc. Ateca (NE. Spanien)*. Fors. Geol. Plaent. 23, 3-121.
- Lotze, F. (1929). *Stratigraphie un Tektonik des Keltiverischen Grudgebirges (Spanien)*. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, 14, 2, 320 pp.
- Lotze, F. y Szduy, K. (1961). *Das Kambrium spaniens*. Teil 2, Trilobiten Abh. Math. Natur. Kl. Jahr, 7, 1-594.
- Nieto, F.; Martín Ramos, J. D.; López Aguayo, F. y Rodríguez Gallego, M. (1980). *Relación entre la intensidad de las relaciones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas*. Cuad. Geol., 11, 31-40.
- Schmidt-Thome, M. (1973). *Beiträge zur Feinstratigraphie des Unterkambriums in den Iberischen Ketten (Nordos-Spanien)*. Geol. Jb., B7, 3-43.
- Velde, B. (1967). *Si⁴⁺ content of natural phengites*. Contr. Min. Petrol. 14, 250-258.
- Weber, F.; Dunoyer de Segonzac, G. y Economou, C. (1976). *Une nouvelle expression de la cristallinité de l'illite et des micas. Notion d'épaisseur apparente des cristallites*. C.R. Somm. Soc. Geol. Fr., 5, 225-227.

PROCESOS DE ALTERACION SUPERGENICA EN SIERRA ALMAGRERA: MINERALOGIA DE LAS ROCAS ENCAJANTES *

F. López-Aguayo ¹; M. Ortega Huertas ² y N. Velilla ².

¹ Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

² Dpto. Mineralogía y Petrología. Univ. Granada. 18002 Granada.

ABSTRACT. — In this paper results of the study of the sulphide mineralizations wall-rocks in S. Almagrera are presented, for their characterization in the tectonic joint of the Internal zones (Betic Ridges) and for determine their contribution to the weathering processes.

The more frequent rocks are micaschists and graphitic micacites, with the following mineralogical association: quartz + muscovite + biotite ± paragonite ± chlorite and as weathering products: kaolinite + montmorillonite + illite-montmorillonite interstratified clay minerals.

From the comparative study of some micacystallochemical parameters with those obtained by Martín Ramos (1976), the S. Almagrera rocks are assigned to Alpujarride Complex.

In the weathering processes the main chemical contribution of these rocks corresponds to Al, Na, K and Mg, if well, this last element in minor amounts.

Key words: Betic R. metamorphism. Weathering. Micas. Clay mineralogy.

RESUMEN. — En este trabajo se presentan los resultados correspondientes al estudio de las rocas encajantes de las mineralizaciones de Sierra Almagrera, con el doble fin de caracterizarlas en el conjunto tectónico de las zonas internas de las Cordilleras Béticas

y determinar su aportación a los procesos de alteración supergénica.

Las rocas más frecuentes son micasquistos y micacitas grafitosas con la siguiente asociación mineralógica: cuarzo + moscovita + biotita ± paragonita ± clorita y como productos de alteración: caolinita + montmorillonita + interestratificados illita-montmorillonita.

Apartir del estudio comparado de algunos parámetros cristalocquímicos de los filossilicatos, con los obtenidos por Martín Ramos (1976), se asignan las rocas de S. Almagrera al Complejo Alpujarride.

En los procesos de alteración supergénica se pone de manifiesto que el aporte fundamental de estas rocas corresponde a elementos tales como Al, Na, K y Mg, si bien este último de forma subsidiaria.

Palabras clave: C. Béticas. Alteración supergénica. Micas. Mineralogía de arcillas.

Introducción

El estudio de los procesos de alteración supergénica de los yacimientos de S. Almagrera es complejo e incluye etapas dedicadas a las propias menas y a las rocas encajantes. Consecuentemente, en este trabajo se presentan los datos obtenidos en relación con esta rocas, a la vez que se consideran

las etapas de alteración responsables de la aparición de minerales tales como la caolinita y los interestratificados, ligados indudablemente a la evolución sufrida por estos materiales.

Este macizo montañoso forma parte del dominio bético s.s., que en la región de Aguilas-Lorca fue estudiado por Fernex (1963), quién lo individualiza como zona tectónica propia, diferenciada de las de Ramonete-Tebar y S. de Almenara, pertenecientes al complejo Nevado-Filábride.

Uno de los problemas básicos de este conjunto ha sido su asignación a un determinado complejo de los que constituyen el mencionado dominio. A este respecto, se puede indicar que, en general, los autores que han estudiado la región son partidarios de incluirlo en el complejo Alpujárride (Egeler y Simón, 1969; Arana, 1973 y Aldaya et al., 1980), pero no faltan los que la consideran formando parte del complejo Nevado-Filábride (Jacquin, 1970).

Métodos y resultados experimentales

Las estaciones de muestreo realizadas sobre dos itinerarios distintos El Jaroso y El Arteal, ya fueron debidamente detalladas en trabajos anteriores (Hueso et al., 1981 y López Aguayo et al., 1983). Por tanto, solo indicar que el muestro de cada estación incluye las rocas encajantes, lo que corresponde en superficie a toda la vertiente occidental de la sierra.

Se trata, en general, de micasquistos negros de grano fino con alto contenido en grafito. Su compacidad disminuye con el grado de alteración hasta hacerse totalmente deleznable.

Con frecuencia se observa que la hematita aparece rellenando fracturas que, en ocasiones, concuerdan con la esquistosidad principal. Los minerales que pueden visualizarse son el cuarzo y más esporádicamente algunos cristales de rutilo de hasta 1 mm. de longitud. En algunas muestras se pueden apreciar venas de siderita y baritina y agregados de brillo metálico propios de la hematita.

Las rocas van desde cuarzomicasquito a

micacita grafitosa. Tienen una composición mineralógica muy simple con cuarzo y mica incolora como minerales mayoritarios, suponen bastante más del 90% de la roca. En todas las muestras existen pequeñas cantidades de turmalina, menas metálicas opacas, oxihidróxidos de Fe y zircon. El grafito es bastante abundante salvo en los cuarzoquistos. Esporádicamente, aparece clorita en algunas de las láminas.

La diferenciación metamórfica en lechos cuarzosos y micaceos es muy variable. Así, en los cuarzoquistos esta diferenciación es muy neta, mientras que en los micasquistos está moderadamente desarrollada.

En todas las láminas se observa una esquistosidad continua muy patente, en ocasiones crenulada, con desarrollo de una 2.^a esquistosidad de plano axial y finalmente una esquistosidad tardía de fractura.

Estas observaciones son limitadas y por ello se ha realizado una comparación con los datos de Aldaya et al. (1980), quienes establecen tres etapas principales de deformación. El resultado de estas comparaciones ha sido el asignar la esquistosidad principal visible a la S_2 de estos autores, correspondiendo a la siguiente fase de deformación (D_3) la que crenula a la anterior.

El análisis mineralógico por DRX se recoge en la Tabla I, destacando la diferencia en el contenido en cuarzo y mica + caolinita entre las muestras de los dos itinerarios. El análisis químico se ha realizado sobre diez muestras seleccionadas, cinco de cada itinerario, con grados de alteración variables, los resultados se resumen en la Tabla II.

La correlación entre el contenido en cuarzo por DRX y el % de sílice del análisis químico y la del $Al_2O_3/(mica + caolinita)$ es positiva y francamente buena (Fig. 1) correspondiendo a un buen ajuste de ambos métodos.

Es necesario reseñar la presencia de paragonita en ocho de las muestras estudiadas, tanto en el Jaroso como en el Arteal. De acuerdo con la mineralogía se ha realizado la determinación sistemática de algunos parámetros cristalquímicos de interés, siguiendo la metodología recogida en Martín Ramos (1976). Destacan las determina-

Tabla I
Composición mineralógica semicuantitativa (DRX)

MUESTRA	CUARZO	MICA	CAOLINITA	CLORITA	HEMATITES	GOETHITA	OTROS
JR- 1	60	26	6	8	-	-	-
JR- 2	57	24	8	10	-	-	YESO (3)
JR- 3	55	27	9	-	-	-	YESO (9)
JR- 4	54	28	14	-	-	-	YESO (4)
JR- 5	56	22	12	-	9	-	-
JR- 6	60	14	11	-	7	4	YESO (3)
JR- 7	61	15	18	6	-	-	-
JR- 8	58	16	22	4	-	-	-
JR- 9	61	29	10	-	-	-	-
JR-10	64	28	-	-	2	-	JAROSITA (5)
JR-11	77	16	7	-	-	-	-
AR- 1	33	30	26	-	11	-	SIDERITA (6) JAROSITA(4) YESO (1)
AR- 2	-	39	49	-	-	-	YESO (1)
AR- 3	38	24	16	-	17	4	-
AR- 4	34	36	24	-	6	-	-
AR- 5	33	37	17	-	9	4	-
AR- 6	39	35	10	-	14	-	SIDERITA (1) YESO (1)
AR- 7	36	44	18	-	2	-	-
AR- 8	38	55	-	-	2	4	-
AR- 9	35	29	2	-	4	-	YESO (29)
AR-10	39	41	6	-	-	-	SIDERITA (12)
AR-11	43	51	2	-	4	-	-
AR-12	34	44	-	-	9	2	SIDERITA (4) JAROSITA(4) YESO (6)
AR-13	41	50	-	-	4	4	SIDERITA (1)

ciones b_0 en moscovita, los espaciados basales de moscovita y paragonita y finalmente el incremento angular ($\Delta 2\theta$) moscovita-paragonita. (Tabla III).

El grado de paragonitización de la moscovita se ha calculado aplicando la ecuación cuadrática de Guidotti (1984). Los valores medios obtenidos corresponden a 10.27 %

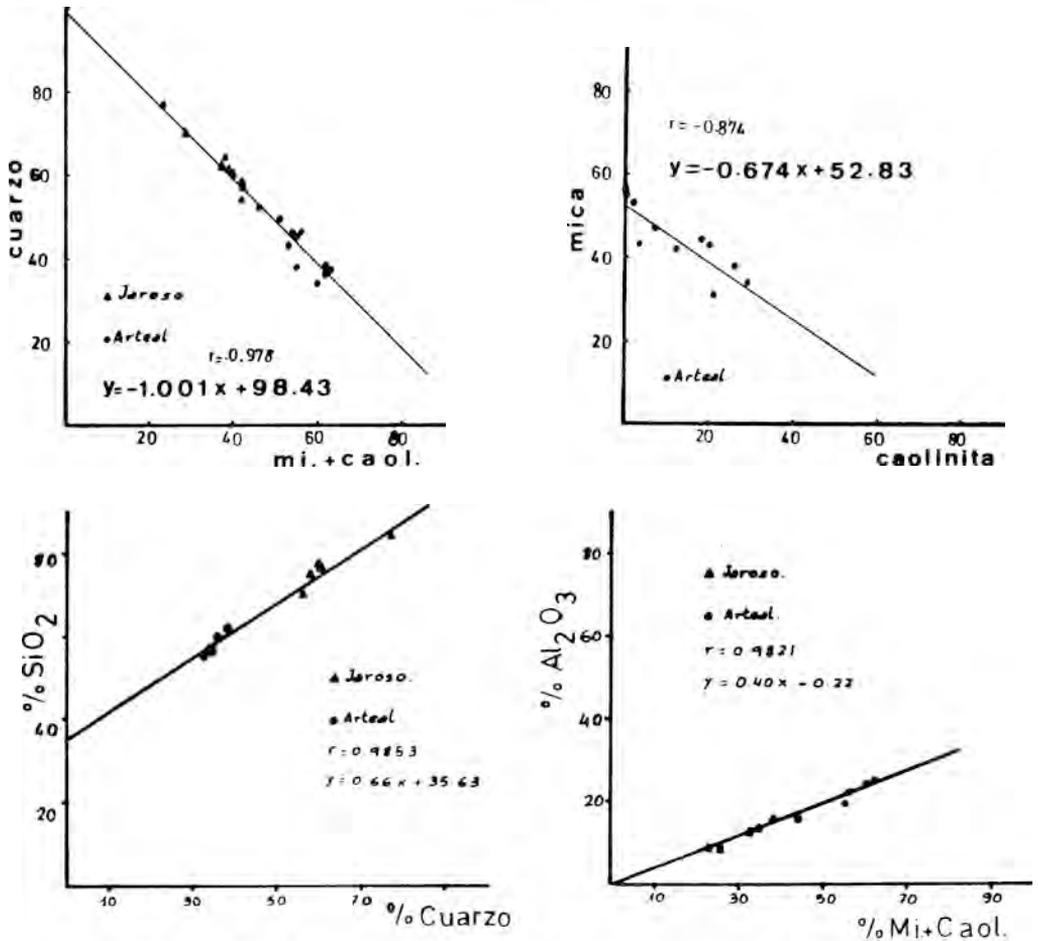


Figura 1. Correlaciones lineales entre análisis químicos y mineralógicos.

Tabla II
Análisis químicos (% óxidos)

MUESTRA	Si O ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
JR - 1	77.34	13.01	0.54	1.94	0.78	0.01	0.04	0.25	0.47	2.70	2.30
JR - 5	69.85	13.80	0.36	8.06	1.07	0.09	0.06	0.21	0.64	2.19	3.01
JR - 6	76.48	8.88	0.32	9.56	0.57	0.03	0.05	0.11	0.09	1.01	2.33
JR - 8	75.02	16.43	0.35	1.90	1.25	0.01	0.05	0.11	0.09	1.01	2.33
JR - 11	84.61	8.80	0.27	0.37	0.79	0.06	0.05	0.15	0.33	1.75	2.58
AR - 1	55.60	22.77	0.54	9.06	0.47	0.03	0.07	1.86	0.22	2.65	6.59
AR - 4	57.41	24.08	0.50	5.32	1.21	0.01	0.08	0.48	0.98	4.12	4.86
AR - 7	60.92	24.88	0.45	1.16	1.49	0.01	0.05	0.41	0.98	4.82	4.34
AR - 8	62.26	19.53	0.50	5.75	1.20	0.05	0.04	1.76	0.78	4.20	3.42
AR - 12	56.82	15.82	0.49	17.64	0.91	0.05	0.05	0.27	0.42	3.45	3.84

Tabla III
Parametros cristaloquímicos micas (DRX)

MUESTRAS	MOSCOVITA			Z ₂₆ MOSC-PAR.	PARAGONITA d ₀₀₂
	d ₀₀₂	b ₀	2Na Na+K		
JR- 1	9.971	8.010	11.68	-	-
JR- 2	9.988	8.985	5.24	-	-
JR- 3	9.972	8.984	11.4	-	-
JR- 4	9.971	8.985	11.68	1.73	9.625
JR- 5	9.950	8.987	19.27	-	-
JR- 6	9.989	8.994	4.85	-	-
JR- 7	9.980	8.982	8.37	-	-
JR- 8	9.988	8.981	5.24	-	-
JR- 9	9.972	8.992	11.4	-	-
JR-10	9.972	8.981	11.4	-	-
JR-11	9.968	8.985	12.63	-	-
JR-12	9.965	8.992	13.80	1.71	9.630
JR-13	9.967	8.992	13.21	1.70	9.625
JR-14	9.975	8.989	10.2	1.70	9.640
JR-15	9.975	8.981	10.2	1.71	9.640
JR-16	9.995	8.991	2.32	-	-
JR-17	9.985	8.990	6.42	-	-
JR-18	9.995	8.985	2.32	-	-
JR-19	9.965	8.982	13.80	-	-
JR-20	10.000	8.989	0.37	-	-
JR-21	9.955	9.005	17.44	-	-
JR-22	9.965	9.024	13.80	-	-
JR-23	9.970	8.994	12.08	-	-
JR-24	9.955	8.991	17.44	-	-
AR- 1	9.961	8.981	15.2	-	-
AR- 2	9.972	8.989	11.4	-	-
AR- 3	9.969	8.987	12.24	-	-
AR- 4	9.960	8.992	15.98	1.74	9.625
AR- 5	9.970	8.982	12.08	-	-
AR- 6	9.988	8.986	5.24	1.77	9.640
AR- 7	9.971	8.982	11.68	-	-
AR- 8	9.967	8.998	13.21	-	-
AR- 9	9.955	8.985	17.44	-	-
AR-10	9.964	8.981	14.09	-	-
AR-11	9.967	8.990	13.21	-	-
AR-12	9.971	8.992	11.68	-	-
AR-13	9.961	8.981	15.2	-	-
AR-14	9.973	8.997	10.99	-	-
AR-15	9.965	9.002	13.8	1.70	9.626
AR-16	9.960	8.980	15.54	-	-
AR-17	9.975	8.985	10.2	-	-
AR-18	9.955	8.980	17.44	-	-

(Na/Na+K) en el Jaroso y el 13.54 % (Na/Na+K) en el Arteal, ambos compatibles con los determinados en el análisis químico de 16.2 y 19.5 % (Na/Na+K) respectivamente.

Discusión

La asociación mineralógica básica en estas rocas es: cuarzo + mica incolora + biotita + paragonita + clorita. Como productos de alteración aparecen caolinita, montmorillonita e interstratificados illita-montmorillonita, si bien estos dos últimos minerales siempre como indicios no cuantificables.

Al corresponder estos materiales a uno de los complejos del dominio Bético s.s., se ha llevado a cabo la comparación de los valores del b₀ de las moscovitas de S. Almagrera, con aquéllos correspondientes a los estudiados por Martín Ramos (1976), para determinados transversales, en los complejos Nevado-Filábride y Alpujarride. Los resultados se reflejan en la Fig. 2, de la que se pueden deducir varios hechos de interés, a) El grado de fengitización de la mica es muy bajo y B) El máximo de valores del histograma coincide con el que representa al complejo Alpujarride.

La presencia de paragonita en algunas muestras ha permitido realizar otra serie de comparaciones con los diagramas de Martín Ramos (op. cit.), al objeto de asignar la unidad de S. Almagrera, de forma razonable, a alguno de los complejos ya definidos. En todos los casos, la proyección de los datos se ajusta con los del complejo Alpujarride (Figs. 3-5).

Finalmente, la recta de correlación entre los valores de b₀ en la moscovita y su espaciado basal está muy próxima una de las del complejo Alpujarride, precisamente a aquélla que representa a rocas de características parecidas, es decir, a micasquistos, que son las rocas dominantes en este área. La Fig. n.º 6 corresponde a la comparación realizada.

La aplicación del geotermómetro solución sólida moscovita-paragonita (Na/Na+K) utilizando el diagrama de Evans y Guidotti (1966), permite establecer un cierto margen de temperatura para el metamorfismo de estos materiales, si se tiene en cuenta la existencia de paragonita como fase independiente. La temperatura más probable debió situarse entre 400 y 450 °C. Si bien, Guidotti y Sassi (1976) indican que este

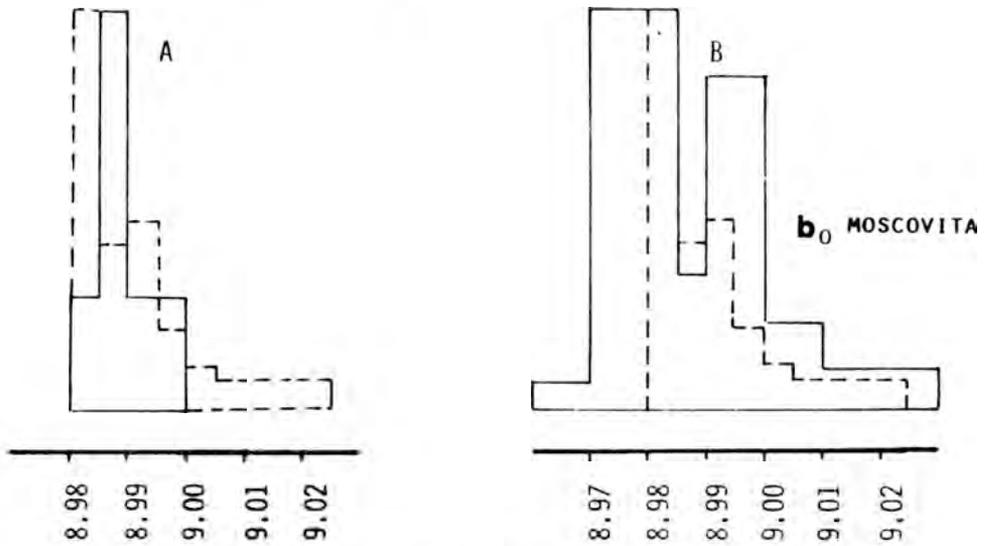


Figura 2. Histogramas de valores de $b_0(\text{Å})$ de sierra Almagrera, comparados. A) complejo nevado-Filabride. B) Complejo alpujarride.

geotermómetro sólo es válido para determinadas paragénesis, los datos obtenidos permiten indicar un grado de metamorfismo correspondiente al inicio de la zona del granate, entre 400 y 500 °C, equivalente a la facies de esquistos verdes y a su tránsito con la de anfibolitas epidóticas.

En relación con los procesos de alteración supergénica desarrollados en S. Almagrera, las muestras seleccionadas para análisis químico corresponden a grados de evolución diferentes. Dos hechos resaltan al comparar las muestras del Jaroso y del Arteal: a) El mayor contenido en SiO_2 en el Jaroso, frente al mayor porcentaje de Al_2O_3 en el Arteal y b) La variación en el porcentaje de K_2O y Na_2O entre ambos itinerarios.

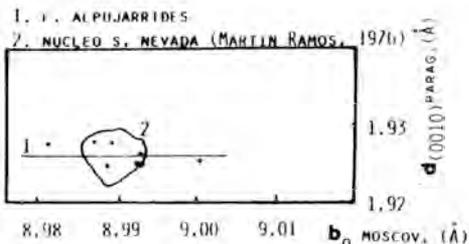


Figura 3. 1. F. Alpujarrides; 2. Núcleo S. Nevada (Martín Ramos, 1976).

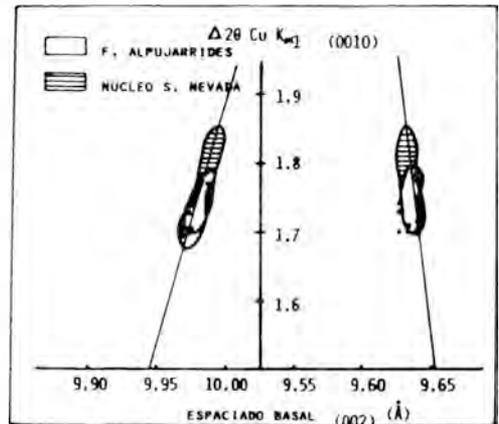


Figura 4. Localización de las muestras de S. Almagrera en el diagrama de Martín Ramos (1976) de correlación de espacios basal e incremento angular Moscovita-Paragonita.

Se trata de dos situaciones que pertenecen a estadios diferentes de alteración, mucho más desarrollada en el Jaroso que en el Arteal. Lo que está directamente en relación con la presencia masiva de las mineralizaciones alteradas en el primero de los parajes.

La concentración diferencial de SiO_2 o Al_2O_3 según el itinerario, puede justificarse considerando que hay una evolución dife-

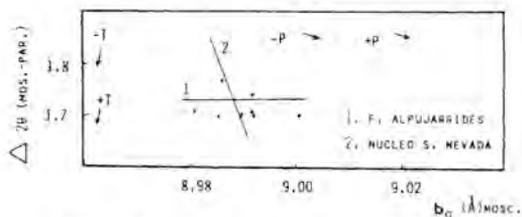


Figura 5. Localización de las muestras de S. Almagrera en el diagrama presión-temperatura de Martín Ramos (1976).

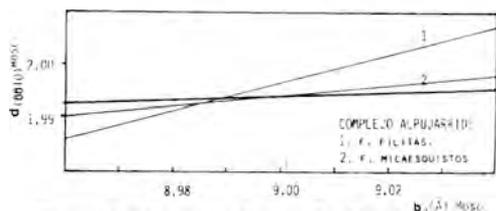


Figura 6. Variación de la reflexión $d_{(0010)}$ de la moscovita con el eje b_0 en S. Almagrera, comparada con otras formaciones Alpujarrides.

rente del pH en el proceso. En el Jaroso, la presencia de concentraciones importantes de SO_4 debe determinar valores del pH en torno a 3, con la consecuente concentración diferencial de SiO_2 , mientras que en el Arteal los valores probablemente no hayan bajado del 5, con la consiguiente concentración de Al_2O_3 y la formación de caolinita.

Por otra parte, la etapa descrita para el Arteal representa el comienzo del proceso, con poca o ninguna transformación mineralógica, mientras que en el Jaroso la situación corresponde a episodios más evolucionados e incluso a etapas finales.

Bibliografía

Aldaya, F.; García-Dueñas, V. y Navarrovilá, F. (1979). *Los mantos Alpujarrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujarrides.* Act. Geol. Hispánica. 14: 154-166.

Arana, R. (1973). *Investigaciones mineralógicas en Sierra Nevada (Cordilleras Béticas, España).* Tesis Doct. Univ. Granada. 2 Tomos.

Egeler, C. G. y Simón, O. J. (1969). *Sur la tectonique de la zone Bétique (Cordilleres Bétiques, Espagne).* Verh. Kon. Ne. Akad. v. Wetensch. Afd. Nat. 25: 190 pp.

Evans, B. W. and Guidotti, C. V. (1966). *The sillimanite-potqash feldspar isograd in Western Maine, U.S.A.* Contrib. Mineral. Petrol 12: 357-467.

Fernex, F. (1968). *Le metamorphisme Bétique.* Tesis Doct. Univ. París.

Guidotti, C. V. and Sassi, F. P. (1976). *Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists.* N. Jahrb. Mineral. 127: 97-142.

Guidotti, C. V. (1984). *Micas in metamorphic rocks.* In «Micas» Ed. S.W. Bailey. Reviews in Mineralogy, Vol. 13. Min. Soc. Amer. 357-467.

Hueso, R.; Rodríguez-Gordillo, J. y López-Aguayo, F. (1981). *Las jarositas de Sierra Almagrera (Almería): «Mineralogía y génesis».* Bol. Soc. Esp. Mineralogía. 4: 29-36.

Jacquin, J. P. (1970). *Contribution à l'étude géologique et minière de la Sierra de Gador.* Tesis Doct. Univ. Nantes.

López-Aguayo, F.; Hueso, R. y Rodríguez-Gordillo, J. (1983). *Procesos de alteración supergénica en Sierra Almagrera (Almería): «Los sulfatos solubles».* Bol. Soc. Esp. Mineralogía. 7: 101-110.

Martín Ramos, J. D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas.* Tesis Doct. Univ. Granada.

NODULOS DE SANIDINA ASOCIADOS A ROCAS LAMPROITICAS DE JUMILLA (MURCIA)

M. A. Mancheño, R. Arana y C. Pérez Sirvent.

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

ABSTRACT.— A small outcrop of rich-sanidine nodules located in western part of Jumilla (Murcia province, Spain) is studied in this paper.

The nodules, containing essentially sub-microscopic sanidine with small amount of phlogopite and iron oxides, show a typical concentric texture. The mineralogical study by chemical analysis, XRD, XRF, SEM, and optical methods reveals a K-rich feldspar with a little degree of $K^+ - Na^+$ replacement. Lattice reticular constants of sanidine have been determined with the following average values: $a_0 = 8.592(4) \text{ \AA}$, $b_0 = 13.010(5) \text{ \AA}$, $c_0 = 7.178(5) \text{ \AA}$, $\beta = 116.09^\circ$, and $V = 720.74 \text{ \AA}^3$, in good agreement with those published for the HS-LS and HS-AA series.

Key words: sanidine nodules, Si-Al order-disorder, Jumilla, Murcia province.

RESUMEN. — En este trabajo se estudia un pequeño afloramiento de nódulos de sanidina localizado al Oeste de Jumilla (provincia de Murcia, España).

Los nódulos, formados esencialmente por sanidina submicroscópica con pequeñas cantidades de flogopita y óxidos de hierro, muestran una típica textura concéntrica. El estudio mineralógico por análisis químico, difracción y fluorescencia de rayos X, microscopía de barrido y métodos ópticos,

pone de manifiesto la presencia de un feldespato rico en potasio con un pequeño reemplazamiento $K^+ - Na^+$. Se han determinado las constantes reticulares de la sanidina con los siguientes valores medios: $a_0 = 8.592(4) \text{ \AA}$, $b_0 = 13.010(5) \text{ \AA}$, $c_0 = 7.178(5) \text{ \AA}$, $\beta = 116.9^\circ$, y $V = 720.74 \text{ \AA}^3$, en buen acuerdo con los datos publicados para las series sanidina de alta-sanidina de baja y sanidina de alta-analbita.

Palabras clave: nódulos de sanidina, orden-desorden Si-Al, Jumilla, provincia de Murcia.

Introducción

En el contacto entre rocas básicas y los materiales adyacentes se observan efectos térmicos característicos que pueden alcanzar una extensión variable y producir cambios químicos y mineralógicos más o menos intensos. En este sentido cabe reseñar la existencia de numerosos afloramientos de metabasitas intercalados en las series carbonatadas béticas de la Región de Murcia, con una marcada alteración en la proximidad de los sedimentos invadidos. Hasta el momento sólo hay descrito un afloramiento en la Sierra de Carraschoy (Kampschuur, 1972),

en el que el fenómeno de contacto ha conducido a la formación de adinolas, formadas por un material de grano muy fino rico en albita y cantidades menores de clorita, epidota, sericita y cuarzo. Su presencia implica un aporte de sodio del magma original, llegando a constituir localmente nódulos y agregados globulares con un tamaño desde 20μ a 6 cm. de diámetro y cuya composición corresponde a la de una albita pura. Estos fenómenos son relativamente comunes y son ampliamente discutidos por Harker (1952), quien sistematiza los tipos más comunes de adinolas y los afloramientos más característicos (Harz, Dinas Head, Pirineos, Whin Sill, Tremadoc, etc.). En conjunto representan un fenómeno de albización de sedimentos próximos al material volcánico y a través del análisis textural, químico y mineralógico se puede deducir el grado de evolución alcanzado en el proceso.

Hasta el momento no se ha encontrado referencia sobre un fenómeno similar con quimismo potásico que de lugar a nódulos y masas globulares de sanidina. En el curso de un estudio mineralógico de materiales diapíricos de la Región de Murcia de uno de nosotros (M.A.M.), se observó la presencia de nódulos de sanidina junto al contacto de rocas ultrapotásicas (jumillitas) y los materiales margosos y yesíferos adyacentes. En esta nota se ofrecen los primeros resultados del análisis de estos materiales tras el estudio químico, óptico y por difracción de rayos X.

Situación geográfica y geológica

El afloramiento estudiado se encuentra aproximadamente a 1 Km. al oeste de Jumilla, en el diapiro triásico de facies Keuper de El Morrón.

Estos materiales triásicos están emplazados en la serie de transición entre el Prebético externo e interno, pudiendo corresponder a un surco dentro de éste (Navarro y Trigueros, 1961; Baena, 1981). Estratigráficamente se diferencian cuatro tramos en este diapiro. Uno inferior detrítico-arcilloso de tonos ocre-amarillentos e intercalaciones de lechos dolomíticos, sobre el cual aparece un segundo tramo constituido por arcillitas

de color rojo intenso; el tercero es el más potente y característico, formado por yesos, arcillas y margas abigarradas caóticamente distribuidas y que ocupa la mayor parte del afloramiento. El techo de la serie está representado por un tramo de yesos masivos de tonos grises con algunas intercalaciones dolomíticas (Mancheño y Rodríguez Estrella, 1985). Asociado al segundo tramo se encuentran gran número de pequeños afloramientos de jumillitas con una morfología lenticular o fusiforme al ocupar la emisión de material volcánico varias fracturas preexistentes (Molina y Molina, 1977; Mancheño y Rodríguez Estrella, 1985).

Los nódulos de sanidina se encuentran junto a una intercalación de jumillitas en la parte occidental del diapiro y el afloramiento se puede seguir en forma discontinua a lo largo de unos 30 m., con un espesor variable entre unos cm. y 1 m. Se trata de un material compacto de tonos blanco-grisáceos, tamaño de grano microcristalino a muy fino y aspecto concrecionado o brechoide. En este conjunto se diferencian cuerpos nodulares y globulares de estructura concéntrica y un tamaño variable entre unos mm. y 10 cm. de diámetro. Los nódulos se liberan con facilidad de la trama, con la que presentan una estrecha semejanza en composición química y mineralógica. También se observan en la zona de contacto algunos niveles de arcillas abigarradas endurecidas y compactas en cuyo interior se encuentran elevadas concentraciones de feldespato potásico, dando en conjunto un aspecto brechoide.

Características microscópicas

Debido al tamaño submicroscópico del material de los nódulos, el estudio en lámina delgada no permite realizar determinaciones ópticas y la principal información se refiere a los aspectos texturales. En algunas muestras es posible identificar diversas fases asociadas, con tamaño de grano notablemente mayor, y establecer sus relaciones mutuas.

La sección transversal es circular o elipsoidal más o menos deformada, con una disposición concéntrica en finas capas que

difieren en la intensidad de los tonos desde grisáceos a pardos; en cada una el tamaño de grano es homogéneo y se observa la presencia de finas inclusiones irregularmente distribuidas. El espesor medio de cada capa es del orden de 1 mm., con valores extremos de 0.5 a 2 mm. Los bordes son sinuosos, con numerosas indentaciones y microfisuras que permiten el paso de soluciones al interior del nódulo. Hacia la periferia se advierte la presencia de una red de grietas de retracción producidas durante el enfriamiento del material, lo que paralelamente ha conferido al nódulo una apreciable porosidad. Esto se pone de manifiesto por la facilidad con que se absorbe agua en un corte fresco del nódulo. También destaca la presencia de fisuras alargadas paralelas a los límites entre capas. Junto a esas superficies de discontinuidad es típica la presencia de óxidos de hierro, bien en formas elipsoidales aisladas o en agrupaciones arrosariadas en las que se advierte un núcleo interno más opaco, probablemente de hematites y un borde exterior formado por goethita y oxihidróxidos de hierro amorfos. El centro del nódulo puede quedar hueco debido a una disolución parcial o bien aparece relleno por cristalizaciones tardías de yeso microgranado, fuertemente impregnado de óxidos de hierro. En el interior de algunos nódulos el yeso aparece en agrupaciones fibroso-radiadas o en delgados lechos de pequeños cristales tabulares estrictamente paralelos. También se observa la presencia de yeso en pequeñas cavidades alargadas dispersas entre las capas del nódulo. Asimismo, aparecen algunos cristales sueltos de anhidrita en secciones prismáticas, así como de polihalita ($K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$), con fuerte birrefrancia y color de interferencia azul de 2.º orden; biáxico negativo.

Algunos nódulos presentan una tonalidad violácea muy marcada; en su interior se aprecia una importante diseminación de hematites en cristales subidiomorfos sin orientación definida. También destaca la presencia de mica incolora y de flogopita.

Finalmente, cabe reseñar que algunos nódulos presentan un núcleo interno mucho más compacto, diferenciado de una capa

externa más porosa; el estudio por rayos X revela una gran pureza en sanidina en el material del núcleo.

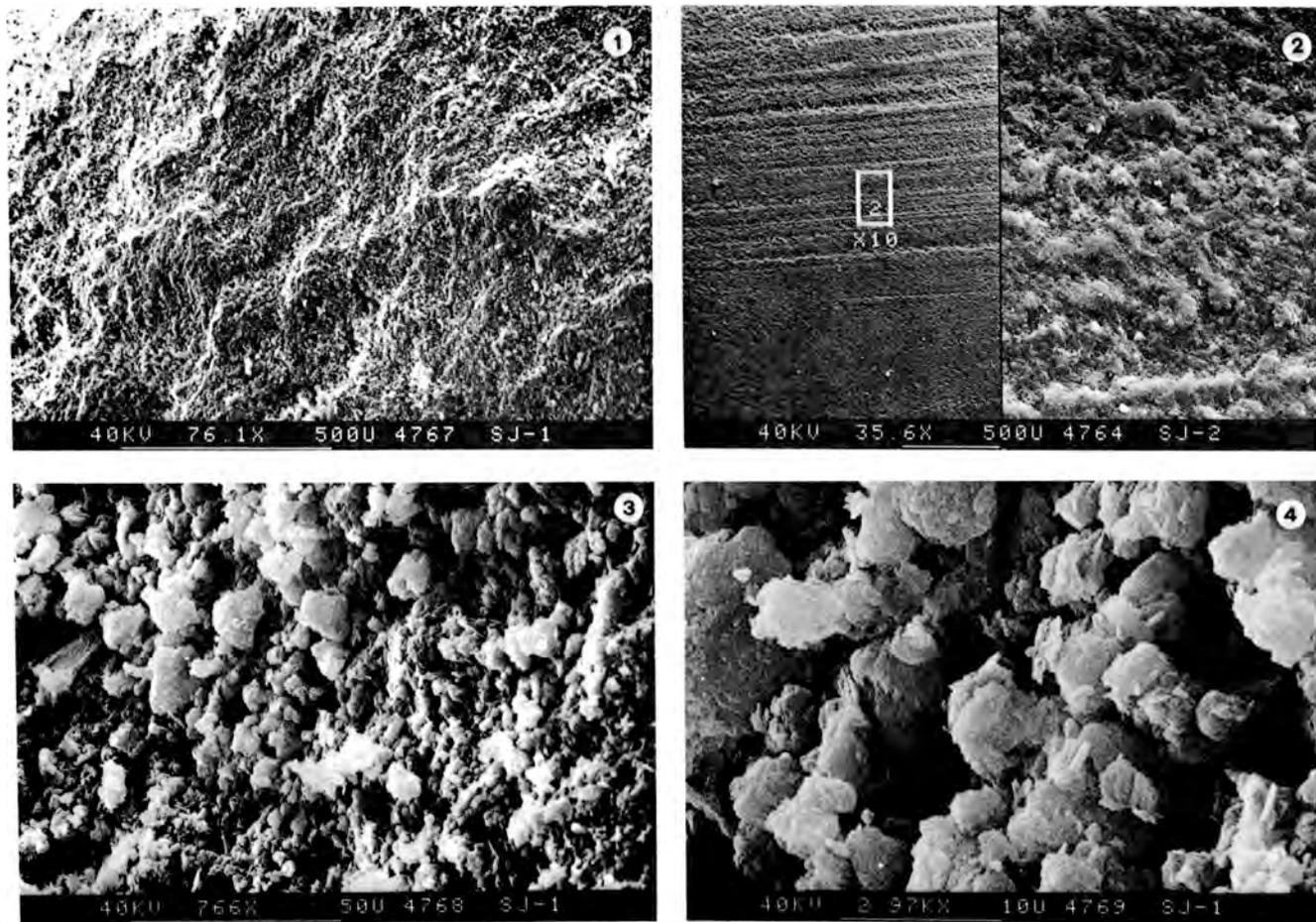
El análisis por microscopía de scanning de varios cortes transversales (microfotografías 1 a 4) permite conocer algunos rasgos típicos sobre la morfología de los cristales de sanidina, así como comprobar un alto grado de pureza en esta fase.

Composición química y mineralógica

Se ha realizado un muestreo fino en varios perfiles en torno al afloramiento de los nódulos, estableciéndose dos grandes conjuntos de muestras, uno con elevado contenido en sanidina, bien en forma de nódulos o concreciones compactas, y otro en el que aparecen cantidades importantes de varios minerales asociados y que corresponden a los niveles margosos y yesíferos adyacentes, o bien a la roca volcánica en contacto. En las muestras más ricas en sanidina, los difractogramas indican la presencia de mica, yeso, hematites y eventualmente de anhidrita. En el otro grupo se observa una mineralogía más compleja y existe una gran variación en el contenido de los minerales más comunes: sanidina, yeso, clorita, richterita, cuarzo, calcita, hexahidrita, jarosita y aragonito, especies comunes bien en la jumillita o en los materiales diapíricos asociados.

Se han seleccionado seis muestras de nódulos de sanidina pura o con un elevado contenido para asignar índices a las reflexiones a partir de unos parámetros reticulares aproximados (Ribbe, 1983). Con estos datos y mediante un programa de cálculo se ha procedido a un refinamiento de parámetros de celdilla, que vienen indicados en la Tabla I. Previamente se ha comprobado la ausencia de feldespatos triclinicos, ya que no aparece el doblete (131) - (131), característico de ellos (Goldsmith y Laves, 1954), sino sólo la reflexión (131).

Los valores de a_0 , b_0 , c_0 y β muestran escasas variaciones y quedan próximos a los asignados a las series HS-LS y HS-AA (Hovis, 1977; Su et al., 1984; Brown, 1984), que corresponden a términos de alto contenido en feldespato potásico con una



Microfotografías 1 a 4; Diferentes aspectos de secciones transversales de dos nódulos de sanidina observados a distintos aumentos por microscopía de scanning (Fotografías realizadas por el Dr. Soriano Carrillo).

Tabla I
Parámetros reticulares y cristalquímicos de las sanidinas

	GB1	GB2	GB3	GB4	GB5	GB6
a_0 (Å)	8.6184 ± 0.003	8.6078 ± 0.004	8.6007 ± 0.0011	8.5507 ± 0.005	8.6121 ± 0.004	8.5649 ± 0.002
b_0 (Å)	13.0188 ± 0.009	13.0235 ± 0.012	13.0243 ± 0.014	13.0019 ± 0.006	13.0095 ± 0.010	12.9850 ± 0.004
c_0 (Å)	7.1745 ± 0.003	7.1816 ± 0.004	7.1846 ± 0.014	7.1699 ± 0.004	7.1786 ± 0.004	7.1819 ± 0.004
β°	116.09 ± 0.01	116.26 ± 0.02	116.15 ± 0.07	115.80 ± 0.03	116.20 ± 0.02	116.02 ± 0.01
V (Å ³)	722.93 ± 1.07	721.99 ± 1.47	722.45 ± 2.37	717.68 ± 1.06	721.62 ± 1.35	717.76 ± 1.51
$tr[110]$	7.8065	7.8055	7.8039	7.7808	7.8008	7.7777
$tr[1\bar{1}0]$	7.8070	7.8039	7.8054	7.7898	7.8027	7.7901
$t_1(a)$	0.28	0.27	0.29	0.33	0.29	0.36
$t_1(b)$	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
$t_1(c)$	0.29	0.30	0.31	0.29	0.31	0.34
a_{est}	8.5017	8.5884	8.5285	8.4349	8.4956	8.4231
Δa	0.1167	0.0193	0.0721	0.1158	0.1164	0.1462

$$tr[110] = \frac{1}{2}(a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Kroll and Ribe, 1983})$$

$$tr[1\bar{1}0] = -5.4396 + 0.3274 \cdot 10^{-2} V \quad (\text{Kroll and Ribe, 1983})$$

$$t_1(a) = 35.758 - 6.5241 (tr[110]) + 0.02138V \quad (\text{Kroll and Ribe, 1983})$$

$$t_1(b) = 35.758 - 6.5241 (tr[1\bar{1}0]) + 0.02138V \quad (\text{Kroll and Ribe, 1983})$$

$$t_1(c) = (-7.590 - 2.3258b + 5.3581c)/2 \quad (\text{Kroll and Ribe, 1983})$$

$$a_{est} = 8.634 - (11.437 - 0.12226bc)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Stewart and Wright, 1974})$$

fracción molar de ortosa superior a 0.85. La relación entre las constantes reticulares de un feldespatos, composición química, espacimientos de algunas reflexiones seleccionadas ($\bar{2}01$, 131 , 060 , $\bar{2}04$ y 400) y el porcentaje de ortosa han sido establecidos por diversos autores (Ribbe, 1983; Brown, 1984). Desde el punto de vista de la historia térmica de un feldespatos, sin embargo, es más relevante la distribución de Si y Al tetraédrico, ya que nos indica el grado de orden-desorden en la estructura. En este sentido se ha empleado el método propuesto por Kroll y Ribbe (1983) para el cálculo de los valores de t_1 , expresión media del Al en posiciones t_1 aplicado a feldespatos monoclinicos de

simetría $C 2/m$, con posiciones tetraédricas no equivalentes t_1 y t_2 . El método se basa en calcular la traza de las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$ en función de los parámetros reticulares y del volumen, respectivamente. Para cada muestra se han calculado tres valores de t_1 utilizando distintas ecuaciones que relacionan a_0 , b_0 , c_0 y V , con objeto de contrastar dichos datos. Tal como indican Kroll y Ribbe (1983), las diferencias que se obtienen no son elevadas y tienen su origen en los errores acumulados en el refinamiento de los parámetros (se han realizado diagramas de polvo y no de cristal único), así como de la presencia de trazas de elementos extraños en la red, que producen una

débil distorsión en los mencionados valores (Brown, 1984).

Para un desorden completo en la estructura, la distribución de Al tetraédrico responde a $t_1 = t_2 = 0.25$, lo que corresponde a una sanidina de alta (HS) con un enfriamiento rápido desde unos 980 °C (Ribbe, 1983). Los valores de t_1 para estos términos vienen expresados por la siguiente relación: $0.5 < 2t_1 < 0.66$ (Ribbe, 1983). El valor calculado de $t_1 = 0.28$ se repite en todas las muestras y concuerda con el que indican Kroll y Ribbe (1983) para una sanidina de alta temperatura. La muestra GB-6 presenta una mayor desviación (entre 0.34 y 0.36), lo que implica una temperatura de enfriamiento más baja y un porcentaje mayor del error acumulado, pues en ella existe una mayor diferencia en los valores para $tr[110]$ y $tr[110]$.

El índice de deformación Δa es en casi todas las muestras superior a 0.05 Å, próximo al de Δa (HS), que es de 0.10 Å, por lo que las muestras estudiadas se podrían considerar en este sentido como feldspatos deformados, ya que presentan características cristal químicas similares (Bernotat y Morteani, 1982).

En la Tabla II se incluye el análisis químico de dos muestras de nódulos con diferente grado de pureza, con un buen ajuste en la fórmula mineralógica correspondiente. En ambos casos la relación $Al/(Al + Si)$ es muy próxima a 0.24, valor teórico del feldspato potásico puro; la desviación encontrada se puede deber a la presencia de Fe^{3+} y Ti en posición tetraédrica, así como a un reemplazamiento de K por elementos divalentes en posiciones A.

En fluorescencia de rayos X, aparte de los elementos mayoritarios reflejados en el análisis químico, se encuentran cantidades apreciables de S y trazas de Ni, Cu, Pb, Rb, Zr, Cr, Cl y P.

El contenido en Ti de la muestra GB1 es superior al que se recoge en la bibliografía (Ribbe y Smith, 1966; Corlett y Ribbe, 1967) y aunque podría haber sido aportado por el magma original ocupando posiciones tetraédricas (Anderson, 1966), lo más probable es que se encuentre como óxido junto a otras diseminaciones de menas metálicas presentes en los nódulos.

Tabla II
Análisis químico de nódulos de sanidina

	GB1	GB6	GB1	GB6
% O_2	64.84	61.93	Si 2.991	Si 2.941
Al_2O_3	15.79	12.81	Al 0.009	Al 0.059
TiO_2	0.75	-	Al 0.580	Al 0.937
Fe_2O_3	0.45	0.39	Ti 0.027	Fe^{3+} 0.014
MnO	0.02	0.03	Fe^{3+} 0.015	Mn 0.001
MgO	1.98	0.46	Mn 0.001	Mg 0.032
CaO	0.31	0.49	Mg 0.272	Ca 0.025
SrO	-	0.32	Ca 0.030	Sr 0.009
BaO	-	0.19	Na 0.204	Ba 0.003
Na_2O	2.29	0.22	K 0.794	Na 0.020
K_2O	13.52	17.24		K 1.044
Total	99.99	99.99		

El límite superior para el Fe^{3+} es de un 4 % (Smith, 1974) en sanidinas de rocas volcánicas, pudiendo ser un índice del grado de oxidación del magma.

Mn, Sr y Ba se encuentran dentro de valores normales, pero el Mg está por encima de ellos, debido a una contaminación de sulfatos en el interior de los nódulos*.

Agradecimientos

Al Dr. J. Soriano Carrillo, del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales, por su eficaz ayuda en el estudio por microscopía de barrido.

* Los aspectos genéticos de estos fenómenos de contacto serán abordados en un próximo trabajo, junto a nuevos datos sobre mineralogía y quimismo de los nódulos procedentes de estudios en curso.

Bibliografía

- Baena, J. (1981). *Mapa Geológico de España*, E.1:50.000, 2.ª ser., 1.ª ed. Hoja n.º 869 (Jumilla). Serv. Publ. Min. Ind. y Energía. Madrid.
- Bernotat, W. H. and Morteani, G. (1982). *The microcline/sanidine transformation isograd in metamorphic regions: Western Tauern Window and Merano-Mules-Anterselva complex (Eastern Alps)*. Amer. Min., 67, 43-53.

- Brown, W. L., ed (1984). *Feldspars and Feldspathoids. Structures, Properties and Occurrences*. Nato ASI Series, vol. 137. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 541 p.
- Goldsmith, J. J. and Laves, F. (1954). *The microcline-sanidine stability relations*. Geochim. Cosmochim. Acta, 5, 1-19.
- Harker, A. (1952). *Metamorphism*, p. 128-132. Methuen & Co., Ltd., London 362 p.
- Hovis, G. L. (1977). *Unit-cell dimensions and molar volumes for a sanidine-analbite ion-exchange series*. Amer. Min., 62, 672-679.
- Kampschuur, W. (1972). *Geology of the Sierra de Carrascoy (SE Spain) with emphasis on alpine polyphase deformation*, p. 42-43. GUA Paper of Geology, ser. 1, n.º 4, 114 p.
- Kroll, H. and Ribbe, P. H. (1983). *Lattice parameters, composition and Al, Si order in Alkali Feldspars*. In: «Reviews in Mineralogy, vol. 2». Feldspar Mineralogy, 2nd ed., Mineral. Soc. America., 361 p.
- Mancheño, M. A. y Rodríguez Estrella, T. (1985). *Geología de los diapiros triásicos en el Noreste de la provincia de Murcia*. Estudios Geol., 41, 189-200.
- Molina Grande, A. y Molina García, J. (1977). *La «Jumillita» como desgrasante de la cerámica eneolítica local, Jumilla (Murcia)*. Murgetana, 47, 63-81.
- Navarro, A. y Trigueros, E. (1961). *Mapa Geológico de España E.1:50.000*. Hoja n.º 869 (Jumilla). Inst. Geol. Min. España. Madrid.
- Ribbe, P. H. ed. (1983). *Reviews in Mineralogy, Vol. 2. Feldspar Mineralogy*, 2nd ed. Mineral. Soc. America, 361 p.
- Stewart, D. B. and Wright, T. L. (1974). *Al/Si order and symmetry of natural Alkali Feldspars, and the relationships of strained cell parameters to bulk composition*. Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist., 97, 356-377.
- Su, S. C., Bloss, F. D. and Ribbe, P. H. (1984). *Optic axial angle. A precise measure of Al, Si ordering in t_1 tetrahedral sites of K-rich alkali feldspars*. Amer. Min., 69, 440-448.

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DEL ENTORNO GEOLOGICO DE LAS MINERALIZACIONES DE Fe AL SUR DE EL PEDROSO (SEVILLA)

A. Miras Ruiz * y E. Pascual Martínez **

* Departamento de Geología. Universidad de Sevilla

** Sección de Geología de La Rábida. Palos de la Frontera (Huelva)

ABSTRACT. — New data on the geological setting of the el Pedroso magnetite deposits (Southern Iberian Massif) are presented. Magnetite is found in a carbonate band which was skarn-transformed by the El Pedroso granitoid intrusion

The skarn is thought to be of lime type because of the typical association of Caminerals found.

From this study, the following geological characteristics can be deduced: a) all the metamorphic processes occurred on the magnetite deposit country rocks can be reasonably explained as a simultaneous process of contact metamorphism and deformation, b) metamorphism reached up high-grade conditions, locally producing anatexia of the country rocks, and c) Fe was concentrated from the El Pedroso granitoid, which is Fe-very rich (8-12 %), by the skarn process.

Key words: magnetite, skarn, Ossa-Morena zone, Seville, Spain.

RESUMEN. — Se presentan nuevos datos sobre el contexto geológico de las mineralizaciones de magnetita de El Pedroso (Macizo Ibérico Meridional). Estos depósitos de magnetita se encuentran asociados a una banda carbonatada que ha sido transformada en skarn por el macizo granitoide de El Pedroso.

El skarn ha podido ser definido como de tipo calizo de acuerdo con las asociaciones minerales presentes.

A partir de este estudio se han podido deducir las siguientes características geológicas: a) todo el metamorfismo del entorno de las mineralizaciones puede ser satisfactoriamente explicado como un metamorfismo de contacto simultáneo a una deformación, b) este metamorfismo alcanza condiciones de alto grado y produce anatexia de determinadas partes de los encajantes; y c) el Fe fue probablemente aportado por el granitoide de El Pedroso, muy rico en Fe (8-12 %), y concentrado por procesos de skarn.

1. Introducción

La presente nota tiene por objeto aportar nuevos datos mineralógicos y petrológicos sobre las rocas ígneas y metamórficas asociadas a las mineralizaciones de magnetita del área de El Pedroso (Sevilla), que fueron explotadas comercialmente de forma intermitente desde la segunda mitad del siglo XIX.

Paralelamente a los trabajos mineros, se han realizado con anterioridad varios estudios geológicos y/o mineralogénicos, en

tre los que merecen citarse los de Macpherson (1879); Carvajal (1944); Simon (1951); Lotze (1961); Fabriés (1963); Vázquez y Amado Cueto (1969) y Vázquez y Fernández Pompa (1976).

Muchos de estos trabajos hacen alusión a la relación entre mineralizaciones y rocas ígneas intrusivas. En todo caso, se considera que existen entre ambas importantes relaciones, tal como ahora se observan, pero no se sabe con certeza si las rocas ígneas se limitan a removilizar concentraciones previamente existentes o por el contrario producen un verdadero metasomatismo. Caben también soluciones intermedias (Vázquez y Fernández Pompa, 1976).

En nuestra opinión, un mejor conocimiento del entorno geológico puede aportar, tal como a continuación se argumenta, nuevos elementos de juicio en la discusión, aún cuando la mineralización misma no haya sido objeto central de estudio.

2. Localización geográfica y geológica

Este estudio se ha realizado en la zona situada inmediatamente al SE. de la localidad de El Pedroso (Fig. 1).

Se encuentra situada en el sector Norte del dominio de Olivenza-Monesterio, considerado como subdominio por algunos autores (Chacón et al., 1983). Como pertenece al área más septentrional de este dominio, podría también clasificarse en el dominio Zafra-Monesterio definido por Arriola et al., (1981).

Aunque según todos los autores citados, este dominio presenta una sucesión precámbrica con cuarcitas negras (formación de Tentudía, Eguiluz y Quesada, 1980) y un extenso conjunto vulcanosedimentario bajo el cámbrico inferior calizo, el área estudiada presenta peculiaridades propias que la apartan de la descripción general, tal como se describe más adelante.

Fabriés (1963) sitúa este área en una de sus zonas metamórficas, señalando la dificultad de distinguir los fenómenos de metamorfismo regional de los de contacto, y añadiendo que la mayor parte de las facies

metamórficas en este sector tienen un carácter epizonal, aunque localmente puedan aparecer formaciones gneísicas y zonas de migmatización.

2. Contexto geológico de la mineralización

3.1. Rocas sedimentarias, metamórficas e ígneas

Los materiales en los que se encuentra la mineralización forman parte de la aureola de contacto del borde NE. del macizo intrusivo de El Pedroso.

La sucesión litológica puede ser relacionada con las series regionales previamente establecidas (Fig. 2) aunque, debido a la importancia local de la tectónica de fractura, tal correlación ha de hacerse con reservas. Las transformaciones mineralógicas contribuyen también a oscurecer la composición original y a dificultar su comparación.

