



SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE
MINERALOGIA

COMUNICACIONES DE LAS SEGUNDAS
REUNIONES CIENTIFICAS

Sevilla, 13–14, marzo 1980

VOLUMEN EXTRAORDINARIO Nº 2

1979



COMUNICACIONES DE LAS SEGUNDAS
REUNIONES CIENTIFICAS DE LA
SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE
MINERALOGIA

Sevilla, 13–14 marzo 1980

Editores: R. Coy
E. Galán

Coordinación: S. Mirete

VOLUMEN EXTRAORDINARIO NUM. 2
1981

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Alenza, 1
MADRID – 3

EDITADO CON LA COLABORACION Y
PATROCINIO DEL I.G.M.E.

PRESENTACION

Nuevamente los estudiosos de la Mineralogía se dieron cita, convocados por la Sociedad Española de Mineralogía, en el incomparable marco de la antigua Fábrica de Tabacos de Sevilla, convertida hoy en Universidad de esta hermosa ciudad. Gran colaborador en la organización de esta convocatoria que venimos llamando "Jornadas Científicas" fue el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias cuyo director es el profesor Coy, que es quien llevó toda la organización.

Durante dos días (13 y 14 de marzo) se presentaron veintisiete trabajos que son los que publicamos en este volumen núm. 2, agrupados por secciones que corresponden a las cuatro partes de que consta la edición.

Se abrió el acto con unas palabras del Prof. Coy quien a continuación presentó al Prof. Amorós, catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid autor de la conferencia inaugural que también transcribimos íntegramente en la publicación.

El colofón de las Jornadas fue a cargo del Prof. Arribas, catedrático de Mineralogía de la Universidad de Salamanca que disertó en su conferencia de clausura sobre los Minerales de Uranio en España, conferencia imposible de reproducir en este libro por basarse en abundante material gráfico en color.

Una cena presidida por el Excmo. Rector Magnífico de la Universidad de Sevilla con asistencia de altas personalidades en el mundo de la Mineralogía sirvió como acto final y de confraternización entre todos.

La Sociedad para completar dichos actos, organizó en el incomparable marco del Palacio de Exposiciones del Parque de María Luisa durante los dos días siguientes, una Bolsa de Minerales y Fósiles que contó con el interés del público sevillano, divulgando con dicho acto una vez más la Mineralogía.

La presente edición del volumen núm. 2, recogiendo todos los trabajos expuestos en las II Jornadas Científicas de Sevilla, ha supuesto un notable esfuerzo de toda índole que no hubiéramos podido llevar a cabo sin la colaboración económica del Instituto Geológico y Minero de España, que a través de su director D. Ricardo Echevarría se hizo eco de la labor que desde hace ya unos años lleva realizando la S.E.M. y muy especialmente de la importancia y significado de estas Jornadas de Sevilla en el mundo de la Geología.

Finalmente queremos pedir disculpas en primer lugar por el retraso que ha ido sufriendo la salida del presente volumen y por las anomalías que se puedan encontrar en el mismo, a pesar de todos los cuidados llevados a cabo.

INDICE

Pág.

CONFERENCIA INAUGURAL 9

PARTE I

MINERALOGIA 21

- El marco físico de la morfología mineral. *Por R. Rodríguez Clemente y M. M. Prieto Rubio* 23
- Comportamiento térmico de La Vonsenita. *Por E. Galán, M.J. Liso y A. La Iglesia.* 35
- Luminiscencia en Haluros Alcalinos. *Por M. Aguilar, F.J. López y F. Jaque* 41
- Luminiscencia en el Aragonito de Minglanilla (Cuenca). *Por T. Calderón, M.F. de la Hera, M. Aguilar y R. Coy-Yll* 53
- Algunos aspectos del color de los diamantes. *Por Vendrell-Saz, Mario y Nogués-Carulla, Joaquín Ma.* 67
- Estudio comparativo de diversos mecanismos de deshidratación de Goetita. *Por J. Cornejo y J.L. Rendón* 75
- Estudio de la reversibilidad de la adsorción de fosfato por Goetita. *Por L. Madrid* 81
- Estudio de la aplicación de minerales fibrosos en la industria farmaceutica: interacción con hidrocortisona. *Por Ma C. Hermosín, J. Cornejo, J.L. White y S.H. Hem* 89

PARTE II

MINERALOGIA—PETROLOGIA 97

- Aplicación de los geotermómetros y geobarómetros de cordierita—granate y cordierita—biotita al discernimiento de la evolución del proceso anatectico en el complejo migmatítico de la unidad de (tipo) blanca. *Por Rafael L. Torres—Roldán* 99
- Caracterización de minerales laminares de 14Å, tipo vermiculita. *Por A. Justo-Erbez, J.L. Pérez-Rodríguez, C. Maqueda, J. Poyato y G. García Ramos.* 119
- Caracterización de una esmectita trioctaedrica. *Por A. Bernal Dueñas, J.L. Pérez Rodríguez, C. Maqueda y P. Rodríguez Rubio* 127

	Pág.
— Indicio de vermiculita en el skarn magnesico (aposkarn flogopitico de la garrechosa (Santa Olalla; Huelva). <i>Por F. Velasco, C. Casquet, M. Ortega Huertas y J. Rodríguez Gordillo</i>	135
— Mineralogía de los asbestos de tremolita y serpentina de la zona de Calera de León (Badajoz). <i>Por A. Valero Sáez, F. González García, F. García Ramos y R. Coy—Yll</i>	151
— Estudio Mineralogico de un grupo de rocas de la serie carbonatada del georgiense—medio, en la zona de Monesterio (Badajoz). <i>Por R. Jiménez Pérez, F. García Ramos y A. Valero Sáez</i>	167
— Estudio mineralogico y tecnico de las rocas carbonaticas de la zona de Zafra (Badajoz). <i>Por F.J. Liso, E. Galán y M.J. Liso</i>	177
— Estudio del minio de Santa Marta (Badajoz). <i>Por M.J. Liso, J. Guixá, C. Galindo y A. López</i>	189

PARTE III

YACIMIENTOS 197

— Factores que controlan la localización de las mineralizaciones en Embid de Ariza y Pardos (Zaragoza—España). <i>Por A. Gutierrez Maroto y G. Monseur</i>	199
— Nota geoquimica sobre "Mina Margalida", Vall D'aran (Lérida). <i>Por A. Alvarez-Pérez</i>	221
— Mineralogía y zonación de los yacimientos filonianos de la Vall de Ribes (Pirineos Orientales). <i>Por C. Ayora y E. Cardellach</i>	227
— El yacimiento Zn—Pb de Olandieta (Oyarzun, Guipuzcoa). <i>Por J.M. Herrero F. Velasco y A. Pequera</i>	245
— Mineralogía de los yacimientos de Buen Consejo y Los Blancos. Sierra de Cartagena. Murcia. <i>Por J.A. López García y R. Lunar Hernández</i>	255
— Caolinizaciones asociadas a los yacimientos de sulfuros metalicos del suroeste de España: I. Minas de Tharsis y La Zarza. <i>Por J. Poyato, J.L. Pérez-Rodríguez, G.K. Strauss, E. Lopera y F. González García</i>	263

PARTE IV

MINERALOGIA DE ARCILLAS 277

— Mineralogía de los sedimentos plioceno—pleistocenos de la depresión de Guadix—Baza (Granada). I. Origen de los minerales de la arcilla. <i>Por E. Sebastián Pardo, M. Rodríguez Gallego y F. López Aguayo</i>	279
---	-----

	Pág.
— Contenidos de elementos—traza en fracciones arcilla y limo de suelos andaluces. <i>Por C. Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez y A. Justo-Erbez</i>	293
— Aspectos mineralógicos de la ceramicidad de las arcillas del Baix Emporda (Gerona). <i>Por C. de la Fuente Cullell y S. Martínez Manent</i>	305
— Estudio mineralógico y tecnológico de un grupo de arcillas utilizadas en la cerámica popular de la provincia de Cuenca. <i>Por L.M. Herráiz Cantero, J. Poyato Ferrera y G. García Ramos</i>	315
— Estudio Mineralógico y neontológico de sedimentos actuales del mar Menor (Murcia). <i>Por F. López Aguayo, E. Molina, M. Ortega Huertas y J.A. Pina</i>	327

CONFERENCIA INAUGURAL

El error histórico de Andrés del Río

por J.L. Amorós

Hablar de Andrés del Río a una audiencia de mineralogistas está justificado desde muchos puntos de vista. El fue el primer español que escribió un libro de mineralogía de sentido moderno, a pesar de los defectos que una obra de principios del XIX tiene, él fue quien llevó esa intranquilidad intelectual a los pueblos jóvenes de la América Hispana, y él se vio sumido en una encrucijada histórica de enormes consecuencias tanto sociales como científicas, que tuvieron una influencia decisiva en su propia vida y su desarrollo intelectual.

“La ciencia, dice el paleontólogo Rudwick, no debe prescindir de su historia en su presentación, no por razones nostálgicas de un anticuario, sino porque la pérdida de perspectiva histórica lleva a un empobrecimiento conceptual”. Y es precisamente el “conflicto” entre Cristalografía y Mineralogía el punto central de eso que llamo el error histórico de Andrés del Río, tal como veremos a continuación.

España, con los Borbones y especialmente con Carlos III entra en un período de renacimiento científico, cultural y técnico que se conoce en general con el nombre de Despotismo Ilustrado. En esta época, uno de los fines del Estado fue la promoción del conocimiento útil y por ello no puede extrañar que dicha época se caracterizara por el desarrollo del estudio de las ciencias naturales. Se acomete la reforma de las Universidades dándose énfasis en los planes de estudio a las ciencias experimentales, al propio tiempo que se estimula y protege la investigación científica no sólo en la Península sino también en las colonias de América. Como ejemplo de la actividad de esta época cabe citar las grandes expediciones científicas a las tierras americanas, que se iniciaron con la de la Comisión Geodésica de Francia, en 1736, a la que siguieron las expediciones a Perú y Chile en 1777, a Nueva Granada en 1783, a México en 1788 y otras. Este movimiento científico iba, como es natural a afectar a la Mineralogía.

En Madrid, la base material para el desarrollo de esta ciencia se creó al aportar la colección de Dávila a la Colección Real de Minerales, adición que hizo posible la creación del Real Gabinete de Historia Natural, que se transformaría después en el Museo Nacional de Historia Natural. La creación del Real Gabinete fue seguida por el establecimiento de un Seminario de Mineralogía.

Al mismo tiempo que ocurría esto en Madrid, el Gobierno creaba con la cooperación de la Sociedad Vascongada de Amigos del País, una nueva escuela técnica en Vergara. Dicha escuela se denominó el Seminario Patriótico, y en él se crearon las cátedras de Metalurgia y Mineralogía. Este hecho tuvo especial importancia pues permitió la entrada de las ideas de Werner en las Colonias Americanas.

La serie de hechos históricos que culminaron en aquella acción puede resumirse en lo siguiente.

La Sociedad Vasca, al no existir ningún profesor español adecuado a la finalidad propuesta, deseaba importar un mineralogista extranjero para cubrir dicha cátedra. A pesar de que la dinastía borbónica era de origen francés, desde el punto de vista cultural y científico Prusia atraía más que París. Debido a ello fue precisamente D. José de Onís, encargado de Embajada en Dresde, el que sugirió que la persona adecuada para cubrir la citada cátedra era ni más ni menos que el Profesor de Mineralogía de la Escuela de Minas de Freiberg, Abraham Gottlob Werner. Es curioso que mientras los franceses miraban a Inglaterra como fuente de inspiración, los españoles miraban a Alemania. Este enfoque, como veremos, iba a tener consecuencias muy importantes para el desarrollo de la Mineralogía y de la Cristalografía.

El problema con la iniciativa de José de Onís era que, según comprobó él mismo, la Escuela de Freiberg no consentía en modo alguno perder a Werner, y tampoco existía ninguna persona cualificada entre los pocos graduados que en aquel momento estaban en la institución. Por lo tanto, la única solución plausible que quedaba consistía en enviar un becario para que se formara en aquel ambiente. La persona que se eligió fue D. Fausto de Elhuyar que ya había estado en París estudiando química. En Abril de 1778 fue nombrado profesor de Mineralogía de Vergara, pero hasta Octubre de 1781 permaneció en Freiberg estudiando y en trabajos de campo.

Como también hacía falta otro profesor de Mineralogía para el nuevo Seminario de Minas de México, otro español llegó a Freiberg 1786, D. Andrés del Río.

La Escuela de Minas de Freiberg era una institución joven, pues había sido fundada en 1765, y que por tanto no adolecía de defectos previos. Su fama se extendió rápidamente por Europa cuando se incorporó a ella Abraham Gottlob Werner en 1775; un año después publica su célebre libro "Los caracteres externos de los minerales". El mismo Lyell, el geólogo británico con ideas opuestas a Werner, escribía que "en pocos años una pequeña escuela de minas, antes desconocida en Europa, se elevó al nivel de una gran universidad; y hombres distinguidos en ciencia estudiaron alemán y acudían desde los más distantes países para escuchar al gran oráculo de la Geología". Y allí estaban Elhúyar y Andrés del Río. Elhúyar volvió a Freiberg en 1787, coincidiendo con la estancia de Andrés del Río. En este viaje, dichos científicos españoles conocieron a uno de los discípulos más famosos de la Escuela, el Barón Alexander von Humboldt, con el que mantuvieron buenas relaciones, relaciones que hubieron de tener importantes consecuencias, especialmente la visita de Humboldt a América.

Tanto Elhúyar como del Río fueron no sólo responsables de la introducción de las ideas de Werner en España, sino que también jugaron un papel importante en la extensión de dichas ideas por Europa. Quizás vale la pena hablar un momento de este detalle. Alrededor de 1785 era evidente que Werner no iba a

publicar una segunda edición de su famoso libro. Por más que le habían insistido sus múltiples discípulos, Werner no acaba de decidirse. Era evidente que algo debía de hacerse para reparar esta falta. En su viaje de regreso a España, Elhúyar pasó, como era su costumbre, por Dijon para visitar a su buena amiga la Sra. de Guyton de Morveau. En su casa comentaron con pesadumbre la decisión de Werner. También debieron comentar los apuntes que D. Fausto había tomado de las clases de Werner, y accediendo a los deseos de su buena amiga, con diligencia le remitió sus notas adicionales a la obra de Werner. La Sra. de Morveau reunió todo el material, lo tradujo al francés, y lo publicó como "*Traité des caracteres extérieurs des fossils*", que apareció en Dijon en 1790. Los españoles, por tanto, habían contribuido decididamente a la extensión de las ideas de Werner.

No quedaba a la zaga del Río. Con el abundante material recogido durante los cursos a los que asistió, y pasados por su propia penetrante observación y capacidad de crítica, D. Andrés publicaba en México, en 1795, los "*Elementos de Orictognosia, o del conocimiento de los fósiles dispuestos según los principios de A.G. Werner*" para el uso del Real Seminario de Minería de México, donde acabada de ser nombrado catedrático de Mineralogía a instancia de su director y ya buen amigo D. Fausto de Elhúyar. Casi al mismo tiempo, en Madrid también aparecía otra "*Orictognosia*". Se trataba de la obra alemana de J.F.C. Widemann y que fue traducida por Christian Hergen, un colector del Gabinete Real de Historia Natural, alemán importado dentro de la política científica de Carlos III.

Llegados a este punto del relato vale la pena referirse a las ideas rectoras de Werner en cuanto a Mineralogía se refiere. En realidad la utilización de caracteres externos como tema básico para la descripción de los minerales no era nuevo en los tiempos de Werner. En efecto, desde el momento en que la Mineralogía se transformó en una ciencia moderna, se consideró que la observación y la utilización de los caracteres externos constituían factores decisivos para la descripción de las especies minerales nuevas. Sin embargo la metodología no estaba todavía desarrollada ni con la suficiente exactitud ni con la debida generalidad para constituir un sistema científico. Un grupo de autores querían ver toda la ciencia mineralógica basada sólo en caracteres externos tales como la forma, el color, la dureza y así sucesivamente. Otro grupo, consideraba que la nueva ciencia de la química constituía la clave sobre la que debía basarse la identificación de especies. Werner fue el que llevó a cabo la síntesis de ambas corrientes, señalando que clasificar e identificar un mineral constituían dos problemas diferentes. Werner fue, precisamente, el que inventó la palabra **Orictognosia** en 1774 como la parte de la mineralogía que trataba de la determinación de los minerales. La genialidad de Werner residía en haberse dado cuenta que los caracteres externos y la composición química eran dos ideas necesarias para caracterizar y definir con propiedad un mineral. Según estas ideas, el sistema de los minerales debía utilizar la química como criterio fundamental para establecer las clases, los órdenes y las secciones en Mineralogía, mientras que para identificar el género y la especie mineral era necesario no sólo conocer su composición química, sino atender a los caracteres exter-

nos que se consideraban específicos. Estas ideas habían sido ya anticipadas por Gerhard, otro mineralogista alemán, pero fue Werner el que edificó todo el sistema sobre bases sólidas.

Para Werner, los caracteres externos eran aquellas propiedades sensibles que pueden ser utilizadas para distinguir un mineral de otro. Los caracteres externos podían ser analizados sólo con nuestros sentidos y por tanto ser determinados por simple inspección. Por esta razón el método era sencillo de aplicar y consecuentemente fue entendido inmediatamente y explica la popularidad que alcanzó. Lo único que requería es que los caracteres externos se utilizaran de manera sistemática, como él mismo decía:

a) La descripción de un mineral debe comprender todos sus caracteres externos, determinados con exactitud y que se pueden observar.

b) Los caracteres externos que pertenecen a una descripción deben seguir un orden sistemático, es decir, un orden natural.

c) Cada carácter externo debe ser expresado por un nombre apropiado y preciso.

Werner distinguía cuatro tipos diferentes de conocimiento:

a) El **conocimiento externo**, por el cual se podía distinguir un mineral de otro por su aspecto externo, estado de agregación y forma.

b) El **conocimiento interno**, que permitía identificar sus "mezclas" es decir su composición química.

c) El **conocimiento físico**, que trataba de las propiedades físicas de los minerales, a través de las cuales se distingue el comportamiento de los minerales de los otros cuerpos.

d) El **conocimiento empírico**, que se refería al origen de estos minerales y sus yacimientos.

De todos estos tipos de conocimiento, el conocimiento externo era a finales del siglo XVIII, es decir, en la época de Werner, el de mayor importancia, puesto que el desarrollo de las distintas disciplinas naturales sobre una base química se hallaba en un estado primitivo. En realidad solamente permitió un avance importante el desarrollo del método analítico químico durante los siglos XIX y XX. Nada de esto existía en la época de Werner, y por tanto tenía que apoyarse en un conocimiento lo más amplio posible de los caracteres externos.

Entre estos caracteres externos, el color tenía para Werner un significado especial. Tanta importancia le dio que indujo a un discípulo suyo J. Ch. Schäffer a llevar a cabo un estudio detallado de escala de colores, escala formada por ocho colores básicos (blanco, gris, negro, azul, verde, amarillo, rojo y pardo) y sus variantes. Por ejemplo, entre amarillos distinguía el amarillo de azufre, el de limón, el de oro, el de piritita, de paja, de vino, de margarita, de ocre y el naranja. Tal fue la preocupación por el color, que Werner hizo confeccionar unas tablas en

porcelana con los distintos colores para uso de los estudiantes. Resulta cómico, por ejemplo, que en el libro de Widemans, en su traducción española figura una lámina en la que existen los recuadros de los colores, pero sin colorear dado que se dio cuenta el editor que no podía reproducirlos de manera permanente.

Por más que Werner se empeñó, su sistema era meramente cualitativo. Así cuando hablaba de la forma de los cristales, todo se quedó en utilizar los biselamientos y los apuntamientos que ya Linneo había definido. Las cualidades se definían sólo en un aspecto semicuantitativo, como: siempre, muy frecuente, frecuente, no siempre, raro. Era un empeño imposible, como el sueño imposible de D. Quijote. Era el sueño de reducir a palabras las cantidades.

La influencia de las ideas wernerianas quedaba asegurada no sólo por la publicación del libro de Andrés del Río sino también por el equipo de trabajo de Elhúyar, constituido por once alemanes entre los que se encontraban F. Sonnersmidt, F. Fischer y L. Lindner como mineralogistas, Ch. G. Weinbold, ingeniero de minas, y ocho maestros de minas. Todos ellos tenían un contrato de diez años. A parte de este equipo destinado en México, Elhúyar formó también otro grupo de trabajo para América del Sur, encabezado por otro alemán al barón von Nordenflicht. El propio Elhúyar fue nombrado Director de la Escuela de Minas de México, en cuya Escuela Andrés del Río era nombrado Profesor de Mineralogía.

Su salida de Europa y llegada a México había constituido una verdadera aventura. La revolución francesa había estallado mientras él se encontraba todavía en Francia. La muerte violenta de amigos suyos, entre ellos el gran Lavoisier, guillotinado por el Terror, debió causar profunda impresión en D. Andrés, quien hubo de abandonar Francia disfrazado de aguador y haciendo jornadas por caminos extraviados, por Calais destino de Inglaterra. Llamado urgentemente a Madrid se le daba la "Cathedra cuarta del Colegio Metálico de México", en el Seminario de Minería que el rey Carlos III había aprobado establecer en aquellas lejanas tierras. Después de esperar casi un año una embarcación, abandonó la madre Patria por Cádiz y a bordo del navío de guerra "San Pedro de Alcántara". Iba acompañado de un criado y llevaba consigo un buen número de instrumentos, máquinas y útiles para el Colegio. El 20 de Octubre de 1794 llegaba a Veracruz el valioso presente de la madre España. Andrés del Río, en la flor de la edad, inbuido de las ideas científicas más adelantadas de la época, iba a ser decisivo en el desarrollo minero y económico de la colonia, que iba a ser independiente pocos años después.

La Escuela de Minas así creada y equipada tenía como misión la preparación de personal técnico para el desarrollo de la industria minera de América Central y del Sur. Como prueba de la importancia que se daba a la Escuela, la real orden de 19 de Febrero de 1798 ordenaba que los cargos de Director de Minería en Guatemala, Perú, Chile y Buenos Aires se cubrieran con graduados de la Escuela de Minas de México. Así quedaba asegurada la influencia de tal Escuela y su pensamiento científico en todo el ámbito americano.

La formación de los graduados terminaba con unos ejercicios públicos que pronto tuvieron importancia. En la sesión los nuevos graduados daban una descripción detallada de los minerales y de sus caracteres externos, y finalmente se coronaba con un discurso de un Profesor. Quizás el más interesante para nuestra historia sea el que pronunció Andrés del Río el 14 de Noviembre de 1796. En su discurso se extendió en la explicación de su filosofía docente, puesto que era criticada, especialmente en cuanto se refería a la Oricognosia, geognosia y arte de Minas. El discurso dejaba bien claro que la Escuela de Minas era una institución práctica y que en ella la ciencia aplicada se enseñaba sobre bases modernas, al menos en el sentir de Andrés del Río.

A pesar de las buenas intenciones de Andrés del Río, la enseñanza de la Mineralogía no era tan moderna como él creía. Las enseñanzas de Werner, tomadas al pie de la letra no tenían en cuenta el importante desarrollo que se estaba obrando en aquel fin de siglo en Francia. Quizás pocas ciencias han sufrido en un corto tiempo un cambio de enfoque más importante y profundo que el que sufrió la Mineralogía de entonces. Romé de l'Isle había iniciado la revolución con la publicación de su "Ensayo de Cristalografía, o descripción de las figuras geométricas, propias de los diferentes cuerpos del reino mineral, conocidos vulgarmente con el nombre de cristales", obra que apareció en París en 1772, a la que pronto seguiría su obra en cuatro volúmenes "Cristalografía" publicada también en París, en 1783.