Los materiales encontrados en este área se han agrupado en:

a) «*Aureola interna*». Está constituida esencialmente por esquistos y cuarcitas que a veces han llegado a sufrir procesos de migmatización inducida. Las observaciones de campo permiten establecer que las migmatitas han sido inducidas por el macizo intrusivo, pues no existe una gradación metamórfica desarrollada y además, otro hecho de observación es que las texturas migmatíticas inducidas suelen perder nitidez cuanto más cerca están del contacto ígneo.

Este conjunto está formado generalmente por rocas cuarzo-fesdespáticas, con gruesos paquetes de cuarcitas oscuras en las que suelen encontrarse asomos de pórfidos granitoides. El metamorfismo de contacto que han alcanzado llega a ser de grado alto (facies de corneanas piroxénicas) con asociaciones típicas de Feldespato-andalucita/sillimanita o probable mullita y feldespato K-cordierita.

Estos materiales se han podido encontrar en zonas más alejadas del contacto, estando entonces constituidos por pizarras con lechos areniscosos y con intercalaciones potentes de cuarcitas oscuras, por lo que po-

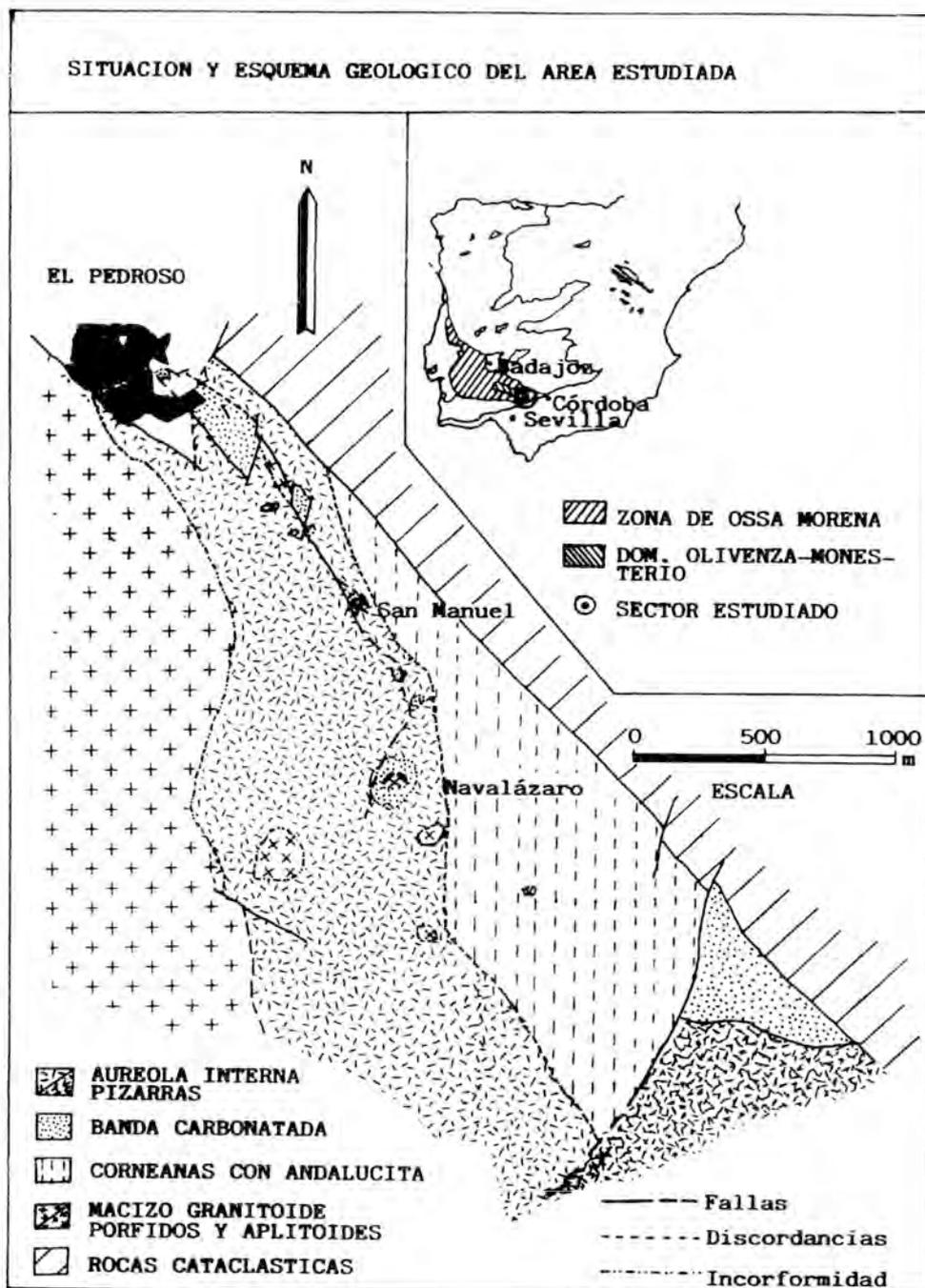


Figura 1. Situación y esquema geológico del área estudiada,

drían corresponder a la Serie pizarroso-cuarcítico-areniscosa de Lotze, 1961 (Fig. 2).

En las cercanías de la zona mineralizada (junto al contacto) estas rocas han sufrido temperaturas altas (cordierita-feldespato K en la aureola interna) y por otra parte, la presión de confinamiento parece no haber sido muy elevada (cordierita-andalucita), por lo que se puede concluir que los materiales han sufrido un metamorfismo de alta temperatura y de baja a media presión, dependiendo de la existencia o no de mullita. El máximo de presión de confinamiento, para aureolas internas con sillimanita se estima en 2.5 Kb, de acuerdo con la posición comúnmente admitida para el punto triple de los silicatos de Al y la falta de distena en la parte externa de la aureola (Miyashiro, 1963), y se cree que debe ser inferior aquí, debido a la falta de metamorfismo regional y deformaciones de niveles estructurales profundos.

b) «Banda carbonatada». Constituye una serie discreta de afloramientos limitados generalmente por fallas, que presentan aspecto de mármoles masivos en las zonas cercanas al contacto intrusivo, a veces bandeados y bastante fracturados, y de calizas replegadas por deformación hercínica en zonas más alejadas de la intrusión, frecuentemente con laminaciones e intercalaciones muy finas de filitas verdosas.

Los mármoles bandeados contienen carbonatos, epidota, piroxeno, granate, etc., como minerales más abundantes. A veces se presentan niveles constituidos totalmente

por uno de estos minerales (epidotitas, anfíbolitas, piroxenitas, granatitas, etc., e incluso por magnetita), de geometría bastante irregular, normalmente bolsadas y capas, que son producto de las reacciones bimetamóricas entre las rocas carbonatadas y aluminosilicatadas. Estas transformaciones se han desarrollado en zonas en las que el halo intrusivo alcanzó elevadas temperaturas dando lugar a procesos de skarn.

Los datos ópticos de los piroxenos (elevados valores de $Z^{\wedge}C$, hasta 50° , y $2V_z$ hasta 74°), sugieren que se trata de términos muy ricos en johannsenita de la serie dióxido-hedenbergita-johannsenita. Su coloración verde en lámina delgada apoya esta suposición. La medida de los parámetros ópticos citados anteriormente, en cristales zonados indica mayor concentración en Mn hacia el borde de los cristales.

Se han realizado análisis químicos de granates, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1. La disgregación de los granates se efectuó por fusión alcalina con CO_3Na-K y también por ataque ácido con FH , NO_3H y ClO_4H , determinándose en la primera disolución la sílice por gravimetría, y en la segunda, los elementos Al, Fe, Mg, Ca, Mn por espectrofotometría de absorción atómica y Na, K por espectrofotometría de emisión.

Estos valores permiten clasificarlos como andraditas con 5-5.5 % en Al_2O_3 .

La calcita predomina entre los carbonatos, determinados por difracción de rayos X, aunque localmente pueda aparecer dolomita.



Figura 2. a) Serie regional según distintos autores (simplificada), b) Sucesión establecida para este sector.

Tabla I
Resultados de los análisis químicos
realizados en granatitas de la mina
Navalázaro

	Naval. 5	Naval. 8
SiO ₂	36.50	37.94
Al ₂ O ₃	5.46	5.04
Fe ₂ O ₃	24.42	23.69
MgO	0.30	1.13
CaO	33.05	31.36
MnO	0.42	0.25
K ₂ O	0.04	0.06
Na ₂ O	0.11	0.30
Total	100.30	99.77

C) «*Corneanas con andalucita*». Forman una banda de micasquistos moscovíticos generalmente con porfidoblastos de andalucita y cordierita.

Este tipo de roca ha sido favorable para realizar un estudio textural detallado al microscopio, decuciéndose las siguientes conclusiones:

- Existencia de una fase de deformación F₁ que da lugar a una esquistosidad S₁ con blastesis de moscovita + clorita (es muy dudosa la existencia de biotita en esta fase, debido a que se presenta generalmente con texturas de blastesis estática).
- Comienzo de otra etapa de deformación F₂ con producción de una esquistosidad S₂ de crenulación y con blastesis de andalucita (con S₁ y S₂ incipiente internas) + biotita.
- Continuación de la deformación F₂ que produce la rotación de los porfidoblastos anteriormente formados (Fig. 3).

Esta secuencia podría también producir la impresión de un metamorfismo regional con blastesis sincinemática de andalucita y una historia complicada, con dos foliaciones internas y otras dos externas.

La interpretación que se sostiene en este

trabajo, sin embargo, es contraria a esa apariencia. Pensamos que la blastesis metamórfica es fundamentalmente estática (salvo tal vez, la de grado bajo o muy bajo de clorita y mica blanca en S₁, por las siguientes razones:

- Cristalización estática de biotita, cuarzo y feldespatos, la primera con típicas texturas lepidoblásticas desorientadas (Fig. 4) y el resto con texturas granoblásticas en mosaico, con puntos triples a 120° característicos. Es de resaltar el hecho de que el melanosoma de muchas migmatitas presenta estos mismos caracteres (Fig. 5).
- Porfidoblastos de cordierita y andalucita desorientados y, lo que es más importante, con inclusiones desorientadas de biotita, cuarzo, etc. Este hecho es más notable en rocas de grado medio y alto de metamorfismo (Fig. 6) y no permite asignar a sus inclusiones un carácter sincinemático de S₁.
- Zonación metamórfica cartográficamente relacionada con una intrusión granítica.

Por otra parte, las texturas aparentemente propias de metamorfismo regional pueden ser interpretadas en un contexto de metamorfismo de contacto, tal vez simultáneo a una deformación sin metamorfismo regional asociado.

La figura 3 por ejemplo, correspondiente a corneanas con metamorfismo de grado bajo a medio, muestra los siguientes hechos:

- Las foliaciones internas y externas a los porfidoblastos son las mismas. Es to es, sólo hay foliación S₁ y S₂, que afectan tanto a los esquistos como a los porfidoblastos, y su disposición actual se debe a rotación de estos últimos, asociada al desarrollo de la crenulación.
- En la foliación interna no se observan relictos metamórficos orientados.
- En la S₁ no hay más minerales metamórficos que la moscovita y la clorita, que en parte pueden ser incluso cristalizaciones miméticas posteriores a S₁, a partir de moscovita y clorita anteriores, y anteriores a F₂, como la andalucita lo es.

En consecuencia, el máximo grado de metamorfismo regional posible sería el de grado bajo en sentido de Winkler (1974), o menor, si las micas de S_1 son estáticas, miméticas de otros filosilicatos anteriores.

Por otra parte las texturas rotacionales no son exclusivas del metamorfismo regional, sino que también pueden producirse cuando una aureola de contacto es deformada, y se ha demostrado previamente su existencia en el Macizo Ibérico español en relación a metamorfismo de contacto (Pascual 1984).

d) «Rocas intrusivas». Han sido estudiadas con anterioridad por Fabriés (1963), y en la síntesis regional elaborada más tarde (Bard et Fabriés, 1970) se describen como constituyentes de una serie continua, desde tonalitas bastante básicas con hornblenda y diópsido hasta granodioritas con fenocristales de microclina.

Esta variación composicional se relaciona con la presencia de rocas encajantes carbonatadas, si bien no se llega a mencionar de forma explícita la asimilación, ni tal suposición se refleja claramente en los datos químicos.

En el presente trabajo se distinguen los siguientes grupos de rocas intrusivas:

- «Macizo granitoide de El Pedroso», en el que predominan las rocas de composición tonalítica-granodiorítica.
- «Rocas porfídicas», están constituidas por cuarzdioritas, tonalitas y más raramente por cuarzonoritas. Poseen fenocristales de plagioclasa (a veces zonados desde An 30 hasta An 55) que frecuentemente están orientados e incluso deformados, formando un entramado en cuyos intersticios puede hallarse anfíbol y/o piroxeno, biotita, cuarzo y a veces epidota, feldespato potásico, etc. (como accesorios apatito, mena, zircón, titanita, etc).

Forman enclaves de dimensiones métricas a decamétricas y se originaron probablemente a partir de irregularidades composicionales en el Macizo granitoide de El Pedroso.

- «Diques aplitoideos», constituyen pequeños cuerpos de anchura métrica que cortan tanto a las rocas de la aureola interna como

a la banda carbonatada e incluso a las corneanas. Su textura puede variar desde porfídica a microgranuda, y en su composición destaca la presencia, a veces muy abundante, de feldespato potásico y moscovita.

3.2. Mineralizaciones

Las mineralizaciones de magnetita se encuentran generalmente formando bolsas, capas o cuerpos irregulares junto con otros materiales calcosilicatados de la «Banda Carbonatada», precisamente donde ésta ha sufrido un metamorfismo de contacto de alto grado (zonas más cercanas al contacto intrusivo).

Existen dos explotaciones importantes en la zona: San Manuel y Navalázaro (Figs. 7 y 8).

En San Manuel la banda carbonatada tiene un espesor de unos 20 m. y es predominantemente caliza. Se presenta limitada por contacto mecánicos (N 160°/40° E).

La mineralización se concentra en dos núcleos, al Norte y al Sur del afloramiento, separados por rocas calcosilicatadas (granitas, piroxenitas, epidotias, etc). Las paragénesis más interesantes desde el punto de vista físico-químico observadas en estas rocas se pueden agrupar en: Gn-Ep; Gn-Ep-Px; Cz-Px-Plg.

El estudio con luz reflejada pone de manifiesto que está constituida por una masa de cristales generalmente idiomorfos de magnetita con algo de esfalerita y pirita accesoria. A veces el conjunto está alto tectonizado y puede haber hematites y óxidos de Ti como productos de alteración.

En Navalázaro, la banda carbonatada es más amplia (unos 80 m. de potencia y 200 de corrida) y sus límites no se observan por estar ocultos bajo las escombreras. La explotación a cielo abierto puso de manifiesto la gran irregularidad de este yacimiento.

La mineralización se presenta como una banda irregular al Norte, y como una serie de masas lenticulares separadas por rocas calcosilicatadas, al Sur. Se observan multitud de diques aplíticos y porfídicos (hasta un 20 % del conjunto de la explotación) que cortan la mineralización, produciendo en

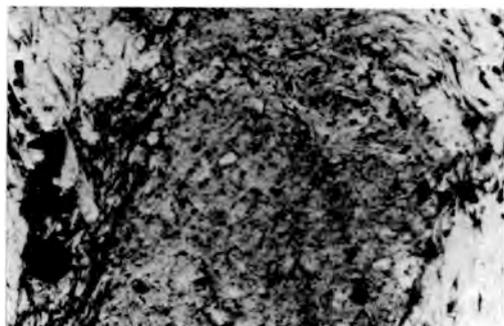


Figura 3. Porfidoblasto de andalucita rotado, en el que se observa como penetra en él la esquistosidad externa. Pol // 4x.

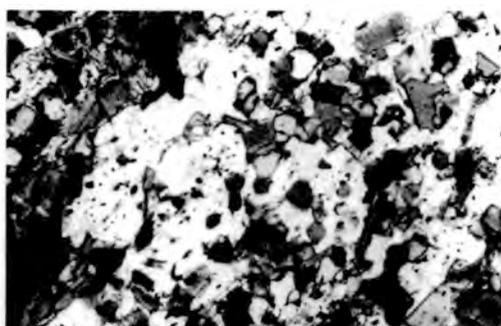


Figura 6. Porfidoblasto de cordierita sin deformación y con abundantes inclusiones desorientadas. Pol X 4x.

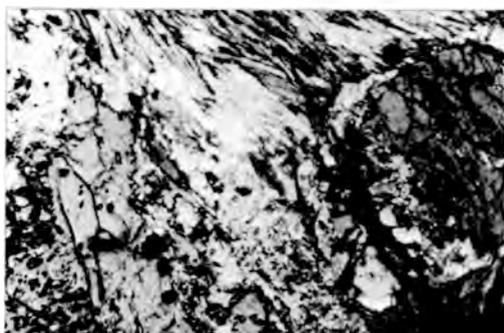


Figura 4. Andalucita idiomorfa y cordierita con inclusiones desorientadas, sin deformación. Biotitas con texturas lepidoblásticas desorientadas (en mosaico). Pol X 4x.

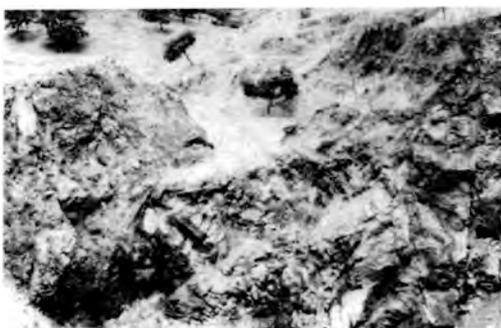


Figura 7. Aspecto general de la mina San Manuel.

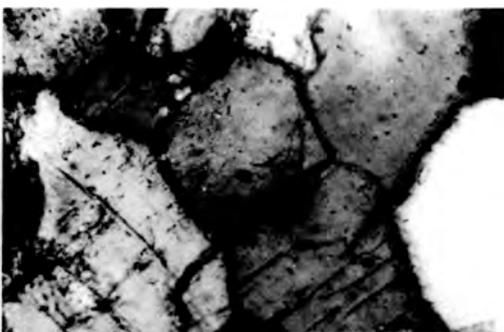


Figura 5. Roca cuarzo-feldespática de la «aureola interna» presentando textura granoblástica con puntos triples. Pol X 20x.



Figura 8. Vista de la explotación a cielo abierto de Navalázaro.

ésta un aumento en el contenido en fósforo (Doetsch, 1967).

Las paragénesis en estas rocas se pueden resumir en : Ep-Gn-Px; Px-Esc-Gn-Ep; Px-Esc-Plg-Gn; Plg-Px-Ep; Px-Ep; Px-Plg.

Es de resaltar la ausencia de carbonatos en este yacimiento, debido probablemente a su total reacción para dar lugar a otras rocas calcosilicatadas.

La mineralización está constituida por magnetita, generalmente martitizada con textura granoblástica desorientada, con algo de marcasita intersticial. También suele encontrarse hematites y goethita de alteración.

4. Consideraciones sobre la mineralogénesis de estos depósitos

La distribución espacial de las concentraciones de Fe en relación con el contacto entre cuerpos intrusivos (granitoides) y materiales carbonatados y calcosilicatados (skarn) no es casual. Las mineralizaciones muy probablemente se formaron por concentración de hierro en condiciones de metasomatismo de contacto.

El hierro parece más bien aportado por la roca ígnea. Sería muy difícil explicar su procedencia a partir de los materiales carbonatados que prácticamente carecen de hierro fuera de la zona de contacto. Por el contrario los granitoides en esta zona pueden contener hasta un 12 % de Fe total (Bard et Fabriés, 1970).

Durante los procesos metasomáticos, el hierro se moviliza y difunde a través de la zona de contacto, procedente de las partes más externas de las rocas intrusivas, a temperaturas entre 400-500 °C (Px-Ep; Px-Gn-Ep; Zharicov 1970), bajo un régimen de alcalinidad normal (Px-Plg; Px-Esc-Plg-Gn; Zharicov 1970), concentrándose en bolsadas y cuerpos irregulares durante la etapa de deformación F_2 simultánea al proceso metasomático.

5. Conclusiones

A partir de los datos petrológicos expuestos y de las consideraciones sobre la

mineralogénesis de los depósitos, se puede establecer:

1) La sucesión litológica en el sector estudiado parece mostrar materiales detríticos y carbonatados del Cámbrico inferior, con contactos mecánicos entre ambos. Esta sucesión difiere de la establecida por otros autores para los materiales del dominio en que se encuentra (Zafra-Monesterio).

2) Los materiales estudiados están afectados por un metamorfismo de contacto que ha llegado a producir migmatización inducida por el macizo granitoide de El Pedroso, alcanzando condiciones de corneanas piroxénicas, con presiones de confinamiento inferiores a 2.5 Kb.

3) Las texturas aparentemente de metamorfismo regional pueden ser satisfactoriamente explicadas mediante un proceso de metamorfismo de contacto simultáneo, tal vez, a una deformación sin metamorfismo regional asociado.

4) Las mineralizaciones de magnetita parecen haberse generado en un proceso de skarn de tipo calizo (calcita, andradita, hedenbergita-johannsenita, wollastonita, escapolita cálcica, anfíboles cálcicos, epidota, cuarzo, magnetita, etc).

5) El abundante desarrollo de granititas y el alto contenido en hierro de todos los minerales del skarn, son proporcionales al tiempo de avance del proceso (Zharicov, 1970).

6) El Fe fue probablemente movilizado por difusión desde la roca ígnea y concentrado posteriormente a 400-500 °C y a presiones relativamente bajas (and o mull), y en régimen de alcalinidad normal, por metasomatismo de contacto simultáneo a una deformación.

7. Agradecimientos

Mostramos nuestra gratitud a Dña. M^a Angeles Guerrero por su colaboración en la realización de los análisis químicos, a la Dra. Purificación Fenoll por sus valiosas sugerencias y por su constante apoyo en la elaboración de este trabajo. Asimismo, que remos agradecer al Dr. Emilio Galán la revisión y crítica constructiva de este escrito.

8. Bibliografía

- Arriola, A.; Eguiluz, L.; Fernández-Carrasco, J. y Garrote, A. (1981). *Individualización de diferentes dominios y unidades en el anticlinorio de Olivenza-Monesterio*. III Reunión G.O.M.
- Bard, J. P. et Fabries, J. (1970). *Aperçu pétrographique et structural sur les granitoïdes de la Sierra Morena Occidentale (Espagne)*. Bol. Geol. y Min. T. 81, 2, 112-127.
- Carvajal, E. (1944). *Estudio de los criaderos de hierro de la provincia de Sevilla*. Mem. IGME. T. 4, v. 46.
- Chacon, J.; Oliveira, V.; Riveiro, A. y Oliveira, J. T. (1983). *Estructura de la Zona de Ossa-Morena*. Libro Jubilar J. M. Rios. Geología de España. T. 1. IGME. 490-504.
- Eguiluz, E. y Quesada, C. (1980). *La sucesión precámbrica de la transversal de Monesterio (Badajoz)*. Nota preliminar. I Reunión G.O.M.
- Fabries, J. (1963). *Les formations cristallines et métamorphiques du Nord Est de la province de Seville (Espagne)*. Theses Doctorales. Fac. des Sciences de l'Université de Nancy.
- Korzhinskii, D. S. (1968). *The theory of Metasomatic Zoning*. Mineral. Depos., 3, 222-231.
- Lotze, F. (1961). *Zur Stratigraphie des spanischen kambriums*. Geologie, 7, 3-6, 727-750.
- Macpherson, J. (1879). *Estudio geológico y petrográfico del Norte de la provincia de Sevilla*. Bol. Com. Mapa Geol. España, 6, 97-268.
- Miyashiro, A. (1973). *Metamorphism and Metamorphic Belt*. Allen Unwin, London, 492 p.
- Pascual, E. (1984). *El batolito de los Pedroses en el sector Hinojosa del Duque-Santa Eufemia. Caracteres petrográficos y relaciones con las deformaciones hercínicas*. Memórias e Noticias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra, n.º 97, 39-50.
- Simon, W. (1951). *Untersuchungen im Paläozoikum von Sevilla (Sierra Morena, Spanien)*. Abh. Senckenberg. Naturf. Ges., 485, 31-52.
- Vázquez Guzmán, F. y Amado Cueto, L. (1969). *Génesis de los yacimientos de hierro de la sierra de El Pedroso y El Travieso*. Bol. Geol. y Min. T. LXXX-I, 50-61.
- Vázquez Guzmán, F. y Fernández Pompa, F. (1976). *Contribución al conocimiento geológico del Suroeste de España*. T. 89. Memorias del IGME.
- Winkler, H.G.F. (1974). *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. 4ª Ed., Springer, Berlín, 334p.
- Zharicov, V. A. (1970 b). *Skarns (Part II)*. Internat. Geol. Review, 12, 619-647.

PRESENCIA DE PIRROTINA CON TEXTURA EN «BIRD'S EYES» EN LAS AUREOLAS DE METAMORFISMO DE CONTACTO RELACIONADAS CON LOS PLUTONES ADAMELLITICOS DE TRUJILLO Y DE LOGROSAN (CACERES, ESPAÑA)

J. Guijarro Galiano y J. Monseur Lespagnard

Dpto. Geología y Geoquímica. Fac. de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

ABSTRACT. — The thermal aureole produced by contact metamorphism surrounding adamellitic bodies in Trujillo and in Logrosán is formed, from the pluton to the outward part, by the three following zones: zone of schists with muscovite, zone of the spotted schists and zone of schists without nodules.

The pyrrhotite (unaltered and/or altered) —alone/or associated to other sulphides and which constitute the principal purpose of this study— is distributed of this way in the contact aureole: in Trujillo, in the three zones but more abundantly in the zone of the spotted schists; in Logrosán, only in the outward zone.

First, we study the characteristics of the pyrrhotite and of the other associated sulphides in the two contact aureoles and we describe the different processes of alteration which have affected the pyrrhotite (substitution for marcasite from the boundaries of the grains or from the fissures crossing the particles; concentric alteration or «bird's eyes texture».

After, we justify the origin of the pyrrhotite and of the other associated sulphides as the most appropriate process (hypogene or supergene) of alteration of the pyrrhotite, taking into account: the processes of alteration which have affected the adamellites and some primary minerals of

the intraplutonic associated lodes as the distribution of the different products of alteration in the time and in the space.

Key words: Contact metamorphism, Alterations of pyrrhotite «Bird's eye texture», Trujillo and Logrosán.

RESUMEN. — La aureola de metamorfismo desarrollada en el contacto de la adamellita, tanto en Trujillo como en Logrosán, comporta, desde el plutón hacia el exterior, las tres zonas siguiente: zona moscovítica, zona de pizarras mosqueadas y zona de pizarras prácticamente sin nódulos.

La pirrotina (sana y/o alterada) —sola o acompañada de otros sulfuros y objeto principal de este trabajo— se halla de esta manera en la aureola metamórfica: en Trujillo, en todas las zonas pero más abundantemente en la zona de pizarras mosqueadas; en Logrosán únicamente en la última zona externa.

Se estudia primero las características de la pirrotina y de los otros sulfuros asociados en las dos aureolas de metamorfismo de contacto y se describe los diversos fenómenos de alteración sufridos por la pirrotina (reemplazo por la marcasita a partir de los bordes o de las fisuras; alteración en formas concéntricas, «bird's eyes»).

Luego se justifica el origen de la pirrotina y de los otros sulfuros asociados así como el proceso más idóneo (hipo o supergénico) de la alteración de la pirrotina tomando en consideración: los fenómenos de alteración que han afectado las adamellitas y ciertos minerales primarios de los filones intraplutónicos asociados así como las relaciones temporales y espaciales de los distintos productos de alteración.

Palabras clave: Metamorfismo de contacto, Alteraciones de la pirrotina, Textura en «bird's eyes», Trujillo y Logrosán.

I.— Introducción

En relación genética con los plutones adamellíticos de Trujillo y de Logrosán —situados geográficamente en Extremadura, al S.E. de la provincia de Cáceres y geológicamente en la Zona Central Ibérica (Julivert et al. 1984)— se presentan respectivamente nueve y cuatro filones intra-plutónicos cuyas características generales han sido definidas en trabajos anteriores (Guijarro, 1982; Guijarro, Monseur y Gutiérrez, 1984a; Guijarro y Monseur, 1984b).

Las rocas sedimentarias, que rodean a dichos plutones, se integran en una serie monótona pizarroso-grauváquica, azoica y metamorfizada que pertenece al Precámbrico superior (Alcudiense) Infracámbrico. La serie sedimentaria está afectada por un metamorfismo regional de baja presión y temperatura, correspondiente a las facies de esquistos verdes (Saavedra et al., 1975).

El estudio detallado de las aureolas desarrolladas en los alrededores de cada plutón —que traducen un metamorfismo de contacto cuya intensidad se halla entre el grado bajo y medio de presión y temperatura (Saavedra et al., 1975; Guijarro y Monseur, 1984 c)— ha permitido distinguir en cada aureola, desde las proximidades de la adamellita hacia el exterior, las diferentes zonas siguientes (Guijarro, 1982; Guijarro y Monseur, 1984c):

1.— Zona de pizarras moscovíticas con dos subzonas en Logrosán: una muy cerca de plutón con turmalina y otra un poco más alejada con nódulos de cuarzo. En Trujillo, nódulos de sericita-moscovita aparecen en

esta zona donde se nota localmente la presencia de turmalina y apatito.

2.— Zona de pizarras mosqueadas que, en Trujillo, se presenta con nódulos de andalucita-damournita. Varias intercalaciones se observan en el seno de esta zona: — en el principio, pizarras con nódulos de andalucita-damournita con o sin fenocristales de moscovita así como pizarras con nódulos de sericita-cuarzo; — hacia el centro, roca negra compacta que microscópicamente es una metapelita biotítica con nódulos de andalucita-damournita y que corresponde a una corneana; — en el final, pizarras con nódulos de sericita-cuarzo.

En Logrosán esta zona, con nódulos de micas acompañadas a veces de damournita, comporta dos subzonas: una con fenocristales de moscovita y otra con ausencia de estos últimos.

3.— Zona de transición entre pizarras mosqueadas y metagrauvas sin nódulos en Trujillo; zona sin nódulos muy extensa, en Logrosán y con niveles metacuarcíticos.

El objeto del presente trabajo es de estudiar las características de la pirrotina y de los sulfuros asociados en las dos aureolas de metamorfismo de contacto, de describir las diversas formas de alteración sufridas por la pirrotina y de intentar justificar el origen del conjunto de los sulfuros y de la alteración de la pirrotina.

II.— Estudio de la pirrotina (facies sanas y alteradas) y de los sulfuros asociados en las aureolas de metamorfismo de contacto

Del examen de las Figs. 1 y 2 y de las Tablas I, II, III y IV, se observa que la pirrotina, sola o asociada a otros sulfuros, se halla de la manera siguiente.

En Trujillo, la zona de pizarras mosqueadas, presentando nódulos de andalucita-damournita, está casi siempre mineralizada en pirrotina acompañada a veces de calcopirita, blenda, arsenopirita y pirita. En particular, la pirrotina aparece en el centro de esta zona, asociada a una intercalación de metapelita biotítica, compacta, negra (corneana) y hacia el final de la zona donde los nódulos vuelven a ser de sericita-cuarzo. En

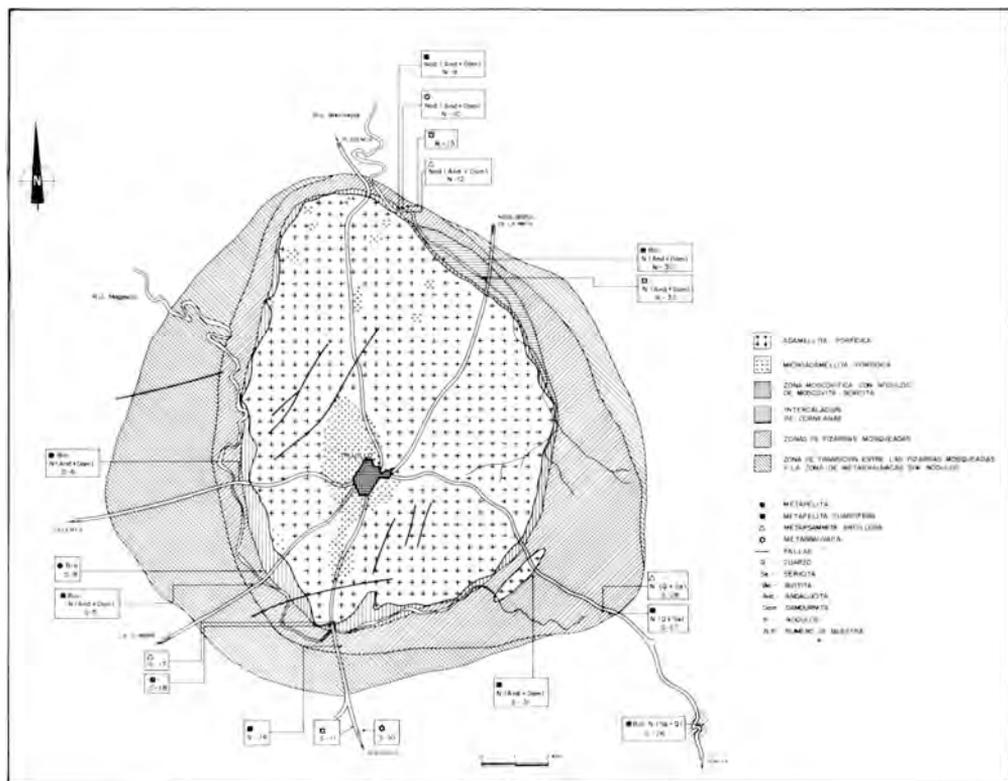


Figura 1. Situación de las muestras de pirrotina y de sulfuros asociados (calcopirita) en el seno de la aureola de metamorfismo, desarrollada en el contacto de la adamellita de Trujillo.

la zona externa sin nódulos, la pirrotina se presenta en algunas metagrauvascas ya que en el sur de Trujillo, en zonas alejadas de la adamellita, volvemos a encontrar pizarras mosqueadas con pirrotina, lo que hace pensar en otros plutones granitoides no aflorantes que metamorfizan los metasedimentos.

En Logrosán, la pirrotina —a veces acompañada de calcopirita, blenda y arsenopirita— aparece únicamente en la última zona externa sin nódulos.

Si se tiene en cuenta que las observaciones son más numerosas en Trujillo que en Logrosán, podemos decir que las características de la pirrotina y de los sulfuros asociados observados en las dos aureolas de metamorfismo de contacto, son las siguientes:

— la pirrotina sana, con un tamaño máximo oscilando entre 375-3.175 μ (en Trujillo) y 500-5.300 μ (en Logrosán),

aparece en indicios ($i < 1\%$) en las dos regiones o entre 2-12% en Trujillo y entre 2-15% en Logrosán;

— la pirrotina alterada se observa en indicios en las dos regiones, pero alcanza un mayor porcentaje en Trujillo (1-7 %) respecto a Logrosán (1-2 %);

— la calcopirita —en indicios en las dos regiones o alcanzando 1% en Logrosán y con un tamaño máximo comprendido entre 35-55 μ (en Trujillo) y 80-420 μ (en Logrosán)— aparece como pequeñas inclusiones en el seno de la pirrotina (en Trujillo) o sustituyendo a la pirrotina (en Trujillo y Logrosán); a veces pequeños puntos de calcopirita y de pirrotina alterada se presentan en indicios, rodeados de limonita ($i < 1\%$ a 3%) (en Trujillo);

— la pirita alcanza 2 y 4% en dos muestras de la región de Trujillo (respectivamente S-14, Tabla II y S-10, Tabla I);

— la blenda, en indicios, sustituye a la

Tabla I
Pirrotina localizada en la zona moscovítica (Trujillo).

MUESTRA	TIPO LITOLÓGICO	PIRROTINA
S -17	Metapsammita arcillosa con sericita-clorita de textura fluidal.	Indicios
S -18	Metapelita cuarcífera	Indicios

pirrotina (en Logrosán) o se observa como pequeñas inclusiones (tamaño máximo 20 μ) en el seno de la pirrotina (en Trujillo);

— la arsenopirita, en indicios, se presenta: sustituyendo a la pirrotina (en Trujillo) o aislada en la matriz pizarrosa de las rocas metamórficas (en Trujillo y Logrosán);

— la covellina, en una sola muestra de la región de Trujillo (S-14, Tabla II), aparece en indicios como alteración de la calcopirita.

En particular, la pirrotina —que se halla ligada frecuentemente a los niveles más

cuarcíticos en el seno de las rocas metamórficas— se presenta: en pequeñas masas, más o menos alargadas, fracturadas, de un cierto tamaño y sin ninguna alteración (en Trujillo y Logrosán); en forma dentrítica (en Trujillo); como inclusión en la ilmenita (en Logrosán) o sustituyendo a la ilmenita (en Trujillo); en el interior de los cristales laminares de clorita (en Logrosán) o dispuesta en lentejuelas más o menos alineadas paralelamente a las biotitas (en Trujillo); aislada en la matriz pizarrosa de las rocas (en granos de tamaño máximo de 5 μ o en lentejuelas alargadas) sin relación con

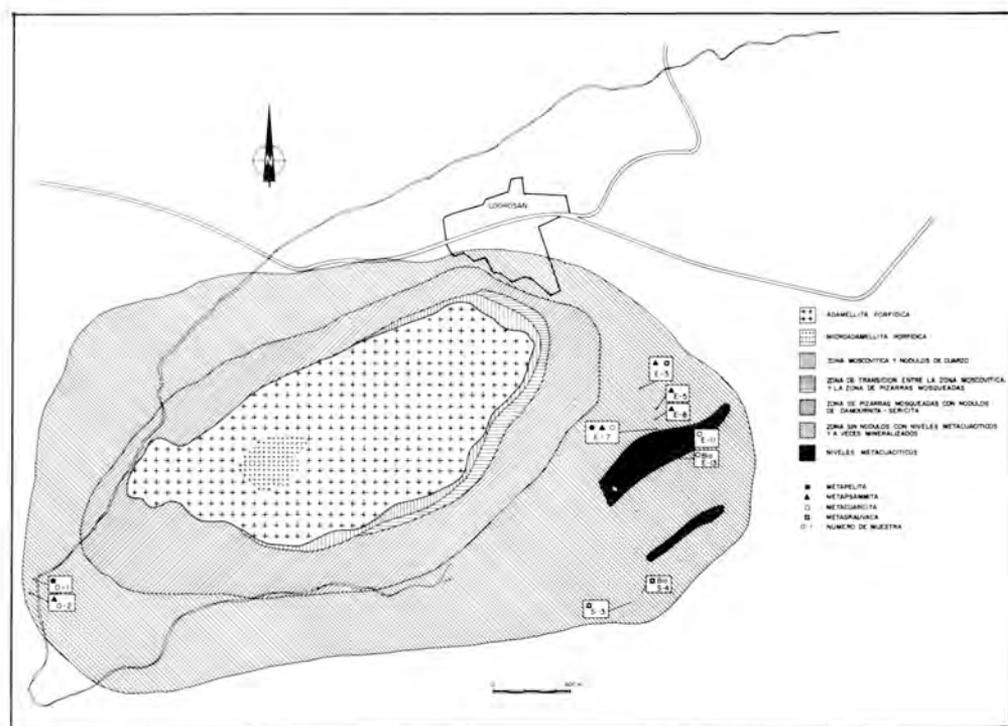


Figura 2. Situación de las muestras de pirrotina y de sulfuros asociados (calcopirita, blenda y arsenopirita) en el seno de la aureola de metamorfismo, desarrollada en el contacto de la adamellita de Logrosán.

Tabla II

Pirrotina y otros sulfuros localizados en la zona de pizarras mosqueadas (Trujillo).

MUESTRA	TIPO LITOLÓGICO	PIRROTINA	SULFUROS ASOCIADOS
N - 9	Metapelita cuarcífera con nódulos de And-Dam *	Pirr.Sana=4% Pirr.Alterada=1%	Cp = i Bl = i
N -10	Metagrauvaca con nódulos de And-Dam	Pirr.Sana=4% Pirr.Alterada=3%	Cp = i
N -12	Metapsammita arcillosa con nódulos de And-Dam.	Pirr.Sana=5% Pirr.Alterada=4% Pirr.Dentrítica=1	Cp = i Bl = i
N -30	Metapelita biotítica con nódulos de And-Dam o corneana.	Pirr.Sana=2% Pirr.Alterada=7%	
N -32	Metagrauvaca con nódulos de And-Dam.	Pirr = 12%	
S - 5	Metapelita biotítica con nódulos de And-Dam.	Pirr = 5%	
S - 8	Metapelita biotítica con nódulos escasos.	Pirr = i	Cp = i
S -14	Metapelita cuarcífera	Pirr = i	Cp = i Pi = 2%
S -26	Metapelita biotítica con nódulos de Se-Q	Pirr.Sana=4% Pirr.Alterada=2%	Cp = i Bl = i
S -27	Metapelita cuarcífera con nódulos Se-Q	Pirr	
S -28	Metapsammita arcillosa con nódulos de Se-Q	Pirr. Sana=3% Pirr.Alterada=3%	Cp = i Bl = i As = i
S -31	Metapelita cuarcífera con nódulos de And-Dam.	Pirr.Sana=3% Pirr.Alterada=5%	
O - 6	Metapelita biotítica con nódulos de And-Dam.	Pirr. = i	Cp = i

* ABREVIACIONES UTILIZADAS EN LA TABLA:

And-Dam: Andalucita-damournita
 Se-Q : Sericita-Cuarzo
 Pirr : Pirrotina
 Cp : Calcopirita
 Bl : Blenda
 Pi : Piritita
 As : Arsenopirita
 i : Indicios

otros componentes (en Logrosán); rodeando los nódulos o atravesándolos o con textura orientada en su interior (en Trujillo).

Además es importante señalar la pre-

sencia de filoncillos de cuarzo, muy estrechos, recortando las rocas metamórficas y conteniendo respectivamente:

— casiterita, arsenopirita, andalucita,

Tabla III

Pirrotina y otros sulfuros localizados en la zona de transición entre pizarras mosqueadas y la zona de metagrauvaca sin nódulos (Trujillo).

MUESTRA	TIPO LITOLÓGICO	PIRROTINA	SULFUROS ASOCIADOS
N -13	Metagrauvaca con clorita de textura fluidal.	Pirr = Indicios	
S -11	Metagrauvaca	Pirr = 7%	Calcopirita y Pirita en indicios.
S -10	Metagrauvaca con clorita de textura fluidal.	Pirr = Indicios	Pirita = 4%

Tabla IV

Pirrotina y otros sulfuros localizados en la zona biotítica sin nódulos (Logrosán).

MUESTRA	TIPO LITOLÓGICO	PIRROTINA	SULFUROS ASOCIADOS
E - 3	Metapsammita-metagrauvaca	Pirr [*] .Sana=i Pirr.Alterada=2%	Cp = i
E - 7	Metapsammita-Metapelita-Metacuarcita	Pirr = i	
E -11	Metacuarcita	Pirr	
S - 3	Metagrauvaca	Pirr	
O - 1	Metapelita	Pirr.Sana= 8% Pirr.Alterada=1%	Cp = 4% Bl = i
O - 2	Metapsammita	Pirr.Sana = 15% Pirr.Alterada=i	Cp = 1%
E - 5	Metapsammita	Pirr [*] = 2%	
E - 8	Metapsammita	Pirr.Sana= 4% Pirr.Alterada=1%	Cp = i As = i

* ABREVIACIONES UTILIZADAS EN LA TABLA:

Pirr: Pirrotina
Cp : Calcopirita
Bl : Blenda
As : Arsenopirita
i : Indicios

feldespato, biotita, clorita, leucoxeno y goethita, en Trujillo.

—pirrotina sana (3%, tamaño máximo: 2.940 μ), pirrotina alterada (indicios a 1%, bordeando a la pirrotina o en forma ramificada dentro de ella), pirita (8%, tamaño máximo: 13.300 μ) y calcopirita (indicios a 2%, tamaño máximo: 420 μ), en Logrosán.

Posteriormente a su formación, algunos granos de pirrotina han sufrido procesos de alteración bajo tres aspectos bien diferenciados: en los bordes, de manera lineal y en formas concéntricas (bird's eyes)).

En Trujillo estos procesos se traducen de la manera siguiente:

La alteración en los bordes de la pirrotina se produce por reemplazo de esta última por la marcasita; dicho fenómeno aparece en las pirrotinas localizadas en las pizarras mosqueadas así como en las situadas en las corneanas intercaladas en esta zona.

La alteración lineal se realiza a partir de planos estructurales de la pirrotina. Empieza de forma fisural con líneas de marcasita reemplazando la pirrotina (lámina I, Fig.

4). Luego, según avanza el proceso, aparecen zonas alargadas de pirrotina totalmente sustituidas por marcasita alternando con huecos, produciendo la textura en «dientes de peine» (lámina I, Fig. 5). Finalmente el proceso se termina, dando una textura en «rejilla» con barras de marcasita que separan huecos rellenos de hidróxidos de hierro (lámina I, Fig. 6). Este tipo de alteración es más frecuente en las intercalaciones de corneanas.

La alteración concéntrica o en «bird's eyes», más desarrollada en la zona de pizarras mosqueadas, se produce de varias formas: la más frecuente a partir de los bordes de la pirrotina (lámina I, Fig. 1 y 2) y las otras a partir de fisuras (lámina I, Fig. 1 y 2) o desde el centro de la pirrotina hacia los bordes de la misma.

En dichas texturas se observan a la vez bandas claras con anisotropía fuerte formadas por criptocristales de marcasita y bandas grises con anisotropía media con una mezcla de criptocristales de marcasita y piritita. Hemos determinado la naturaleza de los productos de alteración de la pirrotina, basándonos únicamente sobre el grado de anisotropía presentado por dichos productos. Sin embargo, no ignoramos —en acuerdo con la literatura— que durante el reemplazo de la pirrotina por una mezcla de piritita y de marcasita, la pirrotina pasa por una fase intermedia, mal definida, bastante fuertemente anisótropa (azul intenso) denominada «producto intermedio» por los autores. No se conoce la naturaleza exacta de este producto que, sin embargo da un diagrama de marcasita en los rayos X.

Según avanza el fenómeno de alteración en «bird's eyes», los vestigios primarios de pirrotina quedan totalmente reemplazados por marcasita, prácticamente sin piritita dando una textura globosa (pseudo «bird's eyes») (lámina I, Fig. 3).

En Logrosán, las pirrotinas han sido alteradas bajo las formas siguientes: en su parte central con huecos rellenos de hidróxido de hierro y presentando en los bordes restos irregulares de pirrotina sana; en finas y alargadas franjas de marcasita a partir de fisuras (iniciación de la alteración «en rejilla»); localmente con texturas pseudo-

concentricas anunciando el principio de los «bird's eyes».

III.— Origen de la pirrotina y de los sulfuros asociados en las aureolas de metamorfismo de contacto

De una manera general es bien conocido que la pirrotina puede ser a veces de origen sedimentario (Marmo y Mikola, 1951; Tamayo, 1955; ...) o resultar de la transformación de la piritita por acción del metamorfismo de contacto (Lacroix, 1986; Ramdohr, 1927, Antun, 1954, ...).

sin embargo, en el caso presente, parece lógico considerar la pirrotina y los sulfuros asociados como de origen plutónico, resultando de emanaciones neumatolíticas-hidrotermales por las razones siguientes:

— la pirrotina se dispone fuertemente alargada y orientada según fisuras microscópicas o micro-planos que han facilitado la inyección de vapores o fluidos magmáticos; estos micro-planos recortan tanto los minerales (como la clorita) o los nódulos de Andalucita-Damournita como las rocas metamórficas en su conjunto;

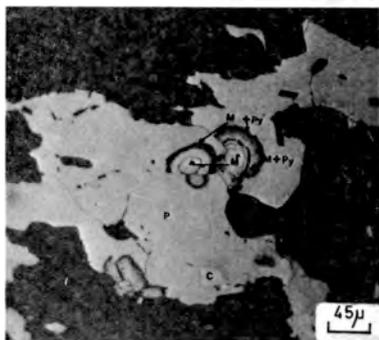
— la pirrotina se encuentra asociada con una parte de los mismos sulfuros (calcopirita, blenda, arsenopirita, piritita) situados también, incluyendo la pirrotina, en ciertos filones intraplutónicos de Trujillo y de Logrosán;

— la presencia de filoncillos de cuarzo, muy estrechos, recortando las rocas metamórficas y conteniendo respectivamente calcopirita-arsenopirita en Trujillo (minerales igualmente presentes en ciertos filones intraplutónicos de Trujillo) y pirrotina-piritita-calcopirita en Logrosán (minerales igualmente presentes en ciertos filones intraplutónicos de Logrosán) atestiguan que manifestaciones neumatolíticas-hidrotermales se han efectivamente producido en las aureolas metamórficas de las dos regiones.

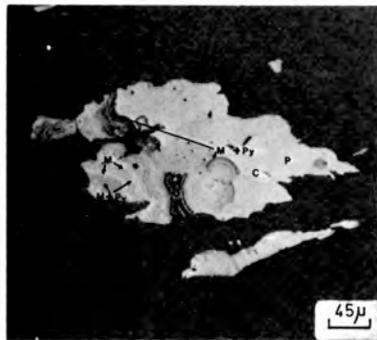
IV.— Origen de los fenómenos de alteraciones que afectan a la pirrotina en las aureolas de metamorfismo de contacto

Para precisar el origen de las soluciones

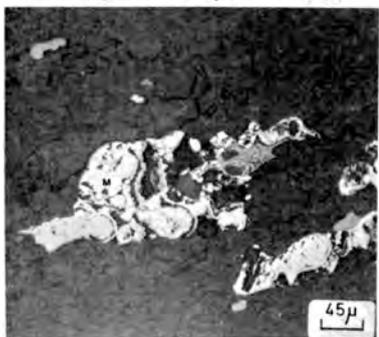
Lámina 1. Fenómenos de alteración de la pirrotina



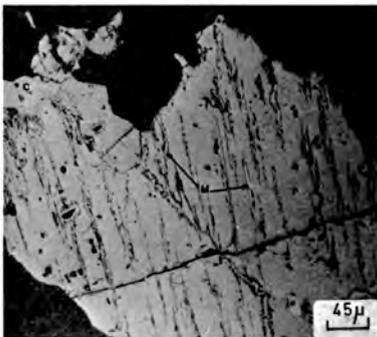
1
Figura 1. Fenómeno de alteración en «bird's eyes» a partir de fisuras y de los bordes de la pirrotina con bandas de marcasita (M) más pirita (Py) alrededor de núcleo de marcasita (M). (C = grano de calcopirita sustituyendo a la pirrotina (P).)



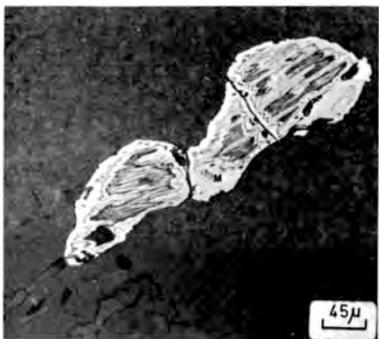
2
Figura 2. Mismo proceso de alteración en «bird's eyes» que en la figura 1 con bandas de marcasita (M) y de marcasita (M) más pirita (Py). (C = grano de calcopirita sustituyendo a la pirrotina (P).)



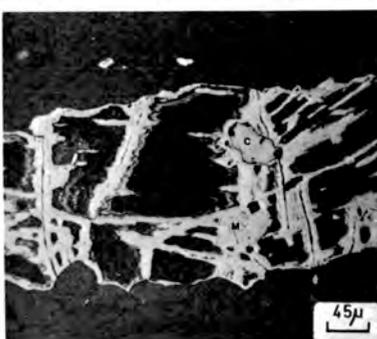
3
Figura 3. Marcasita (M) reemplazando totalmente a la pirrotina y formando pseudo «bird's eyes».



4
Figura 4. Principio de la alteración y del reemplazo de la pirrotina (P), de forma lineal, por la marcasita (M). (C = grano de calcopirita sustituyendo a la pirrotina (P).)



5
Figura 5. Marcasita (M) reemplazando casi totalmente a la pirrotina produciendo la textura en «dientes de peine».



6
Figura 6. Reemplazo total de la pirrotina, por la marcasita (M) dando la textura en «rejilla». (C = grano de calcopirita sustituyendo a la pirrotina.)

que han provocado la alteración de la pirrotina localizada en las aureolas de metamorfismo de contacto de las dos regiones, consideraremos previamente:

— por una parte, los fenómenos de alteración que han afectado las adamellitas y cielos minerales primarios de los filones intraplutónicos asociados;

— por otra, las relaciones temporales y espaciales de los distintos productos de alteración.

Tanto en la adamellita como en la microadamellita porfídica de las dos regiones aparecen, durante la cuarta fase de la evolución magmática, los procesos de alteración siguientes (Guijarro, 1982): microclinización de la albita; albitización de los fenocristales de microclina; cloritización de las biotitas; moscovitización de las cloritas y biotitas; pinnitización de la cordierita; sericitización de los feldespatos; turmalinización de las biotitas y de los feldespatos; alteración basáltica de las biotitas.

Por otra parte, en los contactos filones intraplutónicos roca encajante, los procesos de alteración que han sido evocados se acentuaron gracias a la acción de los vapores y fluidos magmáticos, apreciándose una cierta silicificación, moscovitización, turmalinización (en Trujillo y Logrosán) y localmente greisenificación (en Logrosán).

Además, en los filones ligados a los plutos adamellíticos de Trujillo y de Logrosán, ciertos sulfuros (calcopirita, arsenopirita, estannina, pirita) asociados a la pirrotina, han sufrido una alteración con aparición de minerales secundarios (covellina, calcosina, escorodita y goethita).

En particular, en los filones de Trujillo, las fracturas afectando blenda, pirita y arsenopirita han recortado las inclusiones de calcopirita de un cierto tamaño apareciendo en el seno de los tres otros sulfuros (blenda, pirita y arsenopirita). Se entiende por tanto que la escorodita, rodeando a la arsenopirita y rellenando las grietas afectando este sulfuro, está acompañado frecuentemente por covellina. Sin embargo, cuando los granos de calcopirita son muy pequeños o aparecen como exsolución en la blenda, la calcopirita no se transforma en covellina.

En los filones de Logrosán —donde la escorodita se sitúa preferentemente en las

grietas de arsenopirita y donde la calcopirita aparece como inclusiones en la estannina y en la blenda —la covellina y la calcosina resultan de un reemplazo de calcopirita y de estannina, estos dos últimos sulfuros apareciendo más abundantes en Logrosán (calcopirita: 0-24%; estannina: 1-74%) que en Trujillo (calcopirita: <1-9%; estannina: 0-24%). En particular, la covellina reemplaza a la estannina, disponiéndose en grietas y en zonas concéntricas dentro y alrededor de la estannina.

En los filones de las dos regiones, la goethita resulta de la alteración de los sulfuros conteniendo hierro en su red cristalina y aparece a veces en capas concéntricas.

En cuanto a la pirrotina —generalmente en indicios pero alcanzando 1% (en Trujillo)— aparece casi siempre en pequeñas inclusiones en la pirita (en Trujillo), la arsenopirita (en Trujillo), la blenda (en Trujillo), la calcopirita (en Trujillo y Logrosán) y en la estannina (en Logrosán); a veces, la pirrotina está sustituida por la calcopirita (en Trujillo y Logrosán). Nunca la pirrotina está alterada debido probablemente a su tamaño reducido en el seno de los otros sulfuros, lo que la confiere una cierta protección frente a los fenómenos de alteración.

En resumen, se puede decir que la formación de ciertos minerales primarios y secundarios observados en los filones intraplutónicos ligados a las adamellitas de las dos regiones y que los fenómenos de alteración sufridos por la pirrotina en las aureolas de metamorfismo de contacto de Trujillo y de Logrosán se integran en el esquema evolutivo siguiente:

— cristalización fraccionada del magma adamellítico en tres fases con sus características texturales y mineralógicas mientras aparece una cuarta fase tardía de alteración ya definida;

— emplazamiento de las mineralizaciones intraplutónicas, incluyendo la pirrotina y, en los contactos filones-roca encajante, acentuación de los procesos de alteración anteriores, gracias a la acción de vapores y fluidos magmáticos, apreciándose en las adamellitas una cierta silicificación, moscovitización, turmalinización (en Trujillo y

Logrosán) y localmente greisenificación (en Logrosán).

Es también durante esta etapa que vapores y fluidos neumatolíticos-hidrotermales han penetrado en las aureolas de metamorfismo de contacto dando lugar a la formación de una ligera mineralización:

— en pirrotina, pirita, calcopirita, blenda y arsenopirita localizadas en fisuras microscópicas o micro-planos recortando las rocas metamórficas;

— en casitesita-arsenopirita (en Trujillo) y pirrotina-pirita-calcopirita (en Logrosán) apareciendo en filoncillos de cuarzo atravesando las rocas encajantes.

— formación en los filones intraplutónicos de productos de alteración (covelina, calcosina, escorodita y goethita) a partir de ciertos minerales primarios (pirrotina, pirita, calcopirita, arsenopirita y estannina) y desarrollo, en las aureolas de metamorfismo, de los fenómenos de alteración sufridos por la pirrotina y descritos anteriormente.

Respecto a las características de la pirrotina y de los sulfuros asociados, es importante subrayar que en las aureolas de metamorfismo de contacto los granos de pirrotina son más abundantes y de tamaño mayor que los granos observados en los filones intraplutónicos mientras los granos de calcopirita, arsenopirita, pirita y blenda son más abundantes y de tamaños mayores en los filones intraplutónicos que los granos de los mismos sulfuros presentes en las aureolas metamórficas.

Por otra parte, en los filones intraplutónicos, los sulfuros asociados a la pirrotina se presentan en relación mutua entre sí y aparecen más o menos fracturados.

Pues tamaño, abundancia, grado de fracturación e inter-relación de los sulfuros entre sí tienen parcialmente una influencia en cuanto al desarrollo de los fenómenos de alteración.

Se entiende por tanto que:

— los productos de alteración de los sulfuros asociados a la pirrotina son únicamente bien desarrollados en los filones intraplutónicos y no en las aureolas de metamorfismo de contacto; solamente un poco de covellina ha sido observado en un grano

de calcopirita en la aureola metamórfica de Trujillo;

— los granos de pirrotina, presentándose en pequeñas inclusiones en diversos sulfuros de los filones intraplutónicos, han escapado a la alteración:

— debido a su tamaño y a su grado de fracturación, ciertos granos de pirrotina localizados en las aureolas metamórficas han sufrido fenómenos de alteración bajo las tres formas anteriormente descritas.

Sin embargo, el hecho que granos alargados y fracturados de pirrotina sana y alterada se observan juntos, indica que otros factores han favorecido la alteración de la pirrotina, uno de ellos pudiendo ser su propia composición química.

En cuanto a las soluciones que han provocado la alteración de la pirrotina en las aureolas metamórficas, se puede pensar en un origen plutónico o meteórico.

Puesto que las tres formas de alteración de la pirrotina (textura: concéntrica, en «dientes» y en «bird's eyes») han sido descritas, en algunos casos, como resultando de un proceso hipogénico, no se puede descartar, en principio, esta hipótesis para el ejemplo tratado en este trabajo.

En particular en la intrusión del Skaergaard (Groenlandia oriental), que no contiene ninguna mineralización económicamente interesante, las tres texturas de alteración de la pirrotina se habrían formado fuera del alcance de los agentes atmosféricos (Wager y Mitchell; Wager, Vincent y Smales, 1957).

En N'Zombé (Kivu meridional, Africa), la alteración de la pirrotina (bajo las tres formas ya definidas) contenida en los filones mineralizados (cassiterita, wolframita, scheelita, arsenopirita, pirita, pirrotina, calcopirita y marcasita) sería de origen hidrotermal y se habría producido al final del enfriamiento de los fluidos mineralizadores (Vandeven, 1959).

Sin embargo, como en Trujillo y Logrosán, las pirrotinas que han sufrido los procesos de alteración, no se presentan ni en relación con una intrusión magmática, ni en el interior de filones mineralizados, sino en el seno de aureolas metamórficas, no podemos extrapolar los resultados de los dos estudios anteriores.

Debemos pues admitir que las aguas meteóricas son responsables de la alteración de la pirrotina, este sulfuro estando por otra parte muy sensible a la acción de los agentes atmosféricos; son estas mismas aguas que habrían también contribuido a la formación de covellina, calcosina, escorodita y goethita en los filones intraplutónicos de las dos regiones. Por otra parte, hay que añadir:

— que en la literatura, se admite generalmente (Antun, 1954; Ramdohr, 1980,...) que la textura en «bird's eyes», resultando de la alteración de la pirrotina, es debida a la acción de los agentes atmosféricos;

— que el origen supergénico de las soluciones que han provocado la alteración de la pirrotina se justifica, si se tiene en cuenta que la alteración meteórica termina lógicamente el esquema evolutivo siguiente, válido por las regiones de Trujillo y de Logrosán:

- cristalización fraccionada de los magmas adamelíticos con aparición de tres fases importantes de cristalización y de una fase de alteración;

- desarrollo de las aureolas de metamorfismo de contacto;

- emplazamiento de los filones intraplutónicos ligados a las adamelitas con fenómenos de alteración, en el contacto filones-roca encajante, producidos gracias a la acción de vapores y fluidos neumatolíticos-hidrotermales y con aparición de una cierta silicificación, moscovitización, turmalinización (en Trujillo y Logrosán) y localmente greisenificación (en Logrosán).

A esta etapa corresponde la formación:

— de la pirrotina y de los sulfuros asociados (calcopirita, blenda, arsenopirita y pirita) en las aureolas de metamorfismo de contacto;

— de los filoncillos estrechos de cuarzo con mineralización en casiterita-arsenopirita (en Trujillo) y en pirrotina-pirita-calcopirita (en Logrosán), recortando las rocas metamórficas.

- alteración supergénica:

— de ciertos minerales primarios (arsenopirita, calcopirita, estannina y pirita) con aparición de los minerales secundarios siguientes: covellina, calcosina, escorodita y

goethita en los filones intraplutónicos de Trujillo y de Logrosán;

— de la pirrotina bajo tres aspectos bien diferenciados: en los bordes, de manera lineal y en formas concéntricas («bird's eyes») en las aureolas metamórficas de las dos regiones.

Conclusiones

1.º El origen de la pirrotina y de los sulfuros asociados (calcopirita, blenda, arsenopirita, pirita), encontradas en las aureolas de metamorfismo de contacto alrededor de las adamelitas de Trujillo y de Logrosán, son de origen hipogénico basados sobre: la localización de los sulfuros en fisuras microscópicas y en micro-planos recortando las rocas metamórficas; el hecho que la pirrotina se encuentra asociada con una parte de los mismos sulfuros situados también, incluyendo la pirrotina, en los filones intraplutónicos de las dos regiones; la presencia en las dos aureolas metamórficas de filoncillos de cuarzo con débil mineralización relacionada con la circulación de vapores y de fluidos neumatolíticos-hidrotermales, también responsables de las mineralizaciones bien desarrolladas en los filones intraplutónicos de Trujillo y de Logrosán.

2.º Se han demostrado que las soluciones —que han provocado los diferentes tipos de alteración en la pirrotina (en los bordes, en las fisuras y en textura concéntrica o «bird's eyes») de las aureolas metamórficas de Trujillo y de Logrosán y la formación de algunos minerales secundarios (covellina, calcosina, escorodita y goethita) a partir de ciertos minerales primarios (arsenopirita, calcopirita, estannina y pirita) de los filones intraplutónicos de las dos regiones son de origen supergénico gracias a un estudio exhaustivo, tomando en consideración: los fenómenos de alteración que han afectado las adamelitas y ciertos minerales primarios de los filones intraplutónicos asociados, así como las relaciones temporales y espaciales de los distintos productos de alteración.

Bibliografía

- Antun, P., (1954). *Sur des paramorphoses de cubes de pyrite et le mode de deformation metamorphique de quelques sulfures de l'Ardenne*. Annales de la Soc. Geologique de Belgique, 77, 343-358.
- Guijarro Galiano, J., (1982). *Las mineralizaciones de W-Sn ligadas a los plutones graníticos de Trujillo y Logrosán (Cáceres-España)*. Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Autónoma, Madrid 510 p.
- Guijarro Galiano, J., Monseur Leespagnard, J. y Gutierrez Maroto, A., (1984a). *Mineralizaciones estanníferas asociadas a la apófisis adamellítica de Logrosán (Cáceres-España)*. I. Congreso Español de Geología. Tomo II, 479-484.
- Guijarro, J. y Monseur, J., (1984b). *Comparación de las mineralizaciones filonianas de Trujillo y Logrosán (Cáceres-España), ligadas a plutones adamellíticos*. Noveno Congreso Geológico Argentino. S.C. Bariloche. Actas VII, 313-327.
- Guijarro, J. y Monseur, J., (1984c). *Estudio comparativo del metamorfismo de contacto relacionado con los plutones adamellíticos de Trujillo y Logrosán (Cáceres-España)*. Noveno Congreso Geológico Argentino S.C. Bariloche. Actas II, 515-530.
- Julivert, M., Fontbote, J.M., Ribeiro, A. y Conde, L., (1974). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Inst. Geol. y Min. de España. Madrid 113 p.
- Lacroix, A., (1896). *Mineralogie de la France*, 2, p564.
- Marmo et Mikkola, (1951). *On the sulphides of the sulphide bearing schists of Finlanda*. Bull. Com. Geol. Finlande, n.º 156.
- Ramdohr, P., (1927). *Die Eisenerzlage des Oberhazer Diabaszuages und ihr Verhalten im Bereich des Brochenkontakts*. News. Jb.f.Min., Beil. B55, Abt.A, p 333-392.
- Ramdohr, P., (1980). *The ore minerals and their intergrowths. International series in Earth Sciences, Volume 35, 2nd Edition*, Pergamon Press, 1205 p.
- Saavedra, J., Blanco, C.A., García, A. y Rodríguez, S., (1975). *Estudio del granito de Trujillo (Cáceres)*. II Congreso Ibero-Americano de Geología Económica, Buenos Aires, IV, 315-340.
- Tamayo, E., (1955). *Sur la présence de pyrrhotine de neoformation dans les argiles sedimentaires de Sicile*. B.S.G.F. 6.ª ser, 5, fase, 4-6, 375-379.
- Vandeven, G., (1959). *Etude de la mineralisation du filon stannifère de N'Zombe (Kivu, Congo Belge)*. Annales de la Soc. Geologique de Belgique t82, 337-350.
- Wager, L.R. y Mitchell, R. L., (1951). *The distribution of trace elements during stiond fractionation of basic magma-a further study of the Skaergaara intrusion, East Greenland*. Geochim. et Cosmochim. Acta, V.1, p. 129-208.
- Wager, L.R., Vicent, E.A. y Smales, A.A., (1957). *Sulphides in the Shaergaard intrusion, East Greenland*. Econ. Geology, vol. 52, n.º 8, 856-859.

LA UNIDAD SALINA (MIOCENO) EN EL AREA DE MADRID. CARACTERISTICAS PETROLOGICAS Y MINERALOGICAS

M. A. García del Cura *, S. Ordóñez * y J. P. Calvo **

* Instituto de Geología Económica, C.S.I.C.

** Dpto de Petrología, Facultad Geológicas, U. Complutense.

ABSTRACT. — The petrology and mineralogy of the Saline Unit (Miocene) in the northeastern side of the Madrid Basin have been determined from the study of evaporite deposits occurring in two sections located at the urban area of Madrid. The two drillings cut saline deposits throughout 107 m. and 104 m., respectively. They form the lowest deposits in both drillings.

In the northernmost drilling (A), the Saline Unit is made up mainly by more or less gypsified anhydrites that occur alternating with magnesite marls and illitic shales. This set of sediments show some episodic terrigenous intercalations formed by smectitic shales and biotite sands.

A few kilometers to the South (drilling B), the Saline Unit shows a lesser marginal character, also occurs interbedded with the anhydrite-magnesite deposits, glauberite and halite-polyhalite. Glauberite and halite-polyhalite occurs as primary lenticular forms, as well as neofomed on polyhalite. This latter mineral shows spherulitic textures and fascicular bundles. Sometimes, polyhalite crystals occur as polycrystalline or penetrative forms on cube-shaped halite crystals. Finally, the halite crystals commonly exhibit morphologies that are attributed to subaqueous bottom nucleation.

Key words: Evaporites, Glauberite, Halite, Polyhalite, Magnesite, Neogene, Madrid Basin.

RESUMEN. — El estudio de los materiales salinos aparecidos en dos sondeos realizados en las áreas Este y Sur de Madrid capital permite establecer las características petrologicas y mineralógicas de la Unidad Salina en este sector de la Cuenca de Madrid. Los dos sondeos analizados atraviesan niveles salinos a lo largo de 107 y 104 m. respectivamente, constituyendo, en ambos casos, los niveles inferiores atravesados por dichos sondeos.

La Unidad Salina aparece constituida, en el sondeo situado más al Norte, por niveles de anhidrita más o menos yesificada y lutitas ílticas, presentándose en el conjunto, abundantes entradas terrígenas de lutitas esmectíticas y arenas biotíticas. Por su parte, la Unidad Salina atravesada en el sondeo más meridional evidencia un carácter menos marginal, apareciendo, junto a los materiales anhidríticos-magnesíticos, niveles de glauberita y halita-polihalita. La glauberita se presenta como mineral primario en lenticulas y neofomado sobre polihalita. Este último mineral se presenta en formas esferulíticas y manojos fasciculares; a veces tam-

bién en formas pericristalinas y penetrativas sobre cristales cúbicos de halita. Finalmente, en la halita se han encontrado formas atribuibles a nucleación sobre fondo cubierto por lámina de agua.

Palabras clave: Evaporita, Glauberita, Halita, Polihalita, Magnesita, Neógeno, Cuenca de Madrid.

Introducción

La Unidad Salina se corresponde sólo parcialmente con las antiguamente denominadas «facies evaporíticas centrales» (Riba, 1957) de la Cuenca de Madrid. Este carácter parcial de la correspondencia es debido a que en las zonas centrales de la Cuenca existen realmente dos conjuntos evaporíticos neógenos que pueden considerarse como dos Unidades Tectosedimentarias diferentes (Megías et al., 1983), con características mineralógicas, petrográficas y sedimentológicas bastante diferenciadas. El conjunto evaporítico superior, incluido en la UTS-2 de los citados autores, está constituido principalmente por yeso con abundantes rasgos detríticos (Megías et al., 1981; Megías et al., 1982). El carbonato primario existente en este conjunto es dolomita, siendo la calcita mineral secundario.

La Unidad Salina se corresponde con la UTS-1 del relleno neógeno de la Cuenca de acuerdo con el citado esquema de Megías et al., (1983). Sus características mineralógicas han sido descritas por García del Cura (1979) y García del Cura et al., (1979), encontrándose también datos al respecto en Carames et al., (1973) Ordóñez et al. (1977) y Orti et al. (1979). Todos los datos expuestos en estos trabajos proceden del estudio de sondeos en la zona de Aranjuez ya que, dado el carácter soluble de muchos de los componentes de esta Unidad, el conocimiento que puede obtenerse a partir del estudio de afloramientos superficiales es muy deficiente.

La Unidad Salina en la parte central de la Cuenca aparece constituida esencialmente por ritmos milimétricos de magnesita (o margas magnesíticas) anhidrita, estando la anhidrita yesificada en función de su posición con respecto al nivel freático local. Esta yesificación va acompañada en mayor

o menor grado de calcitización. También se observan algunos niveles de yeso, fundamentalmente secundario, en zonas más internas de la Unidad Salina. Los términos anhidríticos dentro de los ritmos presentan a veces espesores mayores y son estructuralmente más complejos (p. ej., formas enterolíticas, estructuras anubarradas con niveles de magnesita muy deformados en su interior,...).

Según observaciones realizadas por debajo de la cota 550 m., los términos anhidríticos pueden presentar cantidades variables de glauberita y/o halita, llegando en algunos niveles a estar totalmente sustituida por dichas sales. En estos casos, la potencia de los términos salinos aumenta considerablemente. Por debajo de la cota actual de 500 m. se encuentran facies polihalíticas asociadas preferentemente a halita, mineral respecto del cual ocupa posiciones intercrystalinas.

El material más profundo estudiado por nosotros anteriormente, García del Cura (1979) y García del Cura et al. (1979), corresponde a la cota actual de 360 m., y consiste en lutitas arcillosas laminadas, fundamentalmente ílticas (ver Tabla I), cuyas características clastométricas correspondían a turbiditas granoseleccionadas plurimodales, las cuales contenían indicios de hidrocarburos.

Tabla I

	UTS-1	UTS-2	Evaporitas	Neógenos
Arcillas intrayacentes a la mineralización.	80-90%	35-50%	Indicadas	5-5%
Zona Villarrubia-Aranjuez				
Arcillas asociadas a la mineralización.	80%	5-10%	Indicadas	5-5%
Zona Villarrubia-Aranjuez				
Arcillas asociadas a la mineralización.	50-100%	100%	Indicadas	Indicadas
Zona de Vallecas				

Existen más datos mineralógicos de esta Unidad Evaporítica a cotas más bajas, correspondientes al sondeo de Tielmes, Carames et al. (1973), pero no van acompañados de un estudio total del conjunto litológico.

Al Sur del río Tajo existen unos niveles thenardíticos, hacia la cota actual 550 m., sobre unas lutitas arcillosas rojas, que constituyen un nivel guía y son de composición

fundamentalmente ílitica, con pequeñas cantidades de otros filosilicatos, como puede observarse en la Tabla I. La thenardita presenta cantidades variables de glauberita (20 % a 90 %) y cuando aparece minoritaria respecto a dicho mineral suele tener carácter cementante. En zonas próximas a la superficie la thenardita aparece hidratada (mirabilizada).

Esta mineralización thenardítica tiene otro nivel guía en su muro: una facies glauberítica, polimineral, donde la glauberita, rica en inclusiones, muestra carácter anhedral. Este nivel recibe el nombre de «piedra negra» en el lenguaje minero.

Estos datos, que constituyen el estado actual del conocimiento de la Unidad Salina, corresponden esencialmente a zonas centrales de la Cuenca de Madrid. De ahí el interés que tienen los sondeos ahora estu-

diados en zonas más marginales de la Cuenca (su situación, dentro del área urbana de Madrid aparece indicada en el esquema geológico de síntesis (I.G.M.E., 1986) representado en la Fig. 1) para aumentar el conocimiento de la Unidad Salina y su evolución hacia el centro de la Cuenca.

Litoestratigrafía de los sondeos en el área de Madrid

Los sondeos analizados en el presente trabajo se encuentran localizados dentro del casco urbano de Madrid. El primero de ellos (sondeo A en Figs. 1 y 2) se emplazó en el Polideportivo de San Blas, en el límite oriental del área urbana de Madrid a la cota 680 s.n.m., mientras que el otro sondeo (B) fue emplazado en la Piscina Municipal de

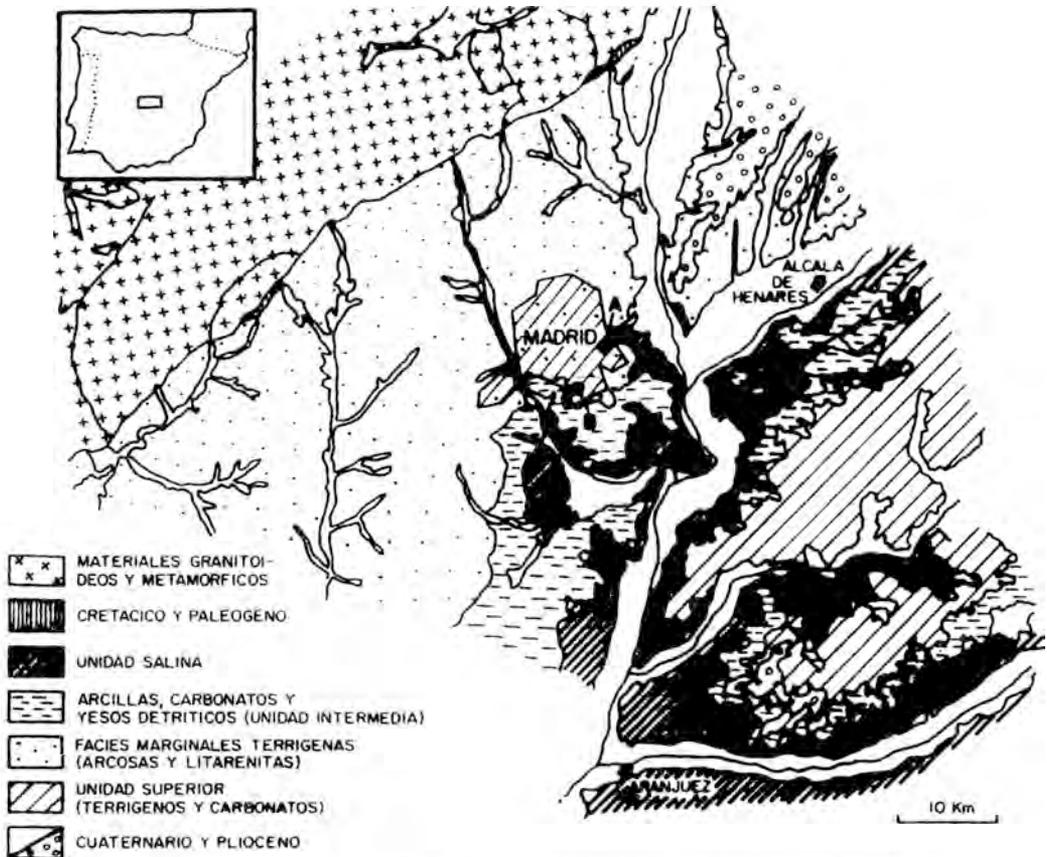


Figura 1. Esquema cartográfico de las unidades neógenas en la provincia de Madrid.

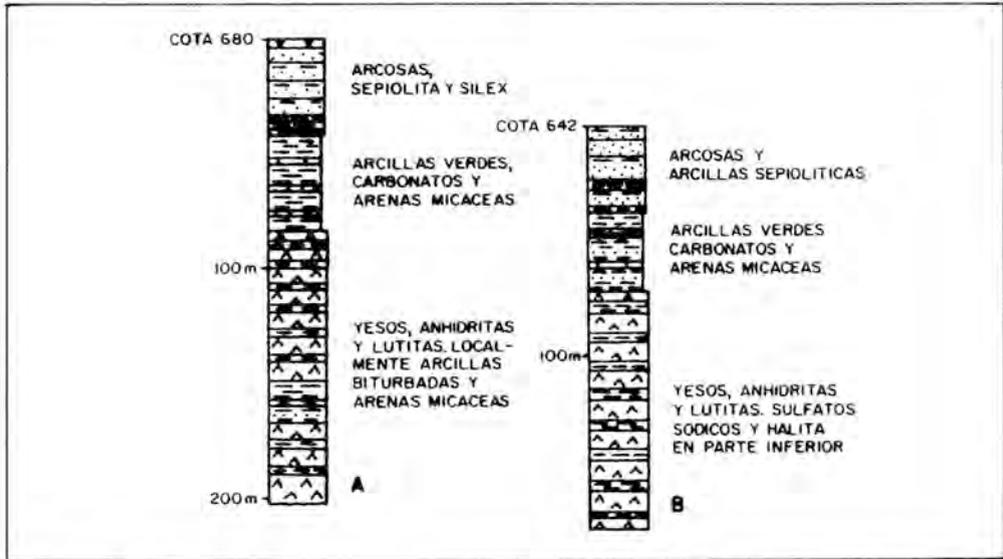


Figura 2. Columnas litológicas esquematizadas de los sondeos. A.-Polideportivo de San Blas. B.-Piscina municipal de Vallecas.

Vallecas, cota 625 s.n.m. Las características técnicas de dicho sondeo, así como la descripción detallada de las columnas litológicas obtenidas han sido descritas por Calvo y García Yague (1985).

En la Fig. 2 se presentan, de forma esquemática, los principales conjuntos litológicos distinguidos en los dos sondeos, mientras que en la Fig. 3 aparecen los diferentes niveles observados dentro del tramo correspondiente a la Unidad Salina.

El presente trabajo está centrado sobre el conjunto más inferior atravesado por ambos sondeos, formado, en términos generales, por una alternancia bastante monótona de niveles de yeso secundario nodulares de espesor centimétrico a decimétrico (máximo 30 cm.) y lutitas y margas magnesíticas con laminación paralela en el sondeo del Polideportivo de San Blas. El espesor atravesado de dichas facies en este sondeo, es de unos 107 m. Un elemento a resaltar, dentro de la homogeneidad de este conjunto, es la intercalación de algunos tramos más netamente terrígenos entre los 152 y 181 m. del sondeo. La litofacies características de estos tramos son arcillas verdes (con esmectitas predominantes ($80 \pm 10\%$), algo de illita ($15 \pm 5\%$) y caolinita muy subordinada $5 \pm 5\%$), muy bioturbadas y arenas finas, en parte cementadas por yeso.

Por su parte, el sondeo de la Piscina Municipal de Vallecas atraviesa un total de 104 m. de facies evaporíticas, con una mayor variedad de fases salinas en comparación con el sondeo anteriormente descrito. En términos generales la parte superior del conjunto presenta un predominio de niveles yesíferos secundarios de carácter nodular, con un aumento progresivo de los nódulos de composición anhidrítica con la profundidad (Fig. 3 B). De igual forma, a partir de los 127 m. de sondeo (cota 515 m. s.n.m.) se detectan los primeros indicios de sales sódicas (glauberita esencialmente), haciéndose más diversificada la paragénesis evaporítica hacia la parte interior de sondeo, tal y como se describe en detalle al tratar los diferentes minerales. Como rasgo común todos estos niveles salinos alternan con margas magnesíticas grises laminadas que contienen granos de mica, cuarzo y feldespatos así como restos vegetales dispersos.

Las dos columnas de sondeo descritas en el presente trabajo son un excelente registro de los materiales que constituyen la Unidad Salina en un área relativamente próxima al borde de la Cuenca de Madrid. Los niveles evaporíticos más altos observados en estos sondeos se sitúan a cotas aproximadas de 580-560m., las secciones obtenidas a partir de otros sondeos (Aguila, 1962; Llamas y

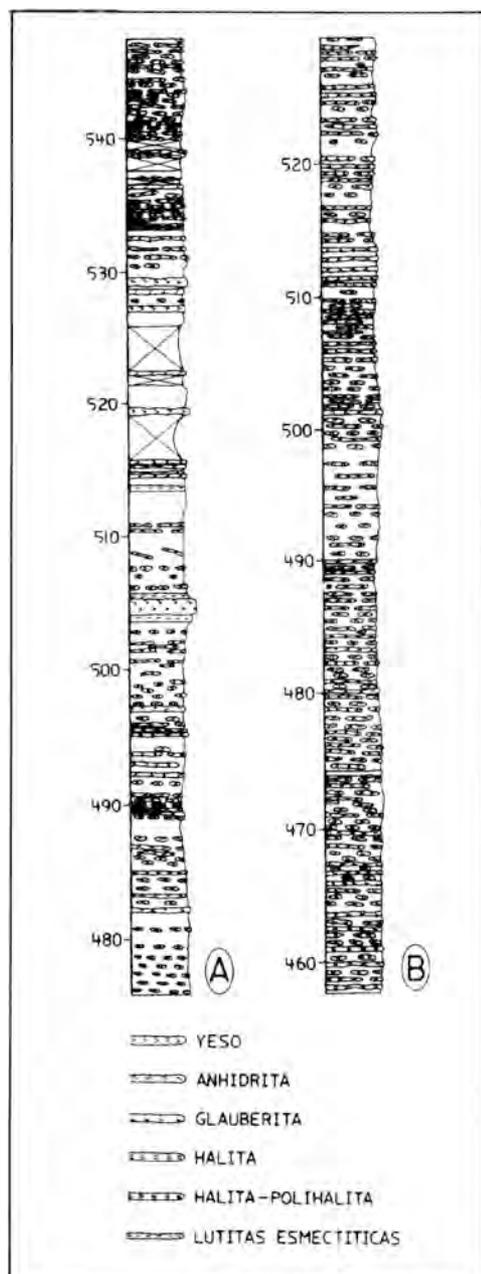


Figura 3

López Vera, 1975; Martínez Alfaro, 1978, Hoyos et al., 1985; Calvo y García Yague, 1985) evidencian la rápida, aunque progresiva, pérdida de cota de estos niveles evaporíticos hacia el N. y NW., dentro del área de Madrid y su sustitución lateral en

esta dirección por niveles más terrígenos (depósitos lutíticos con arenas micáceas).

Un ejemplo de estos depósitos queda recogido en la intercalación más terrígena observable entre los 152-181 m., en el sondeo del Polideportivo de San Blas. Dicha intercalación es interpretable como un episodio puntual de progradación de facies más marginales, representativo, a escala reducida, del carácter progradante de facies terrígenas similares sobre evaporitas en este área de la Cuenca.

Petrología-Mineralogía

Los caracteres petrológico-mineralógicos de los materiales estudiados se han determinado mediante el estudio de secciones de gadas realizadas con petróleo, con el fin de no solubilizar las sales existentes en las muestras, algunas de las cuales son muy solubles en agua. El estudio se ha completado con difracción de rayos X para aquellas muestras más alteradas y/o menos coherentes. En las muestras más arcillosas se ha estudiado por difracción de rayos X el polvo total, agregado orientado de menos de 64 micras, es decir de la fracción aleurita-arcilla, eliminando la fracción arena, en cuya composición influyen factores sedimentodinámicos que condicionan, en general, una mayor pobreza en filosilicatos. Estos agregados orientados también fueron estudiados después de su tratamiento con etilenglicol (Brunton, 1955, pero ampliado el tratamiento a 24 horas). También se estudiaron los agregados orientados, tratados térmicamente (calentados a 550 °C durante 90 minutos Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego 1961).

A continuación vamos a describir sintéticamente los minerales salinos existentes y las texturas y estructuras que presentan.

La *magnesita* presenta carácter micrítico. Constituye bandas continuas, más o menos ricas en filosilicatos y otros detríticos más gruesos (cuarzo y feldespatos), también aparece como bandas discontinuas (por deformación) en el seno de anhidrita, y asociada a los otros minerales salinos, especialmente a la polihalita.

El *Yeso*: aparece como mineral secun-

dario, siendo especialmente abundante en el sondeo más septentrional estudiado. Las formas más frecuentes con que aparece en estos sondeos es pseudomórfico de anhidrita, con tamaños de cristal predominante entre 0,07 mm. y 0,2 mm., y en formas fibrosas con tamaños de cristal muy variables. Estas formas fibrosas aparecen tanto en las facies yesíferas como en facies más magnésico-margosas, observándose entonces su crecimiento en planos de discontinuidad de la roca, principalmente disyunción planar, a veces posiblemente relacionada con disolución parcial de sales solubles (Fig. 4 a). También aparece como cemento poiquilotópico englobando restos, e incluso glándulas, más o menos alteradas, de anhidrita. En mucha menor cantidad hemos encontrado yeso pseudomórfico de glauberita en el sondeo de la Piscina Municipal de Vallecas.

Las yesificación está más ligada a los niveles más superficiales, pero también existen niveles yesíferos en el interior de la Unidad Salina. Estos niveles yesíferos son más abundantes (Fig. 3) en el sondeo de San Blas (A), donde incluso llegan a observarse indicios de yeso primario. Es posible que la existencia del yeso tenga una cierta relación con los niveles arcillosos más esmectíticos (lutitas esmectíticas en las que se ha determinado 70 % de esmectitas, 25 % de illita y 5 % de caolinita) y arenas micáceas, cuya presencia implica una variación en las características dinámicas del medio, que ha tenido que experimentar un aumento de energía que justifique la presencia en él de sedimentos detríticos más gruesos como son estas arenas. Este aumento de energía del medio posiblemente esté también ligado a un cambio de las características hidroquímicas (aumento de los aportes de agua dulce), que podría explicar la presencia de procesos de yesificación tempranos, independientes y anteriores a los procesos de yesificación hipergéncia actuales y paraactuales.

El proceso de yesificación va generalmente acompañado de un proceso de calcificación, que en estos sondeos es menos patente que en los sondeos de la zona de Aranjuez, habiéndose observado algunos cristales de calcita subeuhedrales del orden de 0,15 mm. Este hecho posiblemente sea de-

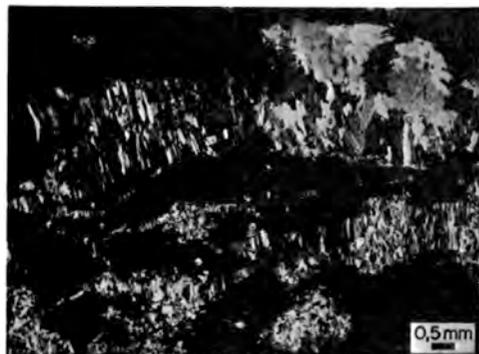
bido a que los sondeos de la zona de Aranjuez estaban realizados directamente sobre afloramientos de la Unidad Salina, con lo que lógicamente existe un mayor volumen de material afectado por la hipergéncia, cuya intensidad también será mayor al no tener la protección de otros materiales, que es lo que ocurre en los dos sondeos ahora estudiados.

La *anhidrita*: que constituye masas glándulares cuyo tamaño oscila entre la escala milimétrica y la centimétrica, es habitualmente euhedral y subeuhedral, con pequeños tamaños de cristal, del orden de 0,07 mm., en las facies más masivas y con tamaños mayores (del orden de 0,1-0,2 mm.) en aquellas facies más margosas y/o más magnésicas. Es en estas últimas facies donde aparecen dispersas, en material no anhidritico, formas cristalinas más complejas, siendo frecuentes las formas tipo bow-tie.

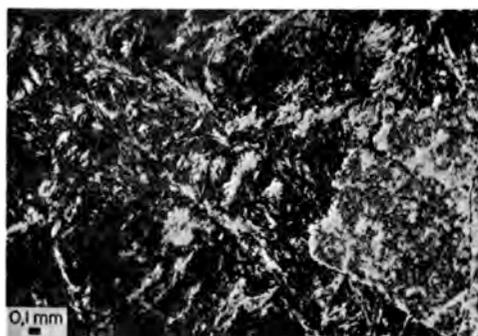
Las sales sódicas sólo aparecen en el sondeo más meridional estudiado (Fig. 3 B). Hay que resaltar que no aparece la *nardita* y que en la citada figura se han identificado como niveles de *glauberita* muchos pequeños niveles hidratados con restos de *glauberita*. Tanto los niveles de *glauberita* propiamente dichos, como los niveles hidratados con restos de *glauberita* y los de yeso pseudomórficos de *glauberita* presentan unas potencias considerablemente menores que las existentes en los sondeos estudiados anteriormente de la zona de Aranjuez.

La *glauberita* es lenticular, estando los cristales más idiomorfos, en general, orientados con el eje mayor paralelo al plano de estratificación. A este respecto hay que hacer constar que sólo hemos encontrado un nivel de *glauberita* suficientemente poco alterado para poder estudiarlo en sección delgada (en la cota actual 508, 7 m. s.n.m.), pues los niveles decimétricos restantes están en general bastante hidratados, presentando una textura secundaria pulverulenta sin ninguna cohesión.

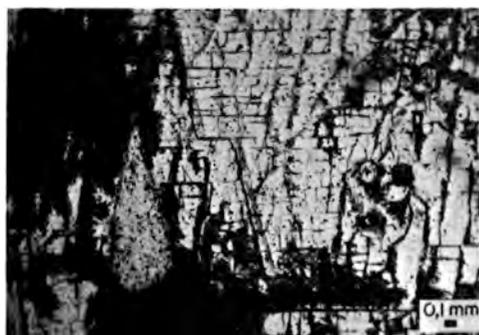
También se observan cristales de *glauberita* relativamente euhedrales, pero de diferente hábito, al ser más isométricos, en el seno de facies polihalíticas. El borde de estos cristales es marcadamente sinuoso (Fig. 4 b) y constituye una fase mineral secundaria que puede considerarse postdeforma-



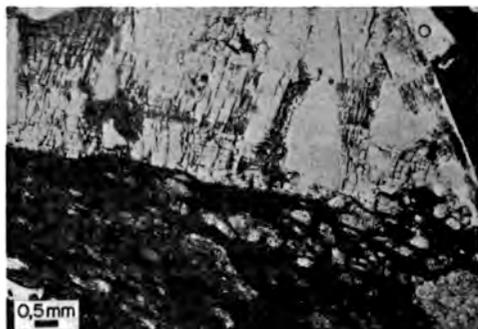
A. Yeso Secundario. Fibroso en superficies de disyunción, sustituyendo a anhidrita en glándulas y pseudomórfico. Nic. X.



B. Glauberita neomórfica con polihalita fibrosa. Nic. X.



C. Halita primaria con cavidades de disolución. Nic. //.



D. Halita creciendo sobre facies de magnesita-anhidrita glandular. Nic. //.



E. Polihalita y magnesita intercrystalinas respecto de halita.



F. Facies polihalita-halita, N //.

Figura 4.

cional respecto a deformaciones, posiblemente halocinéticas, que aparecen en algunas facies polihalíticas con los cristales de polihalita en manojos fasciculares.

La *halita* la encontramos, en general, mejor conservada que la *glauberita*, en ella, en el sondeo de Vallecas, hemos visto formas de cristales nucleados sobre el fondo y creciendo in situ, de acuerdo con los criterios establecidos experimentalmente por Arthurton (1973) y observados por Gornitz y Schreiber (1981) en el Mar Muerto. En dichos cristales se observan a veces algunas cavidades de disolución (Fig 4 c) y no es raro encontrar a alguno de ellos ligeramente inclinado y parcialmente desprendido del sustrato.

Es notable la asociación de estas facies con anhidrita glandular en el seno de magnesita y/o margas magnésicas, lo que es un dato que corrobora la falta de valor de caracterización sedimentológica que tienen las estructuras glandulares en anhidrita, utilizadas tradicionalmente como características de medios de sebkha, hecho que ya ha señalado algunos autores (Rouchy, 1986, Kendall, 1979). (Fig. 4 d).

Algunos cristales de *halita* que aparecen en facies *halita-polihalita* (tipo hopper) podrían interpretarse como de crecimiento dentro de la salmuera y posterior caída al fondo, según expresan Shearman (1978) y Gornitz y Schreiber (op. cit.).

La *halita* limpia, cementante, no es muy abundante, encontrado las cantidades mayores en las facies polihalíticas. Es frecuente que aparezca como recrecimiento de *halita* primaria.

La *polihalita* aparece en formas esferulíticas y agregados fibrorradiados, así como en manojos fasciculares, los dos primeros hábitos predominan en las facies halíticas-polihalíticas, donde la *polihalita* presenta posiciones intercristalinas que «penetran» en los bordes de los cristales de *halita* (Figs. 4 e y f). Agregados aciculares y esferulitos han sido encontrados constituyendo masas perimórficas de *glauberita*.

Agregados aciculares y esferulitos aparecen conteniendo cantidades variables de magnesita; en los términos polihalíticos, donde no se observa magnesita, la *polihalita* aparece en fibras más o menos perpen-

diculares y en manojos fasciculares, es en estas facies donde se encuentra la *glauberita* neoformada que antes citamos.

Conclusiones

La Unidad Salina presenta en la zona donde se ubican los sondeos un carácter marginal, sin que en ningún momento aparezcan rasgos netos de emersión dentro de los materiales salinos de esta Unidad. Si bien encontramos en el sondeo de San Blas (A) entradas de terrígenos que se manifiestan en la presencia de lutitas de naturaleza esmectítica con bioturbaciones, arenas micáceas y facies arenosas sueltas sin recuperación en el sondeo.

Se confirma que la paragénesis de la Unidad Salina es *anhidrita, magnesita (con ilita, cuarzo, feldespato y en menores cantidades esmectitas, caolinita y cloritas); glauberita, halita-polihalita*, conteniendo yeso y calcita de carácter hipergénico (weathering).

Es notable en la Unidad Salina estudiada en estos sondeos la ausencia de *thenardita*, lo que confirma hipótesis anteriores de su inexistencia en la Unidad Salina al Norte del río Tajo.

La textura más abundante en el yeso son las formas pseudomórficas de *anhidrita*. También se presenta el yeso en formas fibrosas, más o menos concordantes con la estratificación, relacionadas con rellenos de huecos originados por disyunción planar o fracturación generada, por lo menos en parte, por la disolución de sales solubles. Aunque escasas se han encontrado formas de yeso pseudomórficas de *glauberita*.

La *glauberita* aparece en facies lenticulares características y también se ha encontrado, muy localmente, en el seno de *polihalita* con textura en fibras y manojos fasciculares. La *polihalita* aparece también en las formas típicas de agregados fibrorradiales y esferulitos asociada a *halita*. Se han observado estructuras pericristalinas y penetrativas de *polihalita* en *halita*.

En la *halita* se han encontrado formas que denotan su crecimiento bajo lámina de agua.

Estos datos no introducen modificaciones

en las hipótesis genéticas anteriormente expuestas por nosotros (Ordóñez, López Aguayo y García de Cura, 1977, García del Cura, 1979, García del Cura, Ordóñez y López Aguayo, 1979 y Ordóñez y García del Cura, 1986).

Bibliografía

- Aguila, A. (1962). *Exploraciones recientes en el subsuelo yesífero de Madrid capital*. I Col. Int. sobre Obras Públicas en Terrenos Yesíferos, S.G.O.P., Madrid, 5, 1-5.
- Arthurton, R. s. (1973). *Experimentally produced halite compared with Triassic layered halite-rock from Cheshire, England*. Sedimentology, 20, 145-160.
- Brunton, G. (1955). *Vapour glicolation*. Am. Mineral. 40, 124-126.
- Calvo, J. P. y García Yague, A. (1985). *Nuevos sondeos de investigación geológica en el área de Madrid*. Estudios geol., 41, 25-31.
- Carames, M., López Aguayo, F. y Martín Vivaldi, J. L. (1973). *Nota sobre la mineralogía del sondeo de Tielmes en el terciario de la cuenca del Tajo*. Estudios geol., 29, 307-313.
- García del Cura, M. A. (1979). *Las sales sódicas, calcosódicas y magnésicas de la cuenca del Tajo*. Memoria Fundación Jan March, 185 pp.
- García del Cura, M. A., Ordóñez, S. y López Aguayo, F. (1979). *Estudio petrológico de la Unidad salina de la cuenca del Tajo*. Estudios geol., 35, 325-339.
- Gornitz, V. M. y Schreiber, B. C. (1981). *Displacive halite hoppers from the Dead Sea: some implications for ancient evaporite deposits*. J. Sedim. Petro. 51, 787-794.
- Hoyos, M., Junco, F., Plaza, J. M., Ramírez, A. y Ruiz, J. (1985). *El Mioceno de Madrid*. En M. T. Alberdi (Coord.). *Geología y Paleontología del Terciario continental de la Provincia de Madrid*. C.S.I.C., Madrid, 9-16.
- I.G.M.E. (1986). Mapa Geocientífico de la Comunidad de Madrid. (En prensa).
- Kendall, A. C. (1979). Subaqueous Evaporites, en R. G. Walker (ed.). *Facies Models*, Geoscience Canada, 159-174.
- Llamas, R. y López Vera, F. (1975). *Estudio sobre los recursos hidráulicos subterráneos del área metropolitana de Madrid y su zona de influencia: avance de las características hidrogeológicas del Terciario detrítico de la cuenca del Jarama*. Agua, 88, 36-55.
- Martín Vivaldi, J. L. y Rodríguez Gallego, M. (1961). *Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction photographs*. Part. I Chlorite-kaolinite mixtures. Clay Min. bull., 4, 282-292.
- Megías, A. G., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. (1981). Tertiary clastic gypsum deposits in the Madrid Basin (Spain). I.A.S. Abstracts Series, 2nd European Regional Meeting, Bologna, 109-112.
- Megías, A. G., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. (1983). Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la Cuenca de Madrid. Rev. Mat. Proc. Geol., 1, 163-192.
- Megías, A. G., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1982). *Sedimentos de flujo gravitacional yesíferos y facies asociadas en la cuenca Neógena de Madrid*. V Congr. Latinoamericano de geología, 2, 311-328.
- Ordóñez, S., Fontes, J. Ch. y García del Cura, M. A. (1983). *Contribución al conocimiento de la sedimentogénesis evaporítica en las cuencas neógenas de Madrid y del Duero, en base a datos de isótopos estables (^{13}C , ^{18}O y ^{34}S)*. Comunicaciones X Congreso Nacional de Sedimentología. Menorca. 49-52.
- Ordóñez, S. y García del Cura, M. A. (1986). The origin of sodium-calcium sulfate deposits of Madrid Basin (Spain). Abstracts 14th IMA Congress. Standford. 192.
- Ordóñez, S., López Aguayo, F. y García del Cura, M. A. (1977). *Contribución al conocimiento de la mineralogía del yacimiento de sales de villarrubia de Santiago (Toledo)*. Estudios geol., 33, 167-171.

- Orti, F., Pueyo, J. J. y San Miguel, A. (1979). *Petrogénesis del yacimiento de sales sódicas de Villarrubia de Santiago (Toledo) (Terciario continental de la cuenca del Tajo)*. Bol. Geol. Min., 90, 19-45.
- Riba, O. (1957). *Terrasses du Manzanares et du Jarama aux environs de Madrid*. Inqua, V Congr. Intern, Livret-guide, Exc. 5-55.
- Rouchy, J. M. (1986). *Les evaporites miocenes de la Méditerranée et de la mer Rouge et leurs enseignements pour l'interprétation des grandes accumulations évaporitiques d'origine marine*. Bull. Soc. Géol. de France. 8 s. t II, n.º 3, 511-520.
- Shearman, D. J. (1978). *Evaporites of coastal sabkhas*. en Dean & Schreiber eds. «Marine Evaporites». Sepm Short course n.º 4. Oklahoma. 6-42.
- Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto «Evolución geológica de la Cuenca Media del Tajo: aspectos sedimentológicos, geoquímicos y recursos» (618/460) Subvencionado por la C.A.I.C.Y.T. y el C.S.I.C.

ESTUDIO GEOQUIMICO DE LAS INTERCALACIONES PIZARRASAS DE LA CUARCITA DEL CRIADERO (ALMADEN)

A. Moreno Gutiérrez; J. Guijarro Galiano, A. Gutiérrez Maroto

Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.
28049 Madrid

ABSTRACT. — In samples from different «Criadero Quartzite» pelitics levels of the stratigraphic section and in different geographical settings are been analyzed these elements: rubidium, strontium, chromium, zirconium, nickel, barium, niobium, copper, lead, zinc, cobalt, vanadium and mercury. Organic matter has been determinated too.

Higher geochemical backgrounds are in drilling hole 2, which is beside to a volcanic pipe and specially in samples with higher organic matter.

Bivariate study settle good geochemical correlations between rubidium, barium, copper, lead, vanadium and nickel.

Key words: Almaden, Criadero Quartzite, shales, rubidium, strontium, chromium, zirconium, nickel, barium, niobium, copper, lead, zinc, cobalt, vanadium, mercury, organic matter.

RESUMEN. — En diferentes intercalaciones pizarrosas de la Cuarcita del Criadero, situadas en puntos geográficos distintos de la Concesión de Almadén, que corresponden a testigos de sondeos tomados a distintas profundidades de la columna estratigráfica, se han analizado los elementos siguientes: rubidio, estroncio, cromo, circonio, níquel, bario, niobio, cobre, plomo, cinc, cobalto, vanadio y mercurio. Se ha determinado también el contenido en materia carbonosa.

Los mayores fondos geoquímicos se han encontrado en el sondeo 2, que se caracteriza por su proximidad a una chimenea volcánica, y de manera especial en las muestras más ricas en materia carbonosa.

El estudio bivariante pone de manifiesto la existencia de buenas correlaciones geoquímicas entre los elementos rubidio, bario, cobre, plomo, vanadio y níquel.

Palabras clave: Almadén, Cuarcita del Criadero, pizarras, rubidio, estroncio, cromo, circonio, níquel, bario, niobio, cobre, plomo, cinc, cobalto, vanadio, mercurio, materia carbonosa.

Introducción

En la concesión de Almadén, la «Cuarcita del Criadero» incluye dos intercalaciones pelíticas fundamentales, denominadas «Pizarra Intermedia» y «Pizarra del muro» respectivamente, así como otras intercalaciones de este tipo que aparecen situadas dentro de los niveles cuarcítico-areniscosos. Es igualmente destacable la presencia de intercalaciones volcánicas que en algunas zonas incluyen cantos ultrabásicos.

Dentro de los materiales de mayor carác-

ter pelítico y que se encuadran dentro del término psammofilita (Michot, 1958), se ha estudiado, en diferentes puntos de la Cuarcita del Criadero, la geoquímica de trece elementos traza. A continuación se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Se ha estudiado la distribución de los fondos geoquímicos en las diferentes zonas muestreadas y se ha observado, mediante el estudio bivalente, la distinta coherencia geoquímica existente entre los elementos analizados.

El objeto del trabajo es estudiar la convergencia de los diferentes procesos geoquímicos que han tenido lugar en la zona y que pueden servir de aportación para establecer un modelo genético del yacimiento de mercurio de Almadén.

Marco Geológico

Almadén se encuentra situado dentro de la zona «Lusitánica-Alcúdice» de Lotze (Lotze, 1945). La secuencia sedimentaria consiste en dos series diferentes separadas por la transgresión Sarda. La más antigua es de edad Pre-Ordovícica y sobre ella, de forma discordante, reposa la serie Paleozoica que se inicia con la Cuarcita Americana. Esta última serie corresponde a una facies epicontinental y se encuentra formada por alternancias de pizarras y areniscas, en la cual se pueden distinguir otros tres horizontes cuarcíticos. Uno de ellos, situado en el Llandoverly, denominado Cuarcita del Criadero, mantiene un control litoestratigráfico de la mineralización de cinabrio.

Durante el depósito de la serie Paleozoica, han tenido lugar procesos volcánicos cuya mayor intensidad se ha producido en el Silúrico y Devónico. Dichos procesos han dado lugar a la formación de numerosos sills que aparecen interestratificados en la serie sedimentaria. Los materiales corresponden a basaltos con textura microlítica-porfídica, o bien diabásica, en los paquetes masivos. Se trata de un volcanismo submarino de tipo explosivo.

La Orogénesis Hercínica ha dado lugar a dos fases de plegamiento, dando origen la primera de ellas a pliegues asociados a la única esquistosidad regional existente (Soler

y Hernández, 1980). La existencia de sedimentos estefanienses subhorizontales, discordantes sobre el resto de los niveles paleozoicos, indica que las fases principales son anteriores a esta edad.

Selección de muestras y método de estudio

La Cuarcita del Criadero no es homogénea y está constituida por dos niveles arenisco-cuarcíticos, denominados Cuarcita Superior e Inferior, respectivamente, separadas entre sí por un nivel mucho más pelítico que recibe el nombre de «pizarra intermedia». A muro de la Cuarcita inferior se encuentra el nivel denominado «Pizarra del muro».

La Cuarcita superior, mucho menos homogénea que la inferior, corresponde a una serie detrítica grano creciente que incluye intercalaciones de carácter marcadamente pelítico.

Las intercalaciones que se han estudiado geoquímicamente corresponden a pizarras, y teniendo en cuenta el diámetro del grano de cuarzo y la clasificación de Michot (1958), se pueden clasificar dentro del término psammofilita-micropsammofilita. Mineralógicamente están constituidas por granos detríticos de cuarzo, con ausencia casi total de feldespatos, con diámetros comprendidos entre 40 y 250 μ , que aparecen rodeados por una matriz de filosilicatos y en algunos casos con carbonato. El filosilicato dominante es la illita, apareciendo ocasionalmente acompañada por caolinita y muy aislada por pirofilita (Moreno, 1985).

Las muestras seleccionadas (Tabla I) corresponden a niveles pelíticos de la Cuarcita del Criadero, fundamentalmente a las pizarras intermedias o a las pizarras del muro, estériles en mineralización de cinabrio, ubicadas en distintas profundidades de la columna estratigráfica y en puntos geográficos diferentes (Fig. 1) y que han sido muestreadas mediante sondeos.

En cada una de las muestras se han analizado los siguientes elementos: rubidio, estroncio, cromo, circonio, níquel, bario, nio-bio, cobre, cinc, plomo, cobalto, vanadio y mercurio. Como técnicas analíticas se han

Tabla I
Cuadro de valores y parámetros estadísticos

MUESTRA	SONDRO	NIVEL CUARCITA DEL CRIADERO	D. P. M.													Σ
			Rb	Sr	Cr	Zr	Ni	Ba	Nb	Cu	Zn	Pb	Co	V	Ba	
1	1	Piz. techo	130	140	120	60	40	570	20	32	77	36	60	200	2	2,97
2	1	C. Sub. (n.6.)	160	140	110	90	40	620	14	31	62	29	50	220	7	2,96
3	1	C. Sub. (n.1.)	110	110	120	70	30	480	20	31	51	31	40	130	4	3,15
4	1	Piz. Int.	150	130	130	140	30	700	20	28	45	23	60	150	10	3,11
5	2	Alt. Volc. sed.	200	270	80	40	220	1330	10	136	133	99	50	790	30	4,21
6	2	Piz. Int.	130	200	150	50	50	770	20	44	264	51	30	180	6	2,94
7	2	Piz. Muro	120	230	110	50	40	670	20	47	65	19	60	180	4	2,92
8	3	C. Sub. (n.1.)	70	80	130	220	10	240	10	15	18	19	9	9	10	2,05
9	3	Piz. Int.	80	100	80	130	40	410	20	22	56	24	30	90	6	2,58
10	3	Piz. Muro	110	110	90	140	30	430	20	27	79	29	40	120	10	2,31
11	4	Piz. Int.	120	180	120	160	10	620	20	21	73	20	10	70	60	2,64
12	4	Piz. Muro	140	170	110	60	30	620	20	28	154	30	40	100	8	2,69
Σ			127	148	110	101	48	628	18	96	89	34	38	162	13	2,87
G			35	47	26	56	56	267	15	94	64	22	17	200	16	0,53
S.V. (%)			28	32	24	55	117	43	29	67	72	65	45	110	123	18,50

empleado la absorción atómica y la fluorescencia de rayos-X.

Las muestras, previamente molidas, se han puesto en disolución mediante un ataque ácido, con objeto de proceder a los análisis que requerían un tratamiento previo por vía húmeda. El método utilizado se basa en los trabajos de Weibel (1961), Maxwell (1968), Langmyr (1967) y Langmyr y Paus (1970). Para la determinación de mercurio se ha utilizado, en base a los trabajos de Agemain, H; Aspila K. I. y Chau, A. S. (1975) un proceso de extracción con sulfúrico y nítrico en reactores cerrados de teflón.

Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos para cada una de las muestras estudiadas así como la posición de las mismas dentro de los distintos niveles de la Cuarcita del Criadero se pueden contemplar en la Tabla I. También se representan en dicha tabla los valores de los parámetros estadísticos más significativos.

La Tabla II recoge los distintos niveles de significación estadística en que se encuentra cada una de las muestras estudiadas.

Los elementos estroncio, cromo, niobio

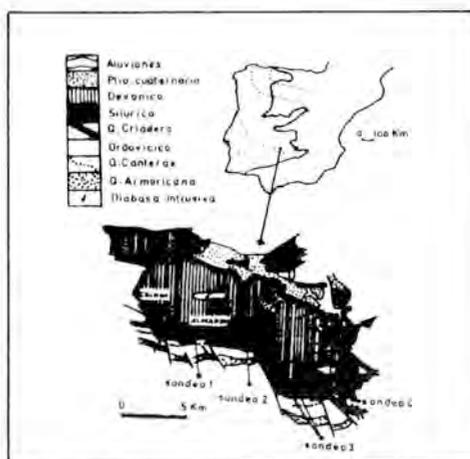


Figura 1. Esquema geológico (según Almela, Alvarado, Felgueroso y Quintero, 1962) y localización de los cuatro sondeos.

y cobalto no presentan, en ninguna de las muestras, concentraciones superiores a $\mu + 2\sigma$. Rubidio, circonio, bario, cinc, plomo y mercurio llegan a superar este umbral estadístico en algunas de las muestras estudiadas, mientras que los elementos restantes, níquel, cobre y vanadio, alcanzan valores superiores a la tercera desviación típica.

Los coeficientes porcentuales de variación son especialmente altos en el caso del mercurio, vanadio y níquel. En relación con

Tabla II
Niveles de significación estadística

MUES- TRA	SON- DEO	Rb	Sr	Cr	Zr	Ni	Ba	Rb	Cu	Zn	Pb	Co	V	Hg	M.O.
1	1											I			
2	1							0							
3	1														
4	1														
5	2	II	I	00	0	III	II	0	III		II		III	I	II
6	2		I	I						II					
7	2		I									I			
8	3	0	0		II		0	0		0		0			
9	3	0	0	0											
10	3														0
11	4													II	
12	4									I					

00 ($\mu-3\sigma$) - ($\mu-2\sigma$)
0 ($\mu-2\sigma$) - ($\mu-\sigma$)

($\mu-\sigma$) - ($\mu+\sigma$)
I ($\mu+\sigma$) - ($\mu+2\sigma$)

II ($\mu+2\sigma$) - ($\mu+3\sigma$)
III ($\mu+3\sigma$) - ($\mu+4\sigma$)

estos dos últimos elementos, la muestra 5, con un valor superior a $\mu + 3\sigma$, no pertenece estadísticamente a la población que forman el resto de las muestras. Este hecho es similar para la muestra 11 en el caso del mercurio. Por ello podemos suponer que las muestras 5 y 11, en sus respectivos casos, se han enriquecido en aportaciones externas de dichos elementos. El níquel y el vanadio provienen probablemente de la alteración de las intercalaciones volcánicas que cortan a la columna estratigráfica en las proximidades de la muestra 5 y el mercurio como consecuencia de los procesos mineralizadores existentes.

Estudiando la distribución de valores en el conjunto de las muestras, resulta fácilmente observable que en el sondeo 1 todos los datos aparecen dentro del fondo geológico; es decir, que se encuentran siempre comprendidos entre $\mu - \sigma$ y $\mu + \sigma$. El sondeo 4 tiene un comportamiento un tanto similar, exceptuando las concentraciones de mercurio y cinc en las muestras 11 y 12 respectivamente. El sondeo 3, por su parte, se caracteriza por presentar valores bajos en las concentraciones de los distintos elementos en la mayoría de las muestras. Resulta particularmente llamativo el sondeo 2 y sobre todo los valores encontrados en la muestra 5, que presenta concentraciones superiores a $\mu + \sigma$ en estroncio y mercurio, a

$\mu + 2\sigma$ en rubidio, bario y plomo y a $\mu + 3\sigma$ en níquel, cobre y vanadio.

El estudio bivalente se ha llevado a cabo calculando los coeficientes de correlación lineal de Pearson para cada par de elementos (tabla III) y observando la distribución de las muestras en los respectivos diagramas de nubes de puntos. Los más significativos se recogen en la Fig. 2.

La correlación positiva es especialmente buena entre los siguientes pares de elementos: Rb/Ni, Rb/Ba, Rb/Pb, Rb/Cu, Rb/V, Sr/Ba, Ni/Ba, Ni/Cu, Ni/Pb, Ni/V, Ba/Cu, Ba/Pb, Ba/V, Cu/Pb, Cu/V y Pb/V.

Resulta por tanto evidente que los elementos rubidio, níquel, bario, cobre, plomo y vanadio tienen un comportamiento geológico muy similar tomando los coeficientes de correlación valores significativamente altos entre todos ellos.

En cuanto a las correlaciones negativas, son especialmente significativas las que mantiene el cromo con los elementos del grupo anterior, y especialmente con níquel, cobre y vanadio. También es reseñable la correlación negativa que mantiene el circonio con todos los elementos analizados, excepción hecha del mercurio.

En las muestras estudiadas se ha determinado también la concentración de materia carbonosa, expresada en Corg. total (Tabla 1) utilizando como técnica de medida un

Tabla III
Matriz de correlación

	Rb	Sr	Cr	Zr	Ni	Ba	Nb	Cu	Zn	Pb	Co	V	Hg
Rb	1												
Sr	0,59	1											
Cr	-0,34	-0,11	1										
Zr	-0,61	-0,71	0,18	1									
Ni	0,85	0,49	-0,71	-0,49	1								
Ba	0,91	0,74	-0,44	-0,25	0,87	1							
Nb	-0,28	0,11	0,31	-0,17	-0,46	-0,27	1						
Cu	0,75	0,66	-0,60	-0,61	0,97	0,92	-0,37	1					
Zn	0,36	0,57	0,12	-0,58	0,32	0,49	0,17	0,40	1				
Pb	0,73	0,47	-0,54	-0,54	0,95	0,85	-0,29	0,92	0,52	1			
Co	0,53	0,42	-0,30	-0,57	0,36	0,42	0,20	0,45	0,07	0,10	1		
V	0,80	0,49	-0,68	-0,52	0,94	0,90	-0,48	0,70	0,27	0,93	0,44	1	
Hg	0,20	0,19	0,05	0,27	0,19	0,31	-0,09	-0,09	0,01	0,17	-0,48	0,21	1

aparato CARMOGRATH-12, previa eliminación del carbonato de la muestra con CIH.

El rango de valores oscila entre un 2.05 % y un 4.21 % de Corg. total. Los mayores corresponden a las muestras de los

sondeos 1 y 2 de forma especial a la muestra 5 de este último, que presenta un valor superior a la segunda desviación típica. Es precisamente dicha muestra la que posee las mayores concentraciones en rubidio, estroncio, níquel, bario, cobre, plomo y vanadio.

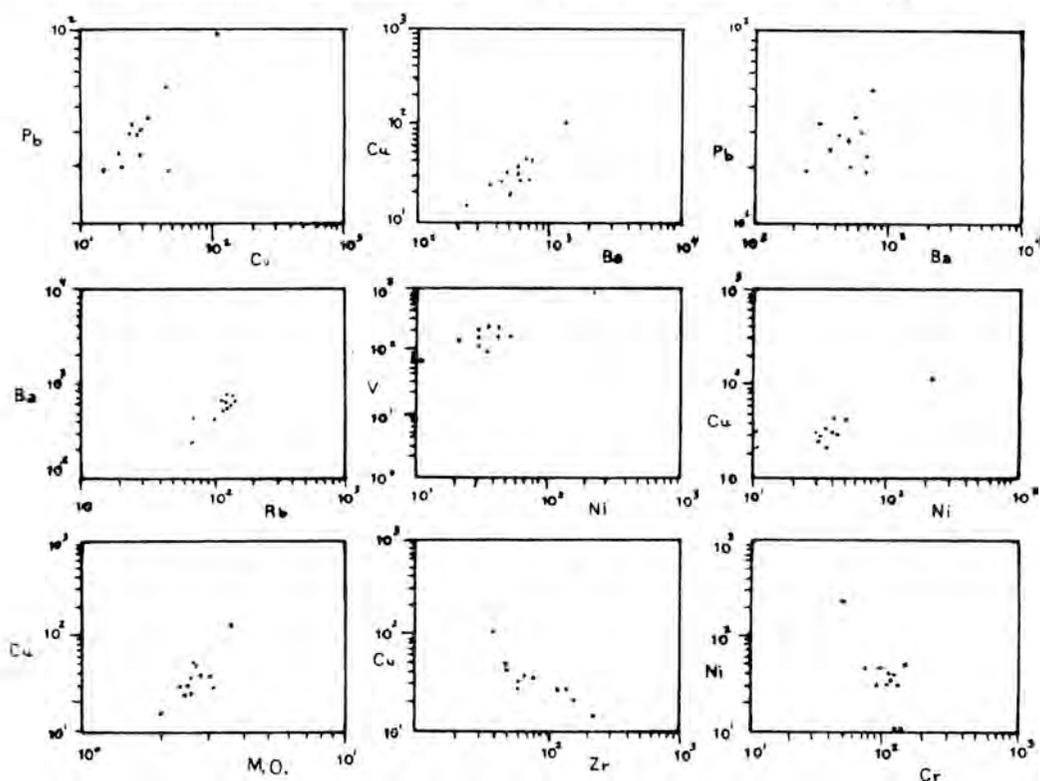


Figura 2. Diagramas de nubes de puntos.

La muestra 8, que tiene el menor contenido en materia carbonosa, registra también los valores más bajos en una serie de elementos, como son rubidio, estroncio, bario, niobio, cinc y cobalto.

Los valores obtenidos para los coeficientes de correlación de Pearson entre los elementos analizados y la materia carbonosa son los siguientes:

	$\frac{\text{Rb}}{+0.83}$	$\frac{\text{Sr}}{+0.57}$	$\frac{\text{Cr}}{+0.57}$	$\frac{\text{Zr}}{-0.68}$
M.O.				

	$\frac{\text{Ni}}{+0.85}$	$\frac{\text{Ba}}{+0.91}$	$\frac{\text{Nb}}{-0.19}$	$\frac{\text{Cu}}{+0.88}$
M.O.				

	$\frac{\text{Zn}}{+0.28}$	$\frac{\text{Pb}}{+0.81}$	$\frac{\text{Co}}{+0.52}$	$\frac{\text{V}}{0.89}$
M.O.				

	$\frac{\text{Hg}}{+0.14}$
M.O.	

Como puede observarse, la correlación positiva es bastante buena entre materia carbonosa y el grupo formado por rubidio, bario, níquel, cobre, plomo y vanadio.

Discusión final

De los resultados expuestos, se pone de manifiesto claramente que los mayores fondos geoquímicos corresponden al sondeo 2 y especialmente a las intercalaciones volcánosedimentarias superiores. Dicho sondeo se caracteriza por singularidades litológicas (desmonte de la Cuarcita superior, aparición de brechas volcánosedimentarias, gran abundancia de sills) que ponen de manifiesto la existencia de una chimenea volcánica que ha servido de canal de ascensión a fluidos mineralizadores. Así se justifican los altos fondos de cobre, plomo, zinc y bario que corresponden a mineralizaciones postorogénicas tardías.

Las elevadas concentraciones de níquel y vanadio de algunas muestras podrían ser el resultado de los procesos de alteración que han afectado a los sills volcánicos, sobre todo a aquellos que engloban cantos ultrabásicos. El cromo, mucho menos móvil que estos elementos, no se ha concentrado tan abundantemente en los niveles pizarrosos.

Los elevados coeficientes de correlación entre materia orgánica y algunos elementos traza parece indicar que ésta juega un papel importante y favorece la concentración de los mismos en aquellos niveles en que es más abundante. Es también reseñable el hecho de que las mayores concentraciones de mercurio aparezcan en intercalaciones de pizarras próximas a sills con cantos ultrabásicos. Esta relación entre las concentraciones de mercurio y la existencia de cantos ultrabásicos podría indicar un origen profundo de la mineralización de cinabrio existente. Esta afirmación debe corroborarse por el estudio geoquímico de las propias intercalaciones volcánicas.

Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro más sincero agradecimiento a la Dirección de Minas de Almadén en las personas de su Director General Sr. D. José M.^o Oliveros, Director de investigación Sr. D. Anselmo Torres y de su Jefe del Departamento de Geología Sr. D. Angel Hernández por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Bibliografía

- Agemain, H., Aspila, R. I., Chau, A. S. Y. (1975). *A comparison of the extraction of mercury from sediments by using $\text{ClH-NO}_3\text{H}$, $\text{SO}_4\text{H}_2\text{NO}_3\text{H}$ y FH-aqua regia* . Analyst, 100, pp. 253-258.
- Hernández Sobrino, A. (1984). *Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de la zona de Almadén*. Serie resúmenes de Tesis Doctorales Universidad de Salamanca, T-C 370/1984, 64 pp.
- Langmyhr, F. J. (1967). *The removal of hydrofluoric acid by evaporation in the presence of sulfuric or perchloric acid*. Analytica Chimica Acta 39, pp. 516-519.
- Langmyhr, F. J. y Paus, P. E. (1970). *The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique*. Analytica Chimica Acta, 50 pp. 515-517.

- Lotze, F. (1945). *Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta*. Geotekt Forsch, 6, pp. 78-92.
- Maxwell, A. J. (1968). *Rock and mineral analysis*. Interscience publishers (Jhon Wiley and Sons).
- Michot, P. (1958). *Clasificación et terminologie des roches lapidifiées de la série psammito-péltique*. Ann. Soc. Geol. de Belgique (Liege), 81, pp. 312-342.
- Moreno Gutiérrez, A. (1985). *Estudio sedimentológico, geoquímico y metalogénico de los sondeos V0-4, E-7, PL-1 y RN-2 en la Concesión de Almadén*. Tesis Universidad Autónoma de Madrid, 409 pp., sin publicar.
- Moreno Gutiérrez, A.; Alvarez Martín, J. B. (1985). *Estudio de las relaciones de Co/Ni en diferentes facies de pirita de la «Cuarcita del Criadero» en la Concesión de Almadén (Ciudad Real)*. Bol. Soc. Esp. Min. Vol. 8, pp. 167-172.
- Soler Sampere, M.; Hernández Sobrino, A. (1980). Sobre la presencia de cráteres de explosión en el Silúrico inferior de Almadén y su relación con las mineralizaciones de mercurio. Comunicación particular.

MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DE LAS CONCRECIONES CARBONATADAS DEL FLYSCH NEGRO (ALBIENSE SUP. - CENOMANIENSE INF.) DE ARMINTZA (VIZCAYA).

P. P. Gil, I. Yusta, J. M. Herrero y F. Velasco

Dpto. Cristalografía y Mineralogía Universidad del País Vasco. Apdo. 644.
48071 BILBAO

ABSTRACT. — A mineralogical and geochemical study of the siderite concretions in «black flysch» sediments from the Cretaceous Basque Cantabrian Basin has been carried out. Factor Analysis has been applied in order to establish the mineral/chemical elements possible correlations and to determine the diagenetic evolution in the concretions.

Key words: Nodules, siderite, concretions, mineralogy, geochemistry, factor analysis, Black Flysch, Cretaceous, Armintza (Vizcaya, Spain).

RESUMEN. — En los materiales terrígenos de flysch negro de la cuenca cretácica vasco-cantábrica aparecen interestratificados una serie de niveles de nódulos carbonatados, formados por siderita de origen diagenético. Su estudio ha sido abordado desde el punto de vista mineralógico y geoquímico. Aplicando métodos estadísticos (análisis factorial), se han establecido las correlaciones entre elementos químicos y fases minerales, así como su evolución durante la formación de las concreciones.

Palabras clave: Nódulos, concreciones, siderita, mineralogía, geoquímica, análisis factorial, Flysch Negro, Cretácico, Armintza (Vizcaya).

Introducción

El presente trabajo supone la primera aportación de datos mineralógicos y geoquímicos sobre las concreciones carbonatadas diagenéticas que aparecen en la cuenca vasco-cantábrica asociadas a los materiales terrígenos del Flysch Negro (Formación de Deva). Esta formación se engloba dentro de otra unidad sedimentaria más amplia, denominada sistema Supra-Urgoniano (Pascal, 1982), compuesta principalmente por lutitas negras, areniscas, conglomerados y rocas volcánicas intercaladas en la serie. El muestreo de las concreciones estudiadas se ha llevado a cabo en la localidad vizcaína de Armintza, a unos 18 Km. al Norte de Bilbao (Fig. 1), en donde los materiales de Flysch Negro ofrecen excelentes afloramientos.

Las características sedimentológicas de la serie en esta localidad han sido descritas por Badillo et al. (1983). Según estos autores, en la bahía de Armintza se encuentra un corte casi completo de Formación de Deva (unos 600 m. de columna), donde se dan diversas facies, que van desde asociaciones

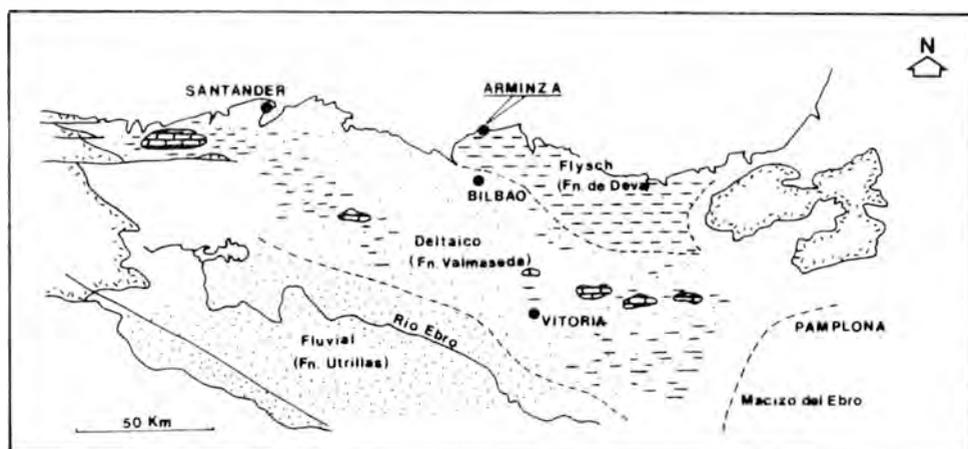


Figura 1. Esquema paleogeográfico durante el Albiense medio-Cenomaniense inferior (Feuille 1971), situando la localidad vizcaína de Arminza.

de plataforma detrítica hasta de llanura submarina, pasando por asociaciones de facies de lóbulo. Las concreciones y nódulos carbonatados, aunque aparecen a lo largo de todo el corte, se encuentran mejor representadas en las facies de llanura submarina, donde se tomaron las muestras del presente trabajo.

Según estos mismos autores la asociación de facies de llanura submarina se caracteriza por la presencia de lutitas negras, con intercalaciones esporádicas de turbiditas clásticas de hasta 10 cm. de espesor. También presentan cicatrices de «slump» aisladas y diversos niveles «slumpizados».

En esta zona hemos podido diferenciar «nódulos» y «concreciones» carbonatadas (en el sentido de Pettijohn, 1975). Los primeros son los más abundantes y consisten en niveles más o menos continuos, de espesor variable (desde menos de 1 cm. hasta 8 cm.) que presentan, en corte, formas arrojadas y en secciones paralelas a la estratificación, formas lenticulares discontinuas. Estos nódulos se sitúan en la mayoría de los casos a techo de los niveles areniscos de las turbiditas. Las concreciones, más escasas, se presentan con formas ovoides o elipsoidales y se asocian a los materiales lutíticos.

Métodos

El muestreo se ha realizado teniendo en cuenta los dos tipos de estructuras citadas anteriormente. Para el estudio se han seleccionado 18 muestras correspondientes a diferentes horizontes de nódulos (AR-2 a AR-20); la zona seleccionada como representativa de cada muestra se ha tomado sobre dos secciones perpendiculares entre sí y a la estratificación, prescindiendo de la zona más externa, que aparece normalmente alterada a hematites y gothita. En el horizonte 6 se observa un paso gradual a muro entre el nódulo y la roca huésped, por lo que una zona más ancha de este nivel (unos 6 cm.) se ha dividido en 5 muestras (AR-6-A hasta E, de techo a muro).

Para el estudio del segundo tipo de «nodulizaciones» se ha utilizado una concreción de unos 25 cm. de ancho por 12 cm. de grosor, que presenta texturas de tipo septaria, desmostrándose en 18 partes según el método utilizado por Raiswell (1971), (muestras AR-21 etiquetadas de la A a la R, según se indica en la Fig. 2).

La mineralogía se ha establecido a partir del estudio microscópico de láminas delgadas teñidas con rojo de alizarina y ferricianuro potásico (Dickson, 1966), así como de datos de difracción de rayos X. A

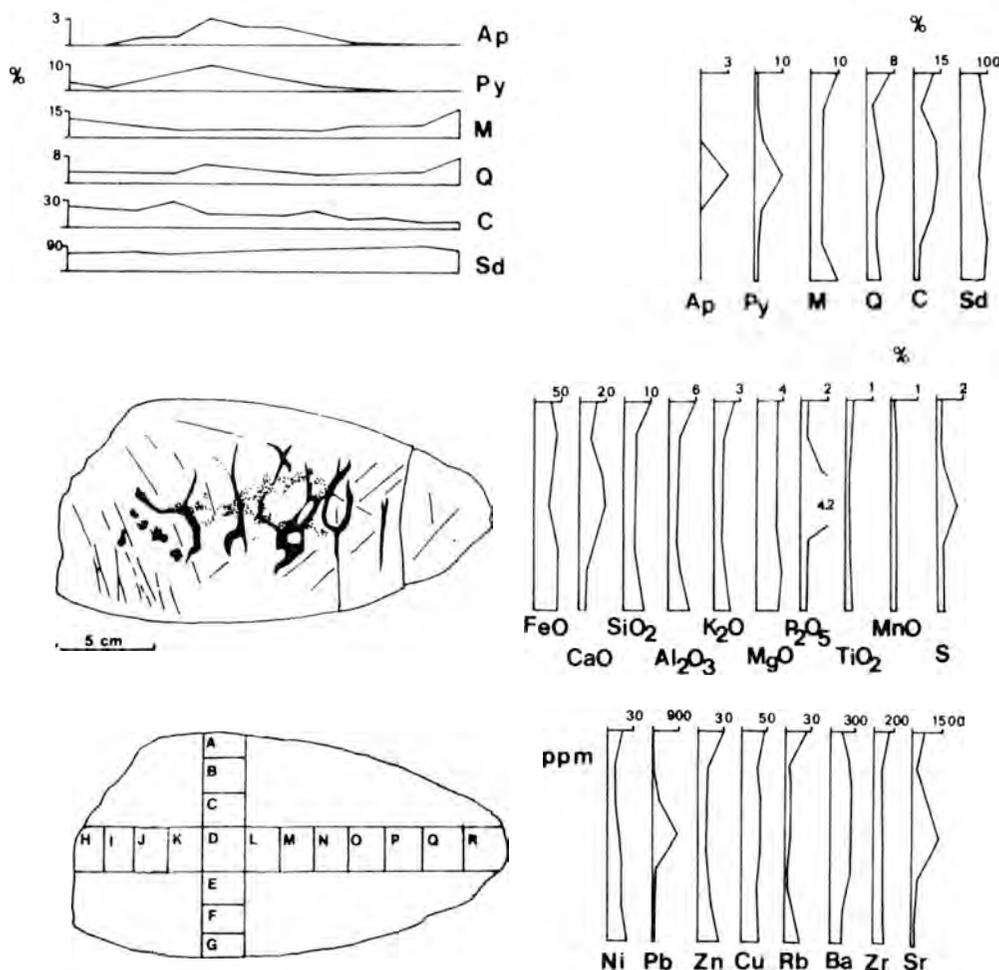


Figura 2. Nódulo de siderita (AR-21) con pirita (punteado fino) y grietas de descompresión ocupadas por calcita (negro). Situación de las muestras analizadas (cubos de aproximadamente en cm. de lado) y distribución gráfica de los componente químicos y minerales más importantes (Ap = apatito, Py = pirita, M = moscovita, Q = cuarzo, C = calcita, Sd = siderita).

partir de los difactogramas se ha realizado un análisis mineralógico semicuantitativo (Tabla 1) teniendo en cuenta los poderes reflectantes propuestos por Schultz (1964) y Barahona (1974). El que la estimación semicuantitativa se realice a partir de medidas en picos de menor intensidad puede introducir un error en los resultados, especialmente en el caso del apatito y de la pirita.

Los análisis químicos presentados han sido realizados por espectrometría de fluorescencia de rayos X, determinándose: Ni,

Pb, Zn, Cu, Rb, Ba, Zr y Sr (en p.p.m.), y SiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO, MgO, MnO, K₂O, P₂O₅, TiO₂ y S (en %). Las muestras fueron pulverizadas preparándose pastillas prensadas a 30 ton., sobre cápsulas de aluminio de 40 mm. de diámetro, usando un aglutinante orgánico, según el método de Zyl (1982). En el caso de Fe, Al y Ca se han corregido los datos con muestras analizadas por absorción atómica y espectrometría de emisión. Los datos mineralógicos y geoquímicos han sido tra-

Tabla I

Datos semicuantitativos en % (difracción de rayos-X) del análisis mineralógico de las concreciones carbonatadas, (Ap = apatito, Py = piritita, Cl = clorita, A = ankerita, M = moscovita, Q = cuarzo, C = calcita, Sd = siderita, t < 1 %)

sigla	Q	M	C	Sd	Cl	A	Py	Ap
AR-2	10	10	4	74	t	0	t	t
AR-3	29	16	41	12	t	t	1	0
AR-4	4	8	3	85	t	0	0	0
AR-5	3	6	6	84	t	0	0	0
AR-6	3	4	3	90	t	0	0	0
AR-7	9	9	6	74	t	0	0	0
AR-8	7	6	5	82	t	0	0	0
AR-9	2	4	4	90	t	0	0	0
AR-10	3	3	1	94	t	0	0	0
AR-11	9	13	9	69	t	0	0	0
AR-12	3	9	6	82	t	0	0	0
AR-13	7	9	5	74	t	3	2	0
AR-15	5	12	20	55	t	4	3	0
AR-16	1	6	8	84	t	t	0	0
AR-17	5	7	4	83	t	t	0	0
AR-18	6	12	7	72	t	1	1	0
AR-19	3	7	10	78	t	1	0	0
AR-20	5	4	11	78	t	1	0	0
AR-6-A	5	16	2	75	t	0	2	0
AR-6-B	4	9	2	81	t	1	2	0
AR-6-C	3	9	1	85	t	0	1	0
AR-6-D	14	16	3	64	t	1	2	0
AR-6-E	14	24	4	54	t	t	1	1
AR-21-A	7	10	11	69	t	t	1	0
AR-21-B	2	5	4	88	t	t	t	0
AR-21-C	4	4	12	76	t	t	2	t
AR-21-D	5	4	14	65	t	t	9	3
AR-21-E	3	4	10	82	t	0	1	0
AR-21-F	3	5	3	89	t	t	t	0
AR-21-G	4	10	2	82	t	t	1	0
AR-21-H	3	10	23	60	t	2	2	0
AR-21-I	3	8	18	69	t	2	1	0
AR-21-J	2	6	17	71	t	1	2	t
AR-21-K	2	4	29	58	t	t	5	1
AR-21-L	4	5	13	70	t	t	6	2
AR-21-M	3	4	11	75	t	0	4	2
AR-21-N	2	3	16	75	t	t	2	1
AR-21-O	3	6	8	82	t	0	1	t
AR-21-P	3	5	9	83	t	0	0	0
AR-21-Q	3	6	5	85	t	0	t	0
AR-21-R	7	15	6	72	t	t	0	0

tados mediante un programa de análisis factorial en modo R (ACP), trabajando sobre matrices de correlación en las que se ha aplicado la rotación Varimax.

Mineralogía

Hemos clasificado los minerales encontrados en los nódulos en dos grupos: (1) los minerales pertenecientes a la roca huésped, previos a la formación del nódulo, y (2) los formados durante la diagénesis o de neoformación.

A. — *Minerales previos a la formación de las concreciones*

Encontramos las mismas fases minerales que aparecen en la roca encajante de la serie sedimentaria, próxima a la concreción. Los más representativos son los minerales detríticos, cuarzo y micas (moscovita), cuyo porcentaje varía ente 6 % y 15 %, aunque podemos encontrar casos en los que este valor es más alto (Tabla 1), como ocurre en las muestras de los nódulos menos evolucionados; por ejemplo, en las zonas de borde de la concreción AR-21 (21-A y 21-R). Los componentes detríticos reflejan una laminación muy fina concordante con la estratificación, marcada por su mayor o menor proporción y por la orientación de las micas.

Otros minerales que aparecen en las lutitas encajantes son: clorita, piritita, feldespatos, materia orgánica y más raramente turmalina, circón y anfíboles. En el interior de los nódulos podemos encontrar: piritita framboidal, clorita en cantidades pequeñas, aunque presente en casi todas las muestras, y materia orgánica. En algún caso aislado se han podido reconocer al microscopio granos de feldespato detrítico.

La roca sedimentaria encajante aparece cementada por calcita, normalmente ferrosa, acompañada por pequeñas cantidades de ankerita, pudiendo existir también algo de calcita correspondiente a los restos de fósiles. Algunas muestras de los nódulos contienen una cantidad importante de estos carbonatos, (sobre todo de calcita, en AR-3 y AR-15), formados en etapas previas a la formación de la siderita. Los restos de fósiles (bivalvos, foraminíferos, restos de vegetales...) son poco frecuentes pero pueden conservarse en los nódulos mejor desarrollados o en las zonas centrales de las concreciones (AR-21).

B. — *Minerales formados durante la diagénesis*

En primer lugar, la siderita, formada durante los procesos diagenéticos, junto con los otros carbonatos (calcita ferrosa y ankerita), es el componente mayoritario de las muestras estudiadas, pudiendo llegar a alcanzar valores superiores al 90 % en peso, aunque los contenidos medios se sitúan entre el 70 % y el 85 % (Tabla 1). Otros minerales incluidos en este grupo son la pirita y los fosfatos.

La pirita aparece generalmente con hábito framboidal, pudiendo llegar a acumularse en zonas ricas en materia orgánica (conchas de fósiles o restos vegetales). Las zonas enriquecidas en pirita son las más próximas al núcleo de las concreciones, sobre todo las cercanas a las fracturas, rellenas de calcita en las septarias (Fig. 2), pudiendo llegar, en muestras como la AR-21-D, a superar el 9 % en peso.

El apatito aparece en cantidades muy pequeñas, principalmente en las zonas centrales del nódulo AR-21 y mucho más raramente en los horizontes de siderita. Sin embargo, ha sido citado en la bibliografía como un mineral común en este tipo de rocas (Curtis et al., 1975; Raiswell 1971; Pearson, 1974a), tratándose, según el último autor de hidroxilapatito. Las cantidades de fósforo registradas nos indican la presencia de apatito en el resto de las muestras, no detectado por difracción de rayos-X.

La calcita se concentra por remoción durante los procesos diagenéticos tardíos. Es rica en hierro como lo indica su coloración azul intenso en muestras teñidas. En los horizontes de concreciones se encuentra rellenas pequeñas fracturas (anchuras menores de 0.5 mm.) subperpendiculares a la estratificación, que pueden llegar a ser muy abundantes. En las concreciones, rellenas fracturas creadas por descompresión en las zonas centrales, resultando texturas de tipo septaria. Esta calcita va asociada a pequeñas cantidades de ankerita.

Con algunas excepciones (AR-3), la siderita es el mineral que forma la mayor parte del volumen de las concreciones. Se trata de una siderita que, aunque en la mayor par-

te de los casos es micrítica, puede desarrollar cristales de hasta 0.03 mm. En las zonas de borde de las fracturas rellenas de calcita de las septarias, la siderita se presenta en una pequeña franja de pequeños romboedros que pueden llegar a alcanzar tamaños de 0.1 mm.

Estudios difractométricos de este mineral muestran que existe un ensanchamiento de algunos picos (Fig. 3), claramente observable por la forma asimétrica de la reflexión (104). Este fenómeno es atribuido por diversos autores a la coexistencia de dos fases diferentes de carbonato de hierro (Zaritskii, 1964; Pearson, 1974 a y b; Curtis et al., 1975). Si reconstruimos los dos componentes de este pico desdoblado, según el método descrito por Pearson (1974 b), podemos calcular los espaciados correspondientes a las dos fases de siderita.

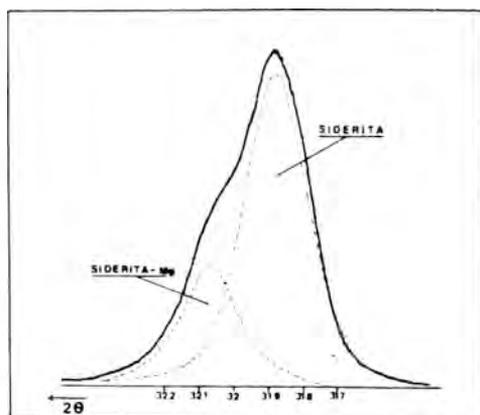


Figura 3. Reflexión (104) de la siderita en un difractograma de la concreción carbonatada AR-4, mostrando la asimetría del pico como consecuencia de la coexistencia de dos fases de siderita.

Considerando que el espaciado de la cara (104) es 2.79 Å (J.C.P.D.S., 1974), comprobamos que los dos picos diferenciados se desvían de su posición teórica: uno de ellos hacia ángulos mayores y el otro hacia ángulos menores. La reflexión más intensa (Fig. 3) aparece entre los ángulos 31.76 y 31.88 (2θ) siendo el valor medio $2\theta = 31.84$, que corresponde a espaciados entre 2.817 y 2.807 Å (valores similares a los

publicados por Gautier, 1982). El pico menor aparece entre 32.06 y 32.19, con un valor medio de $2\theta = 32.09$ (2.781 y 2.79 Å, respectivamente). Según los cálculos teóricos de Weiss y Chmielova (1981), la cara (104) de la siderita rica en calcio sufre un desplazamiento hacia ángulos menores ($d = 2.866$ Å para contenidos en calcio de un 30 %) mientras que en la siderita rica en magnesio el desplazamiento se produce hacia ángulos mayores ($d = 2.776$ Å para valores del 30 % en magnesio).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la siderita de los nódulos y concreciones está formada por una fase mayoritaria de carbonato de hierro y calcio y otra en cantidades menores de carbonato de hierro rico en magnesio. El porcentaje relativo entre las dos fases existentes, se puede estimar semicuantitativamente a partir de la medida de áreas de los picos de difracción obtenidos con barridos a bajas velocidades

(1/8 de grado por minuto, según Pearson, 1974-b). Hemos utilizado este procedimiento para las muestras de los horizontes de nódulos, obteniendo como resultado que las cantidades de siderita magnesiánica varían entre un 12 % y un 32 % del total de la siderita, situándose los valores más frecuentes entre 16 y 22 %.

Estas fases ricas en magnesio, en muestras similares a las de Armintza han sido clasificadas por Pearson (1974 b) como «pistomesita» y por Oertel y Curtis (1972) como «sideroplesita», utilizando la nomenclatura propuesta por Deer et al. (1966).

Datos geoquímicos: Análisis multivariante

Con los datos de los análisis mineralógicos, mediante difracción (Tabla 1) y químicos, mediante espectrometría fluorescencia de rayos X (Tabla 2), se ha ensayado

Tabla II

Datos de los análisis mediante fluorescencia de rayos-X de las concreciones carbonatadas. Las cifras para el Ni, Pb, Zn, Cu, Rb, Ba, Zr y Sr son en p.p.m. Para el resto, porcentaje en peso. La última columna corresponde al hierro total bajo la forma de FeO

Muestra	Ni	Pb	Zn	Cu	Rb	Ba	Zr	Sr	S	SiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
AR-2	17	5	33	35	15	327	110	269	0,18	0,26	2,1	0,4	0,3	4,22	7,17	8,48	4,35	37,62
AR-3	33	82	67	80	62	116	388	578	0,43	0,31	3,1	0,34	0,02	1,85	26,55	22,55	7,92	7,1
AR-4	25	18	21	37	13	146	92	146	0,19	0,26	1,88	0,15	0,33	4,01	3,85	7,58	3,6	39,05
AR-5	11	0	16	32	7	200	113	197	0,19	0,2	1,57	0,34	0,4	3,8	8,06	6,99	2,83	40,6
AR-6	14	0	14	32	7	212	69	129	0,22	0,18	1,35	0,25	0,2	3,7	4,48	4,95	2,28	43,63
AR-7	11	14	24	35	10	244	107	263	0,22	1,62	0,25	0,14	3,6	7,93	8,28	2,87	38,9	
AR-8	13	23	26	33	11	174	107	187	0,22	0,23	1,62	0,37	0,11	3,19	5,69	9,01	3,6	40,64
AR-9	9	41	14	31	4	308	60	169	0,19	0,17	1,29	0,48	0,15	3,6	5,88	4,84	2,21	44,69
AR-10	10	5	20	34	5	229	78	99	0,21	0,16	1,3	0,2	0,13	3,8	2,37	5,2	2,05	45,92
AR-11	22	73	26	38	9	247	122	331	0,23	0,22	1,56	0,25	0,1	3,7	9,93	8,92	2,92	37,81
AR-12	17	23	21	32	8	180	81	176	0,25	0,2	1,54	0,29	0,13	4,22	6,02	6,2	2,85	41,13
AR-13	17	37	27	40	19	164	140	177	0,31	0,29	2,16	0,18	0,14	4,11	5,1	10,65	4,55	38,47
AR-15	23	46	29	43	15	127	98	890	0,37	0,15	1,69	1,18	0,07	4,01	19,05	8,09	3,67	26,47
AR-16	7	9	10	28	0	240	54	304	0,16	0,09	0,74	0,69	0,17	4,73	11,1	2,63	1,26	40,27
AR-17	10	18	27	35	11	177	110	193	0,19	0,22	1,58	0,4	0,18	5,24	6,16	7,89	3,21	39,19
AR-18	19	14	17	35	13	202	95	289	0,19	0,22	1,68	0,36	0,08	4,52	7,74	7,14	3,39	37,35
AR-19	11	5	14	33	7	202	60	350	0,16	0,14	1,2	0,39	0,07	4,63	11,83	4,35	2,12	38,62
AR-20	16	0	20	34	7	213	101	307	0,19	0,19	1,43	0,37	0,08	4,32	10,88	6,53	2,55	37,41
AR-6-A	13	13	24	32	16	166	92	112	0,28	0,27	2	0,21	0,17	3,19	2,13	8,63	4,1	41,2
AR-6-B	11	35	15	32	5	211	84	114	0,26	0,17	1,19	0,23	0,21	3,6	4,07	5,36	2,19	43,73
AR-6-C	8	22	14	30	1	271	60	136	0,21	0,16	1,07	0,22	0,23	3,7	4,65	4,55	1,85	43,88
AR-6-D	18	31	33	44	29	175	158	257	0,18	0,32	2,38	0,39	0,14	3,19	2,4	8,46	5,3	29,66
AR-6-E	28	57	49	57	49	193	209	743	0,23	0,37	2,95	2,14	0,08	2,88	7,32	14,97	8,49	24,95
AR-21-A	17	41	31	45	25	148	161	551	0,34	0,28	2,34	0,39	0,1	2,98	12,13	11,91	5,55	32,06
AR-21-B	9	18	12	30	4	225	81	206	0,24	0,16	1,2	0,4	0,21	3,08	7,55	5,17	2,14	42,36
AR-21-C	9	261	10	36	5	263	92	685	0,59	0,13	1,07	1,47	0,23	2,88	16,32	5,14	2,01	34,77
AR-21-D	14	866	9	39	5	241	78	1270	1,45	0,11	0,95	4,2	0,19	2,47	20,25	4,86	1,87	26,98
AR-21-E	16	82	14	31	0	236	78	311	0,39	0,12	0,91	0,4	0,21	2,98	11	3,77	1,53	39,92
AR-21-F	16	18	16	31	6	152	78	114	0,21	0,18	1,31	0,23	0,19	3,5	4,66	6,24	2,58	44,66
AR-21-G	22	78	25	33	16	127	107	149	0,32	0,24	1,98	0,24	0,17	3,29	3,54	8,22	4,46	41,4

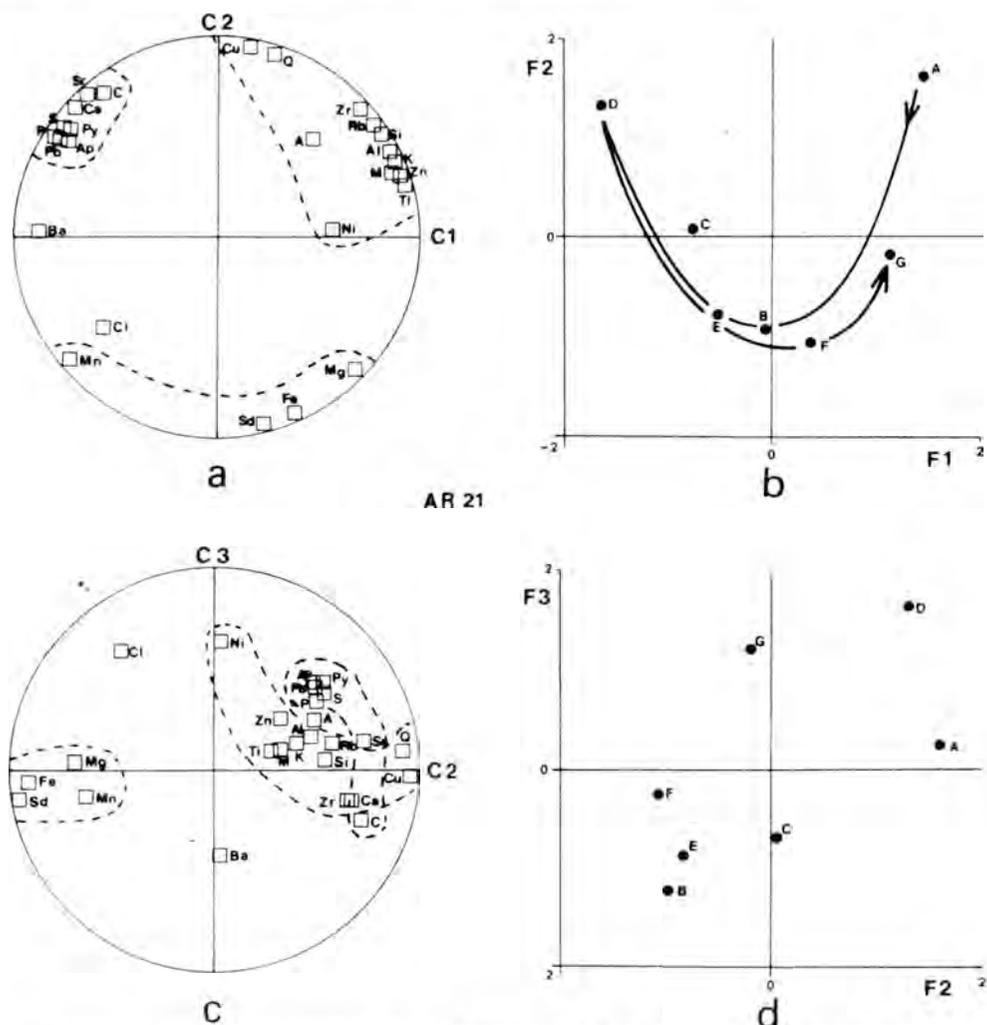


Figura 5. Serie AR-21 (nódulo). a) y c) Puntos de la matriz de componentes rotacionada respecto a los ejes 1-2 y 2-3; b) y d) Valores estandarizados de los componentes (7 muestras).

y un núcleo interno rico en Pb, Sr, calcita-pirita-apatito (septaria D). En la Fig. 5d puede deducirse una situación similar que refleja la simetría del nódulo.

A modo de síntesis, la Fig. 6a (serie ART), refleja la distribución de componentes analizados respecto a los factores C1 (45.6 %) y C2 (25.7 %), delimitándose nuevamente tres campos (terrígenos, siderita, pirita). La bisectriz del primer y tercer cuadrante sería el eje de los carbonatos, en función de su contenido en hierro. En la Fig. 6b se observa una concentración de las muestras en el tercer cuadrante, con una ligera dispersión hacia el primero.

Destaquemos que elementos traza como el Cu, Ni y Zn se encuentran vinculados a la fase terrígena, mientras que el Pb se localiza en el relleno de las septarias, indicando posiblemente su presencia en forma de galena. El Ba se encuentra más próximo al campo de la siderita.

Conclusiones

Los datos de campo, texturales, mineralógicos y geoquímicos ponen de manifiesto que las concreciones carbonatadas de Armintza se han formado en unas con-

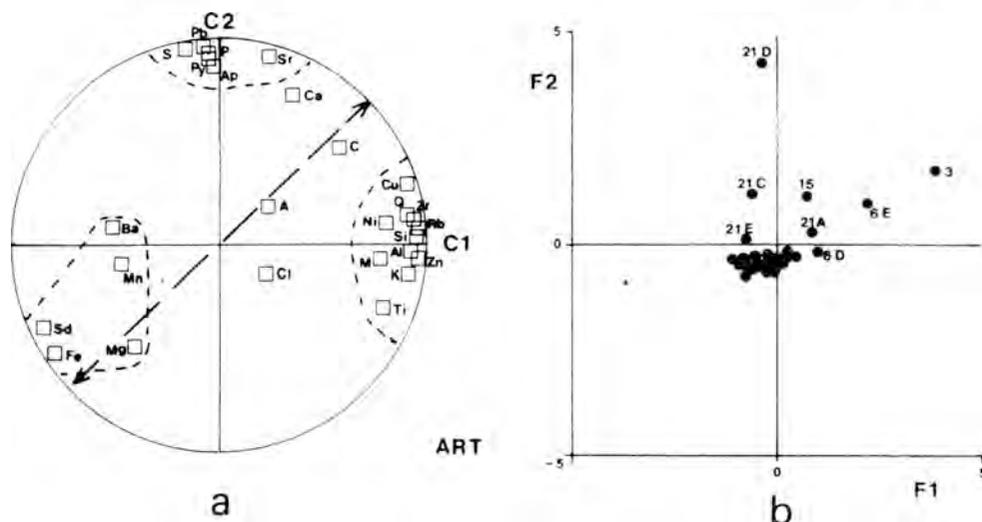


Figura 6. Serie ART. a) Puntos de la matriz de componentes rotacionadas respecto a los ejes 1 y 2. b) Valores estandarizados de los componentes (3^o) muestras).

diciones de diagénesis temprana, precompactación, en una secuencia turbidítica depositada en una llanura submarina durante el Albiense Superior-Cenomaniense Inferior.

Su mineralogía es fundamentalmente de siderita rica en Mg. La precipitación de carbonatos de hierro implica una serie de condiciones muy concretas, como son: un potencial de oxidación muy bajo y una alta actividad de CO₂ provocada por la descomposición de la materia orgánica por bacterias anaerobias y muy baja actividad de S⁼ (para que el carbonato de hierro sea estable frente a la pirita). El hierro podrá ser removilizado a partir de los óxidos detríticos presentes en la serie, disueltos en medios ligeramente ácidos y en condiciones reductoras.

La posición predominante de los niveles de nódulos dentro de la serie, techo de los niveles areniscosos, se debe a que estos niveles permiten una buena circulación de los fluidos intersticiales durante la compactación. La parte superior de éstos debe de haber funcionado como trampa para las soluciones, probablemente debido a que en estas zonas la concentración de materia orgánica es más importante, existiendo unas condiciones reductoras favorables, así como una mayor cantidad de CO₂.

La interpretación, mediante el análisis factorial de los datos mineralógicos y químicos, pone de manifiesto la evolución de las concreciones, reflejando la existencia de una serie de elementos heredados, asociados a la fase detrítica (Al, Si, K, Ti, Rb, Zr, Ni, Cu, Zn) y otros que se van concentrando junto a los carbonatos neoformados (Fe, Mg, Mn) o se acumulan en el núcleo de las concreciones (P, S). Finalmente, existen otros como el Ca, Sr y Pb que migran hacia espacios abiertos (fracturas tipo septaria) en las etapas más avanzadas de la diagénesis. Igualmente, este estudio pone de manifiesto la movilidad del Pb y del Sr para formar galena o celestita. Caso aparte merece el Ba, que parece situarse en posiciones próximas a la siderita (indicando una posible existencia de barita micrítica) o a la calcita (sugiriendo una removilización en etapas avanzadas de la diagénesis).

La aparición de pirita y apatito (S y P) en las zonas centrales de los nódulos, al igual que las fracturas rellenas de calcita (Ca y Sr), hace que en los diagramas de la Figs. 4, 5 y 6 todos estos elementos aparezcan como un solo grupo, aunque sus concentraciones se produzcan durante diferentes etapas dentro de la evolución diagenética.

Por otro lado, podemos estimar el porcentaje de porosidad de la roca que da origen

a las concreciones calculando el volumen de carbonato precipitado, deducido a partir del análisis semicuantitativo (Lippmann, 1955). En nuestro caso es del orden de un 70-90 %. Estos volúmenes tan altos de porosidad indicarían que las concreciones y nodulos se han formado bajo pequeñas columnas de materiales (menos de 10 m. de profundidad a partir de la superficie agua/sedimento, según Gautier, 1982), antes de la compactación del sedimento y durante las primeras etapas de la diagénesis.

Bibliografía

- Badillo, J. M.; García-Mondéjar, J.; Pujalte, V. (1983). *Análisis del «Flysch Negro» (Albiense Sup. Cenomaniense Inf.) en la bahía de Arminza, Vizcaya*. Com. X Congreso Nacional de Sedimentología, 4.6-4.9 p.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (Secret. de Publ.), 398 p.
- Curtis, C. D.; Pearson, M. J.; Somogyi, V. A. (1975). *Mineralogy, chemistry and origin of a concretionary siderite sheet (clay-ironstone band) in the Westphalian of Yorkshire*. Min. Mag., 40, 385-393.
- Deer, W. A.; Howie, R. A. y Zussman, J. (1966). *An introduction to the rock-forming minerals*. London, Longmans, 528 p.
- Dickson, J. A. D. (1966). *Carbonate identification and genesis as revealed by staining*. Jour. Sed. Petrol 36, 491-505.
- Dickson, J. A. D. y Barber, C. (1976). *Petrography, chemistry and origin of early diagenetic concretions in the Lower Carboniferous of the Isle of Man*. Sedimentology, 23, 189-211.
- Feuille, P. (1971). *Les calcaires biogénique de L'albien et du Cenomanien pyrénéo-cantabrique: problèmes d'environnement sédimentaire*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, 9, 277-311.
- Gautier, D. L. (1982). *Siderite concretions: Indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous)*. Jour. Sed. Petr., 52-3, 859-871.
- J.C.P.D.S. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals*. 1.ª ed. Pennsylvania. U.S.A.
- Lippmann, F. (1955). *Ton, geoden und minerale des Barenne von Hoheneggelsen*. Geologische Rundschau, 43, 475-503.
- Oerte, G. y Curtis, C. D. (1972). *Clay-ironstone concretion preserving fabrics due to progressive compaction*. Geol. Soc. Am. Bull., 83, 2.597-2.606.
- Pascal, A. (1982). *Variations biosédimentaires dans les systèmes urgoniens Basco-Cantabriques (Espagne)*. Cretaceous Research 3, 83, 89.
- Pearson, M. J. (1974 a). *Siderite concretions from the Westphalian of Yorkshire: a chemical investigation of the carbonate phase*. Min. Mag., 39, 696-699.
- Pettijohn, F. J. (1975). *Sedimentary rocks*. 2.ª ed. Harper and Brothers, New York, 718 p.
- Raiswell, R. (1971). *The growth of Cambrian and Liasic concretions*. Sedimentology, 17, 147-171.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative Interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. Geol. Surv. Prof. Pap. 391-C.
- Zyl, C. V. (1982). *Rapid preparation of robust pressed powder briquettes containing a styrene and wax mixture as binder*. X-Ray Spectrometry, 11, 29-31.
- Weiss, Z. y Chmielova, M. (1981). *Modelování rentgenových difrakčních spekter vybraných karbonátů a jejich směsí*. Ca-sopies prominealogií a geologii, 26, 371-389.
- Zaritskii, P. V. (1964). En ruso. *Reemplazamiento isomorfo de CaCO₃ en las concreciones de siderita y siderita magnésiana de Donbas*. Dokl. Akad. Naul. 115, 1.341-1.344.

APROXIMACION A LA GENESIS DE LAS FLUORITAS DE CARRANZA (VIZCAYA). DATOS DE INCLUSIONES FLUIDAS, TIERRAS RARAS E ISOTOPOS C-O DEL ENCAJANTE

J. M. Herrero, M. Pérez-Alvárez y F. Velasco.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad del País Vasco. Apdo. 644.
48071 BILBAO

ABSTRACT. — Carranza fluorspars are described as a part of a Zn, Pb, Ba, F stratabound ore deposit with grey dolostone as gangue (Mina Anselma) or a vein deposit with sphalerite, galene and calcite filling alpine distensive fractures (Mina Matienzo). On the basis of fluorite fluid inclusions microtermometric studies, REE fractionation in fluorite and carbonates and C-O isotopes of dolomite and ankerite a genesis model is proposed. In this model a syndiagenetic, primary mineralization is originated at 60 °C in a reducing environment (mixing of meteoric and marine phreatic waters) which undergoes a late remobilization related with the alpine orogeny with fluids heated to 230-250 °C.

Key words: stratabound Zn-Pb-Ba-F ore deposit, Lower Cretaceous, fluorite, remobilization, fluid inclusions, REE, C-O isotopes, Carranza (Vizcaya, Spain).

RESUMEN. — Las fluorita de Carranza se presentan como parte de una mineralización estratoligada de Zn, Pb, Ba, F con una ganga de dolomía gris (Mina Anselma) o rellenando fracturas distensivas alpinas con blenda, galena y calcita (Mina Matienzo). Basados en estudios microtermométricos de inclusiones fluidas, de fraccionamiento de las tierras raras en fluorita y carbonatos y de

isótopos de C-O en la dolomita y anquerita se propone un modelo de génesis que supone una mineralización primaria sindiagenética a unos 60 °C (por mezcla de aguas dulces y saladas), en un ambiente reductor y una posterior removilización, ligada a la orogenia alpina, en la que las soluciones alcanzan los 230-250 °C.

Palabras clave: yacimiento estratoligado Zn-Pb-Ba-F, Cretácico inferior, fluorita, removilización, inclusiones fluidas, tierras raras, isótopos C-O, Carranza (Vizcaya).

Introducción

Las concentraciones de fluorita de la región vasco-cantábrica, siempre asociadas a mineralizaciones Pb-Zn, se circunscriben a dos épocas metalogénicas (Herrero y Velasco, 1985): el Paleozoico y el Cretácico inferior. Los indicios del Paleozoico se dan fundamentalmente en el macizo de Cinco Villas; las explotaciones más recientes se realizaron en Oyarzun (Guipuzcoa) y Vera de Bidasoa (Navarra). Las fluoritas asociadas a los materiales cretácicos sólo se han reconocido en la provincia de Vizcaya (yaci-

mientos de Carranza, Mañaria y Murélag a e indicios de Amorebieta y Musques).