Al año de haber aparecido el "Ensayo" de Romé de l'Isle, en Suecia, Torbern Bergmann publicaba un opúsculo de cinco páginas "Varias formas cristalinas que se deducen del espato calizo" en el que se hablaba por primera vez de los núcleos derivados por exfoliación, idea que fue generalizada por Haüy en su "Ensayo de una teoría sobre la estructura de los cristales, aplicada en varios géneros de sustancias cristalizadas" que apareció en París en 1784, un año después de la "Cristalografía" de l'Isle.

El reconocimiento de Romé de l'Isle de que entre los caracteres externos de los minerales la forma cristalina era el más importante constituía la base fundamental de la revolución a la que estaba sometida la Mineralogía. Por otra parte, la formulación de una teoría como la de Haüy, permitía asentar dicho carácter externo sobre una base científica racional.

La Mineralogía, por tanto, no tenía más remedio que subordinarse a una nueva ciencia, la Cristalografía, que había nacido como consecuencia del hecho obvio que los minerales se presentan muchas veces en formas cristalizadas. Es el caso tan general en que el hijo se hace más importante que el padre.

Aparentemente Andrés del Río se percató de esta importancia, pero su trabajo en México estuvo lleno de ese desesperar frente a la inacción oficial que tan bien conocemos los españoles que nos hemos entregado a la acción científica. Por ejemplo, en 1795 encargaba a Francia un goniómetro con que medir sus cristales,

con aquellas ansias de trabajo propio del que descubre que "Todo lo que parece nuevo aquí lo es, y la mitad de lo que no, lo parece". Pues bien, todavía en 1805 no había logrado adquirir un modelo europeo, resolviendo construirse uno de gran precisión. Los que hemos tomado similares decisiones en nuestro trabajo podemos apreciar con cuanta amargura y coraje debió transcurrir su vida científica.

A pesar de estos detalles, la influencia werneriana era tan importante en Andrés del Río que en realidad se le escapó el significado de la nueva tendencia. Así vemos claramente su actitud en la nota de la pág. 141 del primer tomo de su obra y que reproduzco a continuación.

"Muchos notarán que no hago uso de la Cristalografía de Romé de l'Isle, ni de la teórica del Abate Haüy que es su complemento; pero ahora se verá la razón.

"Todos los cristales de textura hojosa presentan en su interior caras lisas y lustrosas, que indican las junturas naturales de las hojas que los componen. Dividiendo mecánicamente todos los de una misma especie en la dirección de sus junturas pueden reducirse a un sólido inscripto que sirve de núcleo al cristal, y cuya figura es invariable. Y así en el cubo del Espato flúor se llegará al núcleo que es un octaedro regular, truncando las ocho esquinas, y en la Galena de octaedro dará un núcleo cúbico truncando las seis esquinas paralelamente a las aristas opuestas.

"A estos núcleos llama el Abate Haüy formas primitivas, y secundarias a los cristales que de ellas resultan. Si los núcleos y la materia que los envuelve se pueden dividir con cortes paralelos a las caras de la forma primitiva, como las que resulten serán lisas y lustrosas, servirán para determinar la figura de las moléculas integrantes, por entre cuyas caras pasan los cortes. Cuando el núcleo fuere romboydal, y no admitiese más divisiones que las que se hagan en la dirección de sus caras, serán las moléculas semejantes al núcleo: en otros casos es muy diversa su figura. El mérito pues del Autor (que es sin duda muy grande) está en haber descubierto que todos los poliedros circunscriptos al núcleo se componen de láminas que disminuyen por la substracción de una o más filas de moléculas integrantes, y en haber determinado por la teórica el número de las filas y la forma del cristal secundario.

"Supongamos un cubo compuesto de otros muy pequeños, y sobre cada cara una pirámide cuadrangular formada por láminas cuadradas desiguales puestas unas sobre otras en disminución desde la base hasta el vértice. Imagínese también que cada lámina sea un conjunto de pequeños cubos iguales a los que forman el núcleo, y que la superior tenga siempre una fila de cubitos menos que la que está inmediatamente debajo de ella. Ya se ve que las caras de las pirámides no serán planos continuos, sino que formarán ángulo entrantes y salientes, como las gradas de una escalera; sólo imaginando los cubos pequeñísimos parecerán lisas. Supuesto esto, siendo seis las pirámides, tendría veinte y cuatro caras triangulares el polie-

dro circunscripto al cubo, si no estuvieran de nivel cada dos caras contiguas, de suerte que sólo constará su superficie de doce rombos iguales y semejantes.

“Si en lugar de perder cada lámina una fila de moléculas perdiera dos, las pirámides sobrepuestas serían más bajas, no estarían cada dos caras adyacentes en un mismo plano, y el sólido secundario estaría terminado por veinte y cuatro triángulos isósceles, todos inclinados entre sí.

“Hasta aquí se concebían las láminas compuestas de cubitos que se tocaban por sus caras: si suponemos que se tocan sólo por sus aristas, y que se disminuyen las filas paralelamente a las diagonales de las láminas; siendo el núcleo cúbico y la disminución de una fila, resultará un octaedro, y los centros de sus caras estarán situados en los ángulos sólidos del núcleo, como sucede en la Galena. Por éstas y otras disminuciones se explican las varias formas de cristales de una misma especie.

“Pero a veces es la forma del núcleo diversa de la figura de las moléculas, como en el Granate y el Chorlo, en que el sólido romboydal, que se obtiene por la primera división del cristal, se puede subdividir con tres nuevos cortes hechos en las pequeñas diagonales de las caras opuestas en seis tetraedros que representen las moléculas integrantes.

“Siendo esto así, el Abate Häüy ha encontrado seis formas primitivas o núcleos diferentes, paralelepípedos, dodecaedros romboydales y triangulares isósceles, octaedros, tetraedros y prismáticos hexágonos, y tres figuras de moléculas la paralelepípeda, la tetraedra y la prismática triangular.

“Toda esta digresión era necesaria para hacerse cargo de mis objeciones”.

“La primera es, que cortando un núcleo octaedro de Espato flúor por medio de sus aristas y paralelamente a sus caras, resultan seis octaedros parciales, cuyos vértices se confunden con las esquinas del total, y ocho tetraedros que tenían su vértice en el centro del total, y sus bases formaban parte de las caras del mismo; continuando la operación, cada octaedro se dividirá como el primero, y cada tetraedro en otros cuatro y un octaedro. ¿Cuál de estas dos formas es la de las moléculas? Si se admite la octaedra, quedarán vacíos tetraedros, y admitiendo, como él hace la tetraedra, quedarán huecos octaedros; si se extiende la observación a otros fósiles, y se toman de las moléculas mixtas las tetraedras, caso que siempre las hay, resultarán huecos que serán a veces muy irregulares, de suerte que han de ser similares las moléculas, a costa de suponer los cristales, para decirlo así, hechos una criba, lo que no se observa en la naturaleza.

“La simplificación que propone de su teórica generalizándola para todos los núcleos me parece más difícil que una teórica particular para algunos, y así para explicar los poliedros secundarios del Espato flúor considera dos tetraedros aplicados por sus bases a dos caras opuestas de un octaedro, lo que forma moléculas romboydal de la misma forma, y disminuyendo por substracciones simples y regulares, formen el cristal. Con que tenemos para explicar uno sólo tres figuras de moléculas.

“La división del Autor sólo es fácil en los fósiles hojosos; en los que se resistan por su textura concoydea, desigual & c. será menester atender a la dirección de las rayas con que están surcadas las caras de las formas secundarias; pero los cristales sueltos pierden sus rayas por el frotamiento, y todos saben que unos cubos y dodecaedros de Pirita sulfúrea, por ejemplo, tienen las caras lisas, y en otros están rayadas alternativamente.

“En fin, este análisis tan delicado no se compone con haber de haber de buscar nuestros caracteres fácil prontamente en los fósiles sin descomponerlos, pues el fin de la descripción es darlos a conocer tales cuales la naturaleza los presenta, independientemente de cualquier teórica sobre su formación; después de conocidos, entonces sí es útil para completar nuestras nociones.

“También hay aquí una confusión entre las formas primitivas del Abate Haüy, y las fundamentales de Werner: las del primero ya hemos visto lo que son, y que una misma forma es primitiva en un caso, y secundaria en otro. Las fundamentales no son más que términos de comparación, que es menester multiplicar a veces en una misma especie para reducir a ellos las diversas cristalizaciones. Son algunas figuras sencillas que se pueden reconocer sin alterar el cristal en medio de las modificaciones con que se nos presentan, y cuyas transiciones de una a otra observamos efectivamente. Y así aunque la lente parezca a veces un cristal regular desfigurado, que será cuando forme la transición a la doble pirámide triangular obtusa: Si es tan común en los fósiles en estado perfecto, tan característica en algunos, y si no se puede reducir, como la que tiene figura de silla inglesa, a ningún otro cristal, dejará de llamarse fundamental por no ser un cuerpo regular geométrico? Me parece que sería violentar demasiado la naturaleza. Por esto tampoco usamos del Goniómetro utilísimo para la teórica de la estructura de los cristales, pero nada necesario para su descripción”.

Entre la primera parte de su Oritctognosia, que se publicaba por Don Mariano José de Zúñiga y Ontiveros en el año 1795 y que recoge los párrafos que hemos citado, y la segunda parte que se edita en la misma imprenta en 1805, han pasado diez años, diez años decisivos en el campo de la Mineralogía. En efecto, la teoría de los cristales que Haüy había publicado en 1784 como un Ensayo, se transforma en una obra definitiva en su Tratado de Mineralogía que aparece en cinco volúmenes en 1801. En su Tratado, Haüy hace uso constante de su nueva Cristalografía y entra esta ciencia como fundamento de toda Mineralogía científica. Esta obra debió producir impresión profunda en Andrés del Río, pues ya no puede despreciar la morfología de los minerales, aunque es claro que no la comprende en todo su alcance. Así, en sus “Adiciones y correcciones al primer tomo” que llenan diez y siete páginas de la segunda parte de su Oritctognosia corrige algunos de los errores cometidos. Quizás la más importante es la aclaración a la nota de la pág. 141 a la que nos hemos referido. Dice textualmente:

“Pág. 141. Se puede borrar esta nota: la última objeción es la que me hace todavía alguna fuerza. Y qué poco pensaba yo al concluir la que los ángulos

de los cruceros de hojas medidos con el goniómetro suministrarían caracteres esenciales para los géneros? ”.

*La utilización de datos morfológicos de las cristalizaciones todavía es para Andrés del Río algo difícil de concebir. Y en su obra no se representa ni un sólo cristal. Y eso a pesar de que su buen amigo Guyton de Murveau al hacer la crítica de su libro le dice que la utilización de caracteres externos es la **infancia de la Mineralogía**. Y trata de escusarse alegando que el libro es para estudiantes que en diez meses deben aprender orictognosia, geognosia y laboreo de Minas. La práctica, parece decir, justifica una mediocre formación teórica!*

Traer aquí la historia de Andrés del Río reside en que he oído muchas veces no sólo entre los estudiantes, sino entre ciertos profesores, la pregunta “y esto para qué sirve?”. Yo no sé para qué sirve, pero sí que sé la consecuencia de formular la pregunta. Es condenar de antemano una ciencia a su estancamiento, es condenarla a quedar a la deriva del movimiento científico, no ponerla en primera fila.

Las dificultades que Andrés del Río encontró en asimilar las ideas de una Mineralogía moderna, en su tiempo, seguramente no hubieran tenido mayores consecuencias si hubiera tenido continuidad en su labor como Profesor de Mineralogía. El tiempo le hubiera, seguramente, permitido rectificar, entrar en el camino de una ciencia realmente científica y sus alumnos se hubieran beneficiado de ello. Pero, las circunstancias históricas, imprevisibles en aquel momento, hicieron detener el proceso cultural. Se trata de la independencia de México y sus consecuencias prácticas.

Como es sabido, la independencia de los Estados Unidos y la invasión napoleónica de la metrópoli constituyeron los factores que llevaron a la independencia mexicana. Entre 1810 y 1818 la guerrilla independentista fue muy activa, lo que se tradujo en una serie de crímenes políticos por ambas partes. Resultado fue que sus discípulos más queridos mueren en la horca, y el propio Andrés del Río liberal y mexicanófilo, aburrido de tanto crimen sale de México para buscar en Guatemala criaderos de hierro y mercurio.

Andrés del Río era decidido partidario de la independencia de México. A su regreso de Guatemala le nombran Regidor Honorario de México y poco después le eligen como diputado para que represente al país en las Cortes Españolas de 1820, por sus ideas liberales e independentistas.

La guerra independentista culmina con la entrega de la ciudad de México a Iturbide en 1821, y la constitución de su imperio en 1822. Alcanzada la independencia, Andrés del Río elige ser mexicano, rechazando en Madrid cargo tan importante como el de Director del Museo de Ciencias Naturales y emprende el regreso a México. Pero su decisión no tuvo las felices consecuencias que él preveía.

El resultado práctico de la guerra fue hacer a los españoles, poco ya poco y cada vez más, indeseables en México en el período de 1821 a 1827, no sólo por

sus intrigas políticas, sino por haber seguido ocupando posiciones preminentes en la nueva sociedad. No vamos a entrar aquí en los condicionantes sociales y políticos de esta situación, pero el hecho es que la posición de los españoles fue cada vez más difícil y no auspiciaba nada bueno para los gachupines. En vista de la situación, Elhúyar volvió a España siendo nombrado Director General de Minas en 1823. La situación seguía agravándose por la decidida negativa de la monarquía española de aceptar la independencia mexicana. Los planes para la reconquista de México estaban en pie en Cuba por lo menos desde 1824. La intrasigencia de la monarquía borbónica española resultó ser la mayor amenaza contra la seguridad de los peninsulares en México.

Todo se precipitó con la conspiración proespañola y reaccionaria del Padre Arenas, descubierta el 19 de Enero de 1827, y la hispanofobia que desató. Dicha actitud llevó al decreto-ley de 10 de Mayo de 1827 en que se declaraba la incompatibilidad de los españoles para empleos en la república mexicana y por tanto su separación de la administración del Estado. Como consecuencia, todos los peninsulares fueron privados de sus empleos y se les prohibió, incluso, permanecer más de tres días en una misma localidad, hasta que se decretó su extradición. Andrés del Río, aunque estaba exceptuado por esta ley, dado que había adoptado la nacionalidad mexicana, quiso correr la misma suerte y salió voluntariamente al destierro. A finales de 1829 lo encontramos en los Estados Unidos, donde permaneció durante seis años con grandes honores en Washington, Filadelfia y Boston. Hay que hacer constar que las logias de New York y Filadelfia había apoyado el partido yorkino que era defensor de la Constitución de 1824 y de un estado federalista. Es significativo que Andrés del río fuera un diputado liberal y que Filadelfia le acogiera en su seno, lo cual parece indicar que Andrés del Río fuera un masón del rito yorkino.

En 1835 vuelve a México para sentirse tan mexicano como el que más. Pero las condiciones del país habían cambiado. Los últimos años de su vida fueron muy amargos, se le debían cuatro años de sus sueldos, muriendo en la pobreza, dejando a su familia:

“un apellido ilustre, muchas deudas y algunos ejemplares de sus

“Elementos de Oricognosia” que no había podido vender”

Así desaparecía para siempre un

“Escritor claro y ameno; polemista agudo y temible, a veces intemperante y chocarrero por falta de gusto literario y hábitos de periodista no corregidos a tiempo, escritor sabroso y castizo en medio de su incorrecta precipitación; investigador constante y bien orientado, a quien sólo falta un cierto escrúpulo de precisión y atildamiento en la expresión; trabajador de primera mano en muchas materias mineralógicas, que ilustra con importantes descubrimiento; hombre cortante a veces en sus juicios sobre mineralogistas, pero pronto a rectificar sus errores.

PARTE I
MINERALOGIA

EL MARCO FISICO DE LA MORFOLOGIA MINERAL

Por

R. Rodríguez Clemente* y M. Prieto Rubio**

*Instituto de Geología. C.S.I.C. Madrid

**Dpto. de Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Geología. Universidad Complutense. Madrid.

RESUMEN

Se aborda el estudio de la morfología de los minerales en función de la influencia de la estructura cristalina y las condiciones de crecimiento cristalino. El primer efecto se analiza en términos del factor α de Jackson's y el segundo en términos de la sobresaturación, perfección cristalina y dinámica de la solución madura.

Se presenta la simulación de algunas morfologías cristalinas en función del factor- α y la sobresaturación. Se presentan también aspectos cinéticos del crecimiento cristalino, mecanismos formadores de inclusiones y análisis de las características morfológicas de los cristales.

ABSTRACT

The morphology of minerals is presented as the result of the coupled influence of the crystal structure and the growth conditions. The former is indicated in the Jackson's α -factor, and the later include the supersaturation, crystal perfection and mother solution dynamics.

Simulated crystal morphologies, as result of the influence of the α -factor and the supersaturation, are shown. The influence of the solution velocity in the crystal growth kinetics and its scattering is also presented. Inclusions formation mechanisms, as records of the growth conditions, are discussed. Finally, a serie of morphological characteristic analysis with their interpretation, are presented.

INTRODUCCION

En los últimos años se ha realizado un notable esfuerzo interpretativo de la morfología mineral (GRIGOR'EV, 1965) a partir del análisis de la influencia de la estructura (HARTMAN & PERDOK, 1955; DOWTY, 1976), y de las condiciones de crecimiento (SUNAGAWA, 1977). Sin embargo las aportaciones realizadas tienen la limitación de referirse a casos particulares de ideomorfia y sistemas sencillos.

La mayor parte de la información generada sobre este tema procede del trasvase a partir del campo del crecimiento cristalino de sustancias sintéticas, el cual, hoy en día, trata mayoritariamente con sistemas monocomponentes o, todo lo más, con soluciones de estructura sencilla. Sin embargo el bagage teórico y la conceptualización que se está generando en este campo (BENNEMA & GILMER, 1973; BOURNE & DAVEY, 1976), es útil para interpretar los fenómenos morfológicos minerales desde una perspectiva genética y evolutiva.

El presente trabajo trata de definir un espacio interpretativo del crecimiento de minerales sedimentarios, haciendo hincapié en la influencia de las condiciones de transporte del nutriente.

Teoría

La velocidad de un proceso físico o químico, viene determinada por las barreras energéticas asociadas a los diferentes pasos del proceso (BENNEMA & GILMER, 1973), de una manera general podemos afirmar que la velocidad del proceso será igual a la velocidad de superación de la barrera energética más alta.

El crecimiento cristalino a partir de solución, es un proceso determinado por los siguientes pasos:

- 1) Existencia de un potencial químico negativo entre cristal y solución.
- 2) Transporte del soluto a la interfase sólido-líquido.
- 3) Creación de rincones de crecimiento, si éstos no existen.
- 4) Difusión sobre la superficie del cristal hasta los rincones.
- 5) Destrucción de la estructura del soluto en solución: desolvatación, despolimerización, etc.
- 6) Reacción de integración en el cristal.

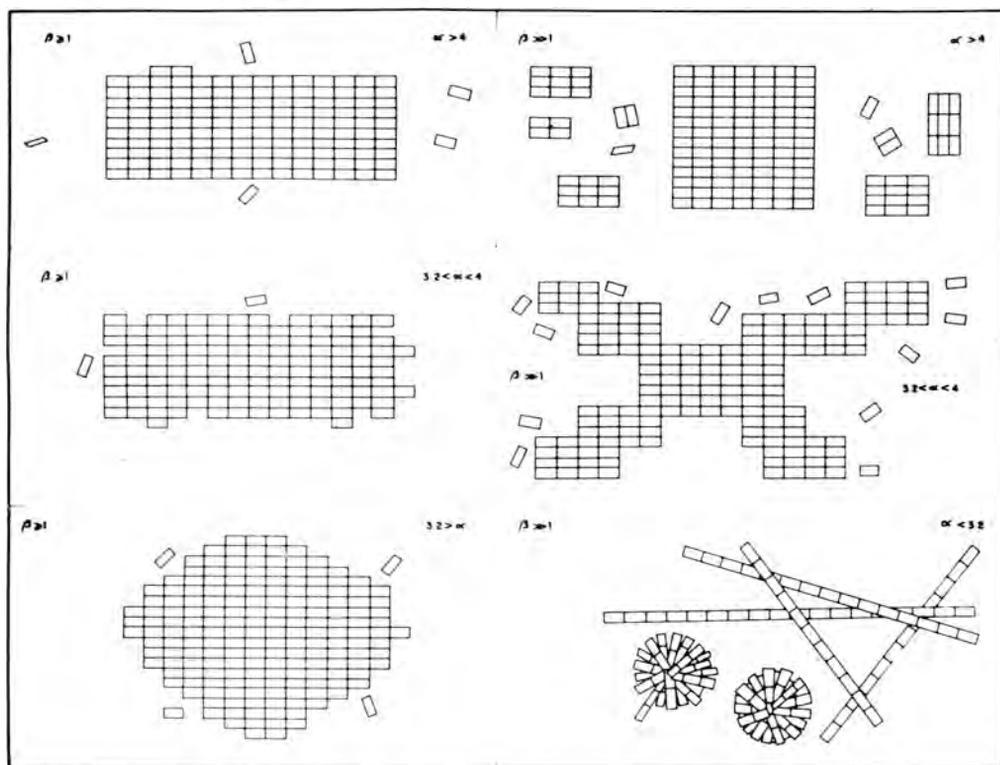


Fig. 1.— Modelo morfológico de un cristal bidimensional formado por rectángulos indicativos de anisotropía, para distintas condiciones de α y sobresaturación β .

Cada uno de estos pasos lleva asociada una energía que podrá o no ser superada según las condiciones físicas del sistema, y que nos indicará la posibilidad del crecimiento y su mecanismo.

Podemos simplificar el problema considerándolo como influido por tres factores: la estructura de la superficie del cristal, la existencia de sobresaturación y el transporte.

La estructura de la superficie del cristal viene siendo caracterizada en la literatura por el Factor α de Jackson (BENNEMA & GILMER, 1973), el cual incluye en su definición la interacción cristal-medio, la temperatura y la anisotropía específica de la cara del cristal (Ver Símbolos Empleados). Este factor nos define la rugosidad termodinámica de una cara, supuesto el cristal perfecto, evidentemente para conocer la rugosidad *real*, es decir la concentración de rincones, por los que puede tener lugar la incorporación de partículas, por unidad de superficie, habrá que añadir el relieve creado por los defectos cristalinos y en su caso por la nucleación bidimensional. Para valores de α bajos, la afinidad entre el cristal y la solución es grande, produciéndose una rugosidad muy elevada que elimina la influencia de las dislocaciones y

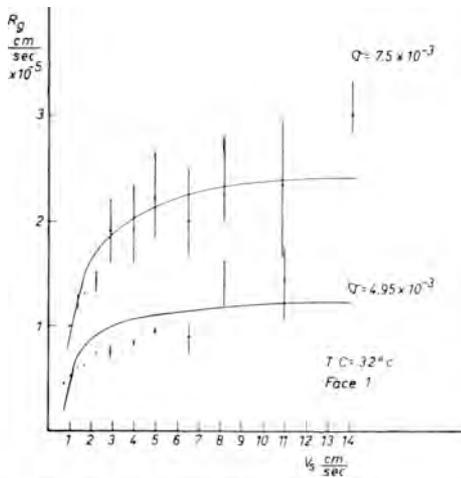


Fig. 2.— Variación de la velocidad de crecimiento con la velocidad lineal del flujo, para el caso de cristales de NaCl crecidos a dos sobresaturaciones de la masa de la solución distintas.