En ese trabajo se analizan las fluoritas de la localidad de Carranza, que se emplazan en la ladera N. del Alto de las Conchas, próximas al barrio de Bosobrón (indicios de - nominados Calleja la Mesa, La Covacha y Anselma) y en las inmediaciones del barrio de Matienzo (concesiones Matienzo, Angela, La Leona, Francisco José, etc.). Las labores de Anselma, muy reducidas, se explotaron en los años 60, con leyes de 8-10 % de Pb y 5-6 % de Zn. En cambio las de Matienzo son más extensas, se conocen desde épocas romanas y se explotaron hasta mediados de los 70 por CEMINSA, extrayendo un todo-uno con una media de 5 % de fluorita, 4,5 % de blenda, 3 % de galena, 54 % de cuarzo y 32 % de calcita.

En la zona de las minas, se suceden materiales carbonatados, que Pascal (1985) atribuye al tercer sistema biosedimentario urgoniano (Clansayesiense a Albiense medio). Las series, subhorizontales, suponen el paso de unas calizas masivas de plataforma con Rudistas, dolomitizadas en algunos puntos (Peña de Moro) a una alternancia de niveles de calizas micríticas, espiculitas, margocalizas y margas con Tritaxia que representan las facies de cuenca (Loma de Mazo, Alto de las Conchas). En las zonas de transición (facies de talud) pueden darse aportes de terrígenos (desde calizas arenosas a areniscas calcáreas) con escaso desarrollo lateral y vertical.

En las facies de borde de plataforma y en el contacto con el talud aparecen concentraciones estratiformes y estratoligadas de blenda-galena con dolomías bandeadas, como en el caso de Chomín (Herrero et al., 1982), aunque en estas facies y especialmente en las de talud-cuenca abundan los filones rellenos por dolomita esfalerita y galena (La Peña, Santa Matilde, El Mazo, etc.).

En Anselma, hay una disseminación de sulfuros, fluorita y barita en una dolomita gris de cristales euhédricos submilimétricos limitados por estiliolitos. La esfalerita y la galena se presentan como cristales centimétricos o milimétricos dispersos en la dolomía. La barita desarrolla hábitos tabulares. La fluorita se presenta principalmente dise-

minada (cubos subhédricos centimétricos) y escasamente como masiva. Hay también anquerita espática. Existe cuarzo procedente del ópalo de las espículas silíceas (en avanzado estado de calcitización) y materia orgánica, piritita framboidal y algunos filosilicatos son frecuentes entre los romboedros de dolomita gris.

En la Covacha se aprovechó una fractura rellena por calcita, fluorita y dolomita, con algo de galena, en las inmediaciones de Anselma. Equivaldría a la paragénesis de removilización; a este yacimiento pertenecen las muestras denominadas como «Anselma removilizada». En Calleja La Mesa se da una concentración en fracturas N165, con reemplazamiento lateral de las calizas margosas, resultando una mineralogía similar a Anselma y La Covacha, aunque sin barita.

En Matienzo la mineralización es claramente filoniana, con fracturas N150, verticales, con potencias que van desde algunos milímetros hasta 2-3 m., y que se rellenan con fluorita, esfalerita, galena y calcita (en hábitos masivos o en cristales anhédricos centimétricos). Se produce una aureola de silicificación de las calizas margosas y espiculitas encajantes. No hay dolomita, si bien en los filones paralelos situados más al este sí está presente y en cambio carecen de fluorita.

Características de las inclusiones fluidas

Existe una gran similitud entre las inclusiones de ambos yacimientos, en cuanto a forma, tipo y tamaño, aunque en la fluorita que hemos llamado Anselma disseminada, tenemos las inclusiones de menor tamaño: entre 6 y 20 μm (media de 12 μm aproximadamente). Su morfología es variable, aunque en general se trata de inclusiones más o menos redondeadas, o elongadas, sin que tengamos seguridad para poder clasificarlas como primarias o secundarias teniendo en cuenta los criterios de Roedder (1984). Son bifásicas, con fase líquida acuosa y fase gaseosa de vapor de H_2O , en la que el gas supone generalmente del 10 al 15 % de volumen total de la inclusión. (Fig. 1).

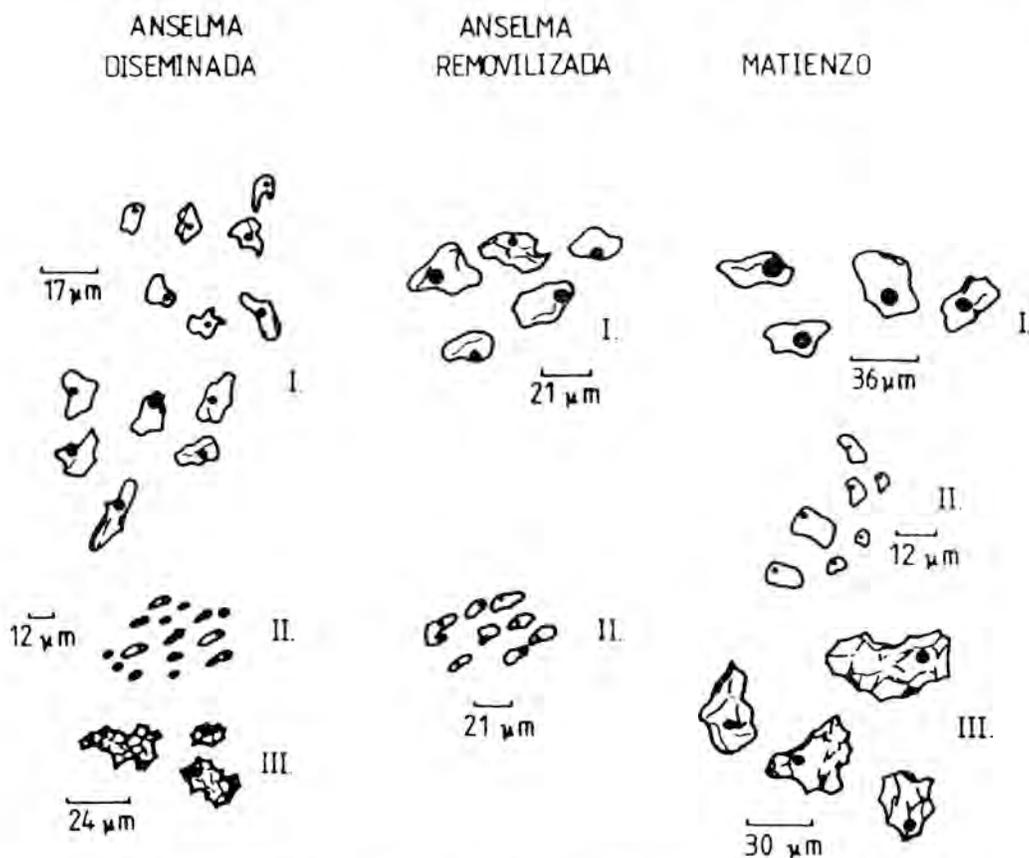


Figura 1. Morfología y tamaño de las inclusiones fluidas en fluoritas de Carranza.

Las inclusiones tipo I, que son las que fundamentalmente se han estudiado, se presentan con formas entre redondeadas y geométricas. Su tamaño medio es bastante superior al de las inclusiones de tipo II, con una relación V_{gas}/V_{total} de un 10 %. Aparecen aisladas, pero también agrupadas en determinadas zonas de los cristales. Las inclusiones de tipo II, de carácter netamente secundario, aparecen agrupadas y alineadas a lo largo de planos de fractura o de exfoliación. Sus formas son bastante redondeadas y elongadas, con una burbuja de gas que representa aproximadamente entre el 1 y el 5 % del volumen total. En ellas es frecuente la observación de fenómenos de «necking down». El tipo III está compuesto por un grupo de inclusiones de forma bastante compleja, estrelladas, de tamaños variables (pueden alcanzar hasta las 60 μm).

A menudo presentan una relación volumétrica de gas respecto al volumen total del orden del 15 %. Sus temperaturas de homogeneización no han podido determinarse, ya que en general se encuentran abiertas.

Es interesante notar que no se ha evidenciado ninguna relación entre los diferentes tipos morfológicos y las diferentes temperaturas de homogeneización obtenidas.

Datos microtermométricos

Las muestras fueron seleccionadas de entre los fragmentos exfoliados de los cristales de fluorita que se mostraban más limpios y transparentes; en algunas ocasiones se realizaron láminas doblemente pulidas, especialmente para agregados policristalinos de fluorita asociados al resto de la minera-

lización. El espesor más adecuado para las secciones varía entre 0.3 y 1 mm., proporcionando un elevado número de inclusiones a estudiar.

Como aparato microtermométrico para la realización de las medidas se ha usado una platina calentadora-refrigerante Chaixmeca, cuyas características y el grado de precisión de sus medidas han sido descritas por Poty et al. (1976). En este estudio se ha usado

un objetivo de 50 x, con gran distancia focal. Los datos de temperaturas se presentan sin correcciones de presión ni salinidad, por lo que debemos tomar los resultados obtenidos como de temperaturas mínimas.

Temperaturas de homogeneización

Las Figs. 2a, 3a, y 4a presentan los histogramas correspondientes a las tempe-

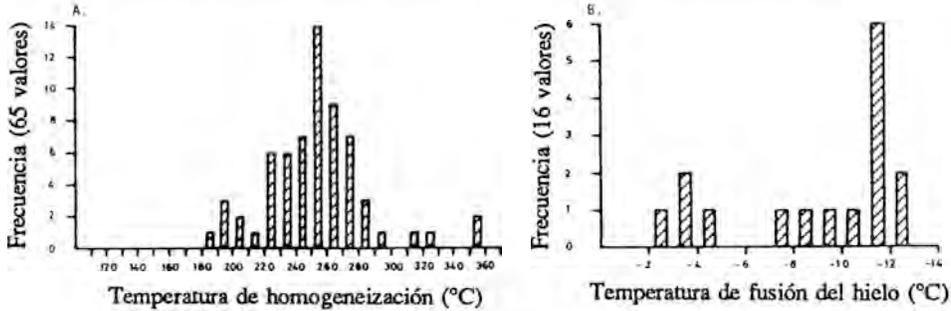


Figura 2. Fluorita diseminada de mina Anselma. A) Histograma de temperaturas de homogeneización. B) Histogramas de temperaturas de fin de fusión del hielo.

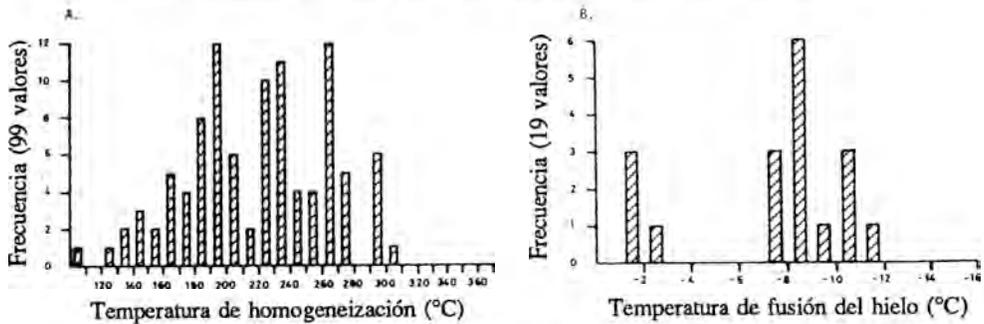


Figura 3. Fluorita removilizada de mina Anselma. Frecuencias de temperaturas de homogeneización (A) y de fin de fusión del hielo (B).

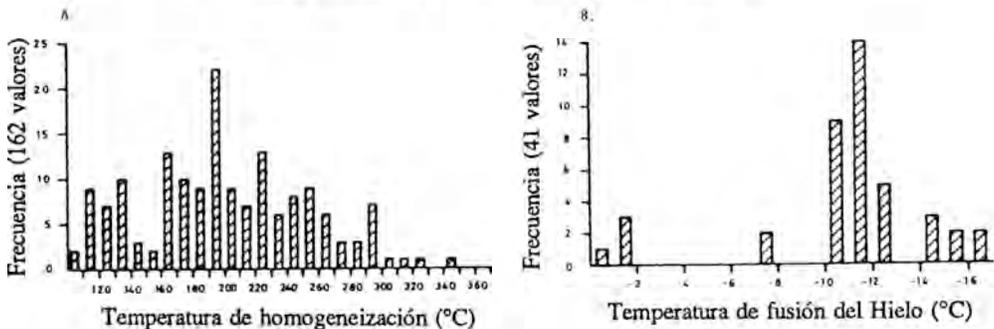


Figura 4. Microtermometría de inclusiones fluidas en fluoritas de Matienzo. Histogramas de temperaturas de homogeneización (A) y de fin de fusión del hielo (B).

raturas de homogeneización (Th) de las inclusiones, para los tres tipos de mineralizaciones muestreadas. Se han estudiado aquellas inclusiones de tamaño superior a 3 μm , evitando por tanto las que forman nubes de puntos sobre planos cristalográficos o fracturas cicatrizadas. El análisis de estos gráficos permite considerar a «Anselma removilizadas» y «Matienzo» como un único grupo algo diferente de «Anselma diseminada».

Las frecuencias de Th en «Anselma» ofrecen un histograma bien definido (Fig. 2a), revelando un máximo principal hacia los 250 °C, y otro más pequeño hacia los 190 °C que coincide con el máximo principal de Matienzo. Los valores dispersos por encima de 300 °C podemos atribuirlos al «stretching» de algunas inclusiones (Bodnar y Bethke, 1984).

Los valores de frecuencia de Th correspondientes a «Anselma removilizada» (Fig. 3a) dibujan un histograma atípico, en dientes de sierra, como consecuencia de repetirse algunas medidas con valores hacia los 140, 190, 230 y 260 °C. El promedio de frecuencias podría estar hacia los 220-230 °C.

Un modelo similar se da en «Matienzo», también con valores dispersos de Th (Fig. 4a), aunque podemos estimar una media aproximada de unos 190 °C, con un pequeño máximo hacia los 130 °C y valores dispersos por encima de los 300 °C igualmente atribuibles a fenómenos de «stretching».

Estos modelos de histogramas en crestas plantean la disyuntiva de interpretarlos como fluctuaciones de temperatura en diferentes etapas de depósito o como consecuencia de medir un mayor número de determinadas inclusiones (errores de muestreo).

Temperaturas de congelación y salinidad

Al igual que ocurre con las temperaturas de homogeneización, los histogramas de frecuencias de temperaturas de fin de fusión (Tf) de los cristallitos de hielo en las inclusiones congeladas son similares en el caso de «Anselma removilizada» y «Matienzo» (Figs. 3b y 4b) y algo diferentes de «Anselma diseminada» (Fig. 2b).

Los valores de Tf en «Anselma diseminada» son relativamente dispersos, reflejándose un pequeño máximo hacia los -3 °C, que aplicando la ecuación de Potter et al. (1978) dan salinidades equivalentes a un 5 % de NaCl, y otro máximo más importante a -11 °C (salinidad equivalente a 15 % de NaCl).

En «Anselma removilizada» también hay dos poblaciones de Tf, una primera hacia -1 °C (salinidad del 1.7 %) y otra principal con un máximo hacia -8 °C (equivalente a 11.2 % de NaCl). De igual modo en «Matienzo» se da la población minoritaria de inclusiones de Tf de -1 °C y otra que puede llegar a -16 °C (salinidad del 19.6 % NaCl) con un máximo hacia -11 °C (contenido salino equivalente a un 15 % de NaCl).

Al estudiar comparativamente inclusiones en las que se dispone a la vez de medidas de Tf y Th, se constata que no existe ninguna dependencia entre ambas temperaturas, ya que tanto los fluidos de salinidades bajas como los de altas dan temperaturas de homogeneización con valores entre 130 y 270 °C (Fig. 5).

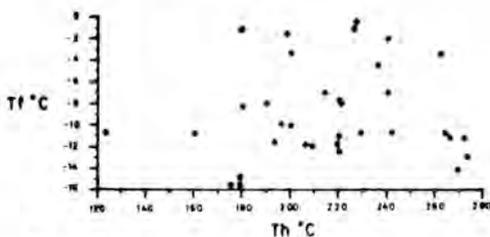


Figura 5. Representación de las temperaturas de homogeneización frente a las de fin de fusión del hielo en inclusiones de fluoritas de Carranza.

Datos isotópicos de C y O en los carbonatos encajantes

Se han analizado (Sección de Isótopos de BRGM, Orléans) los isótopos de C y O de la dolomita anhédrica gris, de grano fino, en que aparece diseminada la mineralización de Anselma y de la ankerita espática blanca de removilización del mismo yacimiento. La dolomita presenta valores de $\delta\text{C}^{13}\text{PDB}$ de -3.5 ‰ y $\delta\text{O}^{18}\text{PDB}$ de -1.5 ‰ (=

29.4 ‰ $\delta O^{18}SMOW$), mientras que la anquerita tiene una composición de $\delta C^{13}PDB$ de 2.4 ‰ y $\delta O^{18}PDB$ de -12.6 ‰ y ($\delta O^{18}SMOW$ 17.8 ‰).

Estos datos permiten concluir que la dolomita «primaria» de Mina Anselma está próxima, en cuanto a composición isotópica, al campo de las dolomías originadas por mezcla de aguas meteóricas y marinas (Boles, 1978) y según los esquemas de Schroll (1984) estaría en una posición intermedia entre los carbonatos de las geodas sedimentarias de aguas dulces y los menos evolucionados en que encaja la mineralización de yacimientos de tipo Mississippi Valley. La temperatura de formación, deducida del fraccionamiento de isótopos de oxígeno entre dolomita y agua (Boles, 1978), sería próxima a los 55 °C.

En cuanto a la anquerita de removilización, presenta valores isotópicos próximos al campo de las dolomías hidrotermales de bajas temperaturas y en el esquema de Schroll (1984) se situaría en etapas intermedias de evolución del campo de los yacimientos alpino-orientales. La extrapolación de los datos de Boles (1978) para la anquerita de Wilcox, indicaría que la anquerita de Anselma se habría formado a unos 230 °C.

Fraccionamientos de los elementos de las tierras raras en fluoritas y carbonatos.

Se ha determinado el contenido en elementos de las tierras raras (REE) de las muestras de fluorita y carbonatos, mediante espectrometría de emisión por plasma de argón (ICP), en los laboratorios del CRPG de Nancy (Francia). Las muestras analizadas (Tabla 1) son las fluoritas FV1 (Anselma diseminada), FV2 (Anselma removilizada), FV3 (Matienzo incolora) y FV4 (Matienzo violeta), la dolomita «primaria» de Anselma (CV4) y la anquerita removilizada del mismo yacimiento (CV5).

La primera observación a destacar es que la suma de las tierras raras analizadas (10 elementos) es muy baja, tanto en las fluoritas (de 8.8 a 16.5 ppm) como en los carbonatos (18.5 ppm en la dolomita y 10.4 en la anquerita) y que en los minerales es-

Tabla 1

Contenidos y relaciones entre elementos de las tierras raras en fluoritas (FV) y carbonatos (CV) de Carranza. (1) Valores de condritas para normalización de Wakita et al. (1971)

	Cond (1)	FV 1	FV 2	FV 3	FV 4	CV 4	CV 5
La	0.34	0.27	0.17	0.12	0.17	3.83	1.22
Ce	0.91	13.24	7.41	5.34	8.91	10.82	7.87
Nd	0.64	1.52	0.5	0.56	1.23	2.16	0.72
Sm	0.195	0.27	0.06	0.43	0.50	0.47	0.09
Eu	0.073	0.09	0.04	0.08	0.09	0.1	0.04
Gd	0.26	0.71	0.43	0.82	0.90	0.61	0.35
Dy	0.3	0.22	0.08	1.13	0.68	0.22	0.04
Er	0.2	0.1	0.04	0.57	0.31	0.18	0.06
Yb	0.22	0.04	0.04	0.49	0.19	0.1	0.01
Lu	0.034	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01
ΣREE	3.172	16.5	8.81	9.58	13.02	18.50	10.43
Y	5.85	5.14	25.22	11.75	1.64	0.75	
$\Sigma REE+Y$		22.35	13.95	32.8	24.77	20.14	11.18
Eu*		0.15	0.07	0.20	0.22	0.17	0.07
Eu/Eu*		0.60	0.56	0.41	0.41	0.58	0.61
Ce*		1.20	0.54	0.46	0.89	7.66	2.52
Ce/Ce*		11.01	13.71	11.14	10.05	1.38	3.13
(Te*)	0.047	0.08	0.05	0.16	0.13	0.07	0.03
ΣCe		51.33	51.33	51.33	51.33	17.66	22.48
(Te atom)		5.12E-4	2.84E-4	1.02E-3	8.47E-4	4.85E-4	2.19E-4
(Te/Ce at)		4.00E-8	2.22E-8	7.99E-8	6.61E-8	1.03E-7	3.90E-8
(Te/La at)		2.64E-11	2.32E-11	1.18E-10	6.92E-11	1.65E-10	2.49E-11
Ce atom		12.807	12.807	12.807	12.807	4.406	5.609
Yb atom		0.0002	0.0002	0.0028	0.0011	0.0006	0.0001
La atom		0.0019	0.0012	0.0009	0.0012	0.0276	0.0088
Yb/Ce at		1.80E-8	1.80E-8	2.21E-7	8.57E-8	1.31E-7	1.03E-8
Yb/La at		1.19E-11	1.89E-11	3.28E-10	9.7E-11	2.10E-10	2.65E-11
La/Sm		1.00	2.83	0.28	0.34	8.15	13.56
Gd/Lu		17.75	10.75	20.50	22.50	61.00	35.00

tudiados, los espectros de distribución de los REE son muy similares (Fig 6). Lo primero podría interpretarse por la fuerte adsorción de los REE al paso de las soluciones a través de sedimentos pelíticos, ricos en arcillas (Möller y Morteani, 1983). La similitud de los modelos de fraccionamiento sugieren que probablemente la fluorita y los carbonatos sean cogenéticos o que entre ellos se haya producido un intercambio de REE. En la mineralización de Anselma, por ejemplo, se observan gráficas de fraccionamiento paralelas en las que decrece el contenido en REE en el sentido: dolomita primaria, fluorita diseminada, anquerita removilizada a fluorita removilizada (Fig. 6b).

Otro hecho importante son las fuertes anomalías en Ce (positiva) y Eu (negativa). En el caso del cerio, se obtiene una media de 11 en la relación Ce/Ce* de las fluoritas y valores de 1.4 en la dolomita y 3.1 en la anquerita. Según Möller (1983) las anomalías positivas de Ce no son comunes en la naturaleza, aunque se han encontrado valores altos en los nódulos de Fe-Mn de tipo oxihidrato, formados en los fondos oceánicos, ya que éstos toman Ce^{4+} del agua de mar; en consecuencia, ésta y los sedimentos

marinos adquieren una fuerte anomalía negativa en Ce. Por tanto una posible explicación a la anomalía en Ce de los minerales de Carranza sería que las soluciones hayan recogido una alta cantidad de Ce del agua de mar, en circulación en la zona de diagénesis marina freática activa.

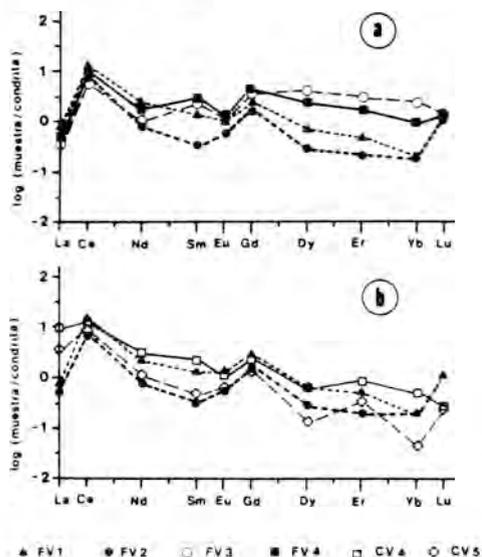


Figura 6. Diagramas de fraccionamiento de REE en fluoritas de Carranza (a) y en carbonatos y fluoritas der Anselma (b).

En el caso de europio, los valores Eu/Eu^* van de 0.4 a 0.6 en la fluorita y es de 0.6 en los carbonatos. La anomalía es algo mayor en Matienzo que en Anselma. Se pueden argüir dos posibles causas que den estas anomalías negativas:

- (1) Que la anomalía sea heredada por la solución madre (Grappin et al., 1979); en este sentido rocas como los granitos y minerales como la biotita tienen fuertes anomalías negativas en Eu. En nuestro caso, la dolomita «primaria» de Anselma es deficitaria en Eu^{3+} .
- (2) Un fluido formado en condiciones oxidantes, y rico en Eu^{3+} (e. g. por alteración de feldespatos) puede hacerse reductor (e.g. reducción bacteriana, mezcla con soluciones altamente re-

ductoras) y pasar a Eu^{2+} , que no co-precipitaría con el Ca, dando anomalías negativas (Möller y Morteani, 1983). Se sabe que el Eu^{3+} puede reducirse en facies euxínicas a Eu^{2+} y éste puede fijarse con el Sr^{2+} , Pb^{2+} o Ba^{2+} , lo que provocaría anomalías negativas.

Otro tipo de relaciones pueden ponerse de manifiesto con los diagramas de variación (Möller, 1983) entre las relaciones atómicas de Tb/Ca vs. Tb/La (en fluoritas) o de Yb/Ca vs. Yb/La (en carbonatos, especialmente calcita). En nuestro caso, al no disponer de datos del Tb los hemos estimado por extrapolación entre las concentraciones normalizadas de Gd y Dy. Los valores de las relaciones atómicas de Tb/La entre 0.2 y 1.2 y de Tb/Ca del orden de 10^{-8} permiten estimar que las fluoritas estudiadas estarían dentro del campo de las fluoritas sedimentarias, con relaciones Tb/Ca próximas a las del distrito de Bleiberg-Kreuth (mineralizaciones que encajan en los carbonatos triásicos de los Alpes, Hein et al., 1984), aunque algo más fraccionadas.

Los diagramas de variación confeccionados con el Tb y con el Yb son similares (Fig 7). El eje horizontal (Yb/La o Tb/La) es el índice de removilización y nos

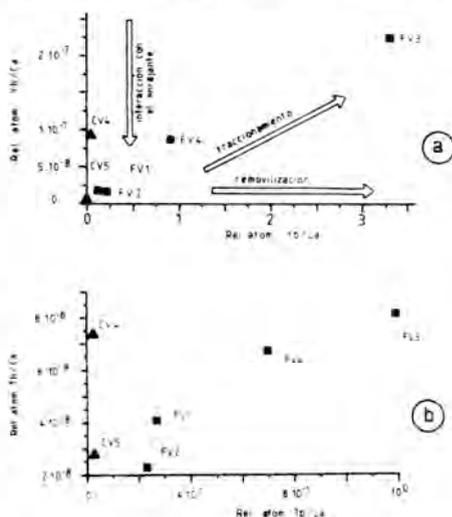


Figura 7. Variogramas Yb/Ca-Yb/La (a) y Tb/Ca-Tb/La (b) en fluoritas y carbonatos de Carranza.

indica que ésta ha sido importante desde el depósito de la fluorita de Anselma a la de Matienzo. El eje vertical (Yb/Ca o Tb/Ca) es el índice ambiental y un descenso en esta relación nos indicaría una mayor interacción de las soluciones con el encajante, disminuyendo su contenido en tierras raras. De este modo pueden explicarse las bajas relaciones Yb/Ca de la anquerita removilizada, respecto de la dolomita «primaria» y Tb/Ca de la fluorita diseminada de Anselma, respecto de la removilizada del mismo yacimiento. El eje diagonal es el índice de fraccionamiento de las tierras raras y el sentido creciente caracterizaría una cristalización primaria, donde los últimos estudios de cristalización o los más alejados del área fuente (caso de la fluorita incolora de Matienzo) serían más ricos en Tb, pero más pobres en La al irse agotando los iones F^- en disolución. Una posible secuencia de depósito sería FV1, FV4, FV3.

Conclusiones

- (1) Los datos isotópicos de la dolomita euhédrica, la similitud de los modelos de fraccionamiento de las tierras raras, así como las anomalías positiva en Ce y negativa en Eu y las altas salinidades de las inclusiones fluidas (15 % equivalente en NaCl), sugieren que la mineralización primaria estratoligada de Anselma (dolomita, fluorita, barita y sulfuros de Zn y Pb encajantes en carbonatos urgonianos de facies de talud-cuenca) se produjo a bajas temperaturas (unos 60 °C), en un ambiente reductor, como consecuencia de una diagénesis con mezcla de aguas meteóricas y marinas que involucró un flujo importante y continuado de agua de mar lixiviando elementos contenidos en los sedimentos próximos.
- (2) Los datos de temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas en las fluoritas (130-250 °C), la composición isotópica de la anquerita de Anselma (temperaturas deducidas de 230 °C), la disminución en el contenido de REE (y el paralelismo descendente de

sus gráficas de fraccionamiento) y los diagramas de variación Tb/Ca–Tb/La e Yb/Ca–Yb/La, permiten concluir que se ha producido una importante removilización como consecuencia de focos térmicos locales. Se da una interacción con el encajante (especialmente con el material arcilloso) con disminución de los contenidos en Tb e Yb, patente en el paso de dolomita anquerita y de fluorita diseminada a removilizada. En relación con esta removilización posiblemente se haya producido una dilución de algunas soluciones, como demuestran las inclusiones de baja salinidad (1.7-3 % equivalente en NaCl).

- (3) Las fluoritas de Matienzo, ocupando fracturas creadas en la orogenia alpina, representan un mayor grado de removilización y por tanto una etapa más avanzada en la cristalización que las fluoritas de Anselma, de las que probablemente derivan las soluciones. Como datos adicionales, resaltemos la silicificación hidrotermal del encajante de Matienzo y la existencia, a unos 2 Km., de un balneario de aguas termales (Baños de Molinar), donde el manantial surge a 31 °C con un contenido salino de 0.5 ‰ de NaCl.

Bibliografía

- Bodnar, R. J. y Bethke, P. M. (1984). *Systematics of stretching of fluid inclusions I: «Fluorite and Sphalerite at 1 atmosphere confining pressure»*. Econ. Geology, 79, 141-161.
- Boles, J. R. (1978). *Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of Southwest Texas*. Contrib. Mineral. Petrol., 58, 13-22.
- Grappin, C., Treuil, M., Yaman, S., y Touray, J. C. (1979). *Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche occidentale (France)*. Mineral. Deposita, 14, 297-309.

- Hein, U. F., Möller, P. y Schneider, H. J. (1984). *Rare earth element fractionation in fluorite as a geochemical indicator of ore deposition in Triassic carbonate rocks of the Eastern and Southern Alps*. N. Jb. Miner. Mh., 1984, 305-316.
- Herrero, J. M., Velasco, F., y Fortune, J. P. (1982). *Estudio preliminar sobre las mineralizaciones de hierro y plomo-zinc-flúor en ambiente carbonatado del oeste de Vizcaya*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 5, 183-190.
- Herrero, J. M. y Velasco, F. (1985). *Rasgos geológicos y metalogénicos del extremo Oeste de la cadena pirenaica*. En: «Yacimientos de Zn, Fe y Mg asociados a rocas carbonatadas en la región vasco-cantábrica». II Reunión AEGYM. Reocin, Gallarta, Eugui. Octubre-85, 13-33.
- Möller, P. (1983). *Lanthanoids as a geochemical probe and problems in Lanthanoid geochemistry. Distribution and behaviour of Lanthanoids in non-Magmatic phases*. En: Sinha, S. P. (ed), «Systematics and the properties of the Lanthanides», D. Reidel, Dordrecht, 561-616.
- Möller, P. y Morteani, G. (1983). *On the geochemical fractionation of rare-earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits*. En Augustithis, S. S., ed., «The significance of trace elements in solving petrogenetic problems», Theophrastus, Atenas, 747-791.
- Pascal, A. (1985). *Les systèmes biosédimentaires urgoniens (Aptien-Albien) sur la marge nord-ibérique*. Mém. Géol. Univ. Dijon, 10, BRGM, Orléans. 569 p.
- Potter, R. W., Chynne, M. A., y Brown, D. L. (1978). *Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions*. Econ. Geology, 73, 284-285.
- Poty, B., Leroy, J., y Jachimowicz, L. (1976). *A new device for measuring temperatures under the microscope: the Chaixmeca microthermometry apparatus*. Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr., 99, 182-186.
- Roedder, E. (1984). *Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy*, Vol. 12. Mineralogical Society of America, Washington, 644 p.
- Schroll, E. (1984). *Geochemical indicator parameters of Lead-Zinc ore deposits in carbonate rocks*. En: «Syngensis and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits», A. Wauschkuhn et al., (ed). Springer Verlag, Berlín-Heidelberg. 294-305.
- Wakita, H., Rey, P. y Schmitt, R. A. (1971). *Abundances of the 14 rare earth elements and other trace-elements in Apollo 12 samples: five igneous and one breccia rocks and four soils*. Proc. 2nd Lunar Sci. Conf., 1319-1329.

GEOQUIMICA DE LAS ZONAS DE OXIDACION DE LOS YACIMIENTOS DE Fe-Pb-Zn DE LA SIERRA DE CARTAGENA (SE. DE ESPAÑA)

López García, J. A. ¹; Manteca, J. I. ²; Astudillo, J. ³

¹ Dto. de Cristalografía y Mineralogía. U.C.M. Madrid.

² S.M.M. Peñarroya España.

³ Empresa Nacional del Uranio (E.N.U.S.A.).

ABSTRACT. — The oxidized stratiform ores of the Sierra of Cartagena proceed from two different types of primary paragenesis.

A) Sulphides-carbonates-silica-greenalite-magnetite

B) Sulphides-carbonates-silica.

In this paper a statistic geochemical study of Pb and Zn distributions has been done, considering these two different primary ore paragenesis.

The topography, primary ore paragenesis and the depth of oxidation zone, are the main factors in the Pb-Zn distribution, and in the mineralogical composition of the oxidation zones.

Key words: oxidation zone; Pb-Zn distribution, Sierra de Cartagena.

RESUMEN. — Las mineralizaciones estratiformes de la Sierra de Cartagena proceden de dos tipos de paragénesis primarias.

A) Paragénesis con greenalita-magnetita-sulfuros-carbonatos-sílice.

B) Paragénesis con sulfuros-carbonatos-sílice

En este trabajo se ha realizado un estudio estadístico de la distribución de Pb y Zn en estas mineralizaciones oxidadas, teniendo en cuenta la paragénesis primaria de que proceden.

Este estudio unido a los datos mineralógicos ha revelado que la topografía, la paragénesis primaria original y la profundidad de emplazamiento de estas zonas oxidadas, son los factores que determinan la distribución de Pb y Zn y la mineralogía de cada una de las zonas oxidadas.

Palabras clave: Sierra de Cartagena, zonas de oxidación. Distribución de Pb y Zn.

1. Introducción

Los yacimientos estratiformes de Fe-Pb-Zn que existen en la Sierra de Cartagena, presentan dos tipos de paragénesis primarias diferentes (Oen et al., 1975).

A.— Mineralizaciones con greenalita-magnetita-sulfuros-carbonatos y sílice.

B.— Mineralizaciones con sulfuros-carbonatos y sílice.

Estas mineralizaciones, cuando están emplazadas en zonas próximas a la superficie, han sufrido una alteración supergénica, dando lugar a zonas de oxidación, cuyas características mineralógicas y geoquímicas son diferentes en función de la mineralogía pri-

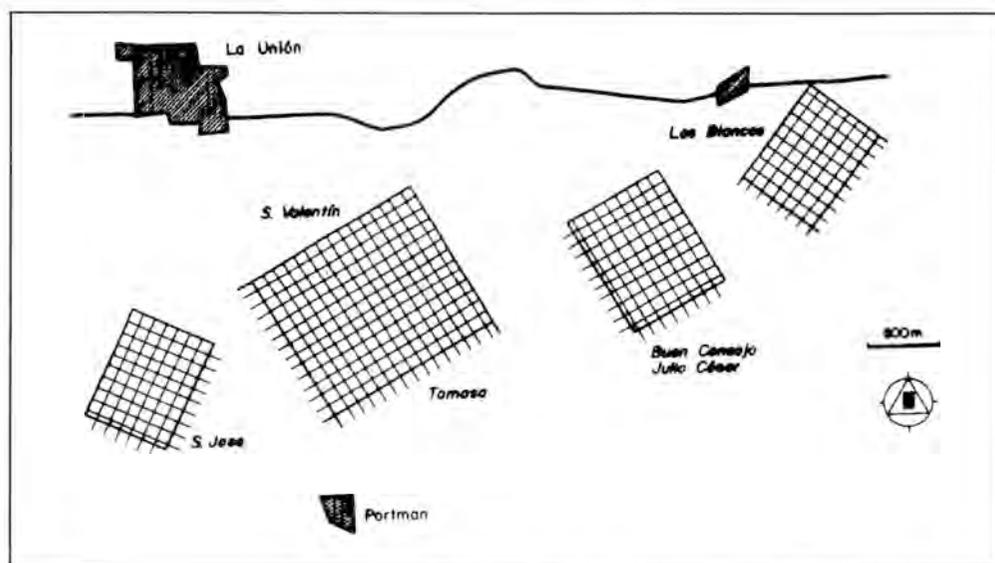


Figura 1. Mallas de Sondeos.

maría, y de la profundidad de emplazamiento (López García, 1985).

En este trabajo se ha realizado un estudio estadístico de los contenidos en plomo y zinc de muestras procedentes de las mineralizaciones estratiformes oxidadas, procedentes de las paragénesis primarias anteriormente citadas, con el fin de determinar la distribución geoquímica de estos elementos en estas zonas.

Las muestras recogidas para abordar este estudio proceden de testigos de sondeos realizados por la S.M.M. Peñarroya España. Las muestras de estos sondeos están expresadas en la Fig. 1. Las muestras de paragénesis A pertenecen a la cantera de S. Valentín y Tomasa, y las de paragénesis B a las canteras de Buen Consejo, Los Blancos y San José. Se han tomado un total de 362 datos para la mineralización procedente de la paragénesis A, y 336 datos para las mineralizaciones procedentes de la paragénesis B.

2. Zonas de oxidación procedentes de paragénesis con greenalita-magnetita

Estudio estadístico

El estudio estadístico de plomo y zinc se

ha realizado considerando que la distribución es lognormal.

En el caso del plomo, se pueden diferenciar dos poblaciones representadas en la Fig. 2. La población I comprende las muestras con un contenido en este elemento, inferiores al 0,42 %, y representa al 27 % del total de las muestras. Los valores de significación para esta población son :

$$\mu - \sigma = 0,10; \mu = 0,20 \text{ y } \mu + \sigma = 0,34.$$

La población II comprende las muestras con una concentración de plomo mayor de 0,42 % y representa el 72 % de las muestras. Sus valores de corte son:

$$\mu - \sigma = 0,65; \mu = 1,30 \text{ y } \mu + \sigma = 2,60.$$

En el estudio estadístico del zinc se han diferenciado igualmente dos poblaciones (como se puede observar en la Fig. 3). La población I comprende las muestras con valores de zinc menores de 0,40 % y representa el 34 % de los valores analizados. Los niveles de significación para esta población son de:

$$\mu - \sigma = 0,07; \mu = 0,14 \text{ y } \mu + \sigma = 0,30.$$

La población II del zinc comprende las muestras con valores mayores de 0,42 % y representa el 66 % de las muestras analizadas. Los valores de significación para esta población son:

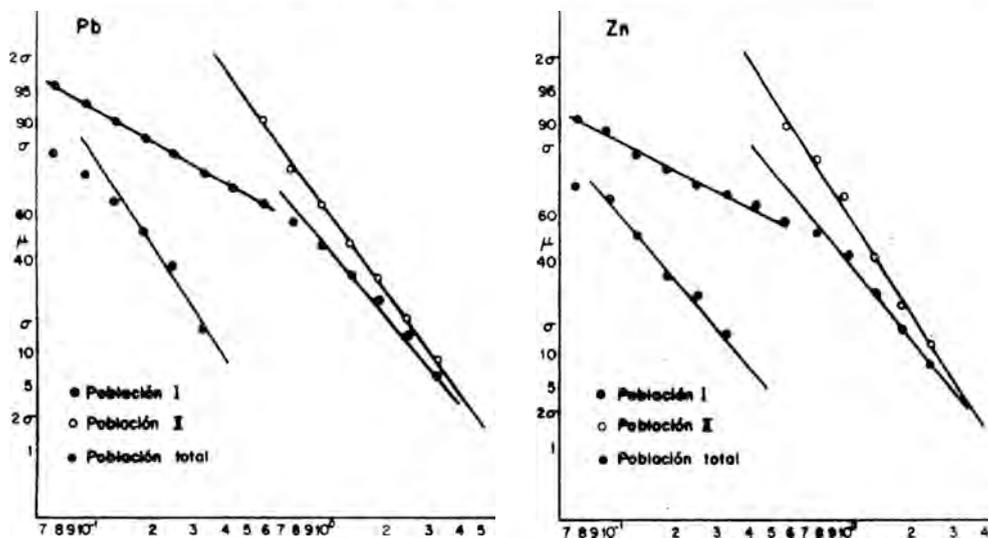


Figura 2 y 3. Distribución de Pb y Zn (Paragénesis A).

$\mu - \sigma = 0,68$; $\mu = 1,23$ y $\mu + \sigma = 2,20$.

Las muestras de zonas oxidadas procedentes de la paragénesis A, se encuentran situadas en niveles superficiales, cuya extensión en profundidad no suele sobrepasar los veinte metros. En el estudio realizado de la distribución en profundidad del Pb y Zn, no se ha encontrado para ninguno de los dos elementos una zonalidad, que esté rela-

cionada con la profundidad a la que estén emplazadas las muestras.

Distribución regional de Pb y Zn

Las medias ponderadas de Pb y Zn en los diferentes sondeos, se han representado en las Figs. 4 y 5. Como se observa, se pueden diferenciar tres zonas en función de

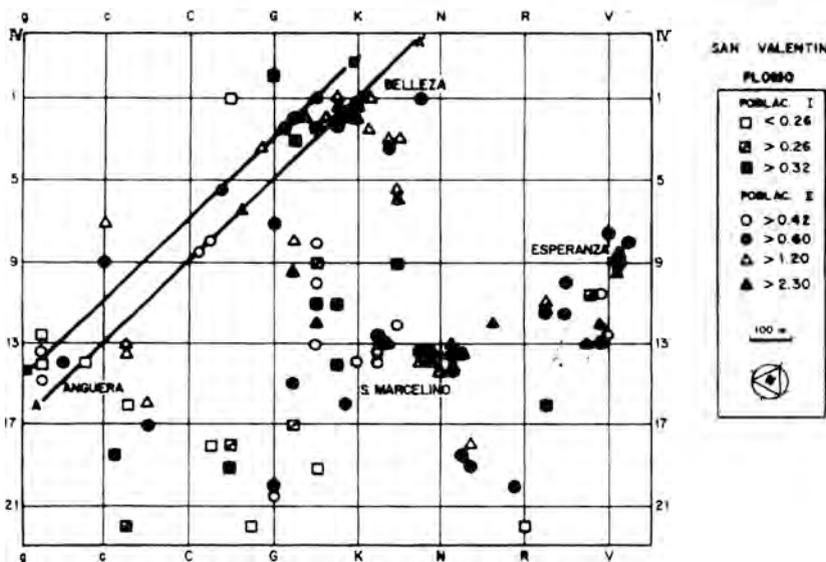


Fig. 4. Contenidos medios de Plomo.

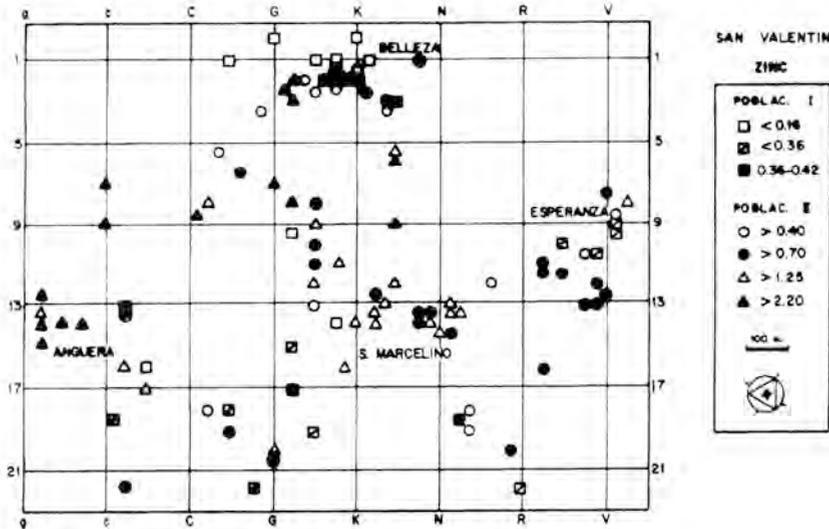


Figura 5. Contenidos medios de Zinc.

los contenidos medios en estos elementos, que hemos denominado:

Zona de Anguera: se caracteriza por bajos contenidos en plomo y contenidos en zinc elevados.

Zona de Belleza: se caracteriza por altos contenidos en plomo y bajos contenidos en zinc.

Zona de S. Marcelino: caracterizada porque los contenidos en plomo y zinc presentan valores intermedios.

En la Fig. 6, se han representado en escala logarítmica las concentraciones de plomo frente a las de zinc de las medias ponderadas de los distintos sondeos. Se puede observar que la relación Zn/Pb es menor de 1 en la zona de Belleza; próxima a 1 en la zona de San Marcelino, y mayor de 1 para los sondeos de la zona de Anguera.

Se ha realizado un corte geológico entre la zona de Belleza y la de Anguera (Fig. 7), en la que hemos representado la zona de oxidación, y la relación Zn/Pb en diferentes sondeos situados. Se puede observar que en las zonas más elevadas esta relación Zn/Pb es muy baja, y a medida que descendemos en el perfil topográfico esta relación va aumentando; alcanzando su máximo valor, en las zonas más bajas. Esto, pone de manifiesto una clara relación entre los contenidos en plomo y zinc y la topografía, de

manera que en las zonas más elevadas topográficamente, el zinc ha sido lixiviado y depositado en las zonas más deprimidas. Por otra parte, el plomo apenas sufre transporte, por lo que en las zonas más deprimidas, los contenidos en este elemento son más bajos.

Desde el punto de vista mineralógico también existen notables diferencias en estas tres zonas, así en la zona de Belleza, el plomo se encuentra en forma de carbonatos (cerusita) y como sulfatos (anglesita y plumbojarosita) fundamentalmente. Al descender en el perfil topográfico, se hacen más abundantes los óxidos de manganeso, con cantidades variables de plomo y zinc. Y finalmente en las zonas deprimidas, de borde, como es la zona de Anguera, el plomo es escaso y el zinc se concentra principalmente en forma de carbonato (López García, 1985).

3. Zonas de oxidación de paragénesis de sulfuros y carbonatos

El estudio de muestras oxidadas procedentes de la paragénesis B, se ha realizado en testigos de sondeos, de tres explotaciones diferentes: San José, Los Blancos y

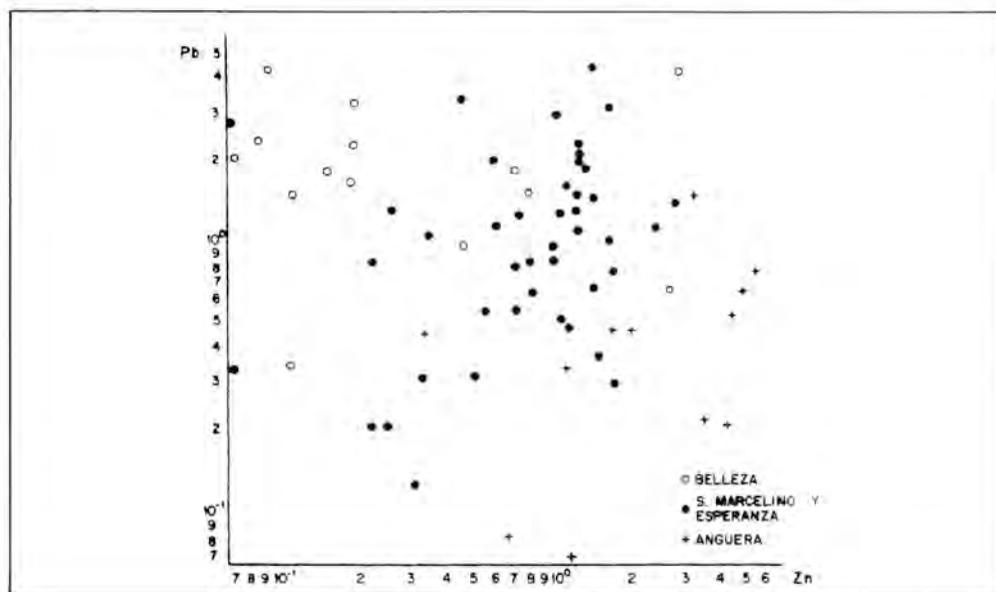


Fig. 6. Correlación logarítmica de Pb/Zn (Paragénesis A)

Buen Consejo. La característica de estas zonas de oxidación es que están emplazadas en niveles más profundos que las procedentes de paragénesis A, no aflorando en su superficie.

Estudio estadístico de Pb y Zn

Se pueden diferenciar en las muestras

procedentes de la paragénesis B dos poblaciones para plomo y zinc (Fig. 8).

La población I de plomo comprende muestras con concentraciones de plomo menores del 1 % y representa el 66 % de las muestras con niveles de significación:

$$\mu + \sigma = 0,12; \mu = 0,30 \text{ y } \mu + \sigma = 0,75.$$

La población II comprende las muestras

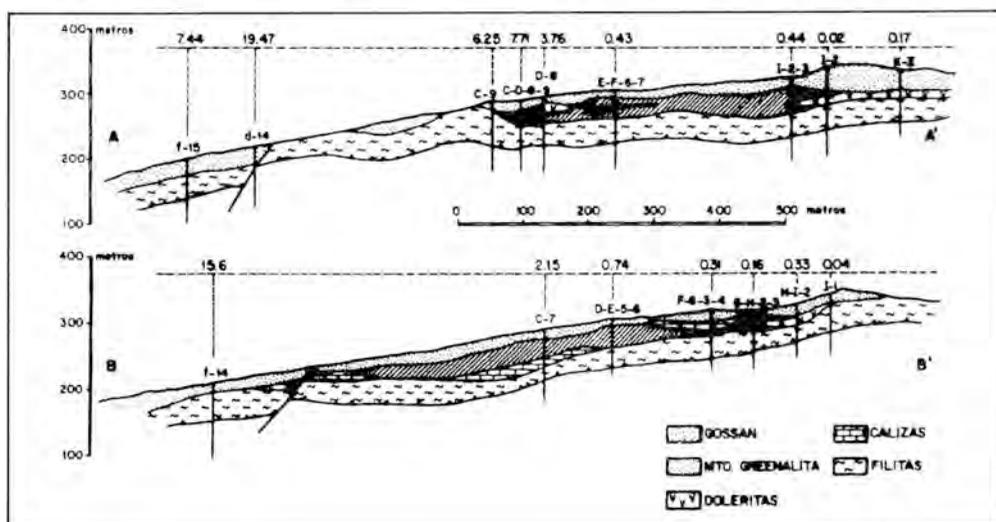


Figura 7. Relación Zn/Pb con la topografía.

con valores de plomo mayores del 1 % y sus niveles de significación son:

$$\mu - \sigma = 1,05; \mu = 1,70 \text{ y } \mu + \sigma = 2,90.$$

En cuanto al zinc, la población I comprende muestras con contenidos de zinc menores de 0,76 % y representa el 33 % de las muestras. Los valores de significación son:

$$\mu - \sigma = 0,13; \mu = 0,35 \text{ y } \mu + \sigma = 0,68.$$

La población II de zinc comprende muestras con contenidos de zinc mayores de 0,76 %. Sus niveles de significación son:

$$\mu - \sigma = 1,1; \mu = 2,2 \text{ y } \mu + \sigma = 4.$$

En el estudio realizado de la distribución de plomo y zinc en relación con la profundidad, y de manera análoga a lo que ocurre

con las muestras de la paragénesis A, tampoco aquí se ha encontrado ninguna zonación en la distribución de estos elementos.

En todas estas zonas, hay que destacar que los contenidos medios de zinc y plomo están muy relacionados con los contenidos en la mineralización primaria, siendo al igual que en ésta mayores los contenidos en zinc que de plomo.

Únicamente, en la zona de El Estrecho de San Ginés, donde la mineralización oxidada aflora en superficie, los contenidos en plomo son mayores que los de zinc (López García y Lunar, 1983), lo cual parece indicar que el zinc sufre una menor lixiviación, cuando las zonas oxidadas no afloran en superficie.

En la Fig. 10, se puede observar, que en la mayoría de las muestras analizadas, la relación Zn/Pb es mayor de uno.

La mineralogía de estas zonas de oxidación, procedentes de la paragénesis B, son ricas en óxidos de manganeso, con diversos contenidos en Pb y Zn, y presentes cantidades variables de carbonatos de plomo, y en menor proporción de zinc.

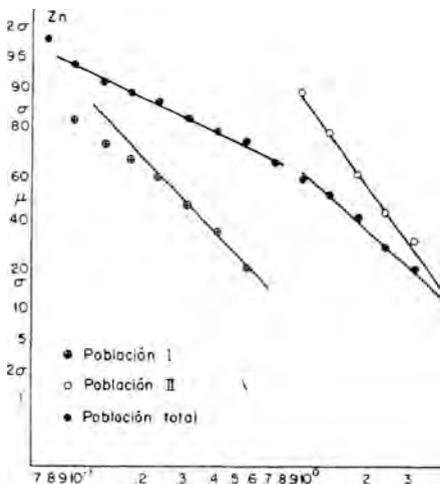
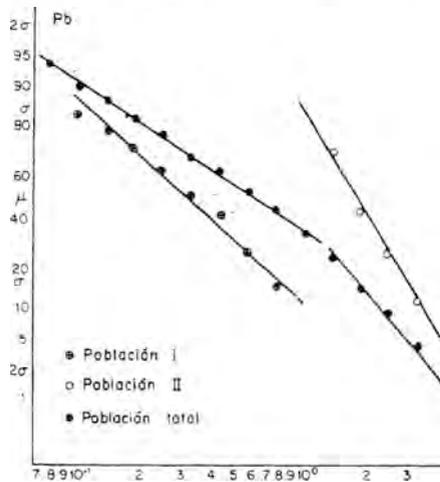


Fig. 8 y 9. Distribución de Pb y Zn (Paragénesis B)

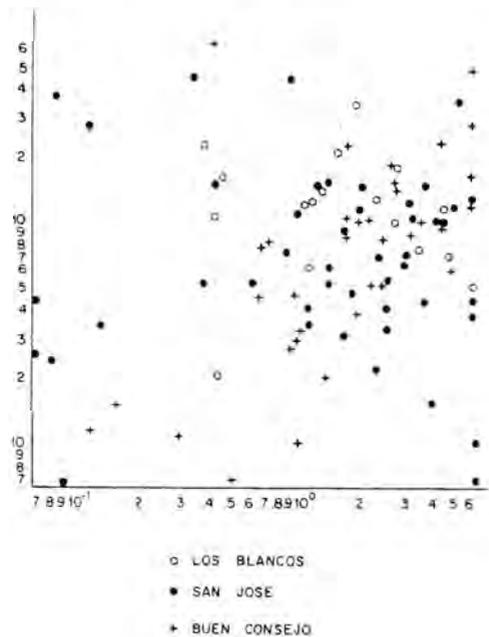


Figura 10. Correlación logarítmica de Pb/Zn (Paragénesis B).

4. Conclusiones

Del estudio geoquímico del Pb y Zn de las zonas oxidadas de la Sierra de Cartagena, y teniendo además en cuenta la composición mineralógica, se puede establecer que los factores que determinan principalmente la distribución de estos elementos son:

- Emplazamiento de la mineralización
- Paragénesis de la mineralización primaria
- Topografía del terreno

De forma general, se puede establecer que las mineralizaciones emplazadas en zonas superficiales, en el proceso de alteración supergénica, sufren una lixiviación del Zn, elemento que se deposita en zonas de borde mientras que el plomo permanece como elemento más estable. En estas zonas, la mineralogía resultante varía a medida que se descende en el perfil topográfico pasando de zonas con carbonatos y sulfatos de plomo, a zonas topográficamente más bajas, ricas en óxidos de manganeso y carbonatos de zinc.

Las mineralizaciones emplazadas a cierta profundidad, sufren menor lixiviación, conservando la proporción de los elementos presentes en la mineralización primaria, y presentan una mineralogía compuesta principalmente por óxidos de hierro y manga-

neso, con proporciones menores de carbonatos de plomo y zinc.

Agradecimientos

Queremos agradecer a la S.M.M. Peñeroya España, las facilidades para el acceso a los datos geoquímicos de los diferentes testigos de sondeos utilizados y para la publicación de este trabajo.

Bibliografía

- López García, J. A. y Lunar, R. (1983). *Estudio mineralógico, textural y geoquímico de la zona de alteración de El Estrecho de S. Ginés (Sierra de Cartagena, Murcia)*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía. vol. 7, 243-248 pp.
- López García, J. A. (1985). *Estudio mineralógico, textural y geoquímico de las zonas de oxidación de los yacimientos de Fe-Pb y Zn de la Sierra de Cartagena (Murcia)*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 232 pp.
- Oen, I. S.; Fernández, J. C. y Manteca, J. I. (1975). *The Lead-zinc and associated ores of La Union Sierra de Cartagena, Spain*. Econ. Geol. v. 70, pp 1.259-1.278.

ESTUDIO DE ALGUNOS INDICIOS DE Cu ASOCIADOS A MATERIALES TERCIARIOS DE LA FORMACION ARTÉS (DEPRESION CENTRAL CATALANA, PROV. DE BARCELONA)

E. Cardellach¹; M. Zamorano¹; J. M. Mata²

¹ Dpto. Geología Universidad Autónoma de Barcelona.

² Dpto. Geología. Escuela Univ. Politécnica. Manresa.

ABSTRACT. — The present work deals with the study of there Cu deposits (Artés, Sallent and Santpedor) associated to oligocenic materials of the Artés Formation, which makes part of the continental sediments of the Depresión Central Catalana composed mainly by fluviatile sediments.

Mineralisations are composed by malachite and locally also azurite (Sallent) or chalcocite (Artés). In Artés and Santpedor the copper carbonates are found replacing fossil plants and also as constituent of the conglomerate matrix. In Sallent, however, they fill small fractures and fissures of a calcareous horizon of lacustrine origin.

These deposits are of stratabound type, associated to conglomeratic and sandstone facies of fluviatile channels and to lacustrine limestones. They result as consequence of Cu precipitation as sulfide in a reducing environment transported by continental waters (paleoaquifers) and lately oxidized to malachite and azurite.

Key words: Artés Formation, channel facies, malachite, azurite, chalcocite.

RESUMEN. — El presente trabajo trata del estudio de tres indicios (Artés, Sallent y Santpedor) de Cu asociados a los materiales oligocénicos de la Formación Artés, los cuales forman parte de los sedimentos conti-

nentes que rellenan la Depresión Central Catalana, y que está constituida en gran parte por depósitos fluviales.

Las mineralizaciones están constituidas por malaquita acompañada localmente por azurita (Sallent) o calcosina (Artés). En Artés y Santpedor los carbonatos de cobre se hallan reemplazando a restos vegetales y en parte como constituyente del cemento de conglomerados de facies de canal. En Sallent sin embargo, rellenan pequeñas fracturas de un nivel calcáreo de origen lacustre.

Se trata de mineralizaciones tipo «stratabound» asociadas a facies conglomeráticas y arenosas de canales fluviales y a calizas lacustres como consecuencia de una precipitación del Cu como sulfuros en ambientes reductores, transportado por aguas continentales (paleoaquíferos) y oxidado posteriormente a malaquita y azurita.

Palabras clave: Formación Artés, facies de canal, malaquita, azurita, calcosina.

Introducción

Los materiales que constituyen la formación Artés (Riba, 1967), forman parte del conjunto de sedimentos continentales que rellenan la Depresión Central Catalana, la cual se extiende en dirección hacia el valle

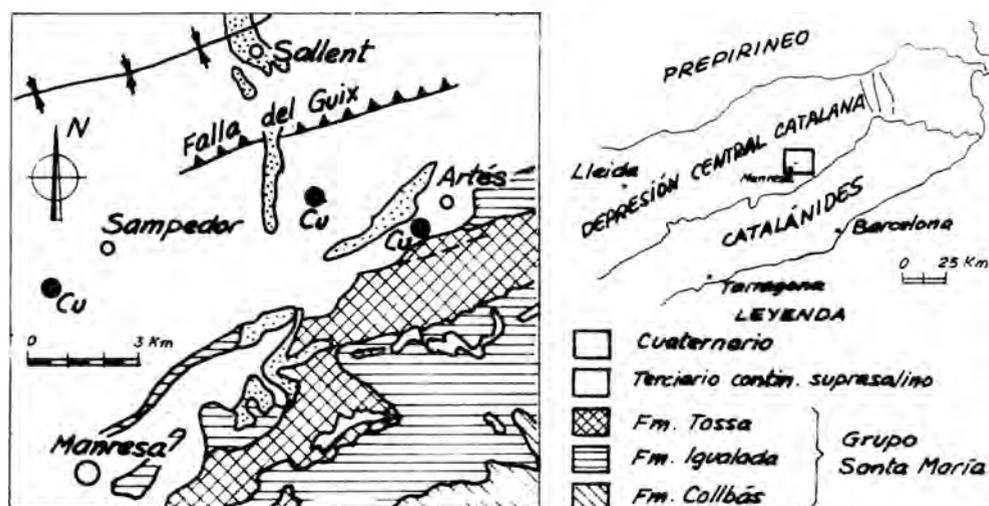


Figura 1. Situación geográfica y geológica de los indicios minerales.

del Ebro a partir de los relieves de las cadenas costero-catalanas, situadas al E (Fig. 1).

Desde el punto de vista geológico dicha formación es una secuencia molásica típica de relleno de cuenca intramontañosa, postorogénica y está constituida esencialmente por depósitos fluviales.

El objeto del presente trabajo es el dar a conocer la existencia de varios indicios de cobre (sobre todo malaquita y azurita) en los materiales de la formación Artés, en su mayor parte desconocidos (Mata, 1984), así como estudiar el ambiente sedimentológico en que se sitúan, para determinar las condiciones probables de génesis y evolución. Si bien dichos indicios, situados en las localidades de Artés, Sallent y Santpedor tienen escaso interés económico, el hecho de situarlos dentro de un contexto geológico concreto permitirá profundizar en investigaciones posteriores y evaluar realmente el potencial de toda el área.

Encuadre geológico regional

Los materiales descritos como Formación Artés (Riba, 1967) forman parte del relleno de la Depresión del Ebro. Se trata de una gran cuenca que en este sector recibe los aportes de ríos y torrentes que erosionan

el Pirineo y los Catalánides y en la que se encuentran formaciones conglomeráticas (fan-deltas o grandes conos de deyección: Montserrat, S.^a de Busa...), situados a cada margen de la depresión, siendo más jóvenes de E. a W. como resultado de un levantamiento en la misma dirección.

Hacia el centro de la cuenca existen materiales más finos (margas y calizas nummulíticas eocénicas) que forman parte de los sedimentos basales de la depresión (Ferrer, 1967).

En un momento determinado de la evolución de la cuenca y como resultado del progresivo levantamiento del Pirineo, se cierra la comunicación con el mar abierto; las aguas residuales se evaporan y dan lugar a niveles de yesos en la parte más occidental y a sales potásicas en el centro de la cuenca (Fm. salina de Cardona = cuenca potásica catalana).

A finales del Eoceno, se produce un relleno de materiales terrígenos procedentes de los márgenes levantados. Son la «molasa de Artés» procedente de los Catalánides y la «molasa de Solsona», procedente del Pirineo. Este hecho viene demostrado por la disminución del tamaño de grano y composición de los componentes clásticos en dirección al centro de la cuenca. Sincrónicamente se produce la sedimentación hacia el centro de la misma de los materiales

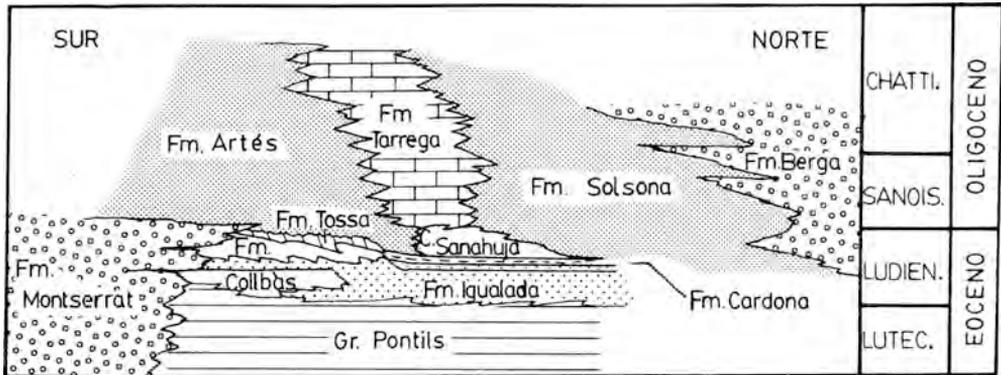


Figura 2. Posición cronoestratigráfica de la Formación Artés (según Busquets et al. 1985).

calcáreos de la formación «calizas de Tàrrega» (Riba 1967), la cual contiene niveles lignitíferos en la zona de Calaf.

Así pues, a los materiales calcáreos y margosos del Eoceno les siguen los conglomerados, arenas y arcillas de origen continental del Oligoceno. En la Fig. 2 se muestra un esquema de la disposición cronoestratigráfica de la formación estudiada.

Ambiente sedimentario y mineralizaciones asociadas

Los tres afloramientos estudiados: Artés, Sallent y Santpedor, se hallan situados

dentro de los que se ha descrito como «formación Artés» (Riba, 1967). Se trata de mineralizaciones de carbonatos básicos de Cu (malaquita y azurita) asociados a facies conglomeráticas y arenosas de canales fluviales y a calizas lacustres (Sallent). A continuación se describen las columnas estratigráficas de los afloramientos en cada localidad y el emplazamiento de los indicios:

Sallente: (columna A, Fig. 3): los indicios de cobre se hallan concentrados en planos de fractura de un nivel de calizas fértidas microesparíticas. Consisten en disseminaciones de malaquita y azurita, las cuales aparecen siempre separadas, sin relación textural alguna, a veces en forma de

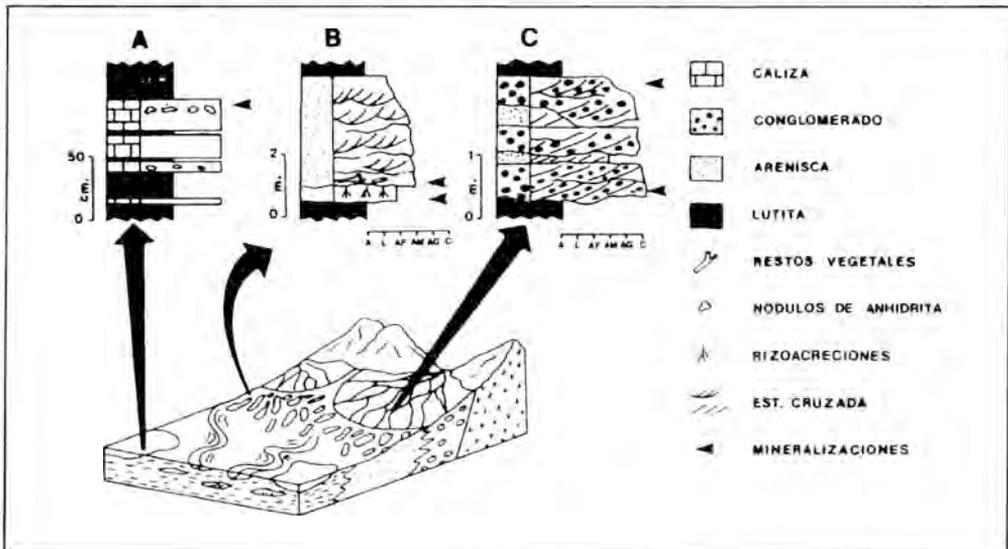


Figura 3. Columnas estratigráficas de los tres afloramientos estudiados y su relación con el ambiente sedimentario. A = Sallent; B = Santpedor; C = Artés.

cristales fibroso-radiales, preferentemente hacia el techo de este nivel. Este se apoya sobre pelitas de color rojizo, con pequeños horizontes de color gris afectados por bioturbación de raíces y procesos edáficos. Presenta una potencia de aproximadamente un metro y una extensión lateral superior al centenar. Los estratos son planoparalelos de 10-50 cm. de espesor con base y techo algo ondulados. En conjunto forman una secuencia estratocreciente.

En el interior de las calizas y preferentemente hacia el techo se encuentran nodulos de anhidrita (actualmente yeso secundario) de tamaño entre los 5 y 20 cm. Por encima se sitúa una potente serie de pelitas rojas con pequeños horizontes de nodulos de anhidrita.

Santpedor: (columna B, Fig. 3): la mineralización exclusivamente constituida por malaquita, se concentra en la base de un cuerpo arenoso de base neta y claramente erosiva que se encaja en una serie de arcillas y limolitas en ocasiones afectadas por la bioturbación de raíces y procesos edáficos. (Foto 1). La malaquita reemplaza frecuentemente las raíces de plantas fósiles y también se halla diseminada formando parte del cemento carbonatado del tramo arenoso de la serie, relacionada con la presencia de restos vegetales.

Dicho cuerpo arenoso tiene un espesor de 4 m. y una extensión lateral superior al centenar. Está constituido por arenisca media a gruesa, mal clasificada a veces con pequeños cantos dispersos, presenta abundantes restos vegetales en la base, numerosas cicatrices de erosión y estratificación cruzada de surco de mediana a gran escala. Las paleocorrientes muestran un sentido de aporte hacia el E.

De acuerdo a la descripción hecha, este tramo corresponde al relleno de un paleocanal perteneciente a un sistema fluvial de tipo «braided» y en base al marco estratigráfico y paleogeográfico en que se encuentra, probablemente pertenece a las partes distales de un sistema de abanicos fluviales.

Artés: (columna C, Fig. 3): es la localidad más importante en cuanto a la abundancia de Cu. La mineralización está constituida por malaquita y ocasionalmente

calcosina. Es el único afloramiento donde se ha encontrado algún sulfuro primario de cobre el cual se transforma en malaquita debido a una oxidación posterior (Foto 2). Estos minerales se hallan concentrados en la base de un cuerpo esencialmente conglomerático, de potencia superior a los 2 m. y una extensión lateral de varios centenares. Internamente está constituido por una serie de niveles conglomeráticos de dimensiones más reducidas con base erosiva que se cortan y amalgaman entre ellos y en los que es frecuente observar estratificación cruzada de gran escala (Foto 3). Entre ellos se encuentran pequeños niveles areniscosos con estratificación cruzada de mediana escala ya sea planar o de surco. Los cantos no sobrepasan los 4 cm. de diámetro y son todos de rocas ígneas o metamórficas, lo cual sugiere un área fuente constituida por materiales exclusivamente paleozoicos.

Este nivel se interpreta como depósitos de barras transversales y canales pertenecientes a una zona media de un sistema de abanicos fluviales. Las paleocorrientes muestran un sentido predominante hacia S-SW.

La mineralización se encuentra en forma de diseminación entre el cemento carbonatado de la matriz areniscosa, bien formando películas que recubren los cantos de los conglomerados (Fotos 4 y 5). Este sugiere, al igual que en los casos anteriores, un funcionamiento de estos niveles conglomeráticos como sistemas acuíferos previamente a su consolidación.

Conclusiones

Las mineralizaciones estudiadas pertenecen en su conjunto al tipo «stratabound». Dentro de cada tramo mineralizado, el cobre muestra una mayor concentración hacia determinadas zonas, concretamente la base de los paleocanales y una clara relación con la materia orgánica en ellos. En el caso de Artés y Santpedor la malaquita se halla en parte reemplazando restos de vegetales (raíces y plantas) y en parte como constituyente del cemento de los conglomerados de grano más o menos fino.



Foto 1. Santpedor. Bioturbación en la base de un cuerpo arenoso. Se observa una raíz reemplazada por malaquita.

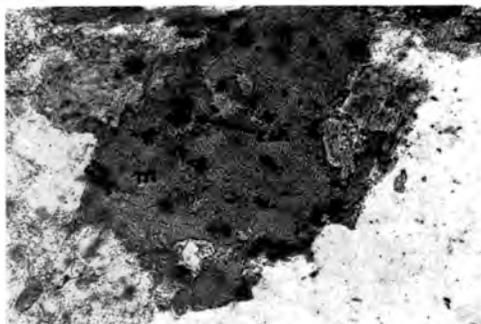


Foto 2. Artés. Calcosina (csn) reemplazada por malaquita (m). Nícoles paralelos. x 30.



Foto 3. Artés. Vista general del paleocanal. La mineralización se concentra en la base del mismo.

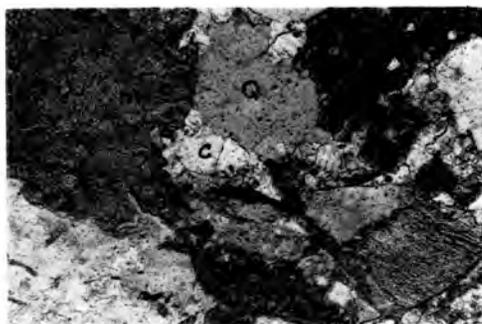


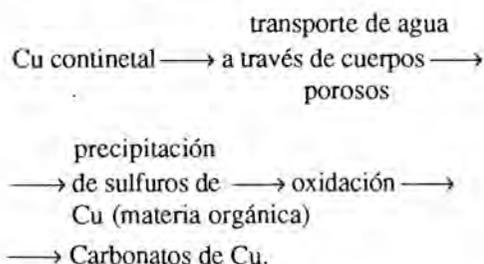
Foto 4. Artés. Malaquita (m) formando parte del cemento del conglomerado. (Q = cuarzo, C = calcita). Nícoles paralelos. x 30.



Foto 5. Artés. Malaquita (m) en forma de cristales fibroso-radiales. Nícoles paralelos. x 30.

Existe pues una clara relación entre las mineralizaciones de Cu y la materia orgánica contenida en capas permeables (facies de canal) limitadas en la base por materiales impermeables (facies de llanura de inundación). Así pues aparece como muy probable una conexión hidrogeológica entre dichos niveles y las fuentes potenciales de Cu, probablemente origen continental.

Es conocida la presencia de numerosos indicios y mineralizaciones de sulfuros de Cu en los materiales paleozoicos de los Catalánides (Mata, 1981) así como anomalías geoquímicas en diversos elementos (entre ellos el cobre) en dichos materiales (Font, 1983). Dado que el sentido de las paleocorrientes indican un aporte de materiales procedentes del paleozoico de las cadenas costero-catalanas, nos inclinamos a pensar en un origen del Cu a partir de la meteorización de dichos materiales, el cual sería transportado en forma de sales solubles (sulfatos), precipitado como sulfuro en las zonas de acumulación de materia orgánica (presencia de calcosina en Artés) para luego volver a ser oxidado a malaquita y localmente a azurita. Así pues:



Sería un fenómeno muy similar al descrito en numerosas localidades entre ellas el Triás de Jaén por Fernández y Pérez-García (1983) y por Torres-Ruiz y Fernández (1983). Este proceso sin embargo no ha sido observado en los indicios de Santpedor y Sallent, por lo que el Cu podría precipitar como carbonato en dichas localidades directamente a partir de las soluciones sulfatadas.

La precipitación contemporánea de malaquita y azurita en Sallente se debe a variaciones locales de P_{CO_2} , formándose la azurita cuando hay un aumento en P_{CO_2} o una disminución en la actividad del agua

(Garrels y Christ, 1965), lo cual representaría unas condiciones climáticas semiáridas, frente a las que favorecen a la formación de la malaquita que serían más húmedas.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce la importancia del reconomiento de las diferentes facies fluviales para poder situar dentro de ellas las más favorables como potenciales «portadoras», por lo menos a escala regional.

Bibliografía

- Busquets, P.; Ortí, F.; Pueyo, J. J.; Riba, O.; Rosell-Ortiz, L.; Sáez, A.; Salas, R.; Taberner, C. (1985). *Evaporite deposition and diagenesis in the saline (potash) Catalan Basin (Upper Eocene)*. 6th European Regional Meeting Excursion Guidebook, edited by M. D. Milá and J. Rosell, pp. 13-59.
- Fernández, J. y Pérez-García, L. C. (1983). *Las mineralizaciones de cobre en ríos arenosos de baja sinuosidad (Triásico del N. de la provincia de Jaén. España)*. Bol. Geol. y Minero, T, XCIV-II, pp. 121-576.
- Ferrer, J. (1967). *La Paléocène et l'Eocène des cordillères côtières de la Catalogne (Espagne)*. Eclogae Geol. Helveticae, vol. 60 n.º 2, pp. 567-576.
- Font, X (1983). *Estudio de las mineralizaciones del Macizo del Montseny-Guillerics (Barcelona y Girona) y su aplicación en la prospección geoquímica de redes de drenaje*. Tesis doctoral. Edit. Dpto. Prospección Geológica y Geofísica. Universidad de Barcelona, 2 vol., 534 pp. 14 mapas.
- Garrels, R. M. y Christ, C. I. (1965). *Solutions minerals and equilibria*. Ed. Harper and Row, New York, 450 pp.
- I.G.M.E. (1975). Mapa Geológico de España, 1:50.000, 2.ª serie hoja n.º 3.763. Manresa.
- Mata, J. M.ª (1981). *Es minerals de Catalunya*. Tesis doctoral, inédita.
- Mata, J. M.ª; Llorente, J. A. y Vila, S. (1984). *Las mineralizaciones cupríferas de la Depresión Central Catalana*. I Cong. Esp. Geol. T. II, pp. 589-598.

Riba, O. (1967). *Resultados de un estudio sobre el Terciario continental de la parte E. de la Depresión Central Catalana*. Acta Geol. Hispánica. Año II, pp. 1-6.

Torres-Ruiz, J. y Fernández, J. (1983).

Génesis de las mineralizaciones de cobre en las capas rojas triásicas del sector de Navas de San Juan (Provincia de Jaén). Bol. Geol. y Min. T. XCIV-III, pp. 244-258.

ESTUDIO DE UNA MINERALIZACION DE BARITINA EN ALADREN (ZARAGOZA): DESCRIPCION MINERALOGICA Y ESTRUCTURAL.

M. C. Osácar Soriano ¹, J. Besteiro Ráfales ¹ y A. Pocoví Juan ².

¹ Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias. 50009 Zaragoza.

² Dpto. de Geomorfología y Geotectónica. Fac. Ciencias. 50009 Zaragoza.

ABSTRACT. — The barite mineralization of Aladrén occurs in shales and quartzites of the Serie Ibérica (Lower Paleozoic). It is composed of three main veins, which have been worked, and several smaller ones, some of which were explored and left out later.

A preliminary study was carried out about this mineralization, consisting of the cartography and description of its geometry. The relation between the mineralization and the hercynian deformations characterizing the structure of this particular area of the Iberian Chain is also studied.

The mineralization consists mainly of barite, with small amounts of quartz and iron oxides; bournonite occurs locally together with an halo of several secondary minerals: covellite, brochantite, anglesite, stibiconite and bindheimite. The mineralogy has been studied by means of X-ray diffraction and transmitted and reflected microscopy. In some cases infrared spectroscopy, chemical tests and X-ray fluorescence have been used in order to a more precise description.

Key words: barite, bournonite, brochantite, bindheimite, stibiconite, Eastern Iberian Chain.

RESUMEN. — La mineralización de baritina de Aladrén se encuentra emplazada en las

pizarras y cuarcitas de la Serie Ibérica (Paleozoico inferior). Se compone de tres filones principales sobre los que se situó una explotación, y otros secundarios, de menor tamaño, algunos de los cuales fueron abandonados tras su exploración.

En torno a dicha mineralización se ha realizado un estudio preliminar consistente en la cartografía de la mineralización y la descripción de su geometría. Se ha estudiado también su relación con las deformaciones hercínicas que caracterizan la estructura del sector de la Cadena Ibérica en que se ubica.

La mineralización se compone de baritina principalmente, con pequeñas cantidades de cuarzo y óxidos de hierro; localmente aparece también bournonita, así como algunos minerales propios de su aureola de alteración: covellina, anglesita, brochantita, estibiconita y bindheimita. El estudio de la mineralogía se ha realizado fundamentalmente mediante difracción de rayos X y microscopía de transmisión y de reflexión. Para una caracterización más precisa se han utilizado, en algunos casos, la espectroscopía de infrarrojos, los ensayos químicos y la fluorescencia de rayos X.

Palabras clave: baritina, bournonita, brochantita, bindheimita, estibiconita, Cadena Ibérica oriental.

Introducción

En el término municipal de Aladrén (al S. de la provincia de Zaragoza) se encuentra situada una de las numerosas mineralizaciones de baritina (Osácar Soriano, M. C. y Besteiro Ráfales, J., 1984) emplazada en los materiales del Paleozoico de la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica (Fig. 1).



Figura 1. Mapa de situación del área de la mineralización.

La baritina se presenta en filones de tamaños variables, de los cuales sólo los mayores han sido objeto de explotación. La mina, con el nombre de «Santo Angel», estuvo en funcionamiento hasta 1980. También se realizaron catas y exploraciones sobre filones de tamaños algo menores, que no se consideraron adecuados para la explotación.

En este trabajo se ha realizado una descripción estructural de la geometría de la mineralización, en relación con las deformaciones hercínicas que caracterizan su marco geológico, y un estudio de las fases minerales presentes junto a la baritina, que no habían sido descritas previamente en esta localidad.

Rasgos generales de la mineralización

La mineralización está formada por numerosos filones de baritina de tamaño

variable: de 1 a 2 m. de potencia y 50 a 100 m. de corrida, en los filones que han sido explotados, hasta filoncillos de unos mm. de grueso y unos cm. de longitud. La potencia dentro de un mismo filón, sobre todo en los mayores, puede ser variable.

El encajante son pizarras verde-amarillentas y cuarcitas blanquecinas de la Formación Borrachón, de edad Tremadoc (Acker, I., 1980), donde el mineral se emplaza a favor de fracturas, sin que se haya observado ningún tipo de control estratigráfico sobre la mineralización. En el mapa de la Fig. 2 aparecen marcados aquellos filones cuya potencia es del orden de 50 cm. o superior, y que han sido explotados o explorados. Sobre el terreno se aprecia ya una cierta orientación de estos filones de tamaño medio a grande, en dirección aproximada E-W. Además se observa que los filones situados entre las dos áreas de explotación presentan orientaciones similares y una disposición «en relevo».

Los contactos de los filones con el encajante son netos pero irregulares, incluyendo a veces la baritina cantos angulosos resultado de la brechificación del encajante. Es frecuente la presencia de una ferruginización más o menos intensa en el contacto del filón con la roca encajante, afectando tanto a uno como a otra.

Situación geológica y marco estructural

Las minas de baritina de Aladrén se ubican en la franja más oriental del zócalo hercínico de la Cadena Ibérica (Fig. 1), denominada Macizo de Calatayud-Montalbán (Capote, R. y González Lodeiro, F. 1983). Los materiales que constituyen este macizo se extienden desde el Precámbrico hasta el Carbonífero pre-Stefaniense, en una serie considerablemente continua y variada, sólo interrumpida por la discutida discordancia entre el Precámbrico (Pizarras de Paracuellos) y el Cámbrico inferior (Cuarcitas de Bámbola), y por las discontinuidades del Devónico medio (Carls, P. 1983).

Las deformaciones hercínicas más destacadas y generalizadas en todo el Macizo son resultado de una fase de plegamiento que origina pliegues de dirección variable entre NNW-SSE hasta NW-SE (Fig 4c), casi

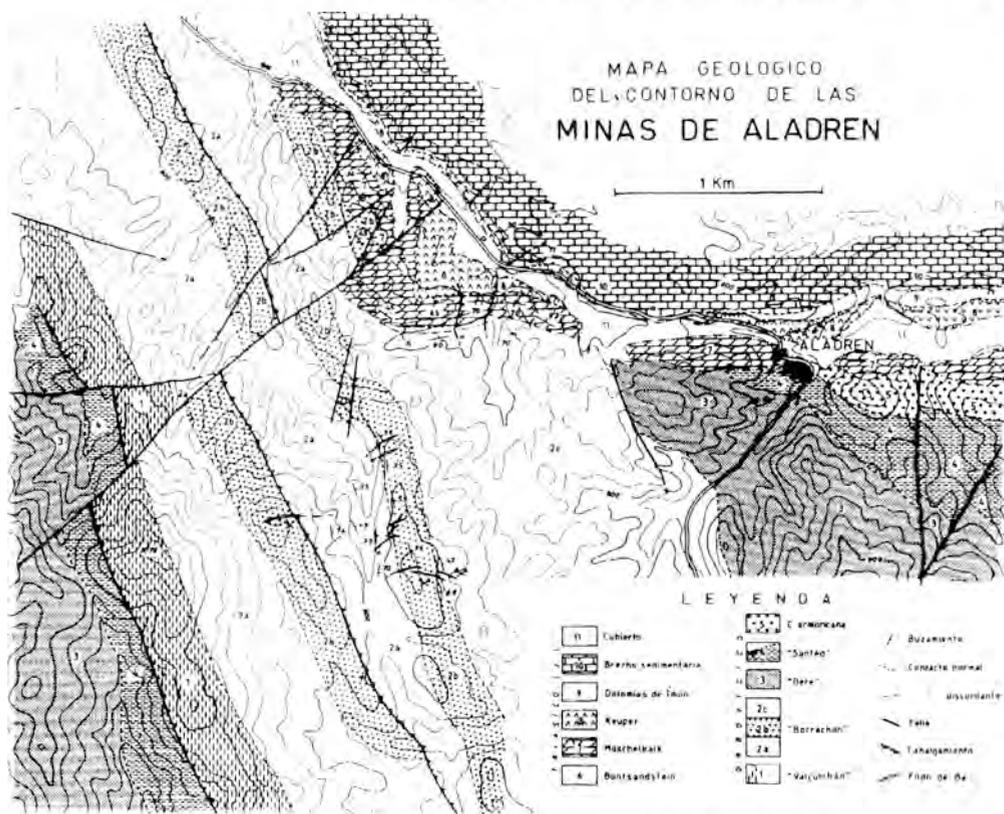


Figura 2. Mapa geológico del contorno de las Minas de Aladrén.

coincidentes con la estructura alpina, con vergencia NE y con desarrollo irregular de una esquistosidad de plano axial, más o menos penetrativa según la litología afectada y según su posición en relación a las estructuras mayores. A estas estructuras se les superponen las de una fase de estilo más rígido, que forman grandes cabalgamientos de orientación semejante y vergencia NE, accidentes que a menudo han tenido rejugos alpinos.

En el sector más oriental, en el que se sitúan las minas de Aladrén, se destaca además la existencia de cabalgamientos vergentes al WNW (retrocabalgamientos), de plano muy vertical (Fig. 3), que representan las estructuras más aparentes en el paisaje, puesto que determinan las repeticiones de los tramos cuarcíticos que condicionan la topografía.

Descripción estructural

La orientación de los filones minera-

lizados de baritina (tanto de espesor métrico como milimétrico) se dispone con notable dispersión en torno a una dirección preferente próxima a E-W (Fig. 4a) y se puede relacionar con la reactivación distensiva de un sistema de diaclasas bastante generalizadas en el área de las minas (Fig. 4b). Se trata de un sistema de diaclasas de génesis tardía en relación a las deformaciones hercínicas principales antes citadas, aunque sin duda anteriores a las fracturas alpinas que afectan al Triásico, y sin penetrar en las brechas de la base del Lías. En estas fracturas no se ha observado ningún indicio de mineralización pese a tener una orientación bastante favorable en relación a los filones observados.

Descripción mineralógica

La baritina, el mineral mayoritario de los filones, es de color blanco, frecuentemente teñido por óxidos de hierro. Se presenta en

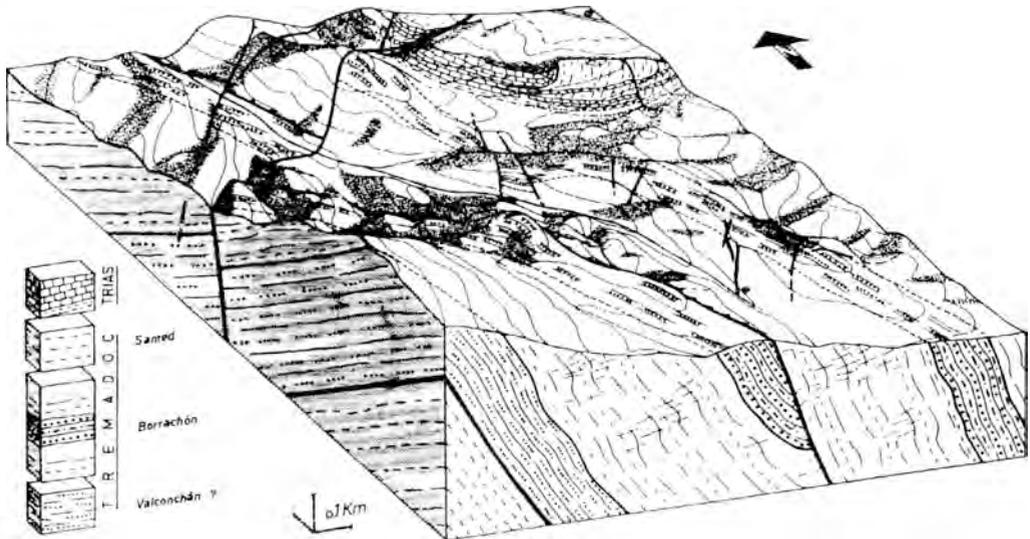


Figura 3. Bloque diagrama de las minas de Aladrén.

cristales tabulares, de hasta 25 cm., en el interior de los filones mayores, aunque en general no sobrepasan los 5 cm., que se disponen en agregados radiales o se entrecruzan formando una masa porosa.

En cantidades menores se encuentran cuarzo y óxidos de hierro (goethita mayoritariamente). El *cuarzo* aparece rellenando huecos en la baritina. Se presenta bien como cristales euhédricos de hasta 1 cm. de longitud, en los espacios libres entre cristales de baritina que se entrecruzan, sobre todo en la proximidad de la roca encajante, bien como cuarzo microcristalino que rellena fracturas tanto en la baritina como en el cuarzo euhédrico citado anteriormente.

La *goethita* se concentra principalmente en los contactos de la baritina con la roca encajante y en los huecos y contactos entre cristales, a favor de los cuales se ha producido su penetración. En este caso da lugar a un bandeo marcadamente paralelo a las paredes del filón y que es observable sobre el terreno. Al microscopio se presenta como cristales pequeños rellenando fracturas y como bandeos reniformes coloidales; se observa que reemplaza y corroe a la baritina.

Como accesorio se ha encontrado, en algunos filones, *bournonita* incluida en la baritina, en cantidades muy escasas. Ge-

neralmente las masas mayores aparecen como nódulos alrededor de un canto anguloso de arenisca blanca de grano fino, cuyo tamaño no suele sobrepasar los 2 cm., impregnado de manchas verdes y amarillas de minerales de alteración de bournonita. Entre el mineral y su núcleo suele existir una orla interna de goethita, que reemplaza a la bournonita. Al microscopio la bournonita presenta una textura granular con maclado «en parquet» característico (Fig. 5), y numerosas fracturas, rellenas de óxidos de antimonio de alteración.

Además de estos minerales de carácter primario existe todo un conjunto de minerales secundarios producto de alteración de bournonita:

Asociada estrechamente a bournonita se ha encontrado *covellina*, aunque en cantidad tan pequeña que sólo se ha podido observar al microscopio.

También en contacto con bournonita aparece *anglesita*, si bien en cantidades algo mayores.

Más abundante es la *brochantita*, pero sobre todo es más frecuente, ya que aparece tanto en contacto con bournonita, asociada entonces a anglesita, como dispersa en un entorno próximo al metálico. Se presenta en forma pulverulenta o en agregados fibrosos.

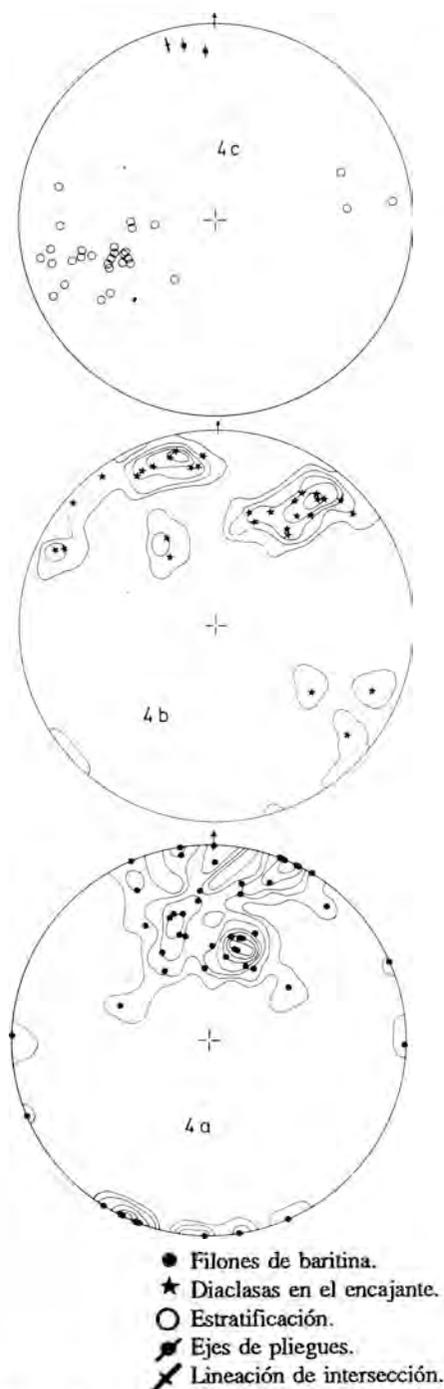


Figura 4. Representaciones estereográficas de filones de baritina, diaclasas, estratificación, ejes de pliegues y lineaciones de intersección de la roca encajante de la mineralización.

Finalmente, se han encontrado también ocre de antimonio como masas amarillas pulverulentas en las paredes de la mina, con un cierto contenido en cuarzo, y también, en menor cantidad, asociada a la bourmonita, rellenando fracturas y con brochantita. Se ha utilizado el término «ocres de antimonio» por el aspecto de estas masas y por tratarse de fases minerales procedentes de alteración de minerales primarios de antimonio, aunque según algunos autores (Vitaliano, C. J. y Mason, B. 1952) este término se aplicaría sólo cuando se trata de óxidos de Sb. Sin embargo, en este caso las fases que se han identificado con claridad han sido *bindheimita* ($Pb_2 Sb_2 O_6(O, OH)$)



Figura 5. Borunonita con maclado «en parquet» (L.P. 85x).

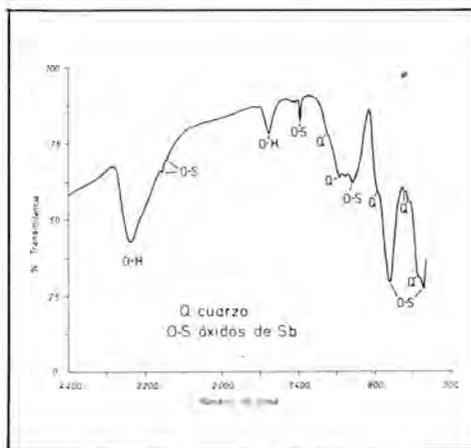


Figura 6. Espectro de infrarrojo de ocre de antimonio.

como componente principal en el primer caso, y *estibiconita* ($Sb_3 O_6(OH)$) en el segundo, encontrándose también este mi -

neral, en proporción muy pequeña, asociado al primero.

La identificación mineralógica se ha realizado por DRX y microscopía de luz transmitida y reflejada. Para identificar las fases presentes en los ocre de antimonio se ha recurrido también a ensayos químicos y a espectroscopía de infrarrojos. Los ocre de antimonio analizados corresponden a la forma terrosa encontrada en las paredes de la mina. El espectro de infrarrojos (Fig. 6), en el que se observan las bandas correspondientes a óxidos de Sb y a cuarzo (Miller, F. A. y Wilkins, C. H. 1952) confirmó la presencia de grupos OH. Los ensayos químicos realizados fueron positivos sólo en el caso de los cationes constituyentes de los minerales: Pb y Sb, lo que, dada la sensibilidad de los métodos utilizados, indica la ausencia de sustituciones isomorfas significativas (Tabla 1).

Tabla I
Ensayos químicos sobre ocre de antimonio

ELEMENTO MUESTRA	ELEMENTO													
	Si	Ba	Al	S	Fe	Ca	Mg	Sr	K	Cl	I	Sb	Pb	
BARITA 1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
BARITA 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
ENCAJANTE	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*			
OCRES DE ANTIMONIO	*	*			*	*	*	*	*	*		*	*	

Se ha hecho además un análisis cualitativo por FRX de ocre de antimonio, y también de baritina y roca encajante, para la determinación de los elementos presentes (Tabla 2). En el primer caso se observa que algunos de los elementos presentes, según este análisis (Fe y Ca), dieron resultados negativos en los ensayos químicos, lo cual se debe, seguramente, a la mayor sensibilidad de este método. Es de destacar, además la presencia de Ba en esta muestra.

El análisis de baritina por FRX se realizó sobre mineral asociado a bournonita y mineral alejado de ella. Los dos contenían pequeñas cantidades de cuarzo y los resultados fueron idénticos en ambos casos. Algunos de los elementos presentes pueden suponerse asociados al cuarzo y, posiblemente, a cantidades menores de algún otro silicato: Si, Al, K y quizás Mg. El Fe es atribuible a los óxidos de hierro omni-

Tabla II

Análisis de fluorescencia de rayos X. Tipos de muestras: — Barita 1: Baritina con cuarzo del interior del filón. — Barita 2: Baritina con cuarzo asociada a bournonita. — Encajante: Esquisto de cuarzo y moscovita de la Formación Borrachón. — Ocre de antimonio: Masa pulverulenta constituida por bindheimita, cuarzo y estibiconita

ENSAYO	PROCEDIMIENTO	SENSIBILIDAD	RESULTADO
Sb	PRECIPITADO NEGRO DE SE METALICO POR REDUCCION	MEDIA	POSITIVO
Pb	PRECIPITADO AMARILLO DE $Pb(CH_3COO)_2$	MEDIA	POSITIVO
Ag	PRECIPITADO BLANCO DE $AgCl$	ALTA	NEGATIVO
Fe	COLORACION ROJA POR $Fe(SCN)_3$	MUY ALTA	NEGATIVO
Ca	PRECIPITADO BLANCO DE OXALATO CALCICO	MEDIA	NEGATIVO
Sr	PRECIPITADO ROJO DE $AgNO_3$	MEDIA	NEGATIVO

presentes en esta baritina. Ca y Sr pueden estar incluidos en la red de la baritina.

La roca encajante analizada, una pizarra constituida fundamentalmente por cuarzo y moscovita, muestra como anomalía la presencia de I.

Es de destacar la ausencia, en esta mineralización, de fases carbonatadas, tanto como minerales primarios o asociados a la roca encajante, como en las fases secundarias procedentes de alteración.

Relación entre las fases minerales descritas

Las observaciones realizadas sobre las fases minerales estudiadas se resumen en la Fig. 7, en la que aparecen representadas las

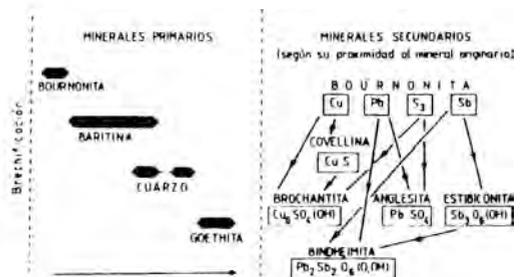


Figura 7. Diagrama de secuencias mineralógicas.

relaciones entre las fases minerales identificadas. En relación con la mineralización se distinguen fundamentalmente tres episodios:

— una brechificación anterior a la mineralización, justificada por los cantos angulosos de roca encajante incluidos tanto en la baritina como en la bourmonita;

— la formación de los minerales primarios, comenzando por una pequeña cantidad de bourmonita, anterior a la mineralización principal de baritina, seguida de dos fases de cuarzo: la primera correspondiente el cuarzo euhédrico y la segunda al microcristalino, y finalmente la aparición de goethita impreganando a todos los anteriores;

— la alteración supergénica de la mineralización primaria, más significativa en la bourmonita, cuyas fases aparecen representadas en la Fig. 7 en función de su procedencia y de la posibilidad de su aparición más o menos alejada del material originario.

Bibliografía

Acker, I. (1980). *Erläuterungen zur geolo-*

gischen Kartierung des Gebietes NE. Cerveruela in den Ostlichen Iberischen Ketten (NE — Spanien). Würzburg, Dipl. Arb.

Capote, R. y González Lodeiro, F. (1983).

La estructura herciniana en los afloramientos paleozoicos de la Cordillera Ibérica. Libro Jubilar J. M. Ríos, Tomo I, Geología de España, pp. 513-529.

Carls, P. (1983). *La zona Asturoccidental-*

Leonesa en Aragón y el Macizo del Ebro como prolongación de Macizo Cantábrico. Libro Jubilar J. M. Ríos, Tomo III, Geología de España, pp. 11-32.

Miller, F. A. y Wilkins, C. H. (1952).

Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis. Analytical Chemistry, 24 (8), pp. 1.253-1.294.

Osacar Soriano, M. C. y Besteiro Rafeles,

J. (1984). *Mineralizaciones de baritina situadas entre Herrera de los Navarros (Zaragoza) y Bádenas (Teruel)*. I Congreso Español de Geología. Tomo II, pp. 613-626.

Vitaliano, C. J. y Mason, B. (1952). *Stibiconite and Cervantite*. Am. Mineral., 37,

982-999.

LES PHOSPHATES DE Fe et Mn DES PEGMATITES DE VALMY, MASSIF DES ALBERES (PYRENEES ORIENTALES), FRANCE

F. Fontan, et A. M. Fransolet.

Institut de Minéralogie, Université de Liège, Sart Tilman, B 4000 Liege I, Belgique.

ABSTRACT

The Fe and Mn phosphate-bearing pegmatites of Valmy, Alberes massif (Pyrénées Orientales), France

We have studied the pegmatite veins enclosed in the micaschists near the castle of Valmy (Pyrénées Orientales); They are composed of quartz, albite, muscovite, more rarely of garnet, zircon, pyrite, spinel (s.s) and rarely of niobite. These pegmatites have a complex and original mineralogy of Fe, Mn, phosphates, some of them being rare. Graftonite, triphylite, sarcopside, magniotriplite, apatite, have been determined in the pneumatolytic phase and, rockbridgeite, vivianite, and whiteite in the hydrothermal phase. We have to point that Valmy is the first desposit of whiteite in Europe and the third of magniotriplite in the world.

The paragenetic sequence established on the basis of this sections study and chemical analyses is as follows: first graftonite formation then triphylite, sarcopside, and garnet; magniotriplite and niobite have probably crystallized at the same time than these last minerals. It is noticeable that the magnesium contents in the phosphates are uncommon. These pegmatite veins, similarly to these of the Western stocks Trois Seigneurs, Aston, Arize (Fontan1978), are concordant or discordant on the major schistosity of the andalousite and sillimanite micaschists at the bottom of the

paleozoic sequence; they are associated with little stocks of acidic leucogranite rich in muscovite. This study shows the extension of the lithium district of the Pyrénées in the Eastern part of Pyrénées.

Keys words: Pegmatites, Fe-Mn, phosphates, Pyrénées, France.

Introduction

A proximité des carrières du château de Valmy (x= 656,65; y= 25,55; z= 80 M, feuille d'Argelès/mer au 1/25.000 n.º 5 et 6) exploitées pour l'extraction du feldspath, on trouve des formations de micaschistes et schistes, traversées par des pegmatites qui affleurent sur une vingtaine de mètre de long et deux à trois mètres de large. Ces pegmatites sont constituées de quartz, albite et muscovite; accessoirement, on y rencontre: grenat, pyrite, zircon, spinelle (s. s.) et, plus rarement, niobite et phosphates qui font l'objet de cette étude.

Les phosphates de Valmy

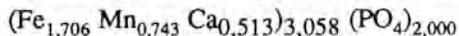
L'échantillon étudié est un petit bloc de 6 cm de longueur sur 3,5 cm. de diamètre, formé de vivianite, plus ou moins altérée, de coulerur bleu mat, parsemé de petits nodules orangés de magniotriplite de 3 à 4

mm. A une extrémité du bloc on remarque du quartz associé à du grenat almandin et de la muscovite. Un sciage perpendiculaire à la longueur a fait apparaître un coeur brun beige de graftonite auréolé du cortex de vivianite. Nous avons pu déterminer comme phosphates dans ce bloc, outre les trois précipités, triphylite, sarcopside, apatite, rockbridgeite et whiteite.

— Graftonite.

C'est le phosphate primaire le plus abondant. La couleur légèrement rosée sur la cassure fraîche passe ensuite à un brun clair. Ses caractères optiques sont biaxe (+), $r > v$ faible, 2V petit, $np = 1,693$, $ng = 1,712$ (tous à $\pm 0,001$). Sur le diagramme de poudre, où dominent les raies de la graftonite, apparaissent les raies fortes de la triphylite et du sarcopside (fiche J.C.P.D.S. 6-0423, 11-456, 18-462 respectivement). La densité mesurée est de $3,65 \pm 0,02$.

L'analyse qualitative en spectrographie d'émission, sur l'association graftonite-triphylite-sarcopside, a décelé Mg, P, Ca, Mn, Fe et, en moindre abondance, Li et Na. L'analyse de graftonite a été effectuée sur plaque mince polie; les résultats (Tableau I) permettent d'établir la formule structurale suivante sur la base de $2(\text{PO}_4)$.

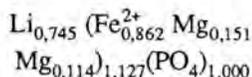


— Triphylite

On ne peut l'observer que sous la loupe

ou au microscope. Elle est intimement mêlée au sarcopside et à la graftonite dans laquelle elle se développe suivant les clivages. Ses caractères optiques sont: biaxe $r > v$, 2V moyen, $np = 1,683$, $ng = 1,691$. (diagramme de poudre vide supra).

Les résultats de l'analyse à la microsonde (Tableau I) conduisent à la formule structurale ci-dessous sur la base de $1(\text{PO}_4)$, avec Li_2O calculé de façon à réaliser l'équilibre électrique:

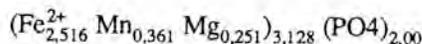


La teneur élevée en Mg est à rapprocher de celle de la triphylite de Angarf Sud (Maroc) (Fransolet et al., 1985)

— Sarcopside

Associé aux deux phosphates précédents, il se reconnaît aisément en plaques minces par ses fines macles polysynthétiques, sa biaxie négative et 2V petit. Il a en outre été identifié par son diagramme de poudre (vide supra).

Les résultats de l'analyse chimique (Tableau I) permettent d'établir la formule structurale suivant la base de $2(\text{PO}_4)_2$.



— Magniotriphylite ferrifère

Ce minéral a déjà fait l'objet d'une étude

Tableau I

Analyse à la microsonde électronique Cameca M.S.46 (Analyste: F. Autefage). 1) Graftonite (moyenne de 3 analyses). 2) Triphylite (moyenne de 3 analyses) Li_2O cf. texte. 3) Sarcopside (moyenne de 3 analyses). 4) Fluorapatite (moyenne de 2 analyses) Cl a été détecté # 0,1 %
1', 2', 3', 4') Milliatomes obtenus à partir de 1, 2, 3, 4

%	1	2	3	4		1'	2'	3'	4'
MgO	1,10	3,75	2,87	-	Mg	27	93	71	-
CaO	8,11	-	-	51,66	Ca	145	-	-	923
MnO	14,90	4,99	7,26	3,26	Mn	210	70	102	46
FeO	34,60	38,09	51,27	1,10	Fe^{2+}	482	530	714	15
Li_2O	-	8,93	-	-	Li	-	-	-	-
P_2O_5	40,10	43,63	40,26	40,74	PO_4	565	615	567	574
F	-	-	-	3,5	F	-	-	-	184
TOTAL				100,26					
O = F				1,17					
TOTAL	98,81	99,39	101,66	98,79					

détaillée (Fontan, 1981). Nous rappellerons brièvement les principaux caractères de ce fluophosphate très rare. Macroscopiquement, il se présente en nodules orangés de 0,5 cm. de diamètre maximum, le plus souvent inclus dans le cortex de vivianite mais, parfois aussi, dans la graffonite. Elle a été déterminée par ses propriétés par ses propriétés optiques: biaxiale (+), 2 V moyen, $r < v$, $np = 1,648$, $nm = 1,653$, $ng = 1,664$ ($\pm 0,002$), sa densité $d_{mes.} = 3,59$.

Les résultats de l'analyse chimique (Tableau II) recalculés sur la base de $1(PO_4)$, conduisent à la formule structurale suivante:

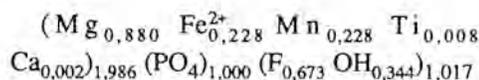


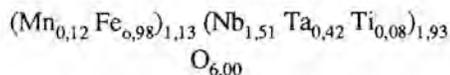
Tableau II

Analyses par voie humide. 1) Analyse de magniotriplite de Valmy (Analyse M. Orliac). 2) Analyse de vivianite de Valmy, à laquelle il faut ajouter, $Al_2O_3 = 0,24$, $Li_2O = 0,24$, $Li_2O_2 = 0,01$, $Na_2O = 0,03$, $K_2O = 0,01$ (analyste J. M. Speetjens). 1', 2') Milliatomes obtenus à partir de 1 et 2

	1	2		1'	2'
MgO	18,00	0,30	Mg	447	9
CaO	0,05	1,79	Ca	1	32
MnO	8,75	6,11	Mn	118	96
FeO	31,68	22,44	Fe ²⁺	441	387
TiO ₂	0,30	-	Ti	4	-
Fe ₂ O ₃	-	8,94	Fe ³⁺	-	111
P ₂ O ₅	35,03	30,16	PO ₄	508	425
H ₂ O*	1,40	24,92	OH	173	2764
F	6,50	-	F	342	-
TOTAL	102,21				
diff	2,76				
TOTAL	99,47				

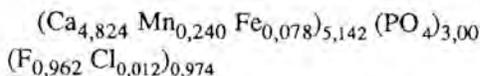
L'équilibre électrique est pratiquement réalisé. Sa forte teneur en Fe²⁺ en fait une magniotriplite ferrifère. A notre connaissance, c'est le troisième indice connu de magniotriplite.