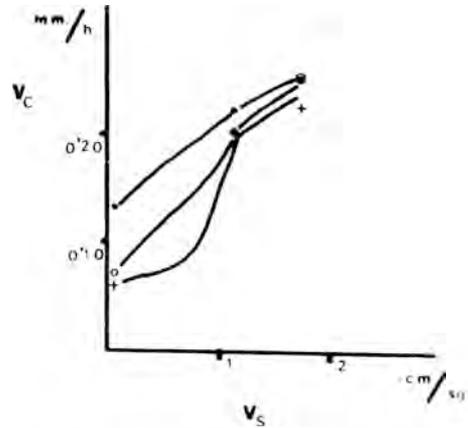


Fig. 3.— Variación de la velocidad de crecimiento de caras homologas de cristales de ADP, situadas en posiciones distintas respecto a la incidencia del flujo, con el aumento de este (x) Cara perpendicular del flujo; (o) cara paralela al flujo; (+) cara en posición de "sombra". $T = 30^{\circ}\text{C}$. Sobresaturación = 2,05 grs/100 cc.

núcleos bidimensionales en el crecimiento cristalino, éste se realiza por incorporación directa en los rincones. En este caso la velocidad de crecimiento vendrá regulada por el transporte y la reacción de integración, el cristal tenderá a configurarse con una morfología mal definida pero cuyo hábito responderá a la simetría del transporte.

La sobresaturación es la medida del desequilibrio entre un cristal y la solución. Hay que manejar este concepto con cuidado, dado que la solución que tiene influencia en el proceso de crecimiento es la *inmediatamente próxima* a los rincones y su composición, en general, no es igual a la existente en la masa de la solución, dado que está más diluida debido a la pérdida del soluto integrado y contendrá más impurezas si el coeficiente de reparto de éstas es menor que 1.

La composición de la solución alrededor de un cristal en crecimiento depende de manera absoluta de la hidrodinámica del medio, en el caso de suponer una solución perfectamente quieta, la composición dependería de la velocidad de incorporación de las partículas en los distintos lugares del cristal (Halos de difusión).

Supuesta la concentración alrededor de los cristales en crecimiento constante, el siguiente modelo (Fig. 1) ilustra las morfologías aproximadas que se podrían obtener teniendo en cuenta únicamente la influencia de la sobresaturación β y el factor α , en el caso de un cristal compuesto de unidades asimétricas rectangulares:

- $\beta \geq 1 \quad \alpha > 4$ Cristal presentando las caras de crecimiento lento de la Forma de Equilibrio, o sea la Forma de Crecimiento, debido al alto valor de α , la interfase es neta. Los cristales suelen crecer, en este caso, a través de dislocaciones helicoidales.
- $\beta \geq 1 \quad 3.2 < \alpha < 4$ Morfología similar a la anterior, en este caso la rugosidad es mayor y el cristal puede crecer asimismo por nucleación bidimensional.
- $\beta \geq 1 \quad 3.2 > \alpha$ Morfología cuyas caras presentan una rugosidad muy elevada, pudiéndose presentar caras curvas, la interfase puede abarcar varias capas de crecimiento. El crecimiento se realiza por incorporación directa en los rincones.

$$\beta \gg 1 \quad \alpha > 4$$

Morfología controlada por la barrera energética más alta existente en el proceso de incorporación de partículas, dado un exceso de oferta de éstas. El hábito presente dependerá de la mayor o menor habilidad de las caras para facilitar dicho proceso regulador que puede ser: la deshidratación de las partículas, la despolimerización, etc. En algunos casos es posible la formación, en estas condiciones, de fases inestables (representadas en el dibujo por el cristal con los rectángulos verticales) debido a la dificultad de nucleación cuando el valor de α es alto.

$$\beta \gg 1 \quad 3.2 < \alpha < 4$$

Formas dendríticas provocadas por la alta sobresaturación, el cristal se desarrolla hacia las direcciones de máxima concentración en la masa de la solución a través de vértices y aristas, donde la incorporación de partículas es más fácil.

$$\beta \gg 1 \quad 3.2 > \alpha$$

Esferulitos, triquitos, etc, es decir cristales de morfología mal definida y muy distinta de la de la Forma de Equilibrio.

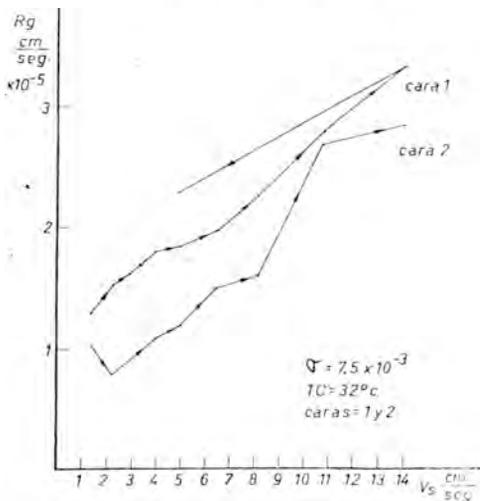


Fig. 4.— Variación de la velocidad de crecimiento de dos caras homologas de un mismo monocristal de NaCl situadas en posición normal y paralela al flujo de solución, con el aumento de este.

Visto el modelo anterior, pasemos a considerar la influencia de la hidrodinámica del medio.

La literatura sobre crecimiento cristallino en solución es cada vez más rica en ejemplos que muestran la estrecha dependencia entre la dinámica del medio y la velocidad de crecimiento, SIMON (1978) ha podido medir la velocidad de crecimiento del Clorato Sódico en dos tubos verticales, en las mismas condiciones pero el uno con el germen en la parte superior y el otro en la inferior, observando una diferencia en las velocidades de crecimiento de dos órdenes de magnitud a favor del situado en la parte inferior, para la misma composición y temperatura de la solución, atribuyendo esta diferencia al régimen de transporte, por convección natural gravitatoria en el segundo caso y por difusión en el primero. Como podemos apreciar, si a la misma sobresaturación, la simple gravedad produce estas diferencias en la velocidad de crecimiento, la influencia de la agitación del medio sobre ésta será enorme.

Los estudios realizados sobre influencia de la hidrodinámica del medio en la velocidad de crecimiento, pueden ser clasificados en dos tipos según que el régimen de transporte del fluido sea lineal o turbulento alrededor del cristal. En ambos casos el efecto de la agitación sobre la cinética del crecimiento es el mismo: acelerar el régimen de intercambio entre la interfase y la masa de la solución, de tal manera que la solución saturada procedente de la cesión de soluto es substituida por solución fresca sobresaturada. Esta substitución es tanto más rápida, cuanto mayor es la agitación, hasta un límite marcado por la existencia constante de solución, con la composición global, en la interfase, llegado este límite la agitación no hace aumentar la velocidad de crecimiento (RODRIGUEZ, 1974; PIRETO, 1977) (Fig. 2). El efecto de la agitación puede ser considerado como una presión sobre las caras del cristal que elimina los productos de desolvatación y hace aumentar la concentración efectiva de soluto (RODRIGUEZ, 1974).



Fig. 5.— Estadios sucesivos en el crecimiento de un monocristal de NaCl.

En el caso de transporte con fluido lineal, la influencia sobre caras homólogas del cristal es distinta debido a la anisotropía del transporte de sustancia, (Fig. 3 a 7), aunque cuando la velocidad del fluido es muy grande se genera un régimen de turbulencia que homogeniza el transporte (Fig. 8 y 9).

Teniendo en cuenta que cualquier proceso cinético representa un balance entre dos procesos de signo contrario, podemos considerar el crecimiento como balances entre las partículas que se incorporan al cristal y las que se separan de él, y entre éstas y las que vienen de la solución. El hecho de que al aumentar la velocidad del flujo, aumente la velocidad de crecimiento, indica que el cristal podía incorporar más partículas de las que le llegaban, el límite representa la capacidad máxima de absorción para una determinada estructura de la superficie y la sobresaturación de la interfase, siendo esta última igual a la existente en la masa de la solución. Si aumentamos la sobresaturación, aumentará la velocidad de incorporación en los rincones, al debilitarse la interacción soluto-solvente, hasta el límite marcado por la energía de integración. Si queremos seguir aumentando la velocidad de crecimiento, tendremos que aumentar la concentración de rincones sea aumentando la temperatura, sea aumentando el número de defectos, o sea disminuyendo el valor de α . El límite absoluto de velocidad de crecimiento de un mineral, a una temperatura dada, vendrá dado por la cinética de incorporación de partículas en una cara K (HARTMAN & PERDOK, 1955).

Lo anterior nos permite justificar las curvas R_g - V_s para distintos cristales de una misma sustancia (Fig. 2). En la parte inferior de la curva hay poca dispersión de valores debido seguramente a la preponderancia de la difusión superficial en el transporte a los rincones, sin embargo en la parte superior la dispersión llega a ser de uno a dos para

valores de R_g en las mismas condiciones, esto puede ser a que con la alta concentración generada en la superficie, la velocidad de crecimiento vendrá controlada por la

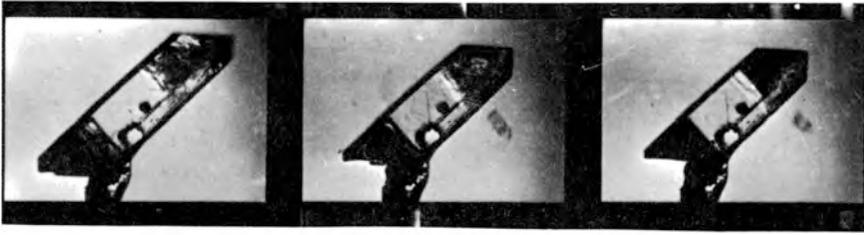


Fig. 6.— Estadios sucesivos en el crecimiento de un monocristal de ADP.

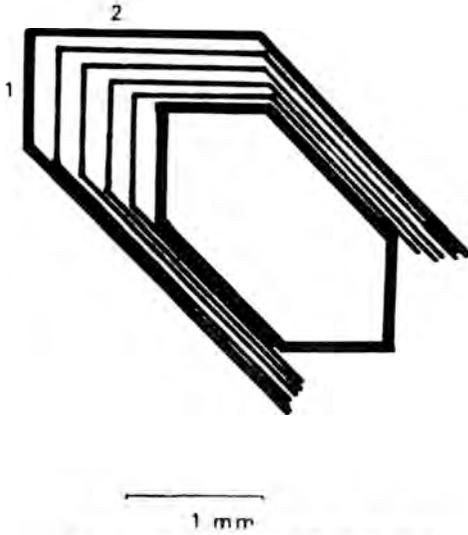


Fig. 7.— Desarrollo desigual de las caras en función de la anisotropía del medio para el caso de los cristales de ADP.

concentración de rincones y no por la difusión superficial. Esta conclusión viene corroborada por la menor dispersión observada de R_g a bajas sobresaturaciones de la solución, en la que se puede aceptar una sobresaturación interfacial baja y una gran influencia de la difusión superficial.

El flujo lineal tiene otra manifestación en el desarrollo del cristal y es la formación de inclusiones, hasta la fecha han sido definidos cuatro mecanismos de formación de inclusiones (RODRIGUEZ et al., 1979; JANSSEN-VAN ROSMALEN et al., 1978):

- 1) Por disolución y recrecimiento de un cristal, generando inclusiones grandes en los bordes del mismo.
- 2) Por reajuste de macroescalones de crecimiento, dando lugar a microinclusiones dispersas por el cristal.

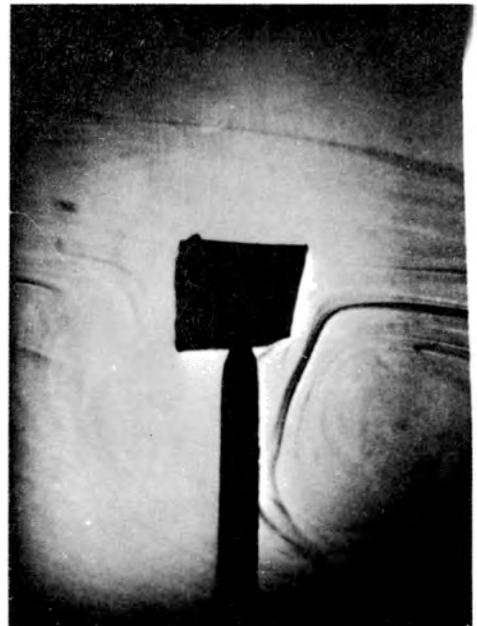


Fig. 8a.— Turbulencias generadas alrededor de un monocristal de ADP, al aumentar la velocidad lineal de la solución $V_s = a)$ 0,42 cm/seg .



Fig. 8b.— Turbulencias generadas alrededor de un monocristal de ADP, al aumentar la velocidad lineal de la solución $V_s = b) 0,72$ cm/seg.



Fig. 8c.— Turbulencias generadas alrededor de un monocristal de ADP, al aumentar la velocidad lineal de la solución $V_s = c) 1,15$ cm/seg.



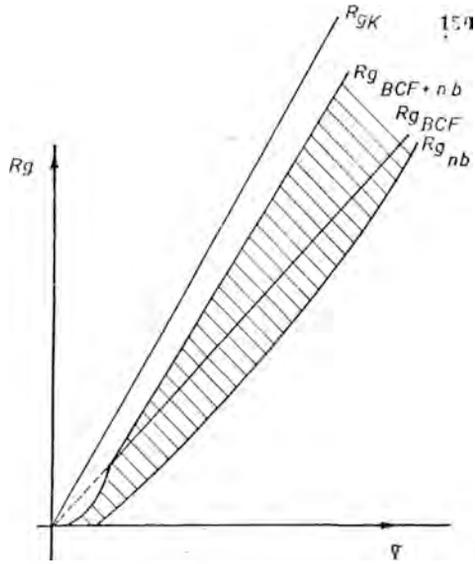
Fig. 8d.— Turbulencias generadas alrededor de un monocristal de ADP, al aumentar la velocidad lineal de la solución $V_s = d) 1,74$ cm/seg.

3) Por desarrollo de autodendritas en el cristal de resultas de saltos en la sobresaturación, dando lugar a inclusiones filamentosas.

4) Por turbulencia en la parte posterior de un cristal que crece en un flujo laminar, formando macroinclusiones de forma irregular.

El cuarto mecanismo, descrito por JANSSEN—VAN ROSMALEN et al. (1978) y PIRETO (1977), nos ilustra sobre la geometría de la distribución de inclusiones y la forma de éstas, en función del régimen hidrodinámico.

La metodología de estudio derivada de las observaciones anteriores, creemos que podría aplicarse perfectamente a los minerales de precipitación química, especialmente los evaporíticos, debido a las altas sobresaturaciones que se producen a veces en las cuencas de deposición, el régimen de oscilaciones y la hidrodinámica. Aunque podría igualmente aplicarse a otros medios en los que se produce circulación de fluidos. Las Figs. 10, a, b, c, d, podrían representar un esquema de análisis morfológico a partir de las consideraciones anteriores.



Campo de fluctuación de R_g en función de σ

Fig. 9.— Area de dispersión de la velocidad de crecimiento con la sobresaturación en función de la estructura de la interfase: para una concentración baja de rincones el crecimiento es por nucleación bidimensional, si la concentración de rincones es máxima (Cara K), el crecimiento es incorporación directa de partículas.



Fig. 10a

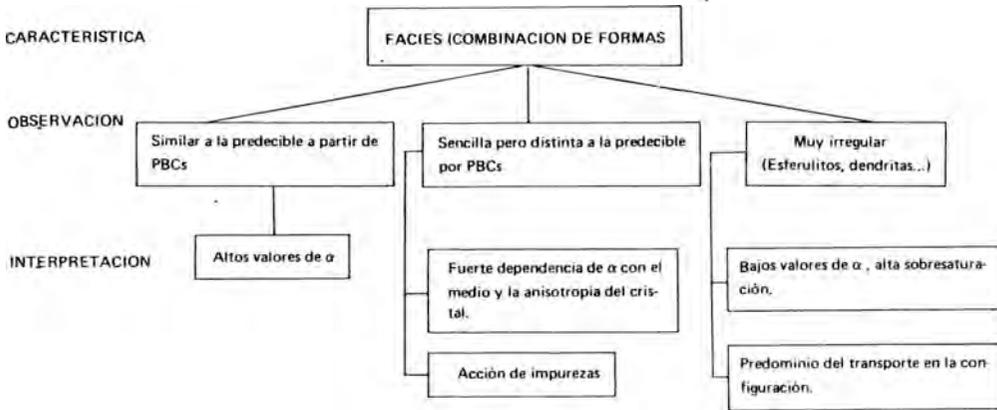


Fig. 10b

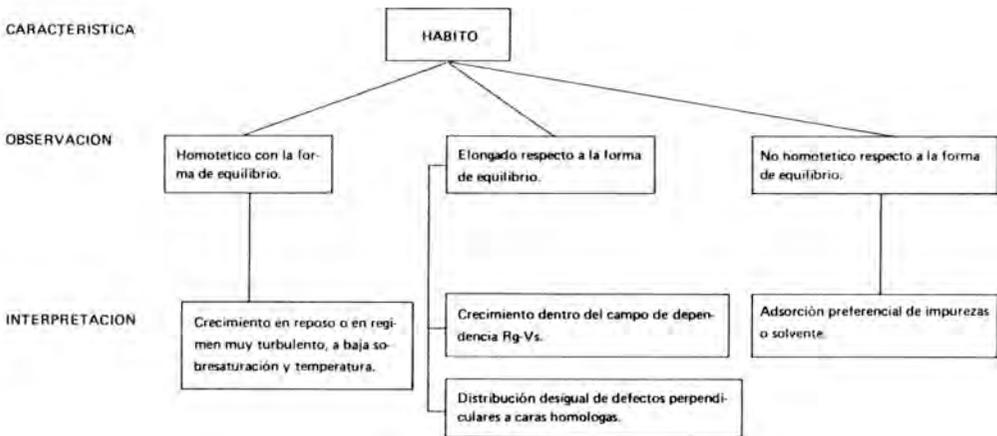


Fig. 10c



Fig. 10d

SIMBOLOS EMPLEADOS

- R_g Velocidad de crecimiento de las caras F.
- R_{g_k} Velocidad de crecimiento de las caras K.
- R_{g_{BCF}} Velocidad de crecimiento controlado por la difusión superficial sobre las caras F.
- R_{g_{nb}} Velocidad de crecimiento controlada por la nucleación bidimensional sobre las caras F.
- V_s Velocidad lineal de la solución incidente en el cristal.
- σ Sobresaturación expresada como $C - c_0 / c_0$ donde C es la concentración real de la solución y C₀ la concentración de saturación a la temperatura dada.
- β Sobresaturación expresada como c / c_0 .
- α Factor de Jackson
$$\frac{M_s}{M_t} \frac{\Delta H}{R T}$$

donde M_s y M_t son respectivamente el número de enlaces de una partícula paralelos a la superficie de referencia y el número total de enlaces de dicha partícula. Δ H es la entalpía de la solidificación.

BIBLIOGRAFIA

- BENNEMA P., GILMER G.H. (1973).— "Theory of Crystal Growth" en "Crystal Growth: An Introduction" Ed. por P. Hartman. North Holland Pub.
- BOURNE J.R., DAVEY R. (1976).— The role of solvent-solute interactions in determining crystal growth mechanism from solution: I. The surface entropy factor. J. Crystal Growth 36, 278–286.

- DOWTY E. (1976).— Crystal structure and crystal growth: I. The influence of internal structure on morphology. *Am. Min.* 61, 448–459.
- GRIGOR'EV D.P. (1965).— "Ontogeny of Minerals". Israel Program for Scientific Trans. Jerusalem.
- HARTMAN P., PERDOK W.G. (1975).— On the relations between structure and morphology of crystals. *Acta Crystallogr.* 8, (I) 49–52, (II) 521–524, (III) 525–529.
- JANSSEN–VAN ROSMALEN R., VAN DER LINDEN W.H., DOBBINGA E., VISSER D. (1978).— The influence of the hydrodynamic environment on the growth and the formation of liquid inclusions in large Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) crystals. *Kristall und Technik* 13, 17–28.
- PRIETO M. (1977).— "Crecimiento de cristales por la técnica de convección artificial". Tesina. Fac. de Geología. Univ. Complutense de Madrid.
- RODRIGUEZ R. (1974).— "Estudio de los mecanismos de crecimiento en solución de los cristales de NaCl, a fuertes sobresaturaciones". Tesis. Fac. de Geología. Univ. de Barcelona.
- RODRIGUEZ R., AGUILO M., TEJADA J. (1979).— Unstable growth of ADP crystals. *J. Crystal Growth* 47, 518–526.
- SIMON B. (1978).— Kinetics of growth and dissolution of Sodium Chlorate, in diffusion and convective regimes. *J. Crystal Growth* 43, 640–642.
- SUNAGAWA I. (1977).— Natural Crystallization. *J. Crystal Growth* 42, 214–223.

COMPORTAMIENTO TERMICO DE LA VONSENITA

Por

E. Galán⁽¹⁾, M.J. Liso⁽²⁾ y A. La Iglesia⁽³⁾

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Ciencias. Universidad de ZARAGOZA.

(2) Dpto. Geología. Facultad de Ciencias.
Universidad Extremadura. Badajoz

(3) Grupo de Físico-Química Mineral (C.S.I.C.). Madrid.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento térmico de la vonsenita, $(\text{BO}_3)_2\text{O}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}_2^{2+}$, en atmósfera oxidante, utilizando una muestra procedente de Burguillos del Cerro (Badajoz). La descomposición térmica tiene lugar por oxidación lenta del Fe^{2+} entre 350 y 750°C, acompañada de una pérdida progresiva de cristalinidad y produciéndose óxido y borato férrico amorfos. A 764°C cristaliza hematites y a 1100°C cristaliza BO_6Fe_3 por reacción entre la hematites y el borato férrico amorfo. A 1200°C comienza la fusión que se completa a 1380°C.

ABSTRACT

The thermal behaviour of vonsenite, $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)_2$, in an oxidant atmosphere is studied, using a vonsenite sample from Burguillos del Cerro (Spain). The thermal decomposition takes place by Fe_2^{2+} slow oxidation between 350° and 750°C, with a simultaneous and progressive crystallinity loss and producing amorphous phases of iron borate and iron oxide. At 764°C hematite crystallizes and at 1100°C, Fe_3BO_6 forms by reaction between the hematite and amorphous iron borate. Fusion begins at 1200°C and ends close to 1380°C.

INTRODUCCION

EAKLE describió y nombró por primera vez este mineral en 1920, al estudiar una muestra procedente de Riverside (California), recogida por el coleccionista Magnus Vonsen.

La vonsenita es un borato, perteneciente a la serie ludwidita-vonsenita de fórmula general $(\text{BO}_3)_2\text{O}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2$. Al término ferroso ($\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}$) se denomina vonsenita, de acuerdo con la propuesta de LEONARD y VLISIDIS (1960, 1961). Su estructura (ortorrómbica, grupo espacial Pbam) fue determinada por TAKEUCHI (1956).

Se trata de un mineral escaso a escala mundial descrito en muy pocos depósitos. LEONARD y VLISIDIS (1961) citan muestras procedentes de Chersky Range (Siberia), Riverside (California), Monte Cimino (Italia), Iwate (Japón) y Jayville (Nueva York). En España sólo se ha localizado hasta el momento en Burguillos del Cerro (Badajoz) (GALAN y MIRETE, 1979), habiendo sido caracterizada por LOPEZ RUIZ y SALVADOR (1971) y CUETO, RUIZ y AREVALO (1971).