Nous avons observé quelques rares inclusions de niobite, analysée à la microsonde électronique et correspondant à:



— Fluorapatite

On la trouve associée aux nodules de magniotriplite. L'analyse à la microsonde (Tableau I) conduit à la formule structurale suivante sur la base de $3(PO_4)$:

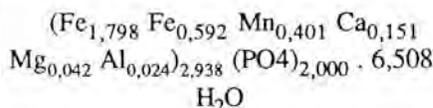


Il faut souligner la teneur en FeO tout à fait inhabituelle, de plus il est possible que le déficit de l'analyse soit dû à des OH non dosés à la microsonde.

— Vivianite manganésifère

C'est, avec la graffonite, le phosphate le plus abondant. Il forme une auréole pouvant atteindre 0,5 cm. de largeur, de couleur bleu foncée mat. Elle a été déterminée par ses propriétés optiques pléochroïsme net, bleu sombre suivant np, jaune pâle suivant ng, biaxiale (+), 2V grand, et son diagramme de poudre.

Des résultats d'analyses chimiques (Tableau II) recalculés sur la base de $(PO_4)_2$, on peut déduire la formule structurale:



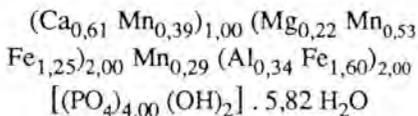
La teneur remarquable en MnO en fait une nouvelle variété manganésifère; le remplacement d'une partie de Fe par Mn, Ca, Mg a déjà été signalé (Palache et al. 1951; Poullen, 1982) mais jamais, à notre connaissance, dans une aussi grande proportion.

— Rockbridgeite

Elle se rencontre surtout au contact vivianite-quartz où elle forme de petits nodules millimétriques à patine noire mais de couleur vert foncé sur la cassure. La rockbridgeite a été déterminée par ses caractères optiques: biaxiale, allongement (+) $np = 1,767$, $ng = 1,810$, pléochroïsme net vert sombre suivant np, jaune marron pâle suivant ng. Un diagramme de poudre a confirmé cette détermination. L'analyse chimique partielle indique des rapports Mg: Mn : Fe = 0,02 : 0,10 : 0,88, très voisins de ceux obtenus par la vivianite.

— Whiteite ferrifère

Ce phosphate a été découvert pour la première fois dans les pegmatites du Minas Gerais (Brésil) et dans des formations de fer sidéritique du Yukon, Territory, (Canada) (Moore et Ito, 1978). La même année, elle a été signalé à Boa Vista (Brésil) (Cassedanne et Cassedanne, 1978). A Valmy, on l'observe à la surface de la vivianite soit sous forme de petits prismes cannelés de 0,5 mm. de couleur beige clair à éclat opalin, soit sous forme de placages de petits cristaux aciculaires. Ses caractères optiques sont biaxe (-), 2V moyen, dispersion forte $r < v$, allongement positif, pléochroïsme faible jaune vert à incolore, $n_p = 1,646$ $n_g = 1,666$ ($\pm 0,005$); on observe en outre deux clivages à 110° environ. Le diagramme de poudre est identique à ceux donnés par Moore et Ito (1978). L'analyse qualitative en spectrographie d'émission a détecté Mg, Al, P, Ca, Mn et Fe. Les résultats de l'analyse quantitative figurent dans le Tableau III. Le fer a été calculé sous sa forme trivalente puisque, d'une part, les indices de réfraction sont élevés, et que, d'autre part, l'équilibre électrique ne peut être réalisé que si tout le fer est ferrique; l'eau a été obtenue par différence à 100%. La formule structurale a été établie sur le modèle «jahnsite» que proposent Moore et Ito (1978) et en calculant les cations sur la base de $4(\text{PO}_4)$:



On constate un léger déficit de charges positives (0,17) ce qui compte tenu des hypothèses précédentes est tout à fait admissible, c'est pour cela que nous avons établi la formule structurale avec deux décimales.

Etude en lame mince

L'observation des lames minces montre un fond de graffonite ayant généralement une allure monocristalline, parcourue de chapelets de triphylite et de sarcopside. Cette association est auréolée d'un cortex de vivianite-rockbridgeite. Localement, on peut

observer des nodules de magniotriplite, soit dans les phosphates primaires, soit dans ceux d'altération.

La graffonite serait le premier phosphate qui se dépose. Ensuite, suivant le clivage (010), on observe la mise en place progressive de triphylite et sarcopside comme cela a déjà été signalé à Sidi-bou-Othmane avec la ferrisicklélite (Huvelin et al., 1971) et à la triphylite. Plus rarement, on l'observe dans la graffonite, soit sous forme de petites plages, soit sous forme de lamelles très fines en remplissage de fractures. Le sarcopside présente généralement des macles polysynthétiques, disposées perpendiculairement à l'axe des bandes de triphylite-sarcopside. Fréquemment, ces assemblages maclés montrent des lamelles pléochroïques brun clair à sombre, qui se développent suivant l'axe de ces bandes, tout comme à Sidi-bou-Othmane (Huvelin et al., 1971), et à Tiouine (Fransolet, 1977) et qui n'affectent que le sarcopside.

Tableau III

Analyse microsonde électronique Cameca M.S.46 (Analyste: F. Autefage). 1) Analyse de whiteite, Fe_2O_3 et H_2O voir texte.
2) Milliatomes obtenus à partir de 1

%	1		2
MgO	1,1	Mg	28
CaO	4,4	Ca	79
MnO	11,0	Mn	155
Al_2O_3	2,2	Al	22
Fe_2O_3	29,9	Fe^{3+}	374
P_2O_5	36,5	PO_4	514
H_2O	[14,9]	OH	1646
TOTAL	[100,0]		

Les nodules de magniotriplite sont auréolés d'une bordure cryptogrenue ($\cong 150\mu$) d'apatite, et d'une zone composée de grandes plages de triphylite, de sarcopside et plus rarement de fluorapatite; la triphylite est alors souvent sillonnée de lamelles de sarcopside. La vivianite et, accessoirement, la rockbridgeite, forment un cortex autour de ces phosphates dans lesquels elles pénètrent parfois profondément.

dément. La vivianite se développe préférentiellement à partir de triphylite puis de sarcopside et enfin de graftedite, sans affecter la magniotriplite.

Séquence de cristallisation

Dans un premier temps, les solutions phosphatées ont collecté Ca, Fe, Mn et un peu de Mg, favorisant la formation de graftedite. Témoin d'une activité lithique éphémère dans le magma résiduel, la triphylite, accompagnée de sarcopside en exsolutions, se développe ultérieurement le long des clivages de la graftedite. Ensuite, l'enrichissement en Mg, F, et en Ca dans une moindre mesure, permet la cristallisation de la magniotriplite et de la fluorapatite.

Par hydratation dans un milieu resté réducteur, graftedite, triphylite et sarcopside se transforment progressivement en bridgite et vivianite, après un lessivage sensible de Ca et Mg. Bien que la whiteite n'ait pas été observée en lames minces, son origine supergène ne fait pas de doute.

Conclusions

L'analyse chimique à la microsonde électronique des phosphates de la pegmatite de Valmy met en évidence leur caractère magnésien, illustré dans le diagramme Fe - Mn - Mg de la Fig. 1. Nous constatons que

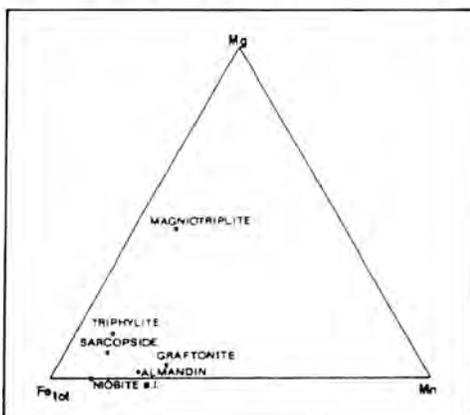


Figure 1. Rapports Fe: Mn: Mg dans les minéraux de la pegmatite de Valmy.

la séquence de cristallisation des phosphates, graftedite → triphylite + sarcopside → magniotriplite + fluorapatite, aboutit à un fluophosphate très riche en magnésium. De plus, ces phosphates ont subi une altération en milieu réducteur jusqu'à un stade hydrothermal tardif.

Enfin, cette étude permet d'étendre le district à lithium des Pyrénées (de Grammont et al., 1968) jusqu'à l'extrémité orientale de la chaîne. Comme dans les massifs occidentaux d'Arize, d'Aston et des Trois Seigneurs (Fontan, 1978), les pegmatites à phosphates de Fe et Mn sont disposées en filons concordants ou discordants sur la chistosité majeure dans des micaschistes. Ces pegmatites semblent bien limitées, d'une part, par l'isograde d'anatexie et, d'autre part, par celui de biotite. On ne les rencontre que dans les zones de micaschistes à sillimanite et andalousite, associées à de petits massifs de granites acides leucocrates à muscovite.

References

- Cassedanne, J. P., Cassedanne, J. O. (1978). *Descoberta de messelita e whiteita Perto de Galileia (M. G.)*. Anais do XXX congresso Brasileiro de Geol. Recife V. 3, 1081-1088.
- Fontan F. (1978). *Etude minéralogique et essais expérimentaux sur des phosphates de fer et de manganèse de pegmatites des Jebilet (Maroc) et des Pyrénées (France)*. Thèse Doctorat d'Etat. Univ. P. Sabatier, Toulouse inédit.
- Fontan F. (1981). *La magniotriplite ferrifère du massif des Albères (Pyrénées Orientales, France)*. Une nouvelle variété. Bull. Minéral. 104, 672-676.
- Fransolet, A.M. (1977). *Intercroissances et inclusions dans les associations graftedite-sarcopside-triphylite*. Bull. Soc. fr. Miner. Crist. 100, 198-207.
- Fransolet, A.M., Abraham, K et Speetjens, J.M. (1985). *Evolution génétique et signification des associations de phosphates de la pegmatite d'Angarf-Sud plaine de Taznakht, Anti-Atlas, Maroc*. Bull. Minéral. 108, 551-574.

- De Gramont, X., Monchoux, P., Passaqui, B., Permingeat, F. et Tollon, F. (1968). *Sur l'existence d'un district métallifère à lithium dans les Pyrénées*. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 266, 997-1000.
- Huvelin, P., Orliac, M. et Permingeat, F. (1971). *Graftonite et sarcopside de Sidi bou othmane (Jebilet, Maroc)*. Notes. Serv. Géol. Maroc. Rabat 31, n.° 237, 277-284.
- Moore, P. B. and Ito, J. (1978). I. *Whiteite, a new species and a proposed nomenclature for the jahnsite-whiteite complex series*. II *New data on xanthoxenite*. III *Salmonsite discredited*. Mineral. Mag. 42, 309-323.
- Palache, Ch., Berman H. and Frondel, C. (1951). *The system of Mineralogy, seventh edition*. John Wiley and sons. N.
- Poullen, J. F. (1982). *Etude de la séquence d'oxydation de la vivianite*. Thèse Doctorat d'Etat Paris VI. Univ. Pierre et Marie Curie (inédit).

PIGMENTOS MINERALES DEL RETABLO RENANCENTISTA PLATERESCO DE ANDRA-MARI (GALDACANO, VIZCAYA).

I. Martín, J. M. Herrero y F. Velasco

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48071 Bilbao.

ABSTRACT. — Samples of the XVIth Century Andra-Mari's Church Retable in Galdácano (Vizcaya) have been analysed by non-destructive methods such as X-ray fluorescence, X-ray diffraction and microscopy (with reflected and transmitted vertical and oblique illumination). The results showed that the wood panes was coated by a gypsum-anhydrite-(calcite) support, which is characteristic of the Italian School. On this support blue, red, green, white and flesh-coloured pigments owe their coloration to mineral components (azurite, cinnabar, malachite, hydrocerussite-cerussite and hydrocerussite-cinnabar-haematite, respectively) bound with organic media. It is very common that the mineral pigments were applied over gold leaves.

Key words: XVIth Century Retable, mineral pigments, Galdácano's Church (Vizcaya, Spain).

RESUMEN. — El estudio mineralógico de muestras del retablo de Andra-Mari ha permitido determinar que los colores dominantes, azul, rojo, verde, blanco y carne corresponden a pigmentos minerales (azurita, cinabrio, malaquita, hidrocercusita-cercusita e hidrocercusita-cinabrio-hematites, respectivamente) con un aglutinante orgánico, aplicado sobre una capa de preparación de yeso, anhidrita y calcita, cubriendo la madera tallada. Es frecuente encontrar también láminas de oro (panes de 1-3 μm de espesor)

apoyadas sobre el «bol» (óxidos de hierro y arcillas muy triturados).

Palabras clave: Retablo siglo XVI, pigmentos minerales, Galdácano (Vizcaya).

Introducción

El estudio de los componentes minerales utilizados en la realización de obras de artes de gran interés en el campo de las bellas Artes, tanto por servir de gran ayuda en la clasificación de estos trabajos como por permitir una conservación y restauración más racional.

En este sentido, se han llevado a cabo una serie de estudios sobre la naturaleza de los pigmentos que fueron utilizados en la ejecución de los retablos renacentistas de los siglos XVI y XVII en el País Vasco. Concretamente en Vizcaya se han muestreado: el Retablo de la Adoración de los Reyes (Iglesia de Santa María de Portugalete); El Retablo Mayor de San Agustín de Echevarría (Elorrio); el Retablo de la Capilla de las Angustias (Colegiata de Santa María de Cenarruza); el Retablo Mayor de la Asunción de Jemein (Marquina); el Retablo Mayor de San Pedro de Romaña (Trucios); el Retablo Mayor de la ermita de San Miguel de Lacabez (Gueñes) y el Retablo Mayor de Andra-Mari (Elejalde-

Galdácano). En este primer trabajo se presenta un análisis detallado de la estratigrafía y composición mineralógica de este último.

El retablo de Andra-Mari de Elejalde, es anónimo. Por sus características arquitectónicas y escultóricas se puede situar en el segundo período de la escultura vasca renacentista que corresponde al Plateresco, 1525-1550 (Arrazola, 1982). El retablo manifiesta un magnífico catálogo iconográfico de la vida de Jesús y de la Virgen, en tallas de medio relieve policromadas. Está compuesto por un banco, cuatro cuerpos de siete calles más dos polveras, una a cada lado, y un ático.

Para el estudio de los pigmentos «dominantes» hemos elegido las iconografías del panel del Calvario, con las imágenes de Cristo, San Juan y la Virgen para los colores rojo, azul y blanco (Fig. 1) y la escena de los Apóstoles para el verde y carnación (Fig. 2).



Figura 1. Escena del Calvario, del retablo de Andra-Mari, Galdácano (Vizcaya). Localización de las muestras estudiadas: (1), rojo (2) y blanco (3).



Figura 2. Escena de los Apóstoles. Localización de las muestras verde (4) y carnación (5)

Toma de muestras y métodos experimentales

El muestreo se ha realizado teniendo en cuenta: a) que con muy pequeñas porciones de material se pueda obtener gran cantidad de información, tanto sobre el número, espesor y composición de las diferentes capas de la policromía, como de la textura interna y externa; b) que las áreas muestreadas sean representativas del conjunto de los colores dominantes en el retablo; c) que la información pretendida pueda ser utilizada para la restauración de retablos de la misma época y estilo y d) usar como zona de muestreo únicamente las áreas muy deterioradas.

Con estas consideraciones se tomaron muestras de los puntos siguientes: (1) Túnica de San Juan, de color rojo bermellón; (2) hombro de San Juan (entre los brazos del Santo), de color azul claro; (3) paño de Cristo, de color blanco; (4) túnica de San Pablo, de color verde y (5) mano de San Pablo, para la carnación (Figs. 1 y 2).

Con ellas se ensayaron los métodos de estudio propios de este tipo de problemas, siguiendo las indicaciones de Plester (1956) y posteriores estudios aparecidos en la revista *Studies in Conservation* y otras publicaciones especializadas.

Para el estudio se ha empleado principalmente la microscopía de luz reflejada y transmitida, sobre microfragmentos del retablo incluidos en resinas que polimerizan en

frío (Estratil, Selecto). Junto a estas observaciones se han aplicado técnicas de difracción de rayos X, utilizando fracciones de las capas que pudieron separarse con la ayuda de bisturí y aguja bajo el estereomicroscopio, obteniéndose registros gráficos (difractogramas) o películas Debye-Scherrer. De las mismas micromuestras se han realizado análisis semicuantitativo de elementos mediante fluorescencia de rayos X (dispersión de longitud de onda).

Resultados

Se han observado que todas las muestras poseen, además de las diversas capas pictóricas, los estratos del soporte y capas de preparación intermedia. En las Figs. 3, 4, 5, 6, 7 y 8 se presentan las microfotografías con la distribución de las diversas capas de pintura dispuestas desde el sustrato de madera al exterior, correspondientes a las muestras estudiadas.

Las Tablas I, II, III, IV y V resumen las características de las muestras citadas. Se

Tabla I
Características del pigmento azul

Capa	Espesor (um)	Difracción de R.X	Fluorescencia de R.X
1*	70-140	Cenicienta, hidrocentita, yeso, anhidrita, calcita y cuarzo	Pb, Ca, S, Si (Sr), (Zn)
2*	120	Anhidrita, yeso, (calcita y cuarzo)	Ca, Si, S, (SF)
3*	12-30	Goethita y hematitas	Fe, Ti, (Hb)
4*	40-80	Yeso, anhidrita, calcita y hematitas	Ca, S, Fe
5*	15	Material blanco que ha desahucado	
6*	70-100	Yeso, anhidrita, calcita y cuarzo	Ca, Si, S
7*	20	Arcillas, óxidos de hierro	Si, Fe, Ti, K, (Zn), (Pb), (V), (Ni), (Sn)
8*	3	Oro	Au
9*	180-300	Azurita, cuarzo, hidrocentita y trazas de oro	Cu, Si, Pb, Ca, (Au), (Zn)

expresa para cada capa, de más profunda a más externa, su espesor medio medido en micras, la composición mineral (en orden de abundancia) detectada en las observaciones microscópicas y en los análisis difractométricos y, finalmente, los elementos químicos más característicos de cada capa

Tabla II
Características del pigmento rojo

Capa	Espesor (um)	Difracción de R.X	Fluorescencia de R.X
1*	250	Yeso, anhidrita, cuarzo (cenicienta y calcita)	Ca, Si, S, Pb, (SF)
2*	50-60	Hidrocentita y cenicienta	Pb, (Zn)
3*	10	Arcillas y goethita	K, Al, Si, (Zn)
4*	1	Oro	Au
5*	15-20	Cinabrio, hematitas y hidrocentita	K, Fe, Pb, S, Ca, (Cu), (Zn)
6*	6	Cinabrio	Hg, S, (Fe)

Tabla III
Características del pigmento blanco

Capa	Espesor (um)	Difracción de R.X	Fluorescencia de R.X
1*	150-300	Yeso, anhidrita, cuarzo, calcita, cenicienta y hematitas	Ca, Pb, Fe, Si, Al, S, K, (P), (Cl), (Pb)
2*	35	Hidrocentita y cenicienta	Pb, Ca, (Zr)
3*	18	Cenicienta	Pb, Ca, (Zn)
4*	60	Hidrocentita, calcita y cuarzo	Pb, Ca, Si, (Cu)

revelados por las técnicas de fluorescencia de rayos X (entre paréntesis figuran los elementos en cantidades traza).

En todas las muestras se observa la pre-

Tabla IV
Características del pigmento verde

Capa	Espesor (um)	Difracción de R.X	Fluorescencia de R.X
1*	400	Yeso, anhidrita y cuarzo	Ca, S, Si
2*	15	Arcillas y óxidos de hierro	Fe, Al, Si, K, Ti
3*	3	Oro	Au
4*	50	Malacuita, cuarzo, hidrocentita y cenicienta	Cu, Pb, Si, (Zn), (Ca)

Tabla V
Características del pigmento carne

Capa	Espesor (um)	Difracción de R.X	Fluorescencia de R.X
1*	150	Yeso, anhidrita, calcita	Ca, S
2*	120	Yeso, anhidrita, calcita, cuarzo	Ca, S, Si, (SF)
3*	25	Óxido de hierro y goethita	Fe, Al, K, Ti, (Zn), (Hb), (Ni)
4*	32	Calcita, cenicienta y hidrocentita	Pb, Ca (Sr)
5*	150-190	Cenicienta, hidrocentita, cinabrio y hematitas	Pb, Ca, Hg (Cu)

sencia de una o varias capas de preparación sobre la que se asientan los pigmentos principales. Esta capa se aplica directamente sobre el soporte de madera y está compuesta por cantidades variables de calcita y sulfatos de calcio hidratados o no (yeso, anhidrita). En algunos casos contiene también cuarzo e impurezas de feldespatos. Con las técnicas utilizadas no ha podido determinarse si el aglutinante es de naturaleza proteínica (yema de huevo, goma arábiga, cola animal) u oleaginosa (aceite de linaza).

Otras capas que se repiten son las de colores ocres, que se componen de una mezcla de diferentes óxidos e hidróxidos de hierro, hidratados o no (hematites, goethita) con arcillas. También es frecuente encontrar láminas de oro (panes de 1-3 μm de espesor), casi siempre apoyados sobre el «bol» (óxidos de hierro y arcillas muy finos).

Los pigmentos de dominante azul (Fig. 3) deben su coloración al carbonato básico de cobre, azurita. El grano de los cristales de azurita es grueso, comparado con el de las demás sustancias minerales. En este caso, el pigmento azul, se encuentra mezclado, en mayor o menor proporción, con cuarzo (Fig. 4) y «blanco de plomo» (albayaide, mezcla de hidrocerusita y cerusita) para así obtener la tonalidad deseada (proporciona una mayor luminosidad al color).

El pigmento verde (Fig. 5) está constituido por malaquita finamente pulverizada, mezclada con cerusita o bien con yeso y anhidrita, según confirman los datos de difracción y fluorescencia de rayos X.

El pigmento rojo (Fig. 6) está compuesto fundamentalmente a base de cinabrio, con pequeñas cantidades de hematites. De igual modo una mezcla de hidrocerusita y cerusita sigue jugando el papel de diluir y aclarar la intensidad de la tonalidad rojiza.

El color carnación (Fig. 7) es debido a una mezcla de hidrocerusita y cerusita con pequeñas proporciones de hematites y cinabrio, dependiendo de la intensidad del rosa.

Finalmente, el pigmento blanco (Fig. 8) está íntegramente formado por cerusita e hidrocerusita en grano muy fino, dando un

aspecto masivo en la observación microscópica de la muestra.

Discusión y conclusiones

El retablo de Andra-Mari, anónimo, perteneciente a la época renacentista-flamenca del País Vasco, no sigue pictóricamente la tendencia de la escuela flamenca sino la de la escuela italiana. Así como en los países mediterráneos era el yeso la materia principal de las capas de preparación, en los países del Norte de Europa se utilizaba la calcita y en el Oriente los Feldespatos (Gettens y Mrose, 1954).

En este retablo, y siguiendo la corriente del Mediterráneo, se encuentra que la preparación de los mediorrelieves en madera consiste en una mezcla de yeso y anhidrita con pequeñas cantidades de calcita y cuarzo. A la mezcla anterior, en las muestras de color rojo y azul se le añadía blanco de plomo, obteniéndose así una capa más densa. Cennino Cennini (Thompson, 1933) describe las canteras de yeso italiano donde se trataba este material para aplicarlo como capa de preparación pictórica. El procedimiento consistía en calentar el yeso a temperaturas superiores a las de ebullición del agua provocando una deshidratación que al no estar controlada producía una mezcla de yeso, hemihidrato y anhidrita, más porosa, ligera y suave y por tanto más fácil de moler. El «yeso» preparado de esta forma y mezclado con cola, fue utilizado por los españoles e italianos como capa de preparación en las escuelas de Florencia, Siena, Umbria, etc. En la estatua policromada de Donatello, en la iglesia Baptista de Florencia, se ha encontrado la misma capa pictórica que hemos descrito para el retablo de Andra Mari de Galdácano en donde junto al yeso y anhidrita se encuentran pequeñas cantidades de calcita (Gettens et al., 1974).

Para los pigmentos verde, rojo y azul, sólo tenemos que constatar el hallazgo de los típicos componentes minerales para la confección de pinturas en esta época (malaquita, cinabrio y azurita respectivamente), presentándose todos con la particularidad de un tamaño de grano especialmente grueso. Este carácter sabemos que posibilita la obtención de tintes intensos, sobre todo en el azul de la azurita ($\varnothing = 20 \mu\text{m}$) y el verde

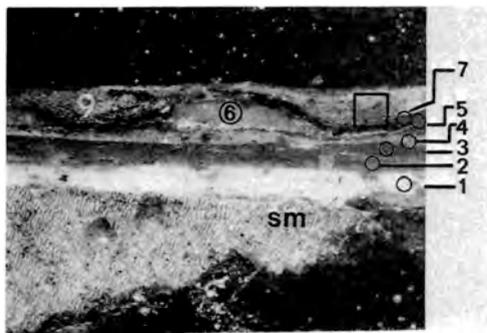


Figura 3. Sección transversal de la muestra azul, con luz oblicua, X50. La composición mineralógica de las diferentes capas depositadas sobre el soporte de madera (sm) se corresponden con las tablas. El pigmento azul (capa 9) se dispone rellenando acanaladuras en la parte externa.



Figura 4. Detalle del pigmento azul (capa 7, 8 y 9 de la Fig. 3) mostrando varias láminas de oro (Au) debajo de una mezcla gruesa de cristales de cuarzo (Qtz) y azurita (Az). Iluminación oblicua, X200.

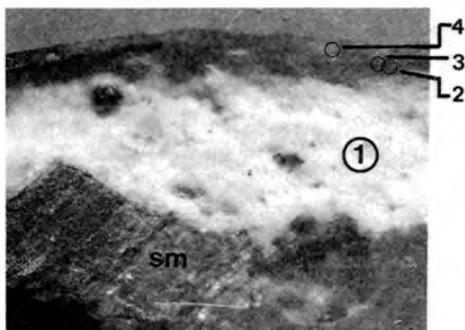


Figura 5. Sección transversal de la muestra verde. Iluminación oblicua, X120.

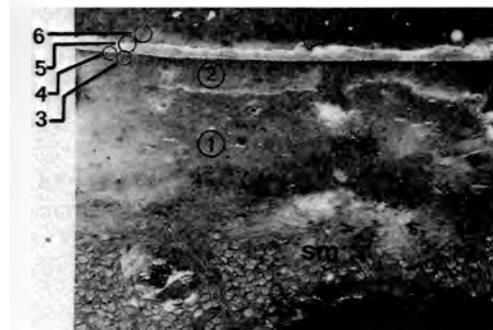


Figura 6. Sección transversal de la muestra roja. Iluminación oblicua, X120.



Figura 7. Sección transversal del color carne. Iluminación oblicua, X120.

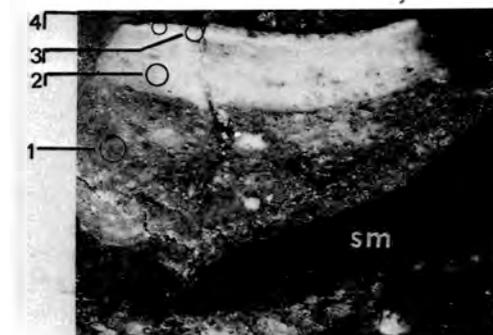


Figura 8. Sección transversal de la muestra de color blanco. Iluminación oblicua, X50.

de la malaquita. Ambos minerales llevan mezclados, invariablemente, cristales de cuarzo. Las capas nunca son de espesor uniforme, observándose siempre como relleno

de acanaladuras, dejadas por la aplicación de la capa de oro (Fig. 4).

La utilización de la azurita como pigmento azul podría retrotraerse a la cuarta

dinastía de Egipto, siendo muy utilizado en Europa durante la Edad Media y épocas posteriores (Gettens y Fitzhugh, 1966).

Para la coloración roja se utilizó en este retablo fundamentalmente cinabrio con algo de hematites. La relativa heterogeneidad y dispersión de las partículas de este sulfuro, además de la presencia de impurezas de otros minerales, nos ayudan a proponer un origen natural para este pigmento, de acuerdo con Gettens et al., (1972). Sabemos, no obstante, que en esta época era bien conocido el método para sintetizar un cinabrio de gran pureza, en base a metodologías alquimistas utilizadas ya en los siglos VIII y IX; a estos pigmentos rojos sintéticos les corresponde una gran finura y homogeneidad en el tamaño de partícula. Por otra parte, el tamaño grosero observado en las partículas de este pigmento ha impedido que reaccione con los carbonatos de plomo (cerusita e hidrocerusita) evitando así que se forme un compuesto de color negro que hubiese oscurecido profundamente estos colores.

Por otro lado, se confirma que las tonalidades rosas de las carnaciones son función del porcentaje de hematites y cinabrio, distribuidos homogéneamente en la pasta de albayade.

En resumen, podemos afirmar que las características mineralógicas de las capas de preparación y pigmentos de este retablo son similares a las utilizadas en los siglos XVI y XVII, como por ejemplo las encontradas en las pinturas de Alejo Fernández y Herrera el Viejo (Maqueda et al. 1983).

En cuanto a la procedencia de las materias primas no podemos dar datos concluyentes. Es posible que los artistas compraran los pigmentos a comerciantes que los importaron de cualquier punto del globo. Sin embargo habida cuenta de su riqueza minera, una parte de los mismos podrían haberse obtenido del mismo País Vasco o de regiones colindantes. Buscando probables áreas fuente autóctonas para algunos de los materiales podemos citar las canteras de yeso en Orduña, Murguía, Guernica, etc. Ha habido explotaciones de plomo en el mismo Galdácano al igual que en Carranza. Los minerales de cobre podrían provenir del cercano valle de Atxondo, de la Sierra de

Aralar o de la región de Los Arcos. Los óxidos de hierro, en forma de goethita y hematites constituían la vena de las innumerables ferrerías y fundiciones de Vizcaya. Las canteras de calcita también han sido numerosas en la provincia, habiéndose explotado en Dima una calcita espática de bastante pureza.

Agradecimientos

Nuestro reconocimiento al Departamento de Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la UPV/EHU, y en especial a su directora M. T. de Urkullu, por las facilidades prestadas en la toma de muestras durante los trabajos de restauración del citado retablo. Este trabajo se ha realizado gracias a una beca de Formación del Personal Investigador concedida por el Departamento de Cultura del Gobierno Vasco.

Bibliografía

- Arrazola, M. A. (1982). *La segunda romanización*. Ed. Erein.
- Gettens, R. J.; Fitzhugh, E. W. y Feller, J. L. (1974). *Calcium Carbonate Whites*. Studies in Conservation, 19, 157-184.
- Gettens, R. J. y Fitzhugh, E. W. (1966). *Azurite and Blue Verditer*. Studies in Conservation, 2, 54-61.
- Gettens, R. J.; Feller, R. L. y Chase, W. T. (1972). *Vermilion and Cinnabar*. Studies in Conservation, 17, 45-69.
- Gettens, R. J. y Mrose, M. E. (1954). *Calcium Sulphate Minerals in the Ground of Italian Painting*. Studies in conservation, 1, 174-189.
- Maqueda, C.; Eugenio, M. P.; Pérez Rodríguez, J. L. y Justo, A. (1983). *Minerales utilizados como pigmentos y soportes en obras de arte*. Boletín Soc. Esp. de Mineralogía, 7, 225-231.
- Plesters, J. (1956). *Cross-section and Chemical Analysis of Paint Samples*. Studies in Conservation, 2, 110-132.
- Thompson, D. U. (1933). *Il libro del l'Arte, The Craftsman's Handbook of Cennino d'Andrea Cennini*. Vols. 1 y 2. New Haven.

INFLUENCIA DE LOS MINERALES OPALINOS EN LA DURABILIDAD DEL HORMIGÓN

J. Soriano * y M.^a A. Bustillo **

* Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX-MOPU). Alfonso XII, 3. 28014 Madrid.

** Dpto. de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC). José Gutierrez Abascal, 2. 28006 Madrid.

ABSTRACT. — Mineralogical and microtextural studies indicate the harmful properties of opal rocks utilized as aggregates in concrete manufacture. It is also observed the neoformation of complex silicates giving rise to important pressures in concrete.

Siliceous phases that can originate destruction of concrete are as follows: calcinite, zeolites and siliceous-calcic aluminous gels.

Key Words: Opal, aggregate, concrete, alcali-aggregate reaction.

RESUMEN. — Estudios mineralógicos y microtexturales revelan el carácter nocivo de las rocas opalinas utilizadas como áridos para el hormigón, observándose la neoformación de silicatos complejos que generan importantes presiones disruptivas en el seno del hormigón.

Calicinita, zeolitas y geles silico-calcicos-alcalinos son las fases silíceas que pueden llevar a la destrucción del hormigón.

Palabras clave: Opalos, áridos, hormigón, reacción álcali-árido.

Introducción

El hormigón endurecido es, como se sabe, un sólido compuesto de fragmentos de roca, de dimensiones variables, englobadas en una pasta de cemento. El estudio de sus

propiedades mecánicas, así como, de su durabilidad ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación.

Hasta comienzo de los años cuarenta estaban admitidas, por la mayoría de los autores, las hipótesis de Feret (1937), según las cuales la naturaleza mineralógica de los áridos no tenía ninguna influencia en el comportamiento del hormigón endurecido.

Stanton (1940), es el primer autor que atribuye los desperfectos en una presa de California, a la interacción entre los áridos y los álcalis del cemento. Tal proceso, que con posterioridad se ha puesto de manifiesto en buen número de estructuras de hormigón, se designa, en la actualidad, como «reacción álcali-árido».

Se ha advertido que ciertas rocas de naturaleza silícea, reaccionan con los álcalis del cemento dando lugar a la formación de geles de sílice que, generalmente, por acción osmótica, en presencia de agua, y por absorción de ésta, aumentan de volumen y provocan importantes presiones disruptivas.

El presente trabajo, trata de intentar establecer la influencia de factores mineralógicos y petrológicos en la reactividad potencial de las rocas opalinas. Para ello se estudian los minerales que componen ciertas rocas opalinas, con sus caracteres tex-

turales y estructurales, y se determina su reactividad en el seno de probetas de micro-hormigón.

Características mineralógicas y petrológicas de las rocas opalinas

Las rocas opalinas sobre las que se realizaron los diferentes ensayos, fueron estudiadas por difracción de rayos X, para el conocimiento de su mineralogía, y en microscopía óptica y electrónica de barrido para la definición de sus caracteres texturales.

Los minerales mayoritarios de la sílice que constituyen estas muestras por ópalo C - T (s.l.) y cuarzo. La presencia de ópalo A, es difícil de asegurar; sin embargo en todas las muestras, la anchura del pico atribuible al ópalo C - T aumenta demasiado en la base, por lo que de acuerdo con Rad et al., (1977), es posible que siempre exista una pequeña proporción de ópalo A. Esta proporción de ópalo A explicaría las superficies con multitud de pequeñas esferas de sílice, observadas al microscopio electrónico de barrido.

El ópalo C - T, nomenclatura de Jones y Segnit (1971), posiblemente encierre otras fases opalinas por lo que lo consideramos en *sensus lato*. Iada e Iijima (1983) exponen las diferentes mezclas de fases silíceas opalinas que pueden coexistir en ambiente sedimentario y que se reflejan, todas ellas, casi en un mismo pico. Estas fases opalinas

son caracterizadas por diferentes parámetros estadísticos que se aplican sobre la forma del pico. Dado la complejidad que supone el análisis de estas formas, en el presente trabajo no se caracterizan las diferentes fases opalinas aunque la presencia de dupletes (Tabla I) indica su existencia. Iada e Iijima (1983) consideran estos dupletes (picos con hendiduras) como mezclas de cristobalita y ópalo C - T o cristobalita y tridimita.

Según los datos publicados anteriormente (Bustillo et al., 1983), después de los ataques de las diferentes rocas opalinas con disolución alcalinas, la variación que experimenta la forma del pico (Tabla I) es otro hecho que puede corroborar la presencia de varias fases. La disolución preferencial de unas fases frente a otras podría ser una de las causas del cambio de la forma del pico (así por ejemplo, un duplete 4,08 Å y 4,11 Å se transforma en un pico sencillo 4,11 Å, Muestra P-3 Tabla I). Este aspecto del diferente modo de ataque de las fases opalinas queda demostrado al establecer en muestras con menos de un 10 % de cuarzo la relación de intensidades entre el pico atribuible a la tridimita (4,30 Å) y el general del ópalo C - T (entre 4,08 Å y 4,13 Å). Esta relación de intensidades aumenta después de los tratamientos lo que indica que la tridimita es relativamente más resistente a los ataques.

Además de los minerales silíceos, cuantificados en la Tabla I, existen, en algunas muestras, cantidades inferiores a un 5 % de

Tabla I
Variación de datos obtenidos por D. R-X con los tratamientos

	Ópalo sin tratamiento				Después del tratamiento con hidróxido sódico 1M hasta la observación de ataque				Después del tratamiento con hidróxido potásico 1M hasta la observación de ataque				
	Ópalo C-T		SiO ₂	SiO ₂	Tiempo	Ópalo C-T		SiO ₂	SiO ₂	Tiempo	Ópalo C-T		SiO ₂
	d(101) C ₂	Tr			d(101) C ₂	Tr				d(101) C ₂	Tr		
P-1	4,08 ^o 4,24 ^o *	13%	87%	25 días	4,10 ^o 4,24 ^o *	18%	5%	18 días	4,13 ^o 4,35 ^o *	18%	5%		
P-3	4,08 ^o 4,10 ^o 4,14 ^o *	5%	95%	26 días	4,11 ^o 4,24 ^o *	10%	5%	19 días	4,13 ^o 4,35 ^o *	8%	5%		
P-5	4,09 ^o 4,13 ^o *	10%	90%	24 días	4,10 ^o 4,18 ^o *	10%	6%	17 días	4,10 ^o 4,35 ^o *	17%	7%		
P-6	4,10 ^o 4,35 ^o *	26%	74%	23 días	4,30 ^o 4,35 ^o *	36%	10%	18 días	4,13 ^o 4,09 ^o *	42%	16%		
P-7	4,08 ^o 4,30 ^o *	20%	80%	22 días	4,11 ^o 4,18 ^o *	17%	17%	15 días	4,10 ^o 4,31 ^o *	47%	27%		
P-8	4,08 ^o 4,36 ^o *	17%	83%	23 días	4,11 ^o 4,06 ^o *	32%	15%	16 días	4,12 ^o 4,31 ^o *	35%	18%		

* Reflexión más intensa.

calcita, esmectitas y sepiolita. Por petrografía de lámina delgada se advierte que puede haber también pequeñas cantidades de terrígenos de cuarzo, feldespatos y micas, estos dos últimos en cantidades inferiores al 1 %, así como óxidos de hierro dispersos.

Petrologicamente se diferencian dos tipos básicos de ópalo: homogéneo o gelatinoide y perlítico-globular (Bustillo, 1976), Aun - que en la mayoría de las muestras coexisten ambos tipos en proporciones variables, en P-1, P-3 y P-5 hay mayor cantidad de ópalo gelatinoide, mientras que en P-6, P-7 y P-8, predomina el perlítico-globular. Además de los tipos petrológicos hay que considerar en estas rocas, las cementaciones silíceas que se produjeron sobre la porosidad primaria y secundaria de la roca. Las cementaciones son de cuarzo y ópalo. el cuarzo se presenta, fundamentalmente, con textura fibrosa (calcedonita) o constituyendo mosaicos de cristales meso, micro o criptocristalinos. El ópalo aparece en los cementos con textura fibrosa (lussatita). Es posible que este ópalo de textura fibrosa, sea el responsable de uno de los picos que constituyen los dupletes detectados en difracción de rayos X. Por último hay que señalar que el cuarzo se produce en estas rocas por envejecimiento y suele presentar en este caso texturas de mosaicos micro y criptocristalinos.

En el microscopio electrónico de barrido se observa que, en general, las rocas opalinas estudiadas presentan cuatro tipos de superficies: masiva o compacta (Reflejando la textura de la roca), cristalina (placas de ópalo constituyendo tapizados o lepiesferas, cristales laminares de cuarzo formando calcedonias, etc.) y moteada (formada por multitud de partículas redondeadas muy pequeñas de 0,14 a 0,04 μ de diámetro).

Bustillo et al. (1983) determinan que las formas opalinas con hábito cristalino (lepiesferas) son más reactivas que las formas masivas. Por otra parte dentro de las formas masivas, un carácter texto estructural como el que sea perlítico-globular, influye positivamente en el aumento de la reactividad.

Fabricación y curado de probetas

Dado que el presente trabajo lleva

implícito la preparación de probetas de microhormigón con los ópalos seleccionados, y al objeto de eliminar posibles interacciones que pudieran producirse en el caso de utilizar cementos que en su composición contuvieran adiciones activas, se ha decidido utilizar un cemento portland P-450 ARI de bajo contenido en álcalis.

Las probetas empleadas en el desarrollo del presente trabajo no han sido las convencionales de 4 x 4 x 16 cm., utilizadas habitualmente, sino miniprobetas prismáticas de 1 x 1 x 3 cm., para los ensayos de compresión y de 1 x 1 x 10 cm., para los de flexotracción.

Las razones para la utilización de este tipo de probetas ya han sido expuestas en trabajos anteriores (Soriano, 1981) por lo que omitimos su justificación.

Los datos relativos a la dosificación y consistencia de las probetas fabricadas aparecen reflejadas en la Tabla II.

La arena utilizada es la arena silícea normalizada.

Hay que señalar que la mitad de las probetas se han conservado en agua y la otra mitad en una solución mixta de hidróxidos sódico y potásico en una cámara ambiental cuya temperatura y grado de humedad están perfectamente controlados, siendo los valores de los mismos de 20 ± 2 °C y 93 ± 2 % respectivamente.

Todos los conglomerantes se han dosificado con un error menor de 1/1.000, y la homogenización se ha llevado a cabo en un molino rotatorio, con bolas de caucho blanco, durante dos hora. Se ha comprobado la homogeneización por un ensayo de uniformidad de color y por una dosificación de sulfatos en tres muestras diferentes de cada serie fabricada.

Resultados de los ensayos de rotura

En las Tablas I II y IV, aparecen reflejados los resultados obtenidos en los ensayos de rotura a compresión y flexotracción respectivamente.

Discusión de los resultados y conclusiones

En los resultados expuestos en las tablas precedentes, se observa una importante

Tabla II

NUMERO ASIGNADO A CADA MORTERO	OPALO UTILIZADO.	ARIDO (g)		CEMENTO (g)	ALCALIS AÑADOS EN G.		AGUA (cm ³)	ESCURRI MIENTOS MEDIOS EN %
		ARENA COMPUESTA	"OPALO"		(OH)K	(OH)Na		
2	-	150	-	50	0,30	0,025	38	115
3	P-1	127,5	22,5	50	0,30	0,025	38	117
4	P-3	127,5	22,5	50	0,30	0,025	38	120
5	P-5	127,5	22,5	50	0,30	0,025	38	114
6	P-6	127,5	22,5	50	0,30	0,025	38	117
7	P-7	127,5	22,5	50	0,30	0,025	38	119
8	P-8	127,5	22,5	50	0,30	0,025	38	116

variación en las resistencias mecánicas de las probetas estudiadas. Esta variación se refiere no sólo a las diferentes probetas fabricadas con distintos tipos de ópalos sino también a los medios de conservación.

Ahora bien, el méro análisis estadístico de los resultados precedentes, no indica nada sobre el porqué de esa variación de resistencia. Para intentar explicarla hemos de tener en cuenta que, en definitiva, son los procesos de hidratación-endurecimiento, junto con la diferente reactividad de los ópalos,

los que van a dar lugar a la evolución de las propiedades mecánicas de las probetas, siendo éstas el resultado de la cohesión entre los componentes de la textura del conglomerante.

De acuerdo con los resultados de la Tabla III, se observa una elevación de las resistencias a compresión de los morteros fabricados con ópalos y curados en agua dulce.

En los morteros fabricados con ópalos y curados en solución alcalina, se observa que

Tabla III

Valores medios de las cargas unitarias, en Kp/cm², de los ensayos de rotura a compresión

MORTERO	MEDIO DE CURADO															
	AGUA DULCE								SOLUCION ALCALINA							
	Edad (días)	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
28	290	279	326	307	336	301	330	345	312	302	345	348	365	346	361	391
60	324	312	376	390	426	383	396	432	349	339	365	359	402	361	401	423
90	337	332	427	439	464	411	440	466	375	366	364	391	431	382	448	464
180	373	367	469	504	500	480	497	514	418	400	389	403	435	360	465	487
365	408	404	500	534	534	531	533	531	455	450	341	349	391	309	405	457

si bien en las primeras edades se alcanzan resistencias superiores a las de las probetas patrón, a partir de los 60 días se inicia un descenso en la resistencia de forma que a la edad de 1 año, los morteros 3 a 6 tienen prácticamente la misma resistencia que a los 28 días. Los morteros 7 y 8 aumentan su resistencia, si bien a la edad de 1 año ya se aprecia un descenso de resistencia con respecto a la alcanzada a los 180 días.

Por otra parte, si nos referimos a los resultados de los ensayos de flexotracción (Tabla IV) se observa que en el curado con agua dulce se produce una elevación en los valores de las resistencias, mientras que por el contrario, en las probetas curadas en solución alcalina se produce primero un ascenso hasta los 60 días, observándose, a partir de esta edad un notable descenso en los valores de la resistencia.

De todo lo expuesto anteriormente, podría deducirse que la presencia de los ópalos ejerce una influencia beneficiosa en los morteros curados en agua dulce, lo que a nuestro entender, y como más adelante indicamos, no es así por considerar que los ensayos de rotura no son los adecuados para sacar conclusiones definitivas, pues es preciso a tal finalidad tener en cuenta aspectos tan importantes como son la ductilidad y el módulo de elasticidad de los morteros en estudio.

La observación de las superficies de fractura de los morteros en estudio, nos permite

comentar la aparente diferencia que existe entre los resultados obtenidos para los dos medios de conservación.

Se ha podido comprobar que en los morteros fabricados con ópalos gelatinoides y curados en agua dulce, no se aprecia la presencia de geles silico-cálcico-alcalinos de naturaleza expansiva. Por el contrario en los morteros fabricados con ópalos gelatinoides y curados en solución alcalina, sí se aprecia la aparición de estos geles, al igual que en los morteros fabricados con ópalos perlítico-globulares y curados en agua dulce (Figs. n.º 1 y 2).

Los resultados anteriores concuerdan con la escala de reactividad potencial de los ópalos elaborada a partir de la disminución de la proporción de ópalo C - T (s.l.) alterable en relación al cuarzo que permanece inalterable (Bustillo et al. 1983).

La escala obtenida fue la siguiente:

Grado de alteración

Bajo

Medio

Alto

Ópalo

P-1, P-3, P-5

P-6, P-8

P-7

Mortero

3, 4, 5

6, 8

7

Tabla IV

Valores medios de las cargas unitarias, en Kp/cm², de los ensayos de rotura a flexotracción

MORTERO Edad (días)	MEDIO DE CURADO															
	AGUA DULCE								SOLUCION ALCALINA							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
7	59,5	54,8	58,6	57,0	54,3	52,0	56,9	56,2	60,0	56,2	54,1	56,5	42,7	54,4	58,9	57,3
28	71,9	66,3	82,5	78,2	75,8	69,5	77,1	82,7	82,3	77,0	62,2	54,6	50,8	60,7	82,6	90,1
60	83,8	80,9	104,1	97,0	97,7	92,8	98,6	103,8	95,4	91,3	73,6	63,1	64,9	59,5	83,9	109,0
90	87,9	79,5	104,9	103,8	99,4	99,3	101,2	106,8	107,0	99,7	76,7	75,3	76,9	66,5	108,9	115,4
365	92,3	91,7	118,6	117,2	118,0	117,9	120,9	119,4	123,1	116,5	60,0	46,9	59,0	40,8	53,5	65,3

Figura 1. Geles
aluminocálcicos
Mortero n.º 3.
Edad: 180 días.
Curado: Agua.



Figura 2. Gel sílico-
cálcico-potásico.
Mortero n.º 4.
Edad: 28 días.
Curado: Solución
alcalina.

Figura 3. Zeolitas
fibrosas. Mortero
n.º 7. Edad: 365 días.
Curado: Solución
alcalina.



Por otra parte, hay que indicar que en los morteros curados en agua dulce siempre se ha observado la presencia de zeolitas, las cuales han tenido su fuente de sílice en los ópalos (Fig. n.º 3)

Así pues, y de acuerdo con lo anterior, puede deducirse que en realidad en ambos casos lo que se observa es la presencia de silicatos complejos que, en unos casos, serán expansivos, y en otro no lo serán según sea el medio de curado y las características texto-estructurales del ópalo con el que se ha fabricado el mortero.

Por otra parte hay que indicar que el que los geles sean o no expansivos está ligado a la cantidad de calcio y al contenido en agua de los mismos (Plum et al. 1958; Dent Glasser y Kataoka, 1982).

En el caso de los morteros curados en solución alcalina, la presencia de álcalis en el agua de curado hace que aumente el pH del medio, por lo que al disminuir la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el interior de la probeta se tendrá más calcio disponible que en el caso de las probetas curadas en agua dulce.

Finalmente, hay que señalar el carácter de tamiz molecular que, en caso de deshidratación, pueden presentar las zeolitas neofórmadas en los morteros, de modo que si se dan las condiciones necesarias, estos minerales pueden, con el paso del tiempo, producir compuestos de naturaleza expansiva, por lo que como ya hemos señalado los resultados de los ensayos mecánicos no van a indicar demasiado sobre la durabilidad de los morteros fabricados con este tipo de áridos, ya que las fases minerales presentes en dichos morteros determinan la posibilidad de una rápida evolución hacia compuestos más estables lo que implica el desarrollo de importantes presiones disruptivas en el seno del conglomerante.

Bibliografía

Bustillo, M. A. (1976). *Estudio petro-lógico de las rocas silíceas de la Cuenca del Tajo*. Estudios Geol., 32, 451-497.

- Bustillo, M. A.; Soriano, J.; Barba, C.; Riesgo, L. (1983). *Aridos reactivos. Acción de hidróxidos alcalinos sobre minerales opalinos*. Bol. Soc. Esp. Min., 7, 199-209.
- Dent Glasser, L. S. y Kataoka, N. (1982). *On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction*. Cem. Concr. Res., 12, 321-331.
- Feret, R. (1937). *Sur le forme et l'état de surface des elements inertes des bétons*. Annales I.T.B.T.P., mars-avril, 46-58.
- Iada, R e Iijima, A. (1983). *Identification of mixtures of opaline silica phases and its implication for silica diagenesis. Siliceous Deposits in the Pacific Region*. Developments in Sedimentology, 36, 229-247.
- Jones, J. B. y Segnit, E. T. (1971). *The nature of opal. I Nomenclature and constituent phases*. Jour. Geol. Soc. Australia, 18, 57-68.
- Plum, N. M.; Poulsen, E. e Idorn, G. R. (1958). *Preliminary survey of alkali reaction in concrete*. Ingeniorum Int. Ed. Danemark, 2, 26-32.
- Rad, U.; Riech, V. y Boshc, H. (1977). *Silica diagenesis in continental margin sediments fo Northwest Africa*. Initial Reports of D.S.D.P., 41, 879-905.
- Soriano, J. (1981). *Influencia de la naturaleza mineralógica de las adiciones en el comportamiento de la pasta endurecida de cemento portland*. II Ensayos de rotura a compresión. Revista de Obras Públicas, 3.195, 577-584.
- Stanton, T. E. (1940). *Expansión of concrete through reaction between cement and aggregate*. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng., diciembre, 1.781-1.795.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (MOPU) la financiación del presente trabajo.

SEPARACION POR LIQUIDOS ORGANICOS DE MINERALES COMPLEJOS DE ZINC Y PLOMO

F. A. López Gómez; F. Medina García; F. García Carcedo y J. C. Ruiz Sierra ¹

F. López Aguayo ².

J. C. Fernández Gutiérrez ³.

¹ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CENIM (CSIC). Madrid.

² Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

³ Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya España. La Unión (Murcia).

ABSTRAC. — The introduction of heavy liquids separation stage as a preconcentration process in the flowsheet of sulphur and oxidized minerals aims to obtain an enriched mineral for a most, efficient and profitable subsequent separation of zinc and lead by froth flotation.

A heavy liquids separation process is described in this report carried out in a laboratory scale on a mineral made up of zinc and lead sulphides together with much smaller amounts of smithsonite and cerusite of an ore basically consisting of quartz and chlorites.

Through the obtained it was possible to infer that in a density medium range between 2.70 and 2.80 Kg./l., the sink fraction represents 27 % of the feed and it contains 8 % zinc, 0.93 % lead and 24 % insolubles. The float fraction represents 53 % of the feed and it contains 21 % of the total zinc and lead. Our process eliminates 67 % of insoluble substances (silica and silicates) present in the starting material.

Key words: Dense media; heavy liquids, zinc and lead sulphides; zinc and lead oxidized minerals.

RESUMEN. — La introducción de un proceso de preconcentración por medios densos en el tratamiento de minerales oxidados y sulfurados de zinc y plomo tiene como objetivo la obtención de un producto enriquecido que haga más eficaz y retable la posterior separación mediante concentración por flotación.

En este trabajo se estudia la separación por líquidos orgánicos de un mineral constituido por sulfuros de zinc y plomo junto con cantidades mucho menores de smithsonita y cerusita en una ganga compuesta fundamentalmente por cuarzo y clorita.

Los resultados obtenidos permiten deducir que en un medio de densidad comprendida entre 2.70 y 2.80 Kg./l. se obtiene un hundido que representa el 27 % de la alimentación con leyes del 8 % de zinc, 0.93 % de plomo y 24 % de insolubles, descartándose el 53 % del producto inicial con unas pérdidas del 21 % de zinc y del 21 % del plomo, se elimina un 67 % de los insolubles (sílice y silicatos) existentes en el producto de partida.

Palabras Clave: Medios densos; Sulfuros de zinc y plomo; minerales oxidados de zinc y plomo.

1. Introducción

El tratamiento de minerales complejos de zinc y plomo se realiza habitualmente mediante flotación por espumas. Los procesos de concentración basados en la gravedad y en particular la separación por medios densos, se ha aplicado tradicionalmente a los sulfuros de zinc y plomo. Por lo tanto la realización de un proceso de preconcentración por medios densos aplicado al tratamiento de minerales complejos en los que coexisten fases oxidadas y sulfuradas supone una concepción innovadora del beneficio de los mismos.

El objetivo de proceso que se estudia en este trabajo, es la eliminación de una parte importante de la ganga que los acompaña para obtener un producto enriquecido en relación al «todo-uno» (T.U.) que haga más abordable el posterior proceso de separación de sulfuros y carbonatos por flotación y/o lixiviación.

El fundamento del proceso de preconcentración por medios densos, se basa por un lado en el reparto de los contenidos metálicos de zinc y plomo en las diferentes fracciones granulométricas que componen el T.U. y en especial para las fracciones + 0.8 mm. (Fig. 1), así como en las diferencias

entre los pesos específicos de las distintas fases mineralógicas existentes (Tabla 1). Por otro lado, y sobre todo, se basa en la que podemos denominar «liberación de formaciones metalizadas» que se produce, junto con la liberación de cierto porcentaje de cuarzo y filosilicatos, para tamaños de grano relativamente gruesos.

En este trabajo, presentamos los resultados obtenidos a nivel de laboratorio que permitieron obtener los datos necesarios para la realización del proceso a escala piloto y el diseño de una planta industrial con una capacidad de 1.500 t/día.

Tabla I

Pesos específicos de las diferentes especies mineralógicas del «todo-uno»

CUARZO	2,65	GALENA	7,50
CALCITA	2,71	SMITHSONITA	4,40
CLORITA	2,90	CERUSITA	6,50
PIRITA/MARCASITA	5,00	HEMATITITA	5,45
ESFALERITA	4,00	PESOS ESPECIFICOS EN Kg/L	

Tabla II

Composición química media del «Todo-Uno»

Pb	0,30%	Al ₂ O ₃	3,20%
Pb ox	0,07%	CaO	3,58%
Zn	5,55%	MgO	4,15%
Zn ox	1,91%	K ₂ O	0,73%
S	5,78%	Na ₂ O	0,10%
Fe ₂ O ₃	17,90%	Ag	8 a/t.
SiO ₂	42,30%	Px	10,95%

Composición mineralógica media del «Todo-Uno»

PIRITA/MARCASITA	4,96-16%	DOLOMITA/CALCITA	13,00%
ESFALERITA	3,05%	SMICTE/SILICATOS	50%
SMITHSONITA	7,97%		
GALENA	0,32%		
CERUSITA	0,08%		
HEMATITITA/COPRITA	3,91%		

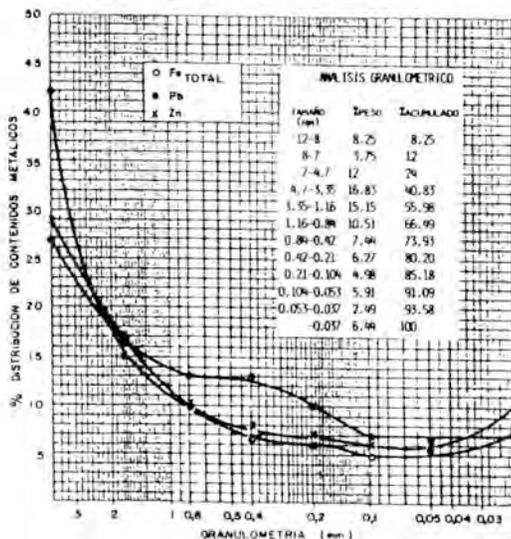


Figura 1. Análisis granulométrico del todo-uno y variación de las distribuciones de los contenidos metálicos en Fe, Zn y Pb para diferentes granulometrías.

2. Materiales y métodos

La muestra media sobre la que se trabajó estaba constituida por 1.500 Kg. procedentes del sondeo 1.149-C-34 de la Compañía Peñarroya España S.A. (La Unión, Murcia), y presentaba una granulometría inferior a 12 mm.

El estudio por diversos métodos de la muestra media arroja el siguiente resultado: cuarzo; clorita; piritita/marcasita; smithsonita; mica; esfalerita; hematites; cerusita; galena y calcita, junto con hemimorfita.

Químicamente, puede decirse que el Fe está ligado a las siguientes especies: Pi-

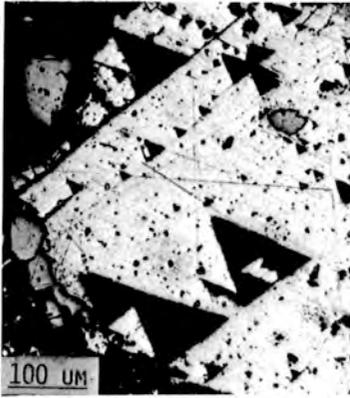


Figura 2. Detalle de los clivajes en un cristal de galena (pits).

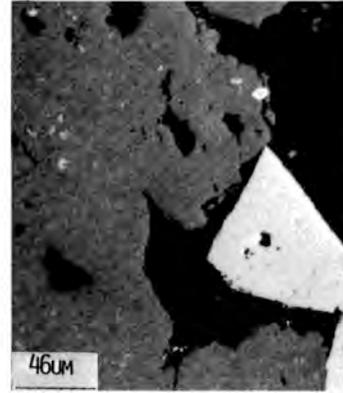


Figura 3. Alternancia de esfalerita (gris), pirita (blanco) y ganga (negro). La esfalerita presenta algunos relictos de pirita.

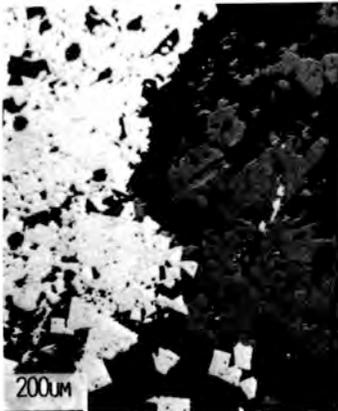


Figura 4. Alternancia de pirita (blanco), esfalerita (gris) y minerales de la ganga (negro).

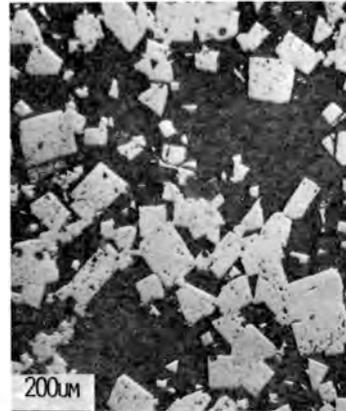


Figura 5. Cristales de hábito cúbico de pirita, con algún grano mixto pirita-esfalerita (gris claro).

Figura 6. Pirita masiva (blanco) con cristales euedrales de cuarzo (negro) y cristales de esfalerita (gris) en una matriz silicatada.



rita/marcasita; esfalerita y clorita y en su caso a hematites y/o goethita. El contenido en calcio, está ligado a la presencia de carbonatos, aunque la calcita y la dolomita no son las únicas fases portadoras de este elemento. Concretamente, se ha podido comprobar que una parte del Ca se encuentra en la red de la smithsonita sustituyendo el zinc.

Finalmente, en la Tabla 2 se recogen las composiciones químicas y mineralógicas de la muestra media. En la Figs. 2 a 6 aparecen algunos aspectos de interés de la mineralogía de la muestra media.

Las muestras sobre las que se aplicó el proceso de separación se obtuvieron siguiendo el esquema de la Fig. 7.

Estas muestras se agruparon en dos series. La primera de ellas estaba compuesta por las fracciones comprendidas entre 0.2 y 3.35 mm. y la segunda, por las mayores de 3.35 mm. Como líquidos densos se utilizaron el bromoformo ($d = 2.82 \text{ Kg./l.}$) y mezclas con cloroformo ($d = 1.59 \text{ Kg./l.}$) para los líquidos de densidades comprendidas entre 2.82 y 2.62 Kg./l.

El método seguido consistió en separar cada fracción granulométrica a diferentes densidades, obteniéndose en cada caso un hundido y un flotado. Posteriormente se globalizaron los resultados y se obtuvo el comportamiento del T.U. menor de 12 mm. Posteriormente, se realizaron una serie de

previsiones acerca del comportamiento del mineral ante un proceso industrial, previsiones que demostraron su validez en las experiencias a escala piloto.

3. Resultados experimentales: discusión

El estudio por difracción de RX de los productos más relevantes obtenidos en el proceso de separación a nivel de laboratorio, pone de manifiesto que los hundidos se enriquecen en minerales tales como piritita/marcasita; esfalerita; galena y smithsonita; mientras que los flotados lo hacen en cuarzo y filosilicatos (clorita y secundariamente, mica). (Tabla 3).

No obstante, la presencia de estos minerales se mantiene en el grupo de los hundidos aumentando su porcentaje a medida que disminuye la densidad de separación del medio y el tamaño granulométrico.

La variación de las relaciones en peso hundido/flotado, aumenta a medida que disminuye la densidad de separación del medio y la granulometría de los productos tratados. (Fig. 8).

Las leyes en zinc y plomo aumentan en los hundidos al aumentar la densidad de separación del medio al tiempo que los contenidos en SiO_2 disminuyen, lo que favorece una cierta separación selectiva. Consecuentemente, las recuperaciones de estos

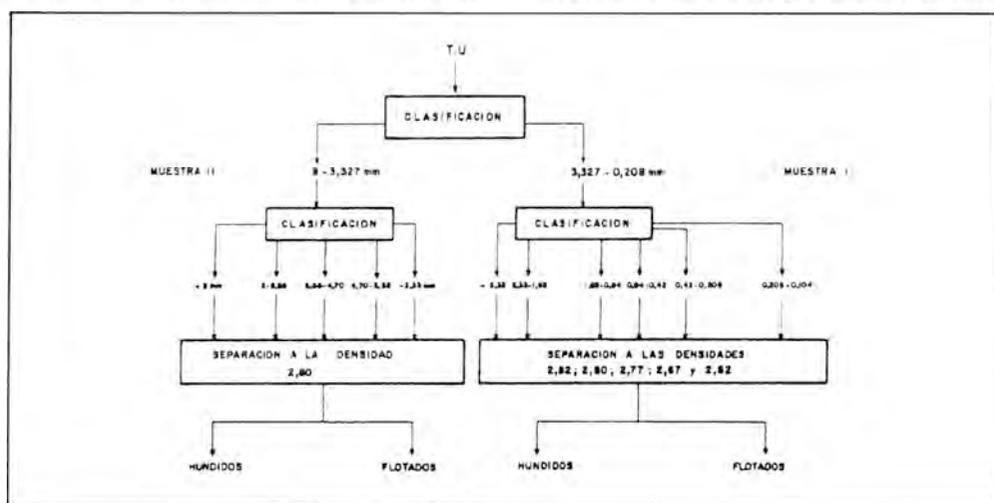


Figura 7. Esquema general de la obtención de muestras para los ensayos de separación por medios densos a nivel de laboratorio.

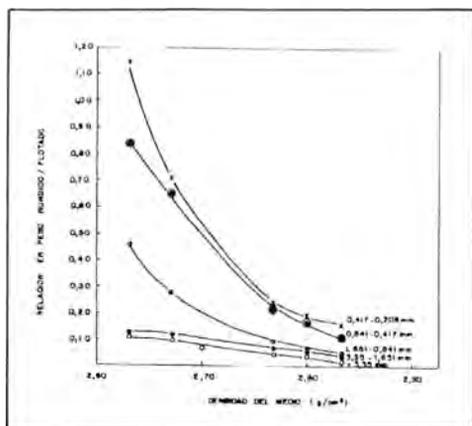


Figura 8. Variación de las relaciones en peso hundido/flotado para diferentes densidades de separación.

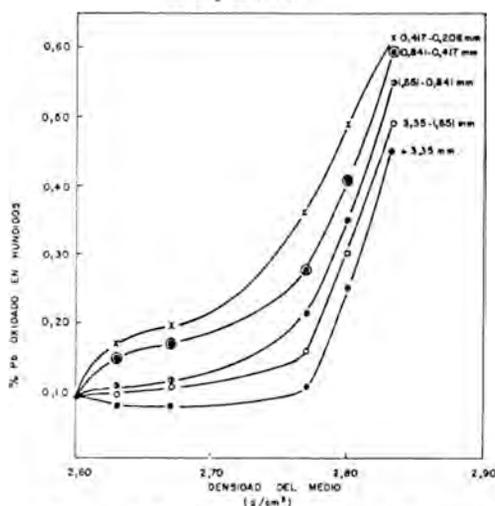


Figura 9. Variación de las leyes de Plomo y Zinc oxidados en los hundidos obtenidos para diferentes granulometrías en función de la densidad de separación del medio.

elementos tienen un comportamiento inverso al comentado.

El comportamiento de las especies oxidadas de zinc y plomo, se observa en las Fig. 9. Las leyes en zinc oxidado, aumentan en los hundidos al aumentar la densidad de separación del medio y la granulometría del producto tratado. En cambio, las leyes en plomo oxidado, lo hacen al disminuir el tamaño del producto tratado, lo que hace suponer la existencia de unas condiciones de liberación bien distintas para ambos elementos.

Los resultados globales del proceso de concentración, han permitido obtener la

curva densimétrica que se muestra en la Fig. 10. Se deduce, que la probabilidad de que el T.U. se reparta el 50% entre el hundido y el flotado ocurre para una densidad del medio de separación de 2.77 Kg/l.

Representando la variación de las leyes en zinc, plomo y sílice para las diferentes densidades de tratamiento del T.U. se obtienen las curvas de la Fig. 11. Comparando estas dos últimas figuras, se pone de manifiesto que para el valor d_{50} , aparece un punto singular que coincide con un aumento muy significativo de las leyes en zinc y plomo así como de los valores de las relaciones de las leyes Zn oxidado/Zn total y Pb oxidado/Pb total. Para este valor de la

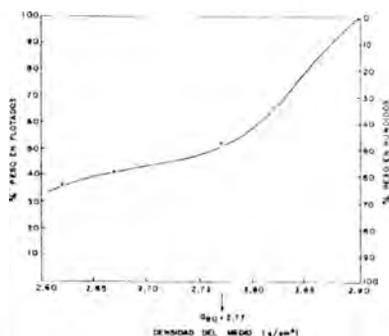
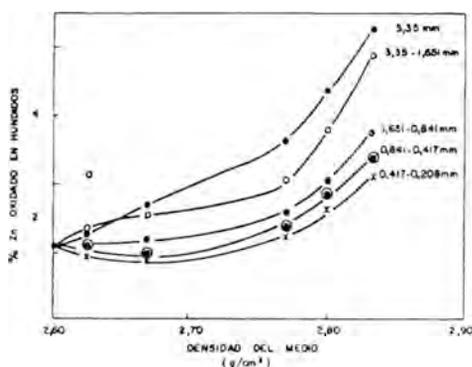


Figura 10. Curva densimétrica obtenida a partir de los resultados de laboratorio sobre la fracción 0,2-3,35 mm.

Tabla III
Estudio cualitativo por difracción de RX de los productos obtenidos en los ensayos de separación realizados a D = 2,82

Granulometría (mm)	Cuarzo	Clorita	Smithsonita	Esferalerita	Galena	Hemimorfita	Py-Marcosita	Calcita	Dolomita	Geothita	Feldespato	Micas
+3,35 H F	XX XXX	E XX	XX E	X E	E (E)	E -	XX E	- E	- E	- -	- E	- E
3,35-1,65 H F	XX XXX	X XX	XX E	X E	E (E)	E -	XX -	- X	XX X	(E) E	- -	E E
1,65-0,840 H F	XX XXX	X XX	XX E	XX E	E (E)	X -	XX E	- E	X -	E X	E E	E E
0,840-0,410 H F	XX XXX	X XX	XX E	XX E	X (E)	- -	XX -	- X	E -	X -	- E	- -
0,410-0,205 H F	XX XXX	XX XX	XX -	XX -	E -	E -	X -	- X	- E	E -	- -	E -
0,205-0,104 H F	XX XXX	X XX	E XX	XX -	E (E)	- -	- -	- X	- -	- -	- -	X X
0,104-0,074 H F	XX XXX	XX -	XX E	X E	E -	E -	X -	- X	X -	E E	- -	X X
-0,074 H F	XX -	XX -	XX -	- -	(E) -	E -	E -	- -	E -	E -	E -	X -

H: Hundido; F: Flotado; E: Escasa; (): Indicios; ∩: asignación insegura

densidad, las leyes en Si O₂ experimentan un importante descenso.

Finalmente en la Tabla 4 aparecen los resultados finales del proceso de separación realizado a nivel de laboratorio.

En función de estos resultados, se realizarán una serie de previsiones acerca del

comportamiento del mineral en un proceso de concentración industrial (Fig. 12). La base sobre la que se trabajó consistió en considerar el tratamiento del T.U. 12-4 mm. en tambor piloto de medios densos y el tratamiento del 0.4-4mm. en ciclón de medios densos. Los resultados aparecen en la Tabla 5.

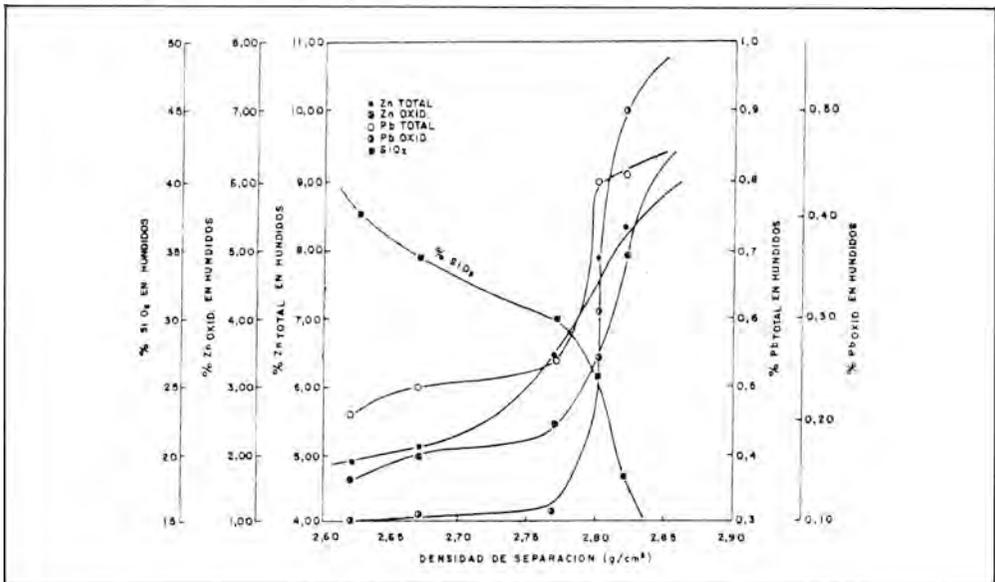


Figura 11. Variación de las leyes en Zinc, Plomo y SiO₂ en los hundidos obtenidos en las experiencias en laboratorio sobre la fracción 0,2-3,35 mm.

Tabla IV
Resultados finales del proceso de separación a $D = 2,80 \text{ Kg/L}$. sobre el T.U. + 0,2 mm.

FRACCION	% PESO SOBRE T.U.	L E Y E S (%)					D I S T R I B U C I O N (%)				
		ZN	PB	ZN _{OX}	PB _{OX}	SiO ₂	ZN	PB	ZN _{OX}	PB _{OX}	SiO ₂
HUNDIDO	10,30	8,62	1,13	4,52	0,17	20,64	25,01	34,23	24,37	25,01	5,02
FLOTADO	30,53	1,16	0,16	0,90	0,06	49,84	9,98	14,37	14,39	26,17	35,97
TOTAL	40,83	3,37	0,40	1,80	0,09	42,50	34,99	48,60	38,76	51,18	40,99
FRACCION 3,35-0,2 MM											
HUNDIDO	16,70	7,91	0,80	3,47	0,13	26,75	37,21	39,29	30,34	31,01	10,56
FLOTADO	22,65	1,77	0,10	1,03	0,05	57,63	11,29	6,66	12,21	16,18	30,86
TOTAL	39,35	4,34	0,40	2,06	0,08	44,53	48,50	45,95	42,55	47,19	41,42
HUNDIDO											
12-0,2MM	27,00	8,18	0,93	3,87	0,14	24,42	62,21	73,52	54,71	51,18	15,58
FLOTADO											
12-0,2MM	53,18	1,42	0,13	0,96	0,06	53,15	21,27	21,03	26,60	42,35	66,83
TOTAL	80,18	3,74	0,40	1,94	0,09	43,47	83,48	94,55	81,31	93,53	82,41

4. Conclusiones

La preconcentración aplicada a minerales complejos, se manifiesta en este trabajo como una operación básica para reducir el volumen de mineral de tratar y obtener un producto enriquecido en relación al T.U. que facilita la posterior separación mediante un proceso de concentración por flotación o lixiviación.

El estudio a nivel de laboratorio del comportamiento de diferentes fracciones granulométricas ha servido de medida indirecta de los tamaños de liberación de las especies portadoras de zinc y plomo (sulfuros). En general, en el T.U. existe una buena liberación de los mismos para un tamaño inferior a $400 \mu\text{m}$ y $70 \mu\text{m}$ el de la galena.

Por otra parte, es necesario destacar, que la diferencia entre los pesos específicos de las diferentes especies mineralógicas expuestas en la Tabla 1, no explica suficientemente los resultados obtenidos en el proceso, puesto que siempre se ha trabajado con tamaños superiores al de liberación.

Para ello, en la Fig. 13, aparece un mo-

delo» que explicaría los resultados obtenidos y que se ha realizado después del estudio de los productos obtenidos en el proceso de separación.

Las condiciones de formación del yacimiento del que procede la muestra estudiada, permite obtener en la etapa de trituración realizada en «boca mina», varios tipos de «estructuras» que básicamente pueden resumirse en las siguientes:

a) *granos de cuarzo y filosilicatos* perfectamente liberados y que contienen tan solo bajos contenidos de fases metálicas. Estos granos, en el proceso de separación por medios densos se separan en el flotado.

b) «*aglomerados*» formados por fases metálicas y ganga en proporciones variables. Estos «aglomerados» se separarán en el hundido o flotado dependiendo de las proporciones relativas de las fases presentes.

c) *finos de fases metálicas liberadas* en el proceso de trituración y que presentan granulometrías inferiores a $400 \mu\text{m}$. Estos productos, poco importantes en el producto resultante de la trituración, se separan en el hundido o flotado en función principalmente de la densidad del medio y en un

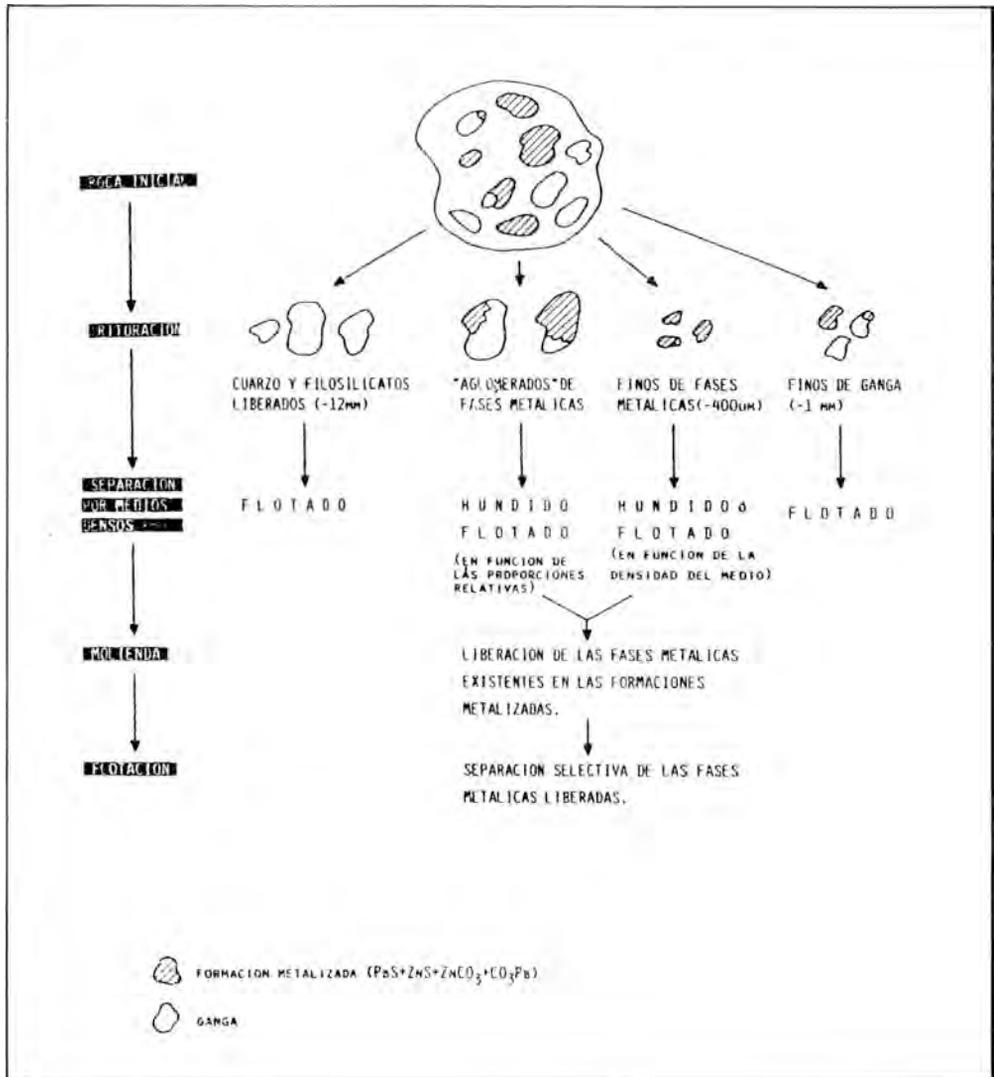


Figura 13. Modelo de liberación en las etapas del proceso de concentración.

Tabla V
Previsión de resultados en el proceso industrial de concentración

<u>TAMBOR DE MEDIOS DENSOS</u>	<u>CICLON DE MEDIOS DENSOS</u>
CONCENTRADO +2.80 Kg/L	CONCENTRADO +2.80 Kg/L
Pb..... 0.74%	Pb 0.55%
Zn 8.14%	Zn 8.14%
Pb ox..... 0.17%	Pb ox..... 0.13%
Zn ox..... 4.49%	Zn ox..... 2.71%
SiO ₂25.00%	SiO ₂27.00%
Ag18 g/t.	Ag18 g/t.
RECUPERACION PESO..11.50%	RECUPERACION PESO ... 14.40%
RECUPERACION CINC..27.00%	RECUPERACION CINC... 32.00%
RECUPERACION PLOMO.25.00%	RECUPERACION PLOMO... 23.00%
RECUPERACION PLOMO OXIDADO29.00%	RECUPERACION PLOMO OXIDADO 27.00%
RECUPERACION CINC OXIDADO27.00%	RECUPERACION CINC OXIDADO 21.00%
RECUPERACION AG....26.00%	RECUPERACION AG..... 32.00%
ESTERIL -2.80 Kg/L	ESTERIL -2.80 Kg/L
Pb 0.35%	Pb 0.04%
Zn 1.20%	Zn 1.07%
Pb ox 0.03%	Pb Ox..... 0.03%
Zn ox..... 0.92%	Zn ox 1.05%
SiO ₂50.03%	SiO ₂52.16%
Ag 3 g/t.	Ag 5 g/t.
<u>TOTAL PRECONCENTRADO T+C</u>	
RECUPERACION PESO	25.90%
RECUPERACION CINC	59.00%
RECUPERACION PLOMO	48.00%
RECUPERACION CINC OXIDADO	48.00%
RECUPERACION PLOMO OXIDADO	56.00%
RECUPERACION PLATA	58.00%

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de los Srs. A. R. Abello y R. Cantalapiedra de Wemco Ibérica.

Asimismo, a los Srs. V. Alvargonzález y R. Gilbert por su apoyo y colaboración.

Este trabajo se inscribe dentro del programa I + D 658/059 del CSIC.

6. Bibliografía

Browing, J. S. (1961). *Heavy liquids and*

procedures for laboratory separation of minerals. Us Bureau of Mines. R. I. n.º 8007. 14 pp.

Burt, R. O. (1984). *Gravity concentratiön technology*. In «*Developments in mineral Processing*». Vol. 5. Ed. Elsevier. Amsterdam. 605 pp.

Gochin, R. J. and Smith, M. R. (1983). *Dense medium separation, Part. 1: And introduction to the theory an pratique*. Mining Magazine. December. 453-460.

Salama, A. and Mikhael, M. A. (1982). *A method for evaluating duriti separation efficiency*. Mine and Quarry. 12. 28-30.

ELIMINACION DE MINERALES PESADOS EN ROCAS PEGMATITICAS ENSAYOS DE LABORATORIO Y PLANTA PILOTO

F. A. López Gómez *; J. Medina García ** y F. López Aguayo ***

* Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CENIM. C.S.I.C. Madrid.

** Departamento de Geología. Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid.

*** Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza.

ABSTRACT.— It is studied the elimination by magnetic separation of weighty minerals of a pegmatitic rock from the ore deposit San Martín de Pusa (Toledo).

The main objective is to examine the magnetic behaviour of the different mineralogical species of the rock and to evaluate the possibilities to obtain a final product, without Fe and Mg able for it use as Ceramic raw material. For this, it has been realized a wide mineralogical study to determine the ferromagnesian phases and its relationship with quartz and feldspar under the point of view of liberation degree.

The tests have been implemented in laboratory and pilot plant of high gradient and high intensity wet and dry magnetic separators. The results let to infer that the elimination of iron and magnesium in an industrial scale could be greater than 90 % by a dry magnetic separation process with magnetic fields over 12000 Gauss.

Key words: Magnetic separation; depuration; ferromagnesian, feldspatic.

RESUMEN. — Se aborda en este trabajo la eliminación mediante separación magnética de minerales pesados existentes en una roca

pegmatítica procedente del yacimiento de San Martín de Pusa (Toledo).

El objetivo fundamental, es estudiar el comportamiento de las diferentes especies mineralógicas que la componen frente al campo magnético y evaluar las posibilidades de obtener un producto exento de hierro y magnesio apto para su utilización como materia prima para fabricar materiales cerámicos.

Para ello, se ha realizado inicialmente un amplio estudio mineralógico con el fin de determinar las fases portadoras de hierro y magnesio y su relación con el cuarzo y feldspatos bajo el punto de vista del grado de liberación, que ha permitido abordar los ensayos de separación magnética. Estos se han realizado a nivel de laboratorio utilizando un separador magnético de alta intensidad y gradiente y separadores a escala piloto por vías seca y húmeda.

Palabras clave: Feldspatos, separación magnética, ferromagnesianos, depuración

Introducción

Se aborda en este trabajo la concentra -

ción de cuarzo y feldespatos contenidos en una roca pegmatítica mediante la eliminación de los minerales portadores de hierro y magnesio (ferromagnesianos) que los acompañan.

El objetivo fundamental es estudiar el comportamiento de las diferentes especies mineralógicas que componen las rocas pegmatíticas frente al campo magnético para evaluar las posibilidades de obtener un producto exento de hierro y magnesio con una calidad adecuada para su utilización como materiales cerámicos.

Entre los métodos utilizados, describimos los resultados obtenidos en la aplicación de procesos de separación magnética a escala de laboratorio mediante el empleo de un separador de alta intensidad y gradiente en vía seca y equipos a escala piloto en vías seca y húmeda.

Mineralogía de las muestras tratadas

Las pegmatitas explotadas constituyen una pequeña parte de las rocas graníticas de Toledo, que forman un extenso afloramiento limitado al N. por las Sierras de Montes-Isas de Noez, Layos, Almonacid, etc. Estas rocas se emplazan con carácter intrusivo afectando a distintos términos de la serie paleozoica. Los contactos son, en general, subparalelos a la estratificación. Las zonas de intrusión se localizan principalmente según estructuras plegadas de tipo anticlinal, conservando sus mismas direcciones. Los cristales de feldespato suelen orientarse según direcciones constantes, que corresponden a las direcciones hercínicas locales.

En el área de S. Martín de Pusa, los granitos aflorantes presentan apófisis de carácter aplítico en las proximidades de las zonas donde se explotan las pegmatitas.

Los tipos estructurales más comunes son dos. El primero corresponde a rocas graníticas de grano medio, con fenocristales de feldespato. Una descripción más detallada de todo este área se debe a Aparicio Yagüe (1971), si bien con carácter parcial se pueden encontrar en Alía (1954) y Kindelan y Cantos (1950).

La composición mineralógica de todos estos granitos es muy parecida, la paragéne-

sis principal consiste en: cuarzo, ortosa, plagioclasa y biotita y como accesorios hay zircón, apatitos y opacos. Junto a estos minerales es frecuente encontrar restos de sillimanita, granate y epidota de carácter «meta-mórfico» y finalmente turmalina.

Aparicio et al. (1975) y Aparicio et al. (1983) realizan una descripción completa de los distintos minerales de las rocas, incluyendo datos químicos y geoquímicos que permiten establecer tendencias dentro de los procesos de cristalización fraccionada de los mismos.

Las características principales de los diferentes minerales se describen a continuación de forma resumida:

a) *Granates*: Se citan en diversas áreas plutónicas del Sistema Central por diversos autores. Según Aparicio et al. (1975), están ligados frecuentemente a afloramientos de pegmatitas y stocks graníticos aplíticos. Normalmente, las rocas graníticas que incluyen granates son diferenciaciones finales del magma granítico.

Se trata de cristales idiomorfos de pequeño tamaño, que se presentan dentro de texturas micropegmatíticas o aplíticas de grano fino, con cierto desarrollo de texturas gráficas. (Fotos 1 y 2).

Análisis por microsonda de estos mismos autores indican que se trata de términos próximos al almandino, con un componente espesartítico importante.

b) *Sillimanita*: Este mineral ha sido descrito en estas áreas plutónicas por diferentes autores. Aparece con distintos tipos de hábitos, siendo el más abundante el acicular o fibroso, originando la variedad fibrolita. Aparicio et al. (op. cit.) consideran que se trata de un mineral en fase postuma de cristalización, de acuerdo con la naturaleza de las rocas que lo contienen y los afloramientos donde aparece.

No obstante, indican que la etapa de diferenciación es anterior a la fase de desarrollo de pegmatitas y aplitas y muy relacionado con los fenómenos de metamorfismo de contacto.

c) *Turmalina*: Es un mineral accesorio abundante, pero muy localizado espacialmente. Aparece casi exclusivamente en pegmatitas y granitos aplíticos. Presenta hábitos prismáticos y columnares de colores

Tabla II
Análisis por difracción de R-X de la muestra media

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D-spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Qual
							A1	A2	Or	
1	4.0100	0.08	24	20	22.0164	0.42	X	X	0.50	
2	5.9400	1.60	13	37	14.8665	0.22	X	X	0.54	
3	8.9250	0.10	52	50	9.8999	0.90	X	X	1.62	
4	10.2900	0.48	10	49	8.5895	0.18	X	X	0.23	
5	12.5075	0.40	10	42	7.0712	0.18	X	X	0.81	
6	13.7050	0.12	67	42	6.4559	1.17	X	X	0.98	
7	13.9375	0.12	137	42	6.3488	2.38	X	X	2.88	
8	15.1000	0.12	32	44	5.8625	0.56	X	X	0.71	
9	17.8200	0.10	26	48	4.9733	0.45	X	X	0.52	
10	18.8300	0.08	24	45	4.7088	0.42	X	X	0.66	
11	19.8875	0.16	26	45	4.4607	0.45	X	X	0.62	
12	20.9875	0.16	98	50	4.2413	17.01	X	X	16.98	
13	22.0900	0.12	33	50	4.0207	5.88	X	X	4.57	
14	23.2200	0.12	72	59	3.8397	1.25	X	X	0.69	
15	23.3300	0.08	112	59	3.8438	1.95	X	X	1.17	
16	23.3300	0.16	416	67	3.7624	2.22	X	X	0.51	
17	23.4400	0.14	292	67	3.6661	5.08	X	X	4.17	
18	23.4400	0.12	46	71	3.6068	0.80	X	X	0.55	
19	23.5500	0.12	240	76	3.4675	4.17	X		0.82	
20	23.5500	0.06	76	76	3.4637	2.63		X	0.58	
21	23.7000	0.14	57	77	3.3360	0.80	X	X	37.15	
22	23.7700	0.06	335	88	3.2829	5.81	X	X	0.62	
23	23.7700	0.14	112	88	3.2321	19.48	X	X	11.22	
24	23.9200	0.16	216	88	3.1840	5.53	X	X	11.12	
25	23.9200	0.12	262	88	3.1501	4.56	X	X	1.51	
26	23.9900	0.06	174	72	3.0900	0.02	X	X	0.59	
27	23.9900	0.12	243	69	3.0271	3.22	X	X	2.40	
28	24.0000	0.14	161	69	2.8972	2.80	X	X	2.24	
29	24.0000	0.06	110	69	2.8514	1.91	X	X	0.70	
30	24.0000	0.06	64	67	2.7614	1.11	X	X	0.65	
31	24.0000	0.06	59	64	2.6378	1.03	X	X	0.91	
32	24.0000	0.12	77	53	2.6054	1.34	X	X	0.52	
33	24.0000	0.12	154	52	2.5791	2.67	X	X	0.66	
34	24.0000	0.10	213	56	2.5222	3.70	X	X	1.35	
35	24.0000	0.24	27	79	2.5051	0.47	X	X	0.62	
36	24.0000	0.14	445	106	2.4532	7.73	X	X	8.71	
37	24.0000	0.16	52	74	2.3820	0.90	X	X	0.78	
38	24.0000	0.16	44	71	2.3121	0.76	X	X	0.85	
39	24.0000	0.06	437	61	2.2787	7.58	X	X	7.94	
40	24.0000	0.06	100	61	2.2369	3.12	X		0.71	
41	24.0000	0.10	210	61	2.2382	3.65		X	1.91	
42	24.0000	0.24	42	64	2.1861	0.73	X	X	1.91	
43	24.0000	0.08	159	64	2.1628	2.76	X	X	0.85	
44	24.0000	0.16	471	64	2.1259	1.17	X	X	0.55	
45	24.0000	0.12	22	74	2.0795	0.38	X	X	0.68	
46	24.0000	0.20	15	69	2.0529	0.26	X	X	0.53	
47	24.0000	0.20	28	66	2.0316	0.49	X	X	0.95	
48	24.0000	0.12	276	74	1.9785	4.78	X	X	3.24	
49	24.0000	0.20	53	69	1.9270	0.93	X	X	1.45	
50	24.0000	0.12	53	66	1.8974	0.93	X	X	0.91	
51	24.0000	0.12	81	66	1.8826	1.41	X	X	0.85	
52	24.0000	0.10	100	96	1.8500	1.74	X	X	1.12	
53	24.0000	0.14	104	79	1.8167	1.11	X	X	1.00	
54	24.0000	0.14	292	79	1.8003	5.08	X		10.25	
55	24.0000	0.06	207	79	1.8002	3.60		X	0.78	
56	24.0000	0.06	142	77	1.7832	2.46	X	X	0.76	
57	24.0000	0.12	42	72	1.7511	0.73	X	X	0.65	
58	24.0000	0.28	58	71	1.7175	1.00	X	X	2.75	
59	24.0000	0.13	399	74	1.6715	2.20	X	X	2.24	
60	24.0000	0.10	130	61	1.6578	3.36	X	X	0.72	
61	24.0000	0.12	14	71	1.6185	0.24	X	X	0.50	
62	24.0000	0.16	56	76	1.6005	0.98	X	X	0.56	
63	24.0000	0.20	90	69	1.5715	1.57	X	X	1.74	
64	24.0000	0.10	67	72	1.5415	1.01	X		4.90	
65	24.0000	0.08	368	90	1.5409	6.74		X	1.41	
66	24.0000	0.24	76	88	1.4953	1.31	X	X	1.05	
67	24.0000	0.12	69	85	1.4636	1.20	X	X	0.66	
68	24.0000	0.12	196	83	1.4529	3.40	X		3.09	
69	24.0000	0.10	102	83	1.4518	1.77		X	0.74	
70	24.0000	0.12	69	83	1.4393	1.20	X	X	0.59	
71	24.0000	0.20	79	94	1.4270	1.37	X	X	0.91	
72	24.0000	0.08	37	94	1.4146	0.65	X	X	0.74	
73	24.0000	0.14	454	98	1.3824	7.88	X		5.89	
74	24.0000	0.06	331	98	1.3823	5.75		X	0.50	
75	24.0000	0.10	645	88	1.3750	2.20	X		2.63	
76	24.0000	0.08	724	88	1.3716	12.56	X	X	2.29	
77	24.0000	0.06	232	88	1.3714	3.85		X	0.72	
78	24.0000	0.10	85	92	1.3520	1.47	X		0.98	

do en esta primera etapa se sometió a intensidades crecientes del campo magnético desde 3.670 hasta 18.000 Gauss. En cada etapa se obtuvo el correspondiente concentrado y rechazo. A su vez, cada rechazo se sometió a intensidades crecientes del campo magnético en el mismo intervalo de intensidades referido anteriormente.

Cada producto fue analizado químicamente y por difracción de RX con el fin de estudiar el comportamiento selectivo de cada una de las especies mineralógicas existentes en los productos de partida.

Este proceso, se repitió para diferentes inclinaciones transversales del separador ($\theta_L = -15^\circ; -20^\circ; -25^\circ$) manteniendo constante la inclinación longitudinal ($\theta' = -20^\circ$).

Resultados experimentales: discusión

El estudio por difracción de RX de los productos (concentrados y rechazo final) obtenidos en el proceso de separación magnética, permite establecer la existencia de una diferenciación selectiva del producto de partida cuya separación es función de la intensidad del campo magnético y de la inclinación transversal del separador.

Así, para cada granulometría se produce inicialmente la separación de granates (almandino) a una intensidad del campo entre 3.670 y 6.000 Gauss. La aplicación de la ecuación de Mac-Andrews (*) permite deducir que la susceptibilidad magnética de este producto está comprendida entre 82 y 135×10^{-6} CGSEM.

En segundo lugar, se observa la separación conjunta de turmalinas, cloritas y algo de biotita a intensidades del campo magnético comprendidas entre 6.000 y 9.000 Gauss, con una susceptibilidad magnética que varía entre 33 y 20×10^{-6} CGSEM.

Un tercer grupo de especies mineralógicas se separa a una intensidad del campo de aproximadamente 10.000 Gauss y está compuesto fundamentalmente por moscovita, con una susceptibilidad magnética

comprendida entre 9 y 15×10^{-6} CGSEM. Finalmente, un cuarto grupo de especies lo constituyen el cuarzo y los feldspatos con una susceptibilidad magnética baja, y que pueden contener otras especies mineralógicas asociadas en forma de granos mixtos.

Para una misma granulometría esta diferencia en grupos depende de las condiciones de liberación de las diferentes especies y de la intensidad del campo e inclinación del separador.

Se observa que la intensidad a la que corresponde la separación de una determinada especie mineralógica es función de la inclinación transversal del separador. Así, los granates se separan a 3.670 Gauss para una inclinación transversal de -15° y a 6.000 Gauss a -20° y -25° . Del mismo modo, turmalinas, biotitas y cloritas, se separan a 6.000 Gauss a -15° y aproximadamente a 9.000 Gauss a -20° y -25° . Este comportamiento se observa también para la moscovita que a -15° se separa a 9.500 Gauss y a -20° y -25° lo hace a 10.000 Gauss.

Es decir, la variación de la inclinación transversal del separador, supone una modificación de la intensidad de separación de las diferentes especies mineralógicas al variar la composición de las fuerzas actuantes sobre cada especie.

Los resultados finales del proceso de separación magnética referidos al tratamiento del «Todo-uno» $500-74 \mu\text{m}$ se recogen en la tabla 3. Estos resultados se refieren a una inclinación transversal de -25° , valor óptimo deducido de las experiencias en laboratorio.

Se deduce que, teniendo en cuenta las leyes en Fe_2O_3 y MgO en los rechazos obtenidos en las diferentes condiciones de operación, la intensidad óptima para la máxima eliminación del hierro y magnesio contenidos en la alimentación es la correspondiente a 18.000 Gauss.

Procesos de separación magnética a escala piloto

Las operaciones de separación magnética a escala piloto se realizaron en vías seca y

(*) $K_m = 20 \frac{\sin \theta}{I} \times 10^{-6}$ CGSEM, siendo K_m la susceptibilidad magnética; θ la inclinación transversal e I la intensidad del campo magnético en la bobina expresada en amperios.

húmeda, utilizando un separador ERIEZ de alta intensidad y un separador RAPID de alta intensidad por vía húmeda.

Tabla III

Resultados del proceso de separación magnética obtenido en laboratorio sobre la muestra 500-74 μm

INTENSIDAD (GAUSS)	PRODUCTO ANALIZADO	REFOCO	LEYES (%)					
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
4,670	CONCEN.	0,07	50,40	21,55	0,43	0,05	2,27	0,51
	RECHAZO	99,93	75,17	0,65	0,059	99,99	97,23	99,49
	T. (R) 100		75,15	0,66	0,059	100	100	100
6,000	CONCEN.	1,41	43,06	26,80	0,94	0,82	59,75	23,45
	RECHAZO	98,59	75,64	0,26	0,046	99,18	90,25	76,67
	T. (R) 100		75,17	0,64	0,055	100	100	100
9,000	CONCEN.	1,42	46,25	9,79	2,35	0,59	42,38	59,30
	RECHAZO	98,58	75,99	0,15	0,048	99,52	97,92	46,74
	T. (R) 100		75,66	0,20	0,044	100	100	100
12,000	CONCEN.	0,49	56,78	5,39	0,76	0,34	35,76	19,70
	RECHAZO	99,55	76,08	0,13	0,051	99,52	94,22	80,30
	T. (R) 100		75,99	0,12	0,051	100	100	100
14,830	CONCEN.	0,29	53,02	0,34	1,12	0,22	3,27	5,50
	RECHAZO	99,71	76,13	0,13	0,054	99,77	94,82	94,50
	T. (R) 100		76,29	0,12	0,053	100	100	100
18,000	CONCEN.	0,20	51,73	1,83	0,99	0,16	0,08	0,11
	RECHAZO	99,80	76,10	0,42	0,053	99,84	94,30	97,83
	T. (R) 100		75,13	0,42	0,053	100	100	100

En lo que se refiere al proceso de separación en vía seca, se utilizó un producto de granulometría 500-100 μm . La intensidad del separador se ajustó a 14.750 Gauss, intensidad equivalente a la óptima de los ensayos a nivel de laboratorio. La alimentación al separador fue de 2.4 Kg/h. Las operaciones realizadas a escala piloto en vía seca fueron las siguientes: se sometió el producto de partida a cuatro etapas de concentración (ver Fig. 1) con el fin de obtener un rechazo final exento de hierro y magnesio; un concentrado final rico en ferromagnesianos y de bajo contenido en cuarzo y feldespatos, y un producto de calidad intermedia (mixtos).

El concentrado obtenido en la primera etapa se sometió a una segunda separación a la misma intensidad que la etapa anterior, obteniéndose un rechazo que contenía básicamente cuarzo y feldespatos; un concentrado (C_2) rico en ferromagnesianos y unos mixtos (M_2) de calidad intermedia.

Con el fin de recuperar el cuarzo y feldespatos contenidos en el concentrado, se sometió éste a una tercera etapa de concentración, también a 14.750 Gauss. De ésta

se obtuvo un concentrado (C_3) que contenía la mayor parte de los ferromagnesianos existentes en el producto de partida, un rechazo (R_3) que contenía el cuarzo y feldespatos arrastrados en las etapas anteriores, y unos mixtos (M_3) que junto con los obtenidos en las etapas anteriores constituyeron la alimentación a una nueva etapa de purificación a 14.750 Gauss, cuyo objetivo era el de recuperar su contenido en cuarzo y feldespatos y mejorar los rendimientos del proceso.

De este proceso, se obtuvieron finalmente tres productos: un concentrado final ($C_3 + C_4$) con alto contenido en Fe_2O_3 y MgO; unos mixtos (M_4) de calidad intermedia entre el concentrado y el rechazo final ($R_1 + R_2 + R_8 + R_4$) que contenía la mayor parte del cuarzo y feldespatos de la alimentación al proceso.

El esquema de la operación a escala piloto se recoge en la Figura 1. Este esquema tenía por objetivo evaluar los rendimientos del proceso y las calidades de los productos obtenidos, y compararlos con los obtenidos en el proceso a escala piloto en húmedo y consecuentemente diseñar el ciclo de concentración industrial.

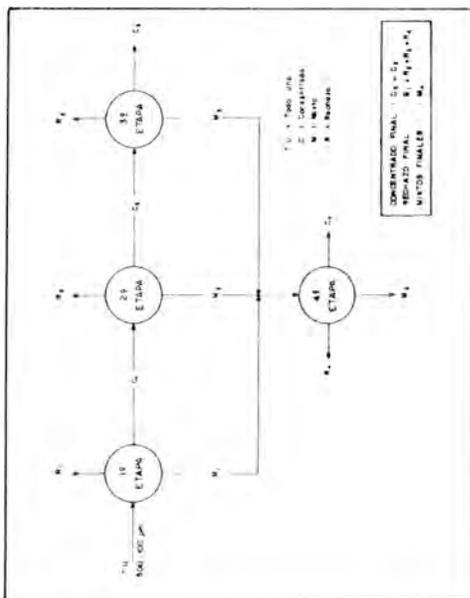


Figura 1. Esquema de las operaciones realizadas en el proceso de separación a escala piloto en vía seca.

Tabla IV

Resultados del proceso de separación magnética por etapas a escala piloto por vía seca sobre el producto 500-100 μm (intensidad de campo magnético 14,750 gauss)

ETAPA	PRODUCTO ANALIZADO	% PESO	LEYES (%)			DISTRIBUCIONES (%)		
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
1	CONCENTRADO (C ₁)	28,08	69,40	1,94	0,24	26,54	76,76	71,70
	MIXTO (M ₁)	10,81	70,35	0,96	0,15	10,36	14,62	17,25
	RECHAZO (R ₁)	61,11	75,81	0,10	0,017	63,10	8,61	11,05
	T.U. (R)	100	73,42	0,71	0,094	100	100	100
2	CONCENTRADO (C ₂)	12,62	66,30	3,90	0,31	42,94	90,44	58,44
	MIXTO (M ₂)	12,17	70,85	0,36	0,22	44,25	8,05	39,99
	RECHAZO (R ₂)	3,29	75,91	0,25	0,032	12,81	1,51	1,57
	T.U.(R)	28,08	69,40	1,94	0,24	100	100	100
3	CONCENTRADO (C ₃)	7,53	64,47	5,16	0,41	58,02	78,94	78,51
	MIXTO (M ₃)	4,27	67,56	2,36	0,19	34,48	20,47	20,63
	RECHAZO (R ₃)	0,82	76,55	0,35	0,041	7,50	0,58	0,86
	T.U.(R)	12,62	66,30	3,90	0,31	100	100	100
4	CONCENTRADO(C ₄)	8,97	67,76	2,36	0,28	31,58	72,36	55,85
	MIXTO (M ₄)	12,54	70,71	0,59	0,14	46,07	25,29	39,04
	RECHAZO (R ₄)	5,74	74,96	0,12	0,04	22,35	2,35	5,11
	T.U.(R)	27,25	70,63	1,07	0,16	100	100	100

Tabla V

Resultados globales del proceso de separación a escala piloto en vía seca

PRODUCTO ANALIZADO	%PESO	LEYES (%)			DISTRIBUCIONES (%)		
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
CONCENTRADO	16,50	66,25	4,64	0,34	14,87	83,43	64,86
MIXTOS	12,54	70,71	0,59	0,14	12,06	8,06	19,98
RECHAZO	70,96	75,73	0,11	0,02	73,08	8,51	16,16
Σ	100	73,54	0,92	0,088	100	100	100

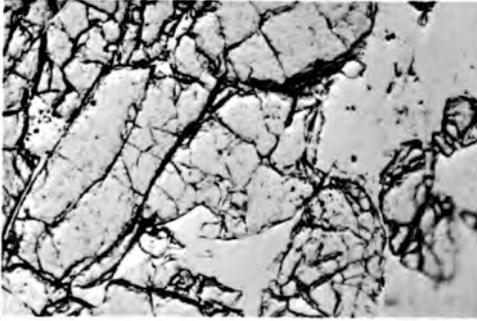
Los resultados finales obtenidos en el proceso se recogen en las tablas 4 y 5. Se observa que el producto purificado (que corresponde al rechazo del proceso de separación) contiene tan sólo un 0,11 % de hierro expresado como Fe₂O₃ y un 0,2 % de magnesio expresado como MgO. Si se considera que tanto el concentrado magnético como los mixtos son las impurezas finales del proceso, se consigue eliminar un 91 % y un 85 % de las impurezas de hierro y magnesio con unas pérdidas de cuarzo y feldespatos que, expresadas en porcentaje de SiO₂, representan un 27 % del contenido inicial.

Las operaciones de concentración en vía húmeda se realizaron a diferentes intensida-

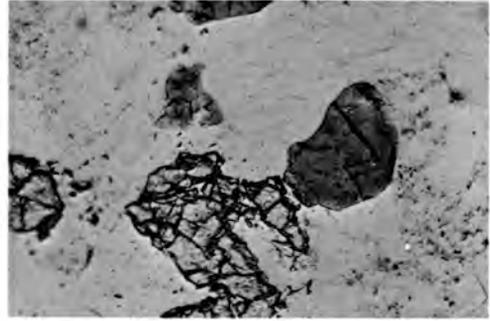
des del campo magnético (4.700, 8.750 y 13.400 Gauss), puesto que aunque se conocía la intensidad óptima del campo magnético por los ensayos de laboratorio, se desconocía el comportamiento de la roca frente al proceso en vía húmeda.

Los ensayos en planta demostraron que la intensidad más adecuada para la purificación de la roca en vía húmeda correspondía a 13.400 Gauss.

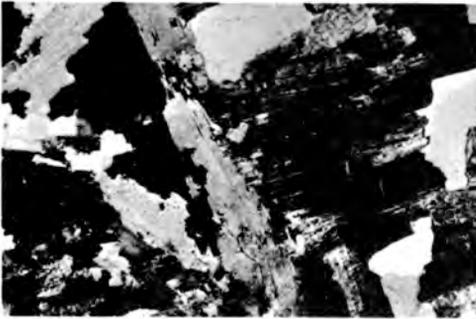
Se ensayó, asimismo, un proceso de purificación eliminando la fracción menor de 17 μm existente en el producto de partida mediante un proceso de deslamado puesto que es conocida la influencia negativa de los ultrafinos en los procesos por vía húmeda. Eliminando esta fracción mediante un hidro-



Fotografía 1. Cristales de granates vistos con luz paralela.



Fotografía 2. Asociación de cristales de granate-turmalina vistos con luz paralela.



Fotografía 3. Aspecto general de la roca granítica utilizada para los procesos de separación vista con luz paralela.



Fotografía 4. Desmezcla de cuarzo y feldespatos en las pegmatitas estudiadas vista con luz polarizada.



Fotografía 5. Cristales de plagioclasas en pegmatitas. Maclas polisintéticas de las plagioclasas vistas con luz polarizada.

5. Conclusiones

Se ha demostrado que el comportamiento de rocas pegmatíticas frente al campo magnético es lo suficientemente selectivo como para permitir un proceso de purificación que exige unos grados de molienda en el producto inicial no excesivamente rigurosos, puesto que, en general, y sobre todo si se trabaja en seco, puede tratarse un tamaño de grano inferior a 500 μm .

Este proceso de purificación exige un campo magnético alto, como corresponde a la necesidad de tratar productos de baja susceptibilidad magnética. Independientemente del tratamiento que se realice, se requieren intensidades del campo magnético superiores a los 12.000 Gauss.

Este proceso puede suponer un considerable ahorro en relación con el método actual de purificación y separación consistente en ciclos de flotación, en los cuales, mediante etapas, se consiguen eliminar los minerales pesados (ferro-magnesianos) y separar selectivamente el cuarzo y el feldespato.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de

los Drs. Ruiz Sierra, Medina García y García Carcedo del CENIM por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

Referencias

- (1) Klassen, V. I. (1981). *Magnetic treatment of water in mineral processing*. Miner. Process. Part. B 1.077-1.079.
- (2) López Gómez, F. A.; Medina García, J. y Ruiz Sierra, J. C. (1984). *Purificación de rocas pegmatíticas*. Rocas y Minerales. 155. 28-33.
- (3) Medina García, J.; Ruiz Sierra, J. C. y López Gómez, F. A. (1985). *Enrichment and depuration of feldspatic minerals by magnetic separation at high and low intensity and flotation*. World Congress on Non-Metalic Minerals. Sava Centar, Belgrado (Yugoslavia). 11 pp.
- (4) Robert, D. (1974). *Enrichissement et épuration des minerais feldspathiques*. *Révue de l'Industrie Minérale*. 58(11). 484-500.