Es un mineral producido por el metamorfismo de contacto de granitoides en rocas carbo-

natadas. Va asociada con piroxenos y anfíboles ferromagnesianos, biotita y especialmente óxidos y sulfuros de hierro (magnetita, hematites, goethita, pirita, lollingita, pirrotina, etc.). La mayor parte de las descripciones de vonsenita se han hecho al abordar el estudio de depósitos de magnetita, originados en procesos pirometasomáticos con abundancia de boro y flúor.

En este esquema genético podemos encuadrar también a la vonsenita de Burgillos del Cerro, encontrada en la mina Monchi de magnetita. Se trata de una mineralización formada en el contacto entre las calizas Cámbricas de la Sierra del Cordel y el batolito granítico (s.l.) de Burgillos. Forma parte de un skarn de hedenbergita concordante con las rocas carbonatadas. Asociada a esta piroxenita de tipo hedenbergítico se encuentran las mayores concentraciones de magnetita y la vonsenita aparece en paragénesis con la magnetita, junto con pirrotina, lollingita, calcopirita, ilvaita, cobaltina, bismutina y bismuto (CUETO y otros, 1971).

La mineralización de magnetita forma parte de la provincia metalogenética de hierro del Sudoeste de España (VAZQUEZ, 1978). En la mina Monchi, como en otros skarn de la región, aparecen también interesantes concentraciones de minerales uraníferos (uraninita, allanita). La compleja petrología y mineralogía que se produjo como consecuencia de la intrusión del complejo diorítico-monzonítico de Burgillos en las rocas carbonatadas y pizarrosas del Cámbrico, ha sido descrita por ARRIBAS (1962), ARRIBAS y otros (1967) y RUIZ GARCIA (1976), entre otros.

Es posible que en otros skarn de esta provincia metalogenética pueda encontrarse también vonsenita, mineral que puede pasar inadvertido en un examen visual por confusión con la magnetita de grano fino.

El presente trabajo tiene por objeto estudiar el comportamiento térmico de la vonsenita, habiéndose elegido para ello la vonsenita de Burgillos del Cerro.

2.— DESCRIPCION DE LA VONSENITA

En la mineralización de magnetita de la mina Monchi, la vonsenita es el segundo mineral en orden de abundancia junto con la hedenbergita. Se presenta en general íntimamente mezclada con la magnetita, siendo a veces el componente esencial de la muestra de mano. La vonsenita es de color negro, aspecto sedoso y sus agregados fibrosos muestran un brillo metálico un tanto aterciopelado. Los cristales son frágiles, con dureza y densidad inferiores a los de la magnetita y es sólo ligeramente magnética.

Los datos cristalográficos obtenidos por LOPEZ RUIZ y SALVADOR (1971) para esta vonsenita de Burgillos son: $a = 9.452 \text{ \AA}$, $b = 12.287 \text{ \AA}$ y $c = 2.072 \text{ \AA}$ y grupo espacial Pbam. Los resultados del estudio óptico (CUETO y otros, 1971) pueden sintetizarse como sigue: mineral opaco, con dureza de pulido ligeramente inferior a la de la magnetita y superior a la de la pirrotina. Fuertemente pleocroico, de gris azulado a rosa y sin reflexiones internas. Intenso anisotropismo que varía de gris azulado a rojo anaranjado. Reflectividad, menor que la magnetita, de 10 a 14 por ciento en aire y de 2 a 4 por ciento en aceite, según orientación y radiación. Microdureza Vickers entre 689–700. Se presenta en cristales tabulares prismáticos y secciones pinacoidales, prácticamente inalterado.

3.— METODOS DE ESTUDIO

La muestra seleccionada para su estudio térmico, aparentemente muy rica en vonsenita fue caracterizada por difracción de rayos X, usando radiación de CoK_{α} y descubriéndose la presencia de magnetita, clorita y piroxenos. La muestra fue enriquecida usando líquidos densos y separación magnética. La fracción final no mostraba ya ninguna impureza detectable por difracción de rayos X.

A esta muestra purificada se le hizo análisis químico, determinando sílice y alúmina por gravimetría; titanio por colorimetría; B_2O_3 por arrastre y destilación como borato de metilo, tratamiento con manita y valoración con NaOH; FeO por manganimetría; Fe_2O_3 valorando con permanganato potásico, previa reducción a sal ferrosa con cloruro estanoso en presencia de la mezcla de Zimmermann y magnesio, manganeso y calcio por absorción atómica.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico se ha efectuado en un aparato Termoanalizador Mettler TA-1. En la determinación se ha empleado 2 mg. de muestra sobre un termopar en forma de cápsula cilíndrica de 5 mm. de diámetro, con lo que se obtiene una película de material de algunas décimas de milímetro. Las curvas se han obtenido a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C/$ minuto, empleando atmósfera dinámica de aire con un caudal de 5 ml/seg.

El estudio térmico se ha completado con la utilización del microscopio de alta temperatura para observar el comportamiento macroscópico del material frente a la elevación de temperatura y obtener datos complementarios sobre la contracción, fusión, etc. Se ha realizado con un fotomicroscopio Leitz II-A.P., comprobándose por difracción de rayos X las fases obtenidas a alta temperatura.

4.— RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.— Análisis químico

En la tabla 1 (columna 1) se relacionan los resultados del análisis químico de la vonsenita, junto con otros tomados de la bibliografía para muestras de este mismo depósito.

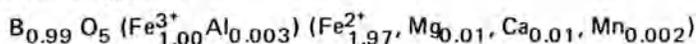
TABLA 1: Análisis Químicos de la vonsenita de Burguillos del Cerro.

	1	2	3
B_2O_3	13.22	12.81	12.40
Al_2O_3	0.08	0.00	0.22
Fe_2O_3	30.72	30.72	29.51
FeO	54.42	55.69	54.14
MgO	0.22	0.50	0.28
MnO	0.08	0.20	0.20
CaO	0.36	0.08	n.d.
TiO_2	0.38		n.d.
SiO_2	0.21		
	99.69		

2. Según CURTO y otros (1971) (Recalculado a 100).
3. Según LOPEZ RUIZ y SALVADOR (1971).

Teniendo en cuenta la posibilidad de que esta muestra contenga impurezas de piroxenos tipo hedenbergita o diópsido, se puede suponer que el SiO_2 y la mayor parte del CaO deben

pertenecer a tales impurezas como un relativo porcentaje de FeO. La cantidad de piroxeno (en función del porcentaje en SiO₂) debe ser como máximo del 0.5 por ciento, lo que supone un porcentaje de 0.15 por ciento de FeO y de 0.14 para CaO. Descontando estos porcentajes del análisis núm. 1 y calculando la fórmula cristaloquímica de la vonsenita en base de 5 oxígenos, se obtiene la siguiente:



4.2.— Estudio térmico de la vonsenita

Las curvas de DTA y TG de la vonsenita se presentan en la Fig. 1. El proceso de descomposición térmica tiene lugar por la oxidación paulatina del ión Fe⁺⁺ de la estructura. Esta oxidación se pone de manifiesto por el gran efecto exotérmico de la curva DTA entre 350 y 674°C y por el aumento progresivo de peso en la curva TG desde los 500°C. Teniendo en cuenta la pequeña velocidad de aumento de peso de la curva TG, el proceso de oxidación debe estar controlado por la difusión de oxígeno en la vonsenita.

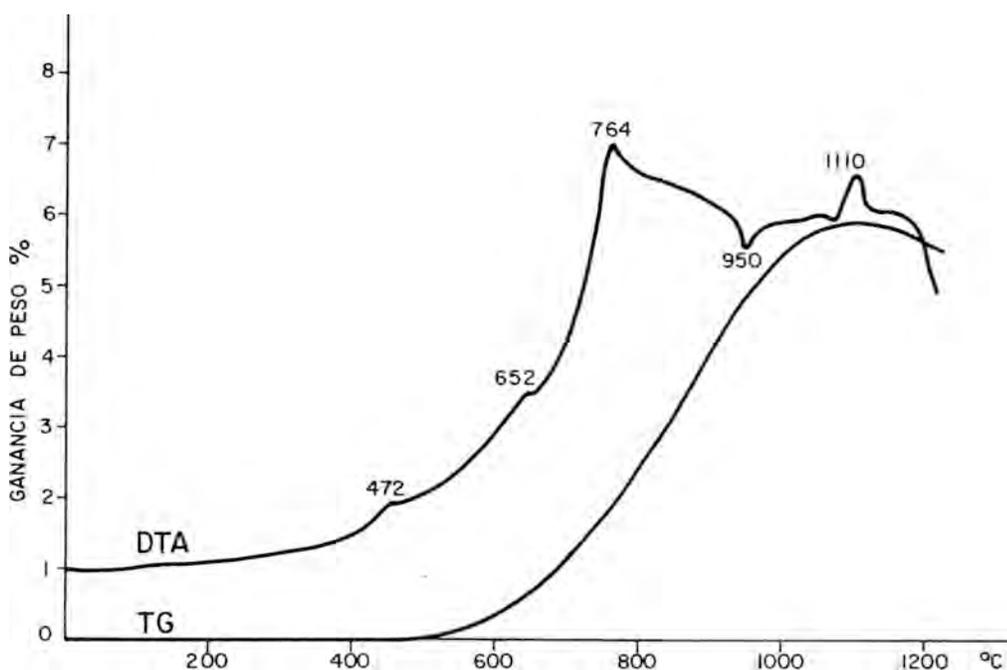


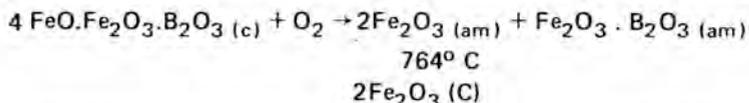
Fig. 1.— Curvas DTA y TG de la vonsenita.

En el intervalo 350–764° C, en la curva DTA aparecen dos pequeños efectos exotérmicos a 472 y 652°C, que no corresponden a cambios estructurales de la sustancia. En distintas porciones de muestra, se han realizado calentamientos a 480° y 660°C, con posterior enfriamiento rápido ("quenching") observando en los diagramas de difracción pequeñas variaciones en la relación de intensidades de los efectos de difracción. También se observa en este estudio por difracción una paulatina pérdida de la cristalinidad del material, que llega a ser casi amorfo a los 750°C.

El efecto exotérmico a 764°C debe atribuirse a la formación de hematitas, ya que en los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en muestras calentadas por encima de esta

temperatura, aparece hematites como única fase cristalina. Por tanto, la oxidación de la vonsenita produce una mezcla de óxido de hierro y borato férrico amorfos a la difracción de rayos X. Por encima de 764°C, el óxido amorfo cristaliza en hematites. Esta cristalización ha sido descrita por CAPITAN y col. (1977), al calentar óxidos amorfos de hierro por encima de los 700°C.

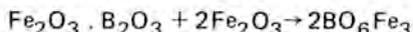
La reacción que tiene lugar durante el proceso de oxidación es la siguiente:



La ganancia de peso por oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺, calculada teóricamente a partir de la fórmula propuesta para la vonsenita de Burquillos es de un 5.98. La ganancia calculada a partir de la curva TG es de 5.92 por ciento, lo que confirma la validez del esquema de descomposición propuesto.

El pequeño efecto endotérmico a 950°C de la curva DTA, debe asignarse a una reorganización estructural en el vidrio de borato férrico. Se ha estudiado la descomposición térmica de la vonsenita por microscopía de alta temperatura encontrando que la muestra experimenta una contracción de volumen del 40 por ciento entre 905 y 1000°C, esta contracción resultante de una reorganización estructural, puede justificar el efecto endotérmico a 950°C.

El efecto exotérmico a 1100°C debe atribuirse a la cristalización de BO₆Fe₃, de acuerdo con WHITE y col. (1965), según la ecuación:



Se ha comprobado este proceso de cristalización por la contracción de volumen del 9 por ciento que sufre la muestra entre 1000 y 1100°C, determinada por microscopía de alta temperatura. En una muestra calentada por encima de 1100°C, se ha puesto de manifiesto por difracción de rayos X la existencia de BO₆Fe₃ como única fase cristalina.

Por encima de 1100°C, la muestra comienza a perder peso debido a su volatilización parcial, como indica la curva TG. Por microscopía de alta temperatura se ha demostrado que hacia los 1200°C comienza la fusión del material, siendo ésta completa hacia los 1380°C.

CHEVALIER y col. (1948) realizaron la síntesis de la vonsenita por reacción entre el borax y el hierro metálico a 1000°C, en atmósfera de hidrógeno. Según estos autores, el producto es estable hasta la fusión en atmósfera inerte. Debido a su estabilidad en estas condiciones, no se han estudiado las curvas térmicas en atmósfera inerte.

Como **conclusión**, se puede afirmar que la descomposición térmica de la vonsenita tiene lugar por oxidación lenta del Fe²⁺ de la estructura, lo que ocurre entre 350 y 750°C acompañado de una progresiva pérdida de cristalinidad y produciéndose óxido y borato férrico amorfos. Debido a la pequeña velocidad de reacción observada, el mecanismo de la oxidación debe estar controlado fundamentalmente por la difusión de oxígeno en la red de la vonsenita. A 764° cristaliza hematites y a 1100°C cristaliza el compuesto BO₆Fe₃ por reacción entre la hematites y el borato férrico amorfo. Finalmente, a 1200°C. En atmósfera inerte, sin embargo, la vonsenita es estable hasta su temperatura de fusión.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. Salvador de Aza, del Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.) (Madrid), la ayuda para la realización de la parte experimental y en la discusión de los resultados de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- ARRIBAS, A. (1962).— Mineralogía y metalogenia de los yacimientos de uranio. Burguillos del Cerro (Badajoz). *Est. Geol.* **18**, 173–192.
- ARRIBAS, A.; ESCUDERO, E; GASOS, P. y JOSA, J.M. (1967).— Estudios de caracterización y tratamiento del mineral uranífero de Burguillos del Cerro. *I Jornadas Int. Minero-Metal.* Gijón. sec. **8**, 235–255.
- CAPITAN, F., LA IGLESIA, A., SALINAS, F. y CAPITAN VALLVEY, F. (1977).— Síntesis y descomposición térmica de los tiocianatos de los complejos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn con pircidenanilina. *An. Quim.* **73**, 219–225.
- CHEVALLIER, R., MATHIEU, S. et GIRARD, J. (1948).— Monographie du boroferrite ferreux. *Bull. Soc. Chim.*, 611–615.
- CUETO, A; RUIZ, C. y AREVALO, P. (1971).— Presencia de vonsenita en la mina Monchi, Badajoz (España). *Bol. Geol. y Min.* **82**, 186–190.
- EAKLE, A.S. (1920).— Vonsenite. A preliminary note on a new mineral. *Am. Mineral.* **5**, 141–143.
- GALAN, E. y MIRETE, S. (1979).— *Introducción a los minerales de España*. I.G.M.E. Madrid.
- LEONARD, B.F. and VLISIDES, A.C. (1960).— Vonsenite from St. Lawrence County, Northwest Adirondacks, New York. *Am. Mineral.* **45**, 439–442.
- LEONARD, B.F. and VLISIDIS, A.C. (1961).— Vonsenite at the Jayville magnetite deposit. St. Lawrence County, New York. *Am. Mineral.* **46**, 786–811.
- LOPEZ RUIZ, J. and SALVADOR, P. (1971).— Chemical and crystallographic data for vonsenite from Burguillos del Cerro, Badajoz, Spain. *Am. Mineral.* **56**, 2149–2151.
- RUIZ GARCIA, C. (1976).— Génesis de los depósitos de hierro del suroeste de la provincia de Badajoz: mina Monchi. *Bol. Geol. y Min.* **87**, 15–31.
- TAKEUCHI, Y. (1956).— The crystal structure of vonsenite. *Mineralog. J. (Japan)*, **2**, 19–26.
- VAZQUEZ, F. (1978).— *Depósitos minerales españoles*. I.G.M.E. Madrid.
- WHITE, J.B.; MILLER, A. and NIELSEN, R.E. (1965).— Fe_3BO_6 a borate isoestructural with the mineral nobergite. *Acta Cryst.* **19** (6), 1060–1061.

LUMINISCENCIA EN HALUROS ALCALINOS

Por

M. Aguilar, F.J. López y F. Jaque

Departamento de Óptica y Estructura de la Materia,
Facultad de Ciencias, C-IV.
Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. Madrid-34

RESUMEN

Se presenta un estudio sistemático de la Radioluminiscencia (RL) y Termoluminiscencia (TL) de haluros alcalinos puros y dopados con varias impurezas divalentes. El rango de temperaturas es entre 20 y 300 K y las temperaturas de irradiación para la obtención de la TL son 15 y 80 K. Se discuten varios mecanismos excitónicos para la explicación de estos procesos.

ABSTRACT

A systematic study of the radiatio-induced luminiscence (RL) and thermoluminescence (TL) on the alkali halides, pure and doped with various divalent impurities, is presented. The temperature range is 20 - 300 K and the TL has been measured from samples irradiated at 15 or 80 K. Different excitonic mechanisms are discussed for the explanation of these processes.

INTRODUCCION

Cuando se irradia un haluro alcalino con radiación ionizante se producen pares electrón-hueco. El hueco se relaja quedando auto-atrapado en la red en forma de molécula $X\bar{2}$ (donde X es un átomo de halógeno) de simetría axial o centro V_k (KABLER, 1972). La posterior captura de un electrón por este hueco forma lo que se conoce como excitón auto-atrapado (SONG, STONEHAM y HARKER, 1975). Si el hueco está en su estado fundamental (en el B_{3n} en la notación correspondiente a D_{2h} ; si lo consideramos como molécula simétrica D_{∞} , es $(\sigma_g np)^2 (\pi_u np)^4 (\pi_g np)^4 (\sigma_u np)$), entonces se le conoce como excitón auto-atrapado relajado. En este caso, el electrón puede estar en diversos niveles; concretamente, si está en los niveles A_{1g} (ó $1s_g$) y A_{1g}^* (ó $2s_g$), cuando se recombina con el hueco se produce la denominada luminiscencia intrínseca (KABLER, 1972, 1964). La transición de alta energía (σ -polarizada) parte de un estado singlete del excitón, $^3A_{1g}^*$ y es de vida media muy corta (menor del microsegundo). La transición de baja energía (π -polarizada) procede de un estado triplete, TA_{1g} (excepto en el caso del KCl que se observa también la procedente del singlete, $^3A_{1g}$); aunque esta transición es prohibida por spin, se hace parcialmente permitida debido a acoplamiento spin-órbita. Hoy en día no existe ninguna explicación de por qué no se observa la transición singlete, de baja energía, en casi ningún haluro alcalino, aunque posiblemente esté relacionado con la cinética de formación del excitón. Las emisiones σ y π polarizadas son, respectivamente, en NaCl a 235 y 360 nm, en KI a 300 y 375 nm, en FLi a 240 y 355 nm y en KBr a 280 y 510 nm. En el caso del FNa se observan cinco bandas a 265, 300, 400, 525 y 596 nm que todavía no han sido satisfactoriamente explicadas.

El electrón puede encontrarse en otros niveles del excitón; en particular existe un nivel que todavía no ha sido identificado y que produce un par Frenkel, es decir, la energía del excitón se invierte en colocar un átomo del halógeno en posición intersticial (centro H); la vacante aniónica se queda con el electrón del ión halógeno y forma lo que se conoce como centro F (KABLER, 1972; MARKHAM, 1966; FOWLER, 1968).

Si la temperatura de irradiación está por encima de la de difusión del centro H, éste puede formar centros complejos del tipo impureza-H (SCHOEMAKER, 1976; ITOH, 1972), $H-V_k$ (AKILBEKOV y col., 1980) o agregados de intersticiales junto a impurezas (AGUILAR, JAQUE y AGULLO, 1980); también pueden formarse centros I por captura de electrones por el centro H si la temperatura de irradiación es muy baja (ITOH, 1972).

Por último, si después de irradiar un haluro alcalino lo calentamos se produce una luminiscencia a temperaturas bien definidas y que dependen de la temperatura a que se irradió el sólido. El origen de esta luminiscencia y el mecanismo que la produce es hoy en día una materia de discusión. Con respecto al origen de la luz existen básicamente dos hipótesis: i) luminiscencia de impurezas (TOWNSEND y KELLY, 1973; DELBECQ, GHOSH y YUSTER, 1966) y ii) luminiscencia intrínseca, entrando dentro de esta definición cualquier mecanismo que ocurra en un cristal puro: desde $V_k + e$ (AGUILAR, LOPEZ y JAQUE, 1978) hasta $F + H$ (AUSIN y ALVAREZ-RIVAS, 1972, 1974) ó $I + \alpha$ (ITOH, 1978). Por lo que respecta al mecanismo de la termoluminiscencia existen múltiples hipótesis; las más generalizadas son: i) difusión térmica de defectos: huecos (AGUILAR, LOPEZ y JAQUE, 1978), intersticiales (AUSIN y ALVAREZ-RIVAS, 1972, 1974) ó centros I (ABOLTIN y col., 1978); ii) liberación térmica de esos mismos centros pero que estaban atrapados en impurezas y iii) difusión o ionización de centros F.

En la bibliografía existente sobre termoluminiscencia (TL) en haluros alcalinos es muy escasa la referencia a cuál es la composición espectral de la luz emitida con cada pico de TL. Sin embargo, es de esperar que su conocimiento proporcione una gran información y permita dilucidar los mecanismos de TL. Bajo esta idea se ha realizado un montaje de detección luminiscente de alta sensibilidad que permite medir los bajos niveles de luz que se tienen cuando se quiere obtener las bandas de emisión de un pico de TL. Partiendo de los resultados obtenidos midiendo la TL de seis haluros alcalinos puros y dopados con varias impurezas divalentes (tanto de las que, cuando se irradia, cambian de valencia como de las que no cambian) se pretende, en el presente trabajo, intentar dar una explicación de los mecanismos excitónicos, en general, y en particular de la termoluminiscencia.

EXPERIMENTAL

La clave del sistema experimental es el fotomultiplicador usado, un EMI 6256S, que reúne simultáneamente las condiciones de muy baja corriente de oscuridad (10^{-12} A) muy bajo ruido (3×10^{-14} A) y muy alta ganancia (10^7). Su rango espectral también es muy amplio (175–650 nm). Para la medida de tan bajas corrientes se ha utilizado un electrómetro CARY-401 de condensador vibrante que, en estos rangos de medida tan bajos, tiene tiempos de respuesta inferior al segundo, imprescindible para medidas de espectros de emisión en TL.

La parte óptica ha sido diseñada, para conseguir la máxima eficiencia, con lentes de cuarzo. Un monocromador Bausch & Lomb de alta intensidad ultravioleta-visible ha sido usado para análisis espectrales.

Las muestras eran colocadas en un criostato de circuito cerrado de helio CRYOGENIC CTI que permitía un control o una variación continua de la temperatura entre 15 y 300 K. Las

medidas de temperatura se realizaban con un termopar de cromel-alumel con precisión menor del grado. Las muestras eran irradiadas con una máquina SIEMENS de rayos X KRISTALLO-FLEX 2H que trabajaba a 50 kV y 40 mA a través de una ventana de aluminio de 2 mm.

Las muestras usadas fueron, en su gran mayoría, crecidas en el laboratorio de Crecimiento de Cristales de nuestro Departamento y su contenido total de impurezas no controladas era inferior a las 10 ppm. Las muestras usadas eran de NaCl, KCl, KI, KBr, FLi y FNa puros (este último procedente de la Harshaw Chem. Co.), de NaCl dopado con Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb y Ni, de KCl con Pb, Ca y Mn y de KI con Pb.

Las medidas de absorción fueron realizadas en un espectrofotómetro CARY-14.

RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se expondrán los resultados más significativos de todos los haluros alcalinos estudiados y que se dividirán en dos partes: termoluminiscencia y radioluminiscencia. Una discusión simultánea de los resultados se llevará a cabo para aumentar la claridad del texto.

Termoluminiscencia

En las medidas de termoluminiscencia todos los experimentos se han realizado con monocromador de tal forma que los espectros de TL datos son emisión a una cierta longitud de onda fija. La longitud de onda fijada es, o la correspondiente a uno de los máximos de alguna de las emisiones intrínsecas, o la correspondiente a la impureza. Esta forma de medir es debido a dos causas: en primer lugar para evitar mezclas de picos que emitan a distintas longitudes de ondas y en segundo lugar para evitar distorsiones en los picos debido a las diferentes variaciones de eficiencia de emisión con la temperatura.

En las figuras 1 y 2 se ven, por ejemplo, los espectros de TL obtenidos en muestras de NaCl y KI respectivamente. La irradiación se realizó a 15°K. En ambas figuras se puede observar la gran complejidad del espectro de termoluminiscencia. En el caso del NaCl se ha podido determinar que los dos primeros picos son debidos a desorción térmica de gases depositados en la superficie de la muestra. Los dos picos siguientes (cuya composición espectral es la emisión intrínseca) ocurren en la misma zona en la cual hemos observado un descenso de la concentración de centros F y por tanto podrían ser debidos a movilidad térmica de centros H que se aniquilan con su complementario emitiendo luz. El último pico a 168 K ocurre a la temperatura de movilidad del V_k y ha sido demostrado que es debido a estos centros en un trabajo previo (LOPEZ, AGUILAR y AGULLO, 1981).

Con respecto al pico a 70 K, volveremos más adelante. En el caso del KI (en el FLi hemos obtenido resultados similares y por tanto toda la discusión del KI es válida para el FLi), la zona entre 50 y 70 K donde aparece una TL compleja corresponde también con la zona de movilidad de los centros H (SONDER, 1972) y por tanto esta TL podría ser debida a la recombinación F + H. Con respecto a los picos en la zona de 100 K corresponde con la zona de movilidad de los V_k en el KI y por tanto podría ser debido a éstos.

Los demás picos en KI (y FLi) y el pico a 70 K en NaCl (cuya composición espectral en los tres casos coincide con la emisión intrínseca del material), no son, por tanto, fácilmente asignables ni a centros H ni V_k . Con objeto de intentar dilucidar su posible origen se ha obtenido su dependencia con el contenido de impurezas. Así en el caso del NaCl se ha observado que el pico a 70 K desciende drásticamente cuando en el cristal existen impurezas que cambian de valencia (se ha comprobado con Mn, Ni, Zn, Cd y Co), en particular el máximo

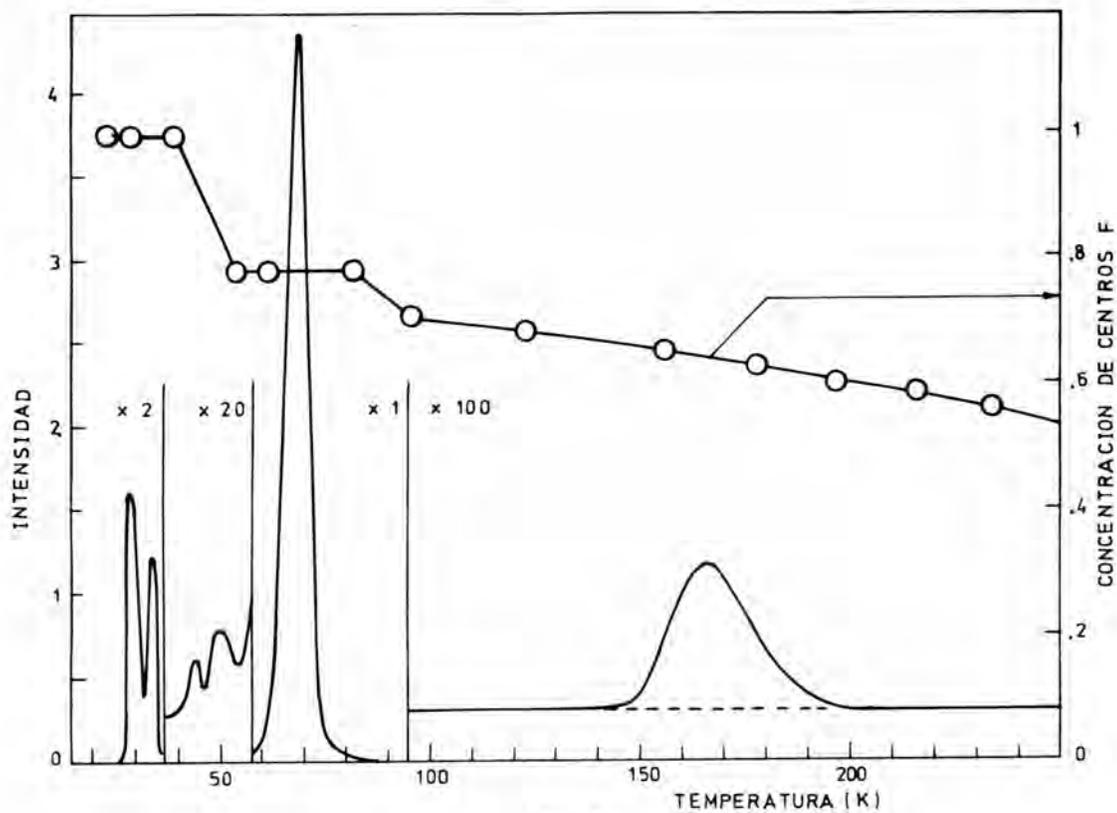


Fig. 1

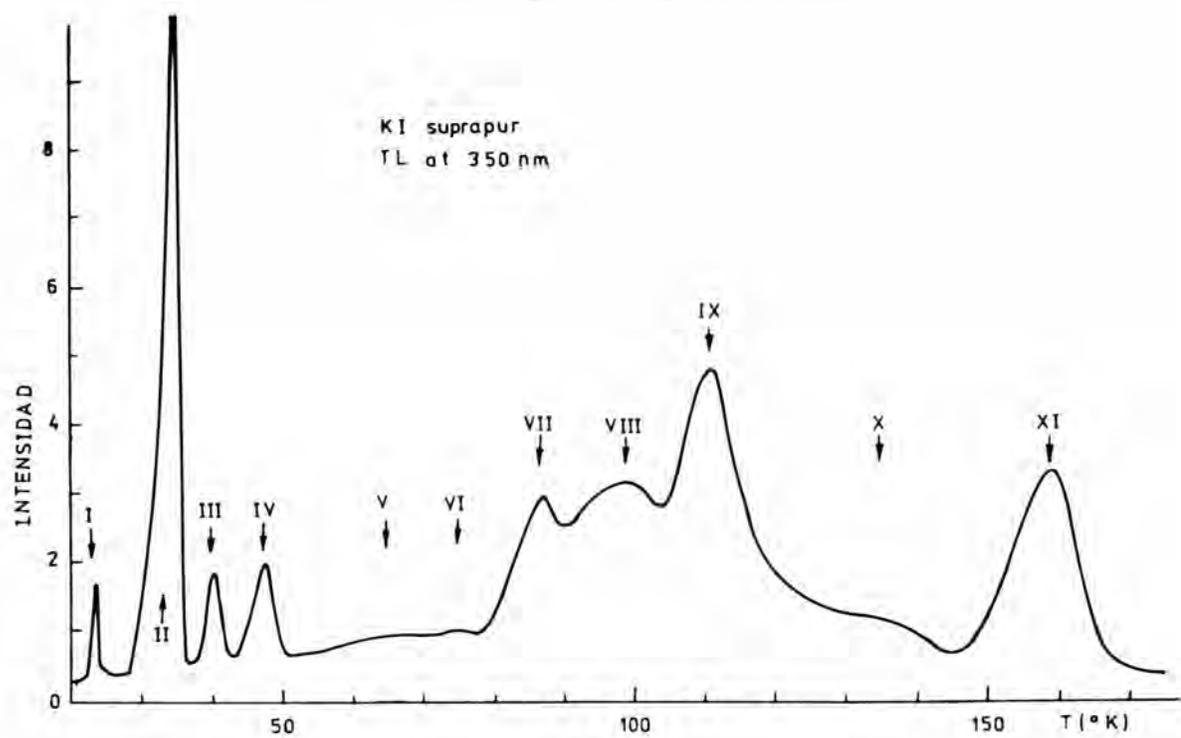


Fig. 2

descenso se obtiene con el manganeso donde concentraciones de sólo 5 ppm desaparece el pico. Con respecto a las impurezas que no cambian de valencia (hemos trabajado con Mg, Ca, Sr y Ba) el efecto sobre el pico de 70 K del NaCl es muy poco marcado: sólo descienden su intensidad en valores menores del 20 por ciento. Se ha obtenido también su dependencia con la dosis de irradiación observándose un incremento rapidísimo en tiempos menores del minuto y después un incremento lento, duplicándose al cabo de 5 horas. Por otra parte la posición del pico no parece depender ni del contenido de impurezas ni de la dosis por lo cual no parece que sea debido a difusión de algún centro creado por la radiación (LOPEZ y col., 1981), sino a liberación térmica. Debido a la baja eficiencia luminiscente que parece tener el proceso $F + H$ (los picos correspondientes a $F + H$ tanto en KI (50–70 K) como en NaCl (40–60 K) son muy pequeños) y a que no ocurre descenso F con este pico y en el caso del KI a que aparecen antes de la movilidad del H, no parece plausible que sea liberación de centros H atrapados en impurezas. Por otra parte, como el V_k todavía no es móvil tampoco puede ser responsable; así, la posibilidad más plausible para estos picos es que sean debidos a liberación térmica de centros I atrapados en impurezas. Así, el efecto de las impurezas que cambian de valencia es capturar los electrones impidiendo que se formen centros I y el de las impurezas que no cambian de valencia capturar los centros I cuando se mueven formando nuevos centros (I_2) que darán picos a otras temperaturas (y en efecto se observan nuevos picos en cristales dopados).

Con objeto de estudiar a fondo la importancia de los centros V_k en los procesos de TL hemos realizado irradiaciones a nitrógeno líquido (la movilidad térmica de estos centros se encuentra a temperaturas superiores a 77 K en todos los haluros alcalinos). Particularmente, se ha estudiado el efecto de la dosis, el efecto de la cantidad de impurezas y el efecto del tipo de impurezas (que cambien de valencia o no) sobre los espectros de TL y las bandas de emisión de los picos.

Por ejemplo, en el caso del NaF el efecto de la dosis es muy marcado. En la Fig. 3(a) se da la variación del espectro de TL con la dosis en muestras irradiadas a 77 K (longitud de onda 525 nm). La temperatura del pico III coincide con la movilidad del V_k en NaF. En la Fig. 3(b) se da la variación del máximo de cada pico con la dosis. Debido a que no se observó ninguna caída F en esta zona, a que las bandas de emisión coinciden con las intrínsecas y al hecho de que todos los picos aparecen en la zona de movilidad del V_k pensamos que todos estos picos son debidos a huecos atrapados en diferentes impurezas presentes en el cristal (formando V_{kA} y V_{kZ}). Así, por ejemplo, el pico V coincide con la desaparición de un centro V_k asociado con Ca (V_{kZ}) detectado por EPR (GROMOVOI y col., 1974). Por otra parte, el pico IV posiblemente es debido a la liberación térmica de V_k atrapados en impurezas catiónicas monovalentes (V_{kA}), seguramente Li (hay 4 ppm en el cristal) ya que este centro es estable cuando el V_k es ya móvil (BASS y MIEHER, 1968). Así, los picos III, IV y V son debidos respectivamente a difusión térmica de V_k , liberación térmica de V_{kA} y de V_{kZ} . El decrecimiento de los picos IV y V para altas dosis de irradiación podría ser debido a algún efecto competitivo para el atrapamiento de impurezas entre centros H y centros V_k (AUSIN y ALVAREZ-RIVAS, 1972 y 1974; LOPEZ y col., 1979). Por otra parte, debido a que el pico V está bastante aislado hemos podido realizar un análisis por el método de las áreas bastante preciso y por tanto seguir la dependencia de la energía de activación, E, y el factor de frecuencia, S, con la dosis. Esta dependencia se da en la Fig. 4(a) donde se puede ver un claro descenso de ambos con n_0 , siendo n_0 el área del pico; hemos elegido el área como parámetro debido a la dependencia observada con la dosis. Si dibujamos $\lg S$ frente E obtenemos una línea recta (Fig. 4(b)). Desafortunadamente estos datos no son suficientes para dar ninguna explicación satisfactoria de este interesante fenómeno.

Con respecto al efecto de las impurezas el efecto más marcado es en el caso del NaCl. El efecto es tanto sobre el espectro de TL como sobre las bandas de emisión de cada pico. En efecto, con respecto al espectro de TL aparece un nuevo pico en la zona de los 200 K, que muy

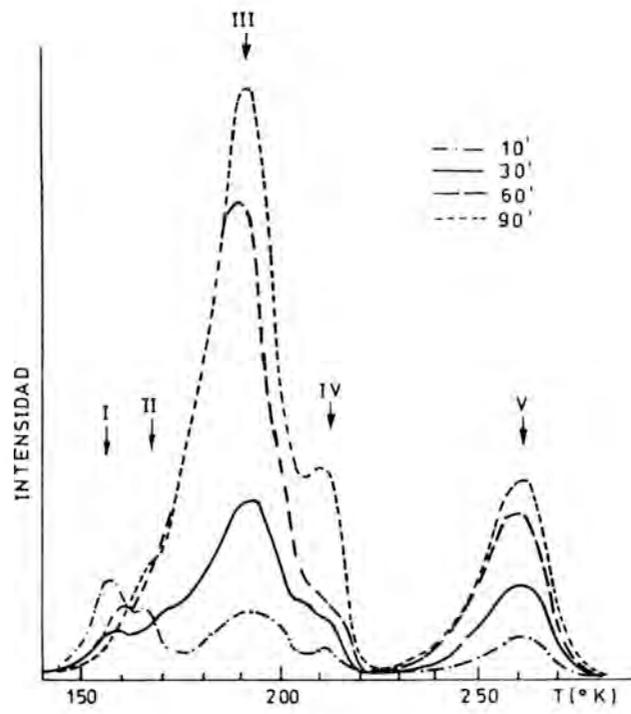


Fig. 3a

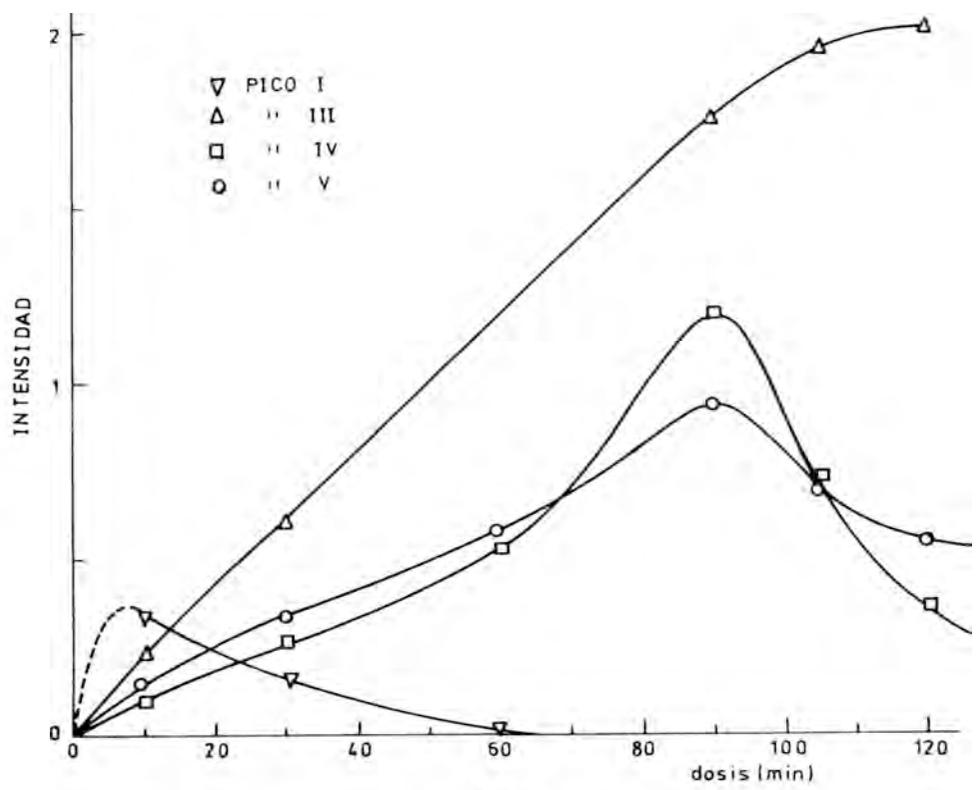


Fig. 3b

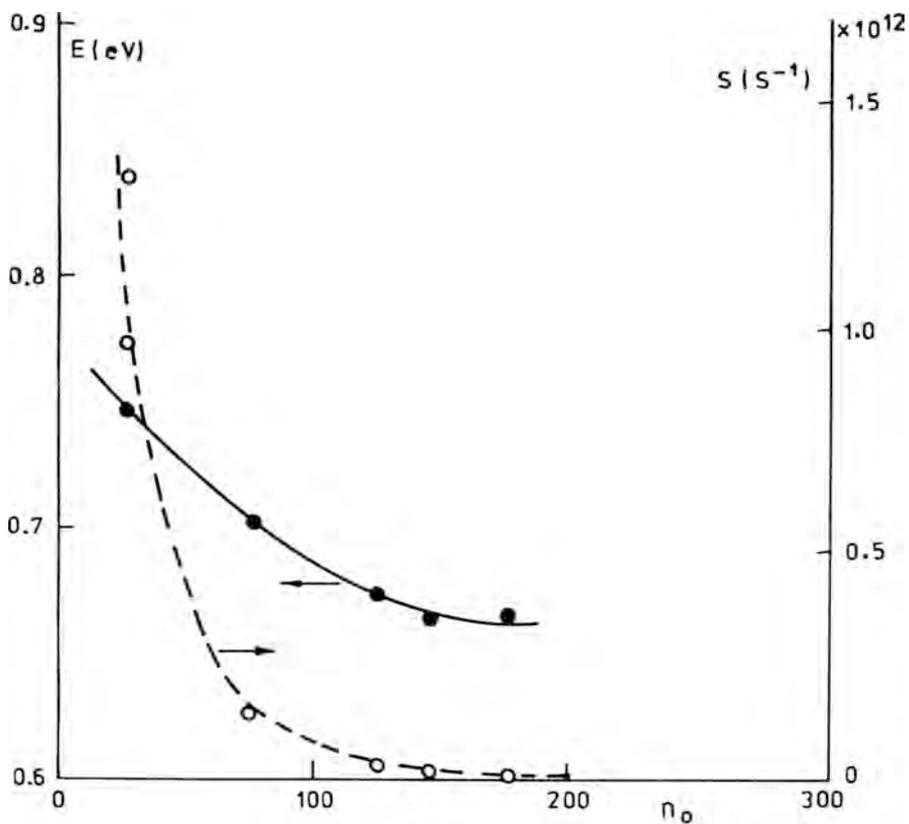


Fig. 4a

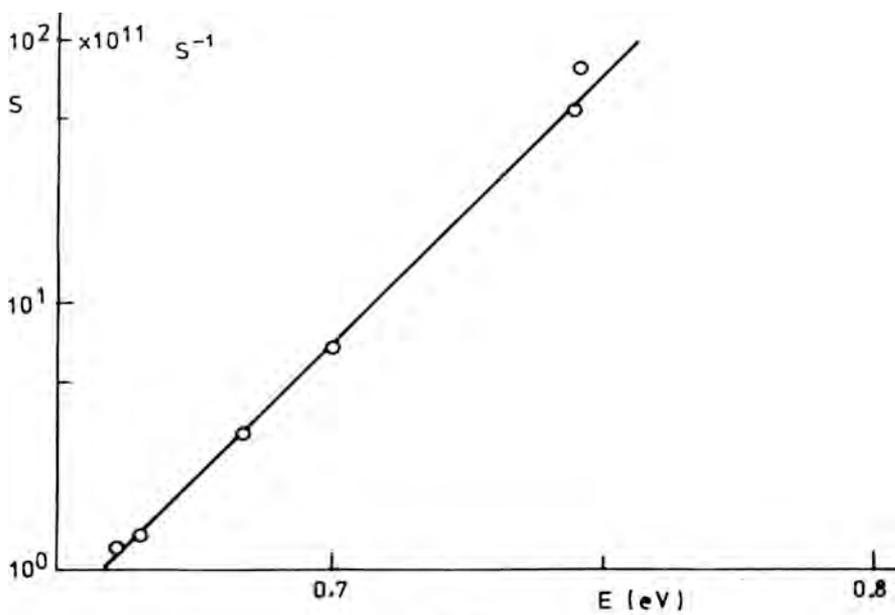


Fig. 4b

posiblemente es debido a V_k atrapados en las proximidades de impurezas divalentes. Además, el pico del V_k (a 170 K) aparece normalmente como compuesto, teniendo uno o dos lomos a más baja temperatura (hacia 150 K). Los espectros de emisión para todos estos picos son los mismos para cada impureza. Por otra parte, independientemente de la impureza, todos tienen en común una banda a 410 nm, cuya intensidad es máxima para el caso de las impurezas que cambian de valencia. Los espectros de emisión consisten, además de la banda a 410 nm, de la emisión característica de la impureza (en el caso de las que cambian de valencia) y de una banda en la zona entre 500 y 600 nm cuya posición depende de la impureza. No se ha detectado ninguna banda de emisión en la zona ultravioleta del espectro. Sobre la banda a 410 nm volveremos más adelante con respecto a los resultados de radioluminiscencia.

Un resultado similar se ha obtenido en el KI, así, por ejemplo, en la Fig. 5, se dan dos espectros de TL para cristales de diferente pureza. Sin embargo, aquí incluso en el caso de los cristales suprapuros el espectro de TL es bastante complejo. Por el contrario los espectros de emisión son iguales para los primeros 4 picos y coinciden con la luminiscencia intrínseca (300 y 380 nm). El último, por el contrario, emite a una nueva banda a 410 nm.

Radioluminiscencia

Con respecto a los espectros de emisión de radioluminiscencia, a temperaturas inferiores a 70 K las emisiones son básicamente las intrínsecas del cristal independientemente de que el cristal tenga impurezas o no. El único efecto de éstas es descender el nivel de emisión de la luminiscencia intrínseca. Un estudio exhaustivo de este efecto ha sido publicado anteriormente (AGUILAR, CABRERA y JAQUE, 1978). A temperaturas superiores a 80 K el efecto más marcado de las impurezas divalentes es la aparición de nuevas bandas de emisión. En el caso de impurezas que cambian de valencia se observa la luminiscencia peculiar de la impureza. Además, tanto con impurezas que no cambian de valencia, como con las que cambian aparece una banda de emisión que es independiente del tipo de impureza, pero que cambia de un haluro alcalino a otro. Así, por ejemplo, en el NaCl es una banda ancha a 410 nm, en el KCl a 450 nm y en el KI a 410 nm. La banda 410 nm del NaCl ya había sido detectada por Ikeya (IKEYA, 1975), quien observó que sólo aparece al dopar con impurezas divalentes y que propuso como debida a la transición triplete del excitón al lado de una vacante catiónica. En un trabajo posterior (AGUILAR, JAQUE y AGULLO, 1977) sobre radioluminiscencia del NaCl: Ca, al de Ikeya propusimos un origen diferente para esta emisión: la recombinación del excitón tiene lugar al lado del dipolo impureza-vacante (y no sólo de la vacante) y lo que ocurre es que se pone en marcha la transición singlete de baja energía. El principal argumento en contra de la hipótesis de una perturbación era que la emisión singlete de alta energía no se perturba. Además, los datos de TL expuestos aquí apoyan nuestra idea. En efecto, dijimos anteriormente que en TL se observa una emisión a 410 nm en los dopados y que la TL era debida a movilidad de los V_k . El mecanismo es el siguiente, los electrones están atrapados en las impurezas que cambian de valencia; entonces cuando se mueve el V_k y cae cerca de una de estas impurezas su recombinación con el electrón da la luz de la impureza y la del ($V_k + e^-$) y si ésta emite a 410 nm es porque está al lado de un dipolo, no de la impureza sola. Por esta razón en los dopados con impurezas que no cambian de valencia la emisión a 410 nm en TL es muy baja. Una descripción de las principales bandas que aparecen en NaCl dopado con divalente tanto en TL como en RL se encuentra en la ref. 11. Un comportamiento similar ocurre con las bandas a 450 nm del KCl y a 410 nm del KI.

Por último análogamente a TL, en el caso del NaCl aparece siempre una banda en la región entre 500 y 600 nm (la misma que en RL para la misma impureza) cuyo origen no está claro.

Una diferencia con los espectros de TL es que en RL siempre se ven las emisiones de alta energía en el U.V. (200–300 nm) mientras que en los picos de TL de temperaturas superiores a 80 K no.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas de este trabajo son:

- 1) Las bandas de emisión en TL y RL son las mismas (excepto que en los picos de TL a $T > 80$ K no aparecen las emisiones de alta energía).
- 2) Las bandas de emisión a temperaturas inferiores a 70 K son las intrínsecas independientemente de la pureza del cristal. A temperaturas superiores a 80 K aparece una nueva emisión independiente de la impureza.
- 3) Los picos de TL a temperaturas superiores a 80 K son debidos básicamente a liberación o difusión de V_k . Los picos a $T < 80$ K son debidos a difusión o liberación de centros H o de centros I, los primeros son mucho más intensos que los últimos.

BIBLIOGRAFIA

- AGUILAR M., JAQUE F. y AGULLO-LOPEZ F. (1977).— X-ray induced luminescence in NaCl: Ca. *Phys. Stat. Sol. (b)* **84**, 595–598.
- AGUILAR M., LOPEZ F.J. y JAQUE F. (1978).— Relationship between thermoluminescence and X-ray induced luminescence in Alkali Halides. *Solid State Comm.* **28**, 699–702.
- AGUILAR M., CABRERA J.M. y JAQUE F. (1978).— On the influence of coloration on the intrinsic luminescence in NaCl. *J. Luminescence* **17**, 217–223.
- AGUILAR M., JAQUE F. y AGULLO-LOPEZ F. (1980).— A new kinetic model for the radiation induced F-coloring in alkali halides. *J. de Physique* **41**, 341–343.
- AUSIN V. y ALVAREZ-RIVAS J.L. (1972).— Thermoluminescence and annealing of F centres in KCl γ -irradiated at room temperature. *J. Phys. C* **5**, 82–96.
- AUSIN V. y ALVAREZ-RIVAS J.L. (1974).— Thermoluminescence and F centre thermal annealing in heavily irradiated KCl and NaCl crystals. *J. Phys. C* **7**, 2255–2262.
- BASS I.L. y MIEHER R'L. (1968).— Electron-Nuclear Double-Resonance Study of the Self-trapped Hole associated with Lithium in NaF. *Phys. Rev. B*, **175**, 421–425.
- DELBECQ C.J., GHOSH A.K. y YUSTER P.H. (1966).— Trapping and Annihilation of electrons and positive holes in KCl:Ti. *Phys. Rev.* **151**, 599–609.
- FOWLER W.B. (1968).— *Physics of Color Centers*, Academic Press, New York.
- GROMOVOI YU. S., GRACHEV V.G., TESLENKO V.V. y KORRADI G. (1974).— ESR of hole centers in NaF:Ca. *Soviet Phys. Solid State* **16**, 1177.
- IKEYA H. (1975).— Recombination luminescence in Alkali Halides Doped with Divalent Cations: $(V_k + e)_z$ -type emission. *Phys. Stat. Sol. (b)* **69**, 275–284.
- ITOH N. (1972).— Interstitial and Trapped-hole centers in alkali halides. *Crystal Latt. Defects* **3**, 115–143.
- KABLER M.N. (1972).— *Point defects in Solids.* (Ed. J.H. Crawford y L.M. Slifkin) Cap. 6, 327–380, Plenum Press, New York.

- KABLER M.N. (1964).— Low-temperature recombination luminescence in Alkali Halide Crystals. *Phys. Rev. A* 136, 1296–1302.
- LOPEZ F.J., CABRERA J.M. y AGULLO–LOPEZ F. (1979).— Radiation-induced colouring in NaCl: Mn²⁺. *J. Phys. C* 12, 1221–1238.
- LOPEZ F.J., AGUILAR M. y AGULLO–LOPEZ F. (1981).— Thermal recovery processes between 80 and 300 K on X-irradiated NaCl:Mn²⁺. *Phys. Rev. B*, 23.
- MARKHAM J.J. (1966).— F–Centers in Alkali–Halides. Academic Press, New York.
- SCHOEMAKER D. (1976).— Games people play with interstitials (in alkali halides). *J. de Physique* 37, C7–63–C7–71.
- SONG K.S., STONEHAM A.H. y HARKER A.H. (1975).— Electronic structure of the self-trapped exciton in alkali fluorides and chlorides. *J. Phys. C* 8, 1125–1135.
- TOWNSEND P.D. y KELLY J. (1973).— Colour Centres and Imperfections in Insulators and Semiconductors. Chatto & Windus, London.

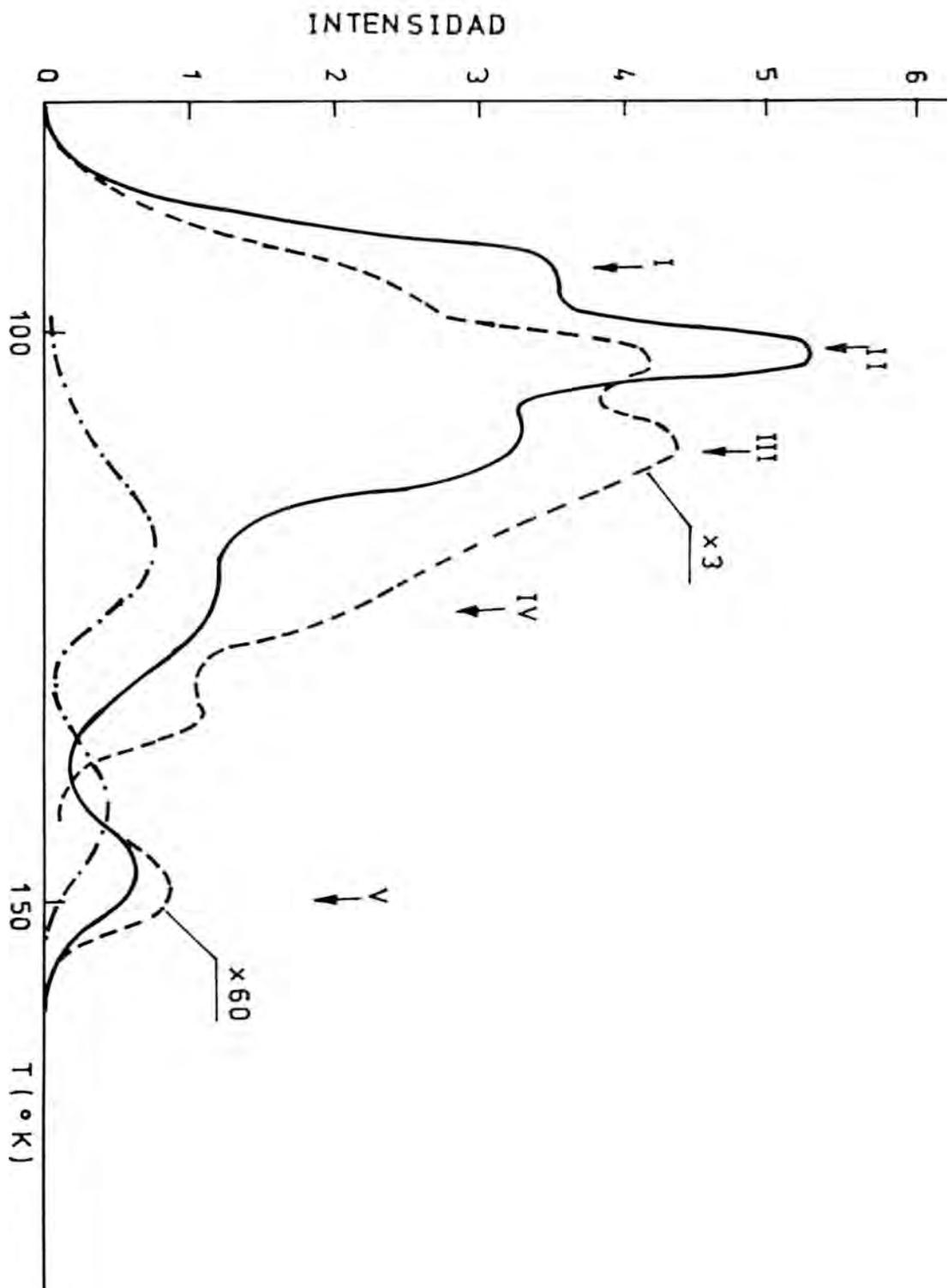


Fig. 5

LUMINISCENCIA EN EL ARAGONITO DE MINGLANILLA (CUENCA)

Por

T. Calderón, M.F. de la Hera, M. Aguilar y R. Coy-Yll

Departamento de Geología de la Universidad de Sevilla y
Departamento de Óptica y Estructura de la Materia.
Universidad Autónoma de Madrid

RESUMEN

Se estudia en este trabajo la termoluminiscencia (20-700 K) y radioluminiscencia (20-300 K) de un aragonito de Minglanilla (Cuenca). Los resultados de termoluminiscencia (TL) para baja temperatura muestran la presencia de cinco picos a 35, 47, 63, 170 y 230 K. Los espectros de emisión están constituidos por bandas a 385, 410, 480 y 580 nm.

Los espectros de radioluminiscencia (RL) en el mismo rango de temperatura son muy similares a los observados para los espectros de emisión de TL. La banda de emisión a 600 nm aumenta exponencialmente con la temperatura mientras que la banda a 400 nm se extingue térmicamente con el aumento de la misma.

TL del aragonito violeta después de irradiado a 300 K muestra la presencia de, al menos, tres picos a 330, 410 y 520 K. El espectro de TL para muestras no irradiadas presenta picos a 540 y 655 K. En ambos casos los especímenes se decoloraban al final de cada experiencia.

Tratamientos térmicos efectuados desde 25 a 400 C revelan la existencia de un amplio intervalo de temperaturas de blanqueamiento.

Se sugiere que la decoloración de los aragonitos de color violeta está relacionado con el blanqueamiento del pico de TL a 540 K. Este pico de TL ha sido relacionado, para muestras de calcita, con la presencia de centros CO_3^{2-} inducido por radiaciones ionizantes.

ABSTRACT

Thermoluminescence (20-700 K) and X-ray induced luminescence (20-300 K) of aragonite from Minglanilla (Cuenca) are investigated. The then moluminescence (TL) data at low temperature show the presence of five TL peaks at 35, 47, 63, 170 and 230 K. Emission spectra are composed of bands at 385, 410, 480 and 580 nm.

RL spectra are very similar to taht observed for TL emission spectra. The emission band at 600 nm increases with temperature white emission band at 400 nm is quenched with rising temperature.

TL spectra after and before X-ray irradiation show peaks at 330, 410, 520 K and 540, 655 K, respectively. In both cases the especimens were decolorated at the end of thermal treatment, just above 540 K.

Thermal bleaching experiments between room temperature and 400 C have been made during lineal heating and its reveals the existence of bleaching temperatures within 200-300 C temperature range.

It appears that thermal bleaching of violet aragonite shows a relationship with the 540 K TL peak. It is suggested that this TL peak can be related with some stabilized color cetres induced by irradiation.

1.- INTRODUCCION

Los primeros estudios sobre luminiscencia en carbonatos, concretamente en calcitas, son debidos a KOLBE y SMAKULA (1961). Estos autores observan la emisión de una banda hacia 600 nm, para muestras irradiadas con electrones, que atribuyen a la recombinación de centros CO_3^- y Ca^+ . Posteriores estudios de MEDLIN (1963, 1964, 1967) dan como resultado el establecimiento de un modelo luminiscente para estos materiales basado en tres hipótesis; i) formación de centros de color por radiaciones ionizantes tales como rayos γ , rayos X, etc. ii) blanqueamiento térmico de estos centros con transferencia de energía no radiactiva al ión Mn^{++} . iii) emisión radiativa, debido a la transición $4T_1 \rightarrow 6A_1$ del ión Mn^{++} . Este modelo parte igualmente del supuesto de que el ión Ca^+ es móvil y así los distintos picos de TL son explicados en función de la distinta movilidad de este ión de acuerdo con el distinto grado de deformación a que está sometido en la estructura.

Los estudios de E.S.R. de SERWAY (1967), MARSHALL y col. (1968), CUNNINGHAM (1971), permiten la detección de distintos centros paramagnéticos creados por irradiación en calcitas, (Tabla 1). LAPRAZ y col (1976), basándose en estos resultados, desarrollan un modelo

TABLA 1: Centros paramagneticos detectados en calcitas.

Centros	Parag.	Estable hasta (° K)
CO_3^-	(Simetría axial)	90
CO_3^-	(Simetría ortorrb.)	175
CO_3^{-3}	(Simetría axial)	500
CO_2^-	(C_{2v})	623

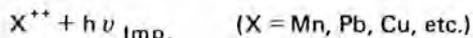
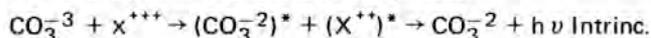
para explicar la luminiscencia de alta temperatura de estos compuestos, suponiendo una recombinación de centros CO_3^{-3} con el hueco y posterior transferencia energética no radiactiva a la impureza. Paralelamente, VISOCEKAS y col (1973), establecen un mecanismo similar al anterior si bien en este caso la energía de recombinación del par electron-hueco es transferida por vía "tunneling" a la impureza, que pasa por un estado excitado y finalmente emite radiativamente de vuelta al estado fundamental. Sin embargo, estos mecanismos hasta ahora propuestos no explican satisfactoriamente el comportamiento luminiscente de los carbonatos, como ya pusimos de manifiesto en anteriores trabajos (CALDERON, 1980 a, 1980 b).

A la vista de estos resultados nos planteamos, si mecanismos análogos a los que operan en la TL de haluros alcalinos podrían ser válidos a la hora de explicar la luminiscencia de estos compuestos. En efecto, hoy en día uno de los mecanismos con mayor soporte experimental (LOPEZ y col. 1977) supone la recombinación del centro V_k (hueco auto atrapado) con el electrón (situado en la impureza), produciendo una recombinación intrínseca ($V_k^+ e^-$) y la emisión de la impureza correspondiente.

En el caso de la calcita, está claro que uno de los centros responsables de la TL de alta temperatura es el ión CO_3^{-3} , dada que su estabilidad es aproximadamente la misma que la de la emisión termoluminiscente (LAPRAZ y col, 1976); así es plausible pensar que en este caso la carga está auto-atrapada es el electrón en forma de CO_3^{-3} y el hueco está capturado en la impureza, dada la imposibilidad de su existencia en centros CO_3^- (estables hasta 90 y/o 175 K)

ni el Ca^{++} por tener un potencial de ionización demasiado elevado (51.21 eV).

Así el mecanismo propuesto es el siguiente:



donde $h\nu_{\text{Intrinc.}}$ sería la emisión intrínseca de la calcita (ión carbonato en general) y $h\nu_{\text{Imp.}}$ la emisión de la impureza.

TABLA 2: Análisis porcentual y parametros de red del aragonito de Minglanilla objeto de estudio.

ANÁLISIS PORCENTUAL DEL ARAGONITO	
CO_2	43.69
CaO	55.61
SrO	0.37
FeO	0.37
MgO	0.45
SiO_2	$2,7 \times 10^{-2}$
MnO	$7,2 \times 10^{-3}$
CuO	trz.
PbO	$3,4 \times 10^{-2}$
K_2O	trz.
Na_2O	—
BaO	—
PARAMETROS DE RED	
$a = 4.93\text{Å}$	$b = 7.97\text{Å} \quad c = 5.75\text{Å}$
$DE = 0.008$	$DE = 0.01 \quad DE = 0.01$

Una de las consecuencias de este mecanismo implica que la concentración de X^{++} debe descender después de un proceso de irradiación. En efecto, nosotros hemos estudiado la evolución del Mn^{++} por E.S.R., para muestras de calcita, antes y después de irradiar. Un descenso del 14 por ciento en la concentración del Mn^{++} se observa para las muestras irradiadas una hora a temperatura ambiente. La recuperación de la señal se conseguía casi totalmente la cabo de 15 horas (CALDERON 1980 d).

Otra conclusión de este modelo, es que independientemente que la emisión intrínseca esté extinguida o no la emisión de la impureza debe ser observada.

El modelo aquí propuesto explica la presencia de las bandas de emisión debidas a impurezas, así como la emisión hacia 400 nm, no atribuible a las mismas y que hasta ahora no había sido interpretada su presencia. Dicha banda, observada hasta la fecha en todos los carbonatos estudiados, se propone como intrínseca de estos materiales.

Contrariamente a lo que cabría esperar, existe muy poca información relativa a las propiedades luminiscentes del aragonito (MEDLIN, 1963; GRAVES y col. 1972). Este hecho motivó en su día una mayor dedicación hacia estos temas, con el fin de subsanar esta situación.

En este trabajo se estudia la luminiscencia (termoluminiscencia y radioluminiscencia) del aragonito de Minglanilla (Cuenca), como continuación a la caracterización de las propiedades luminiscentes y establecimiento de un mecanismo válido para la interpretación de las mismas en este tipo de compuestos. Se ha creído conveniente el contribuir al establecimiento del posible origen del color violeta de estos aragonitos previamente estudiados por GALAN y col. (1974).

2.- MATERIAL Y METODOS EXPERIMENTALES

Las muestras objeto de estudio corresponden a un aragonito de color violeta, con hábito pseudo-hexagonal, recogido en Minglanilla (Cuenca). La caracterización del mismo ha sido llevada

a cabo mediante A.A. (Tabla 2) y difracción de rayos-X (método de polvo). Se utilizó cuarzo ópticamente puro como estándar interno para el cálculo de parámetros de red, según el programa L-SUCRE.

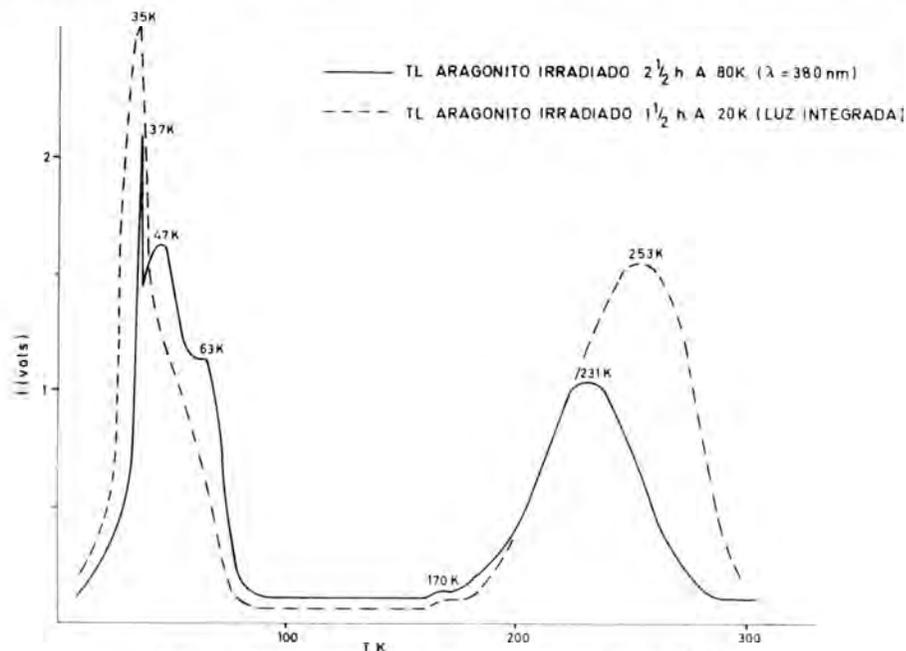


Fig. 1.— Termoluminiscencia del aragonito irradiado a 20 K.

Las muestras fueron irradiadas con un equipo Siemens Kristalloflex 2H, a 50 Kv y 35 mA, a través de una placa de aluminio de 2 mm de espesor durante tiempos comprendidos entre 1 y 6 horas. Para las medidas de TL por encima de temperatura ambiente se escogió un tubo fotomultiplicador EMI 5885 QB, por su amplia respuesta espectral (175–850 nm) y alta ganancia (10^6). La señal de salida del fotomultiplicador fue medida con un electrómetro KEITHLEY.

Para medidas de baja temperatura (20–300 K) se utilizó un criostato criogénico C.T.I. de circuito cerrado de He. La luminiscencia fue detectada con un fotomultiplicador EMI 6256 S (con baja corriente de ruido y alta ganancia, 10^7). La señal de salida del fotomultiplicador fue medida con un electrómetro CARY–401.

TABLA 3: Energías de activación de picos de TL obtenidas por diferentes metodos.

Metodo	Ea (eV) Orden 2 231 K	Ea (eV) Orden 1 253 K	Ea (eV) Orden 1 520 K	Orden 2
CHEN. (19)	0.20	0.22	0.84	0.98
CHEN– LUSCHICH. (19)	0.27	0.15	0.75	1.37
LUSCHICH. (19)	0.30	0.34	0.88	1.27

Los espectros de absorción fueron llevados a cabo con un espectrómetro CARY-14.

3.- RESULTADOS

En el presente trabajo se ha realizado la TL del aragonito irradiado a 20 K y 300 K, estudiando paralelamente la RL.

3.1.- Termoluminiscencia excitada a 20 K

La Fig. 1, presenta el espectro de TL de una muestra de aragonito violeta de Minglanilla irradiada a 20 K durante 2 1/2 h. y 1/2 h. y obtenido con luz integrada y a λ fija de 380 nm, respectivamente.

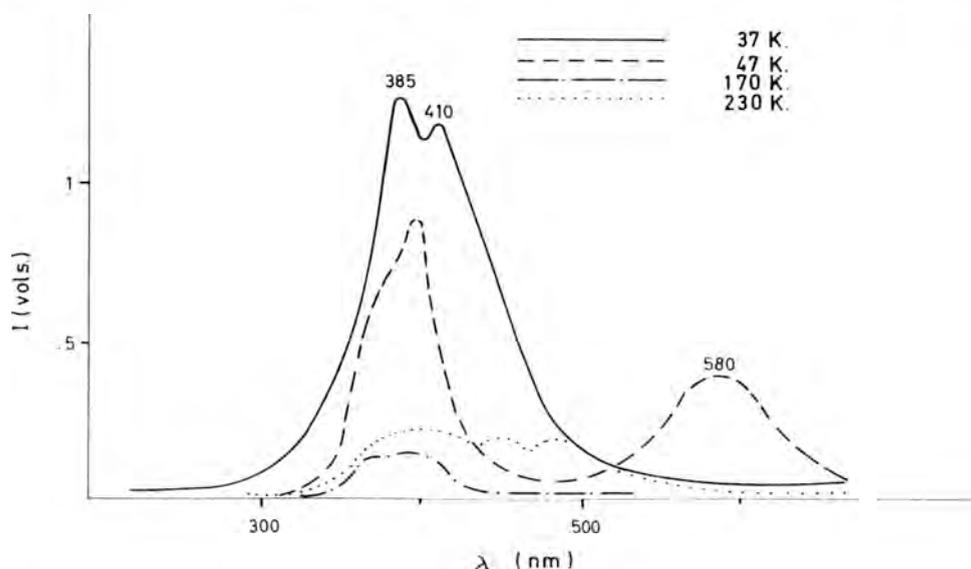


Fig. 2.— Espectro de emisión para los diferentes picos de TL obtenidos irradiando la muestra a 20 K.

Los picos de 47, 63 y 170 K, coinciden perfectamente con anteriores resultados obtenidos por nosotros para un aragonito de Herregrund (Hungría), (CALDERON, 1980). El aparente desplazamiento observado para el pico de 231 K puede ser explicado en función de los datos obtenidos para las energías de activación (E_a) para los picos de 231 y 255K (Tabla 3). Las diferencias existentes tanto para el lado de alta temperatura como para el de baja, ponen de manifiesto la existencia de picos solapados y la complicación del proceso luminiscente, en cuanto a cinética del mismo se refiere. Dicho desplazamiento estaría relacionado con la eficiencia cuántica de producción de los correspondientes iones trivalentes (CALDERON, 1980).

El espectro de emisión para los picos de baja temperatura se presenta en la Fig. 2. Consiste fundamentalmente en una serie de bandas hacia 385, 410, 460, 480 y 580 nm. A este respecto, es interesante recordar que la banda en la zona de 400 nm, aunque había sido detectada anteriormente (LAPRAZ, 1976; VISOCEKAS, 1973), no ha podido ser relacionada con la presencia de impurezas en el cristal.

Autor	Año	Conc. imp. en ppm.							Exc.	T irra.	Rang. T.K	Picos de TL (K)							λ Emisión (nm)											
		Mn	Fe	Pb	Sr	Cu	Mg	Si				300																		
MEDDLIN.	1963	500							RX	77	77-300				180												540		625	
															280												540		625	
GRAVES	1972								RX	--	77-300				183															
CALDERON	1979	32	465	nd	7270	3	-	-	RX	20	20-500		50	68	175	300	350	380	420	455	315	370	390	485	580					
																							390	485	580					
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				
																							490	550	580	620				

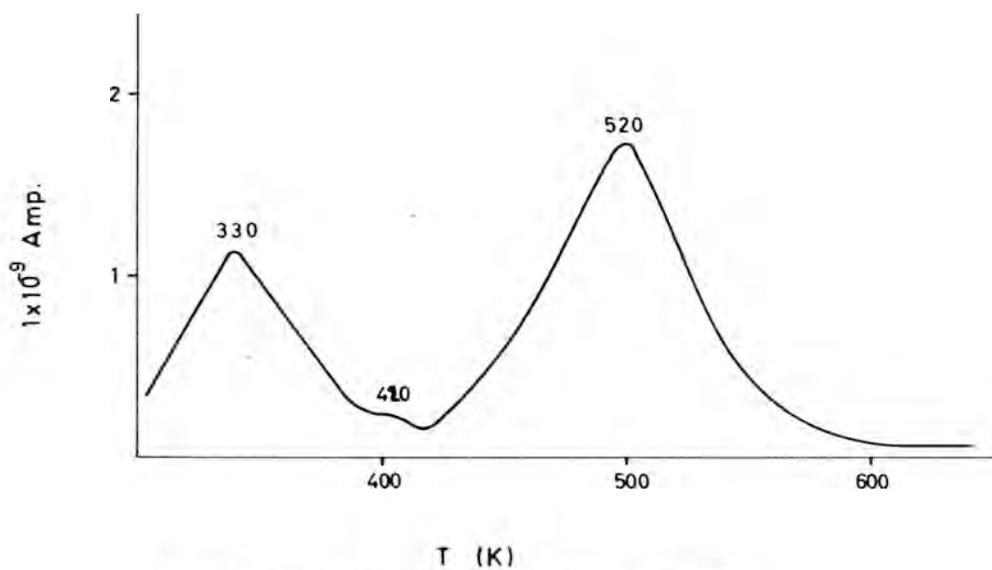


Fig. 3.— Termoluminiscencia del aragonito irradiado a 300 K.

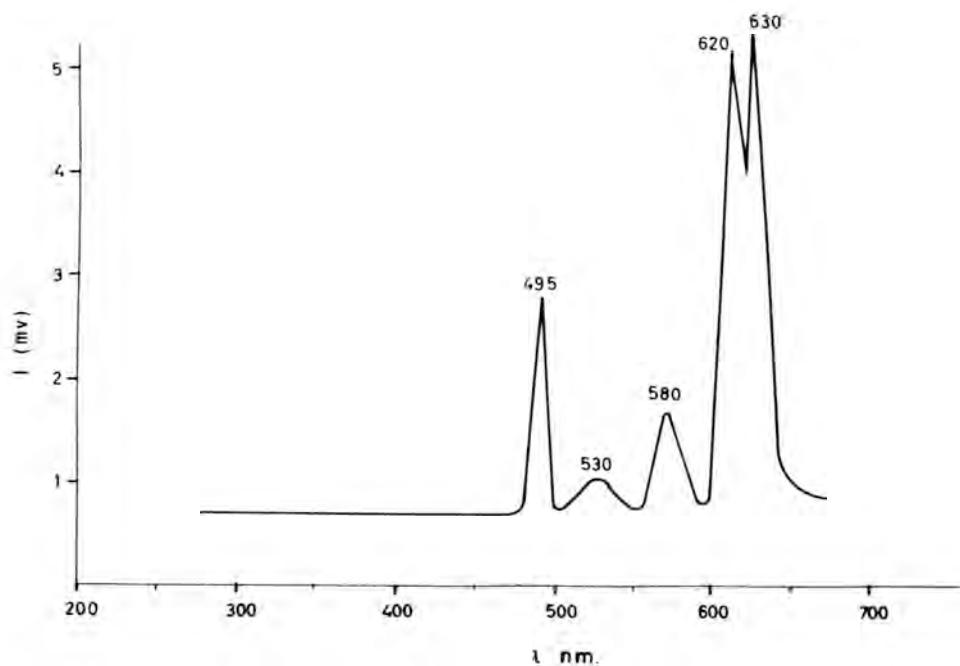


Fig. 4 a.— Espectro de emisión del pico de 330 K.

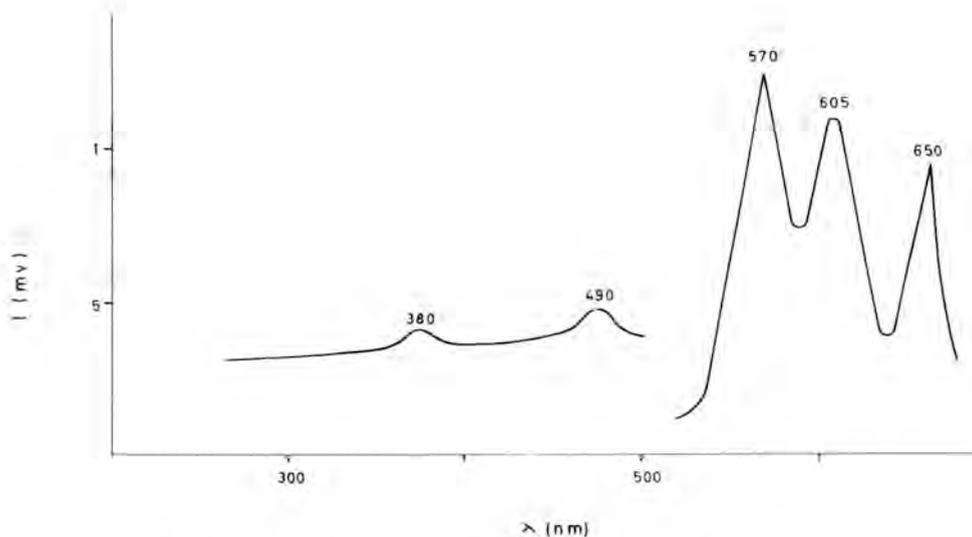


Fig. 4 b.— Espectro de emisión del pico de TL de 520 K.

3.2.— Termoluminiscencia excitada a 300 K

En desacuerdo con MEDLIN (1963), GRAVES (1972), JOHNSON (1961) y como ya se demostró para el aragonito de Herrengrud, se ha detectado emisión luminiscente para muestras irradiadas a 300 K. La Fig. 3 muestra el resultado obtenido para una muestra irradiada 5 1/2 h. a temperatura ambiente. En este caso el espectro de TL ha sido obtenido midiendo la luz integrada. El espectro consta de tres picos centrados a 330, 420 y 520 K.

La emisión correspondiente a estos picos se presenta en la Fig. 4; consta de bandas a 495, 530, 580, 620 y 630 nm. Las emisiones a 580 y 620 nm coinciden con las aportadas por MEDLIN (1963) y están asociadas al ión Mn^{++} . Con respecto a la emisión a 630 nm debe relacionarse con la presencia de impurezas de Pb^{++} detectadas en la muestra (Tabla 2).

Como resumen de la TL del aragonito se presenta la Tabla 4, donde se compara los datos obtenidos en este trabajo con los existentes en la literatura.

TABLA 5: Tratamientos termicos del aragonito.

Aragonito nº	Tº C	Tiempo de blanqueamiento
1	50	—
2	100	—
3	150	45 min.
4	200	25 "
5	250	15 "
6	300	10 "
7	350	8 "
8	400	3 "

3.3.— RL del aragonito

Con idea de profundizar en los mecanismos de TL del aragonito se ha estudiado la RL del mismo con el fin de comparar sus emisiones con las obtenidas en TL.

El espectro de RL medido a diferentes temperaturas comprendidas entre 20 y 300 K, se presenta en la Fig. 5. Consiste en una banda ancha centrada hacia 370 nm y emisiones más débiles en la zona de 390, 460–480, 520 y 620 nm. Las emisiones a 460–480 nm y 370 nm deben ser asociadas al Pb^{++} y Cu^{++} , respectivamente (LAPRAZ y col, 1976; VISOCEKAS y col. 1973).

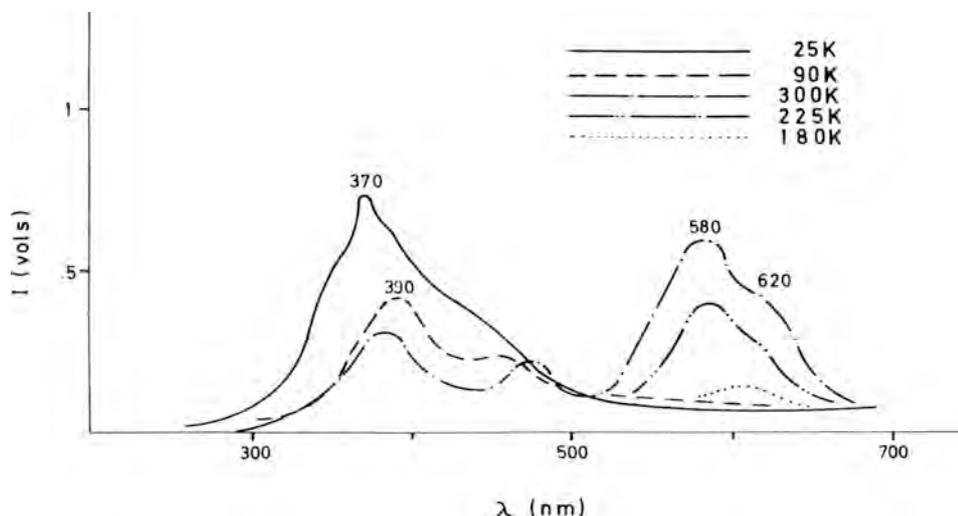


Fig. 5.— Radioluminiscencia del aragonito (20–300 K).

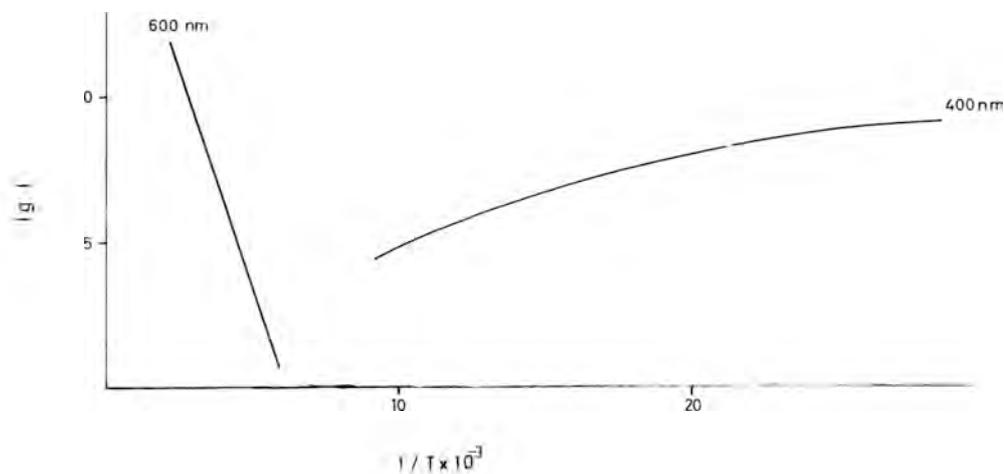


Fig. 6.— Evolución de las bandas de 400 y 600 nm con la temperatura.

La evolución de las bandas a 400 nm y 600 nm con la temperatura se presentan en la Fig. 6. El proceso de incremento de la emisión a 600 nm sigue un comportamiento exponencial con una $E_a = 0.33$ eV. La banda a 400 nm presenta un fenómeno de extinción térmica con la temperatura y una $E_a = 0.04$ eV.

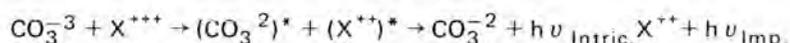
3.4.— Tratamientos térmicos

Con objeto de establecer un posible origen del color en los aragonitos violetas de Minglanilla, sometimos a los mismos a una serie de tratamientos térmicos comprendidos entre 25 y 400 C. Ninguna variación del color fue observada hasta los 150 C, a esa temperatura el color violeta del aragonito desaparecía al cabo de 45 minutos (Tabla 5) para pasar a un aragonito incoloro. Diagramas de difracción se llevaron a cabo antes y después de cada tratamiento y ningún cambio apreciable, tanto en parámetros de red como en formación de nuevas fases fue observado, exceptuando la transformación aragonito—calcita hacia 400 C.

4.— DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Hasta la fecha, no existe ningún mecanismo con la suficiente base experimental para explicar la luminiscencia de este compuesto, sin embargo estudios anteriores sobre el tema, así como el presente trabajo, nos permiten hacer una serie de matizaciones. En primer lugar la TL de alta temperatura muestra espectros muy similares a los encontrados para la calcita (CALDERON, 1980 b) y aragonito (CALDERON, 1980 c). En esta línea se estudiaron también los cambios en el espectro de absorción en la región visible y ultravioleta. El resultado obtenido muestra también que en el aragonito la radiación X es responsable de aumento de absorción, preferentemente en la zona ultravioleta.

El complejo espectro de emisión obtenido a alta temperatura (300 — 700 K) indica que en el aragonito son varias las impurezas que influyen en su TL, de esta forma y como ya pusimos de manifiesto anteriormente, un mecanismo que implique;



debe ser tomado en consideración. No obstante una confirmación de este modelo requeriría el estudio por E.S.R. de los posibles centros paramagnéticos creados por irradiación, compatibles con la presencia de los distintos picos de TL. Se sugiere, como comparación con los datos existentes para la calcita, que los picos de TL a 35, 47 y 63 K sean asociados a la movilidad de centros CO_3^{2-} , el de 170 K a centros CO_3^{2-} asociado a impurezas y los picos a temperaturas próximas y/o superiores a temperatura ambiente a centros CO_3^{2-} libres o estabilizados en impurezas o defectos de red.

Referente a los resultados de RL es interesante destacar la presencia de una banda hacia 400 nm, que se extingue con la temperatura de forma análoga a la emisión de 400 nm observada en la calcita (CALDERON, 1980 b) y que nosotros tentativamente hemos propuesto como intrínseca de este material. En este aspecto medidas de luminiscencia fotoestimulada en el borde de absorción deben ser en futuro fundamentales para decidir esta cuestión.

En relación al color de estos aragonitos, no hemos observado ninguna banda de absorción (Fig. 7) en el visible capaz de relacionarla con el mismo y si un comportamiento clásico (LAPRAZ y col. 1976) atribuible a la presencia de centros de color. En este aspecto es interesante destacar los diferentes espectros de absorción obtenido para el aragonito de Herrengrund

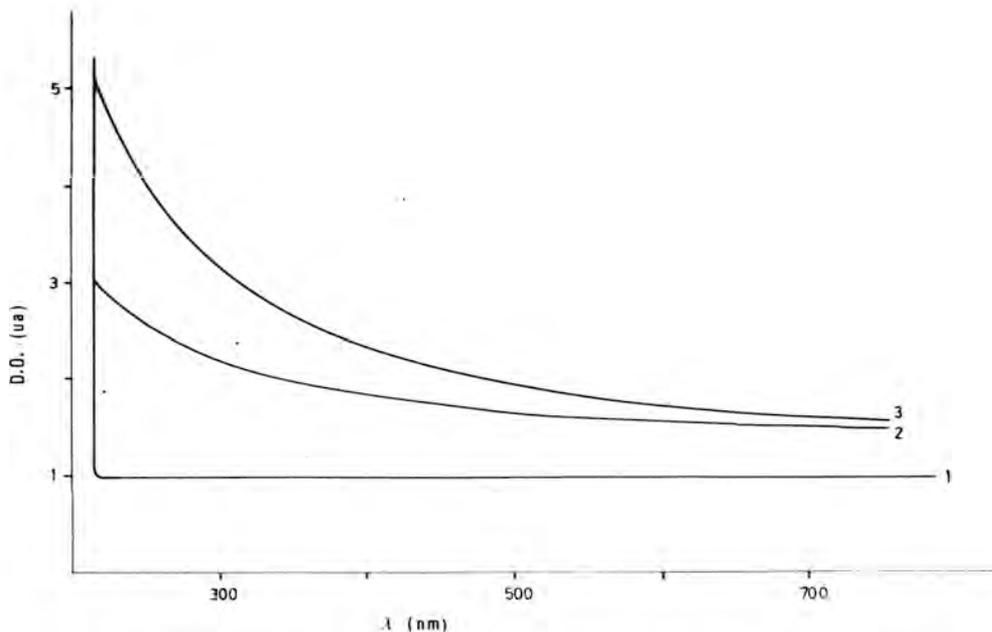


Fig. 7.— Espectros de absorción, a) aragonito de Herregrund (Hungria) b) aragonito violeta de Minglanilla sin irradiar c) aragonito de Minglanilla irradiado 5 1/2 horas a temperatura ambiente.

y el correspondiente de Minglanilla. Nótese la absorción "extra" en la zona ultravioleta para este último. Esta absorción en dicha zona ha sido atribuida, para la calcita, a la formación de centros estables CO_3^{-3} (LAPRAZ y col. 1976). Por otra parte los resultados de los correspondientes tratamientos térmicos hacen pensar en la existencia de una zona relativamente amplia de temperaturas de blanqueamiento donde de acuerdo con el mecanismo propuesto tendría lugar la recombinación de centros CO_3^{-3} con el hueco correspondiente. Esto se puso de manifiesto al comparar los espectros de TL para muestras irradiadas con las correspondientes sin irradiar (Fig. 8). La TL de muestras sin irradiar sólo presenta dos picos a 540 y 655 K. Este último de TL debe ser relacionado con la transición aragonito-calcita detectada por el correspondiente diagrama de difracción de rayos-X.

La diferencia de 20 K observada para el pico en la zona de 500 K debe ser interpretada en función de la complejidad de este pico (Tabla 3), lo que hace posible la existencia de diferentes trampas con energías de activación relativamente próximas y por lo tanto de temperatura. Todas las muestras de aragonito eran blanqueadas en pocos minutos a partir de 540 K, coincidiendo con el aniquilamiento del pico de TL (Fig. 8).

Finalmente se ha sometido diferentes muestras de aragonito, blanqueados térmicamente, a procesos de irradiación con rayos X, con el objeto de comprobar la reversibilidad del fenómeno. Los resultados en este sentido fueron negativos. Esto nos induce a pensar, en relación al posible origen de los centros de color, que la presencia de elementos radiactivos junto con una deformación, probablemente de tipo mecánica, deben ser tomados en consideración a la hora de establecer un posible origen del color en este compuesto. De esta forma sería explicable la imposibilidad de regenerar los mismos defectos solamente por irradiación al haber sido relajados térmicamente parte de los centros originales inducidos por un "stress" de tipo mecánico.

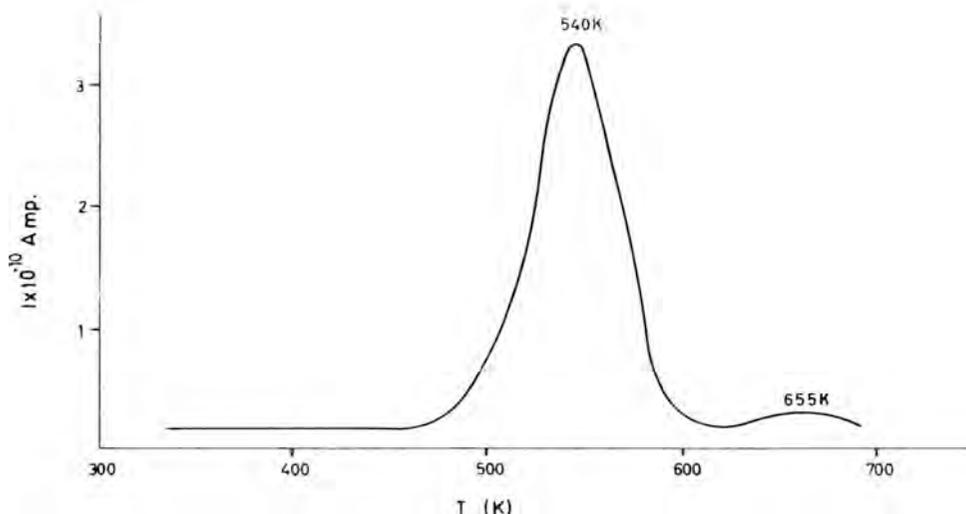


Fig. 8.— Termoluminiscencia del aragonito sin irradiar.

BIBLIOGRAFIA

- CALDERON, T. (1980).— Propiedades luminiscentes (termoluminiscencia y radioluminiscencia) del CaCO_3 mineral: calcita y aragonito. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- CALDERON, T. and AGUILAR, M. and JAQUE, F. and COY-YLL, R. (1980 b).— Thermoluminescence in calcite en prensa. *Phys. Chem Min.*
- CALDERON, T. and AGUILAR, M. and JAQUE, F. and COY-YLL, R. (1980 c).— Luminescence in aragonite. *Env. al Phys. Stat. Sol.*
- CHEN, R. (1968).— On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. *Journ. Appl. Phys.* 40, 570–585.
- CUNNINGHAM, J. (1971).— Luminescence from calcite single crystals irradiated at 4.2 K. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 3, 467–481.
- GALAN, E. and LOPEZ AGUAYO, F. and DOVAL, M. and La IGLESIA, A. (1974).— Caracterización de los minerales españoles típicos I. El aragonito. *Estudios Geol.* XXX, 471–479.
- GRAVES, W.E. and ROBERTS, H.H. (1972).— Thermoluminescence spectral shifts of some naturally occurring calcium carbonates. *Chem. Geol.* 9, 249–256.
- JOHNSON, N.M. and DANIELS, F. (1961).— Luminescence during annealing and phase change in crystals. *Journ. Chem. Phys.* 34, 1434–1439.
- KOLBE, F.W. and SMAKULA, A. (1961).— Anisotropy of color centers in calcite. *Phys. Rev.* 124, 1754–1757.
- LAPRAZ, D. and IACCONI, P. (1976).— On some luminescent and optical properties of synthetic calcite-single crystals. *Phys. Stat. Sol(a)*. 36, 603–616.
- LOPEZ, F.J. and JAQUE, F. and FORT, A.J. and AGULLO LOPEZ, F. (1977).— Thermoluminescence and electron spin resonance after room-temperature X-ray irradiation of $\text{NaCl}:\text{Mn}$. *J. Phys. Chem. Solids.* 38, 1101–1109.

- MARSHALL, S.A. and McMILLAN, J.A. and SERWAY, R.A. (1968).— Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} -stabilized CO_3^{2-} molecule-ion in single-crystal calcite. *Journ. Chem. Phys.* 48, 5131–5137.
- MEDLIN, W.L. (1963).— Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite. *Journ. Opt. Soc. Amer.* 53, 1276–1285.
- MEDLIN, W.L. (1964).— Trapping centers in thermoluminescent calcite. *Phys. Rev.* 135, 1770–1779.
- MEDLIN, W.L. (1967).— Color center growth curves in calcite. *J. Phys. Chem. Solids.* 28, 1725–1733.
- SERWAY, R.A. and MARSHALL, S.A. (1967).— Electron spin resonance absorption spectra of CO_3^{2-} and CO_3^{3-} molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *Journ. Chem. Phys.* 46, 1949–1952.
- VISOCEKAS, R. and CEVA, T. and LAPRAZ, D. and IACCONI, P. and LEFAUCHEUX (1973).— Cathode-ray-excited luminescence and thermoluminescence of a synthetic calcite monocrystal. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 15, 61–66.

ALGUNOS ASPECTOS DEL COLOR DE LOS DIAMANTES

Por

Vendrell-Saz, Mario y Nogués-Carulla, Joaquín Ma.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Barcelona.
Escuela de Geomología de la Universidad de Barcelona

RESUMEN

Se expone la problemática de clasificación de los diamantes tallados de la serie cape, y en el trabajo se desarrolla un sistema experimental a fin de cuantificar el color de acuerdo con el sistema CIE.

El equipo experimental permite comprobar que la longitud de onda dominante es muy constante, y cuáles son las condiciones que influyen en la determinación de la saturación de color.

Se propone una cuantificación de los límites de saturación de color para las piedras patrón de color y una limitación para su intensidad de luminiscencia.

ABSTRACT

We show the problems affecting the clasification of cut diamonds of cape series; and in this work an experimental system to quantifie the color according with CIE system is developed.

The experimental equipement permits establish that the dominant wavelenght is very constant, and wich are the conditions that controle the purity of excitation of the colour.

We propose a quantification of the colour saturation limits for the master stones, and a limitation of its luminiscence intensity.

INTRODUCCION

Este trabajo es un primer avance de una línea de investigación que se está llevando a cabo sobre el color de los diamantes calidad gema y los parámetros que influyen su determinación.

La justificación de esta línea arranca en la inquietud latente en el campo de los profesionales del diamante calidad gema, inquietud que viene centrada en una correcta clasificación de cada ejemplar que permita una clara valoración de la gema.

El color es una de las cuatro características básicas que intervienen en la clasificación de los diamantes y ya desde la más remota antigüedad se ha establecido una clasificación de los diamantes basada en el color. En la India (2000 años a.J.C.) el color de los ejemplares clasificaba a los diamantes, y ciertos colores eran exclusivos de ciertas castas superiores.

Actualmente los diamantes se agrupan en tres grandes familias de color.

- Diamantes de fantasía (colores verde, rojo, azul...)
- Serie de los brunos (brown) (color marrón).
- Serie de los cape (amarillos).

La primera de las familias se aparta de cualquier intento de clasificación por su rareza y escasez: son prácticamente ejemplares de colección, apenas circulan en el mercado internacional.

Las otras dos familias se clasifican por la saturación de color, de modo que se establece una gradación que va desde el incoloro absoluto (donde convergen ambas series) hasta los marrones o los amarillos intensos.

Pero es la serie de los capes la que presenta una mayor incidencia comercial, por eso en esta primera fase del trabajo se ha estudiado el color de ejemplares de esta serie.

La clasificación comercial de los cape se hace en una serie de términos, que varían según los países, pero que en realidad son una expresión de la saturación de amarillo del ejemplar en cuestión.

De un modo práctico el color de un diamante tallado se establece por comparación con otras piedras ya calibradas y que deberían estar en el límite entre una denominación de color y la siguiente. Este es realmente el modo más rápido y efectivo de conocer el color de un diamante.

Existen colorímetros en el mercado, pero la experiencia de utilización de estos aparatos ha demostrado que llegan a una aproximación del color del ejemplar, pero que no son suficientemente fiables como para determinar el color de un diamante por sí solos.

El problema que se presenta es cómo establecer el color de los ejemplares utilizados como standards. Hasta ahora las colecciones de piedras patrón eran suministradas por entidades extranjeras y la calibración de estos patrones se hace a base de comparaciones entre sí por expertos en el tema. Visto así parece que esta calibración se hace con poco rigor científico. Incluso algunas entidades rechazan explícitamente cualquier calibración colométrica realizada a través de cualquier sistema que no sea la comparación.

PROBLEMATICA EXPERIMENTAL

El modo más real de conocer el color es determinar cuantitativamente sus coordenadas en un diagrama cromático CIE, y como el color de los diamantes tallados se observa por la luz que atraviesa la piedra, el color se determina a partir de las curvas de transmitancia del diamante.

Sin embargo el problema que se presenta en determinación de la transmitancia de estos ejemplares es que están tallados en forma de brillante, y al no poder obtener láminas de caras paralelas aparecen una serie de inconvenientes.

No queda otro camino que obtener unas curvas de transmitancia relativa y luego intentar establecer algún sistema que permita la comparación de unas curvas con otras.

Para la determinación de esta transmitancia relativa se ha colocado el diamante de modo que la luz incida por las facetas de la culata y perpendicularmente al plano del filetín. De esta manera todos los rayos que han atravesado el ejemplar en una dirección cualquiera emergen por las facetas de la corona y se dispersan. Estos rayos son recogidos por una esfera integradora de óxidos de magnesio y cuantificada su intensidad por un fotomultiplicador.

Estableciendo una comparación entre la intensidad del haz luminoso que ha atravesado la piedra y el haz directo se obtienen unas curvas de transmitancia relativa que dependen de los siguientes factores:

a) Talla del ejemplar: los ángulos entre facetas pueden causar que parte de la luz incidente sufra reflexiones totales y no incida en la esfera integradora.

b) Pureza: evidentemente las inclusiones interceptan el camino de la luz, disminuyendo la transmitancia.

c) Tamaño: el espesor atravesado modificará la forma de la curva de transmitancia. De todos modos para este trabajo se han seleccionado diamantes de tamaño bastante similar.

d) Color del ejemplar: que determina una absorción selectiva de ciertas longitudes de onda.

En una primera aproximación podemos suponer que los tres primeros factores no dependen de la longitud de onda, y de esta manera se han establecido las curvas de dispersión de la transmitancia relativa de doce diamantes de la serie cape, todos ellos talla brillante, de alrededor de 0,50 quilates, de purezas variadas y cuyos colores oscilan desde un incoloro hasta ejemplares clasificados como "yellow" en la escala de color SCAN.D.N.

A fin de establecer una comparación entre las curvas de los distintos ejemplares, éstas se han racionalizado de modo que sus puntos máximos —que en todas corresponden a su transmitancia a 700 nm— valgan la unidad. Es decir:

$$xf(\lambda) = \bar{x} f(\lambda) / \bar{x} f(700)$$

EQUIPO EXPERIMENTAL

Se han situado los componentes del sistema experimental sobre un banco óptico para mantener una perfecta alineación entre ellos, y el conjunto se apoya sobre tres puntos para obtener una total planeidad del mismo.

Siguiendo el camino de los rayos luminosos los distintos componentes del equipo son los siguientes:

— Lámpara de halógeno HBO 12V 100W, estabilizada, que proporciona un espectro de emisión prácticamente similar al iluminante C.

— Modulador de la luz, sincronizado con el sistema de detección.

— Monocromador de prisma de vidrio MYaIII Carl Zeiss.

— Portamuestras especialmente diseñado y que se describirá más adelante.

— Esfera integradora de óxido de magnesio con fotomultiplicador R-928, especialmente sensible en la zona del espectro en la que se ha trabajado.

— Sistema electrónico de amplificación de señal e indicador digital.

El portamuestras consta de un soporte cilíndrico que aloja una pieza circular de hierro pavonado (a fin de evitar reflexiones) de alrededor de 1 mm. de espesor. En el centro de esta pieza circular se practica un agujero cónico de unos 4 mm. de diámetro (el tamaño va a depender del peso de los ejemplares a fotometrar).

El diamante se mantiene por adhesión a las paredes del agujero cónico que previamente se han recubierto de una capa de parafina.

El ejemplar se coloca de modo que la luz incida por la culata, ya que si se pusiera al revés y la talla fuera correcta toda la luz que entrase por la tabla sería reemitida a causa de reflexiones totales.

Se ha trabajado con una anchura de banda que oscila entre 0,8 nm para 400 nm, hasta 3 nm para 700 nm, correspondientes a una abertura de rendija del monocromador de 0,05 mm.

Las curvas de transmitancia se han obtenido desde 400 hasta 700 nm cada 5 nm, y de cada ejemplar se han realizado cinco mediciones a fin de obtener la curva promedio.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las curvas de transmisión (figura 1) muestran una absorción selectiva en la zona del azul, más fuerte cuanto más amarillo es el ejemplar. A esta banda de absorción se la superponen unos picos de absorción muy concretos, entre los que destacan los situados a 415 y 479 nm.

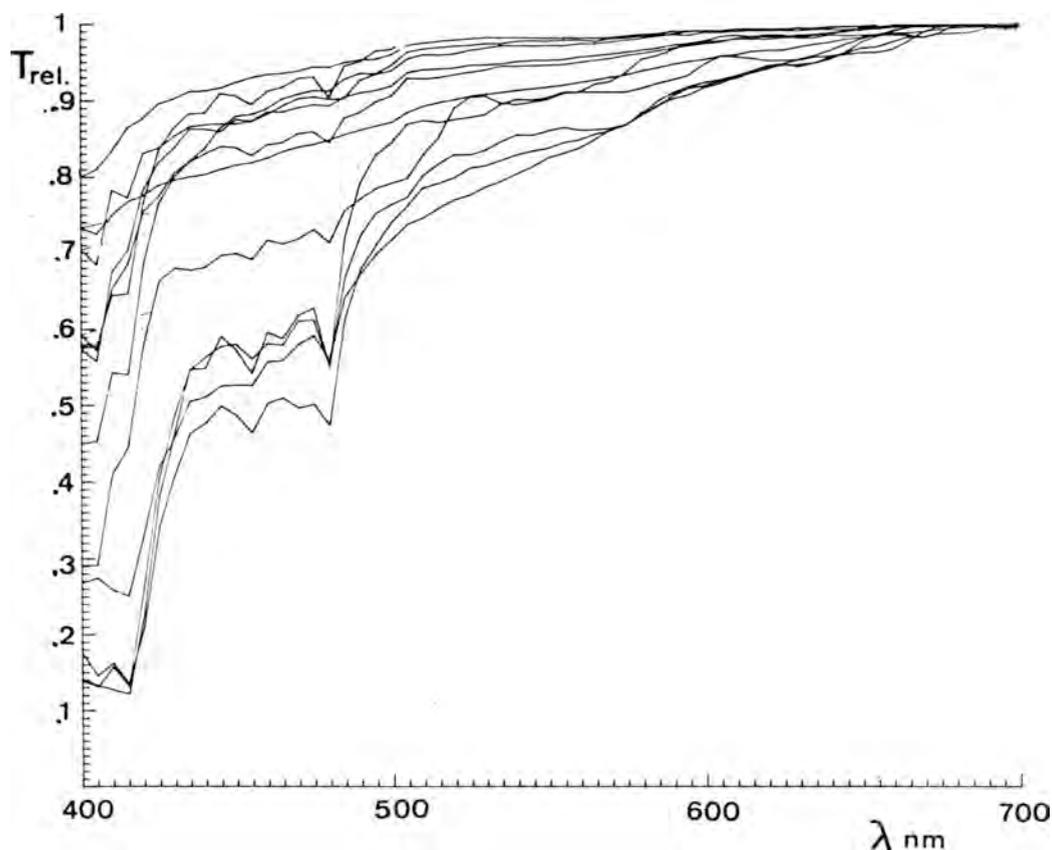


Fig. 1.

Para establecer cuantitativamente el color se han procesado estas curvas a fin de situar el color correspondiente en el diagrama cromático CIE, estableciendo de este modo la longitud de onda dominante y la pureza de excitación del color (saturación). Figura 2.

Los resultados de estas determinaciones sitúan los puntos cromáticos de los 12 ejemplares prácticamente sobre una recta, es decir, de longitud de onda dominante es muy constante, lo que significa que todos tienen el mismo tono de amarillo.

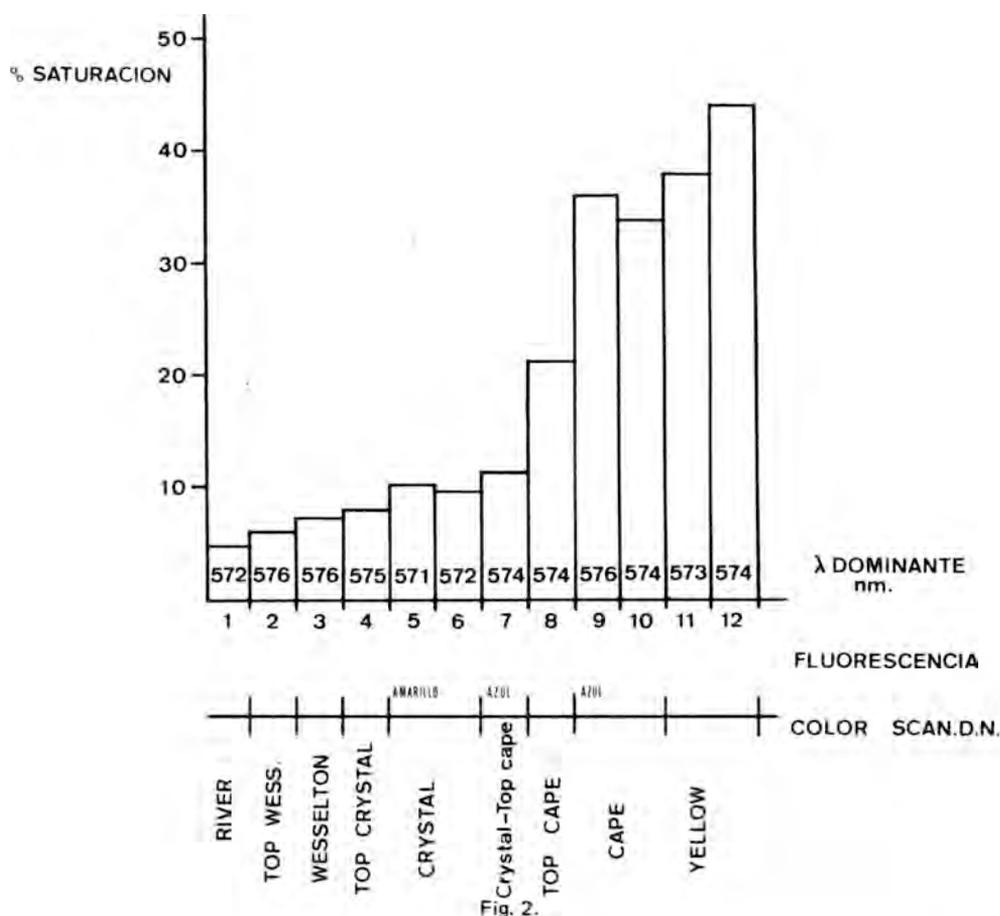


Fig. 2.

Veamos ahora si la saturación de color calculada a través del sistema descrito corresponde a la que podemos establecer de estos 12 ejemplares comparándolos unos con otros.

Se han mezclado los 12 diamantes (previamente identificados por el peso y pureza) y se han ordenado visualmente por su saturación de color (éste es el procedimiento empleado generalmente en las clasificaciones de los patrones).

Si sobre cada posición de ordenación de color establecida por métodos comparativos superponemos la pureza de excitación del color calculada por este procedimiento, veremos que a grandes rasgos la saturación del amarillo calculada y comparada se corresponden (Figura 3). Sin embargo existen ejemplares que no siguen esta norma: analizaremos brevemente la causa.

CONCLUSIONES

En el esquema resumen de la figura 3 la saturación de color se corresponde casi exactamente con la ordenación hecha por métodos comparativos.

De todos modos hay que notar lo siguiente:

1.— Los 12 ejemplares no representan una variación continua de color, lo que explica este salto entre el 7º y el 8º, salto que también se aprecia visualmente.

2.— Los núms. 5º y 6º están invertidos en orden, y esto podría explicarse por:

- Su diferencia de saturación en mínima.
- El 6º posee luminiscencia amarilla por tanto al ser observado el ojo detecta un color que está entre el punto cromático del color propio del ejemplar y el de su color de luminiscencia. En este caso el color resultante está más saturado de amarillo.

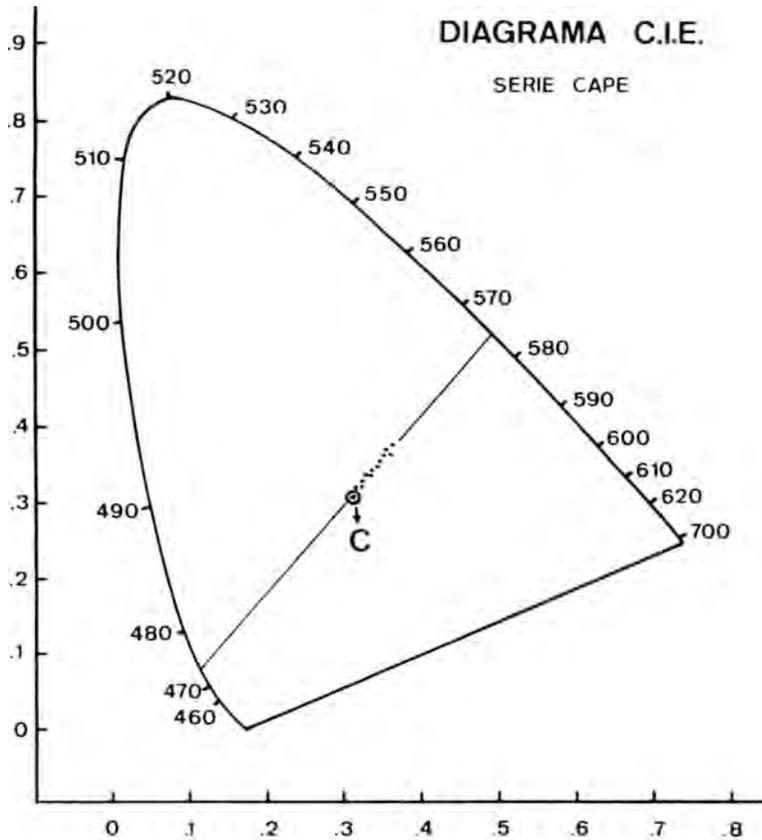


Fig. 3.

3.— Los núms. 9º y 10º están también desordenados, pero ocurre que el 9º, con más saturación de color que el 10º tiene una luminiscencia azul muy intensa, luminiscencia que consta de un solo pico a 445 nm.

Si tenemos en cuenta que la longitud de onda complementaria de la dominante es 473 nm vemos que el color que aprecia el ojo —color del ejemplar más color de luminiscencia— está desplazado hacia el punto del iluminante en el diagrama CIE, por tanto aparece como menos saturado de amarillo.

Podemos concluir con este gráfico sacando alguna interesante conclusión, que, aunque conocida, no se había cuantificado nunca.

a) Los diamantes con fluorescencia intensa variarán de color dependiendo de las condiciones de observación cuando se los clasifique por comparación.

Sabemos que la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia depende de la cantidad de energía suministrada para la excitación.

Las intensidades de las lámparas y la de la luz solar son variables. Unas con las horas de vida y fluctuaciones de la red; y otra con las condiciones meteorológicas y de polución. Por tanto el color detectado por el ojo humano dependerá de las condiciones de iluminación.

Mal podemos utilizar como patrón un ejemplar con sus constantes variables en función de parámetros que no se pueden controlar fácilmente.

b) El sistema que se ha descrito permite conocer el color de los diamantes, sin embargo es impensable su utilización en determinaciones de rutina (por lo complicado y costoso del equipo).

Sin embargo, sí que vale la pena cuantificar con precisión los ejemplares que van a ser destinados a piedras patrón de color. En este sentido creemos que estableciendo los límites precisos entre una denominación y la siguiente sería posible calibrar con precisión estos ejemplares de entre un lote, máxime teniendo en cuenta que el proceso permite una completa automatización.

Evidentemente los ejemplares destinados a ser utilizados como piedras patrón deberían cumplir unas condiciones mínimas que, aparte de las descritas en otros trabajos sobre talla, tamaño y pureza, tendrían que tener una intensidad de la emisión de luminiscencia que no rebasara un límite preestablecido.

No es nuestra intención determinar los mínimos de luminiscencia ni siquiera los límites de saturación de color entre una clasificación y la siguiente, sin embargo el sistema descrito en este trabajo permite una cuantificación de estos márgenes, cuantificación que contribuiría de una manera clara y concisa a la clasificación del color de los diamantes tallados de la serie cape.

BIBLIOGRAFIA

BARDET, M.G. (1972).— "Géologie du diamant. Première partie: Généralités". Memoires du B.R.G.M. París.

BOSCH-FIGUEROA, J.M. y MONES, L. (1978).— "Diamantes. Génesis, talla, clasificación, síntesis". Ed. Entasa. Madrid.

BRUTON, Eric (1970).— "Diamonds". N.A.G. Press Ltd. London.

CURIE, A. (1960).— "Luminescence in crystals". Methmen. London. John Wiley and Sons. New York.

LENZEN, G. (1977).— "Introducción al estudio del diamante". Ed. Entasa. Madrid.

MARFUNIN, A.S. (1979).— "Spectroscopy, luminescence and radiations Centers in Minerals". Springer - Verlag. Berlin-Heidelberg New York.

NOGUES-CARULLA, J.M. (1976).— "El método Directo y su aplicación al estudio de materiales absorbentes". Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.

ORLOW, Y.U.L. (1977).— "Mineralogy of the Diamond". John Wiley and Sons. New York, Chichester, Crisbane, Toronto.

PILLER, H. (1977).— "Microscope photometry". Springer Verlag. Berlín, Heildelberg, New York.

- VERENA PAGEL–THEISEN, G. (1973).– “Handbook of Diamond Grading”. Essener Klischee–Werkstätten.
- WYSZECKI, G. and STILES, W. (1967).– “Colour Science. Concepts and Methods. Quantitative Data and Formulas”. John Wiley and Sons. New York, London, Sydney.

ESTUDIO COMPARATIVO DE DIVERSOS MECANISMOS DE DESHIDRATACION DE GOETITA

Por

J. Cornejo y J.L. Rendón

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto,
C.S.I.C. Apto. 1052. Sevilla

RESUMEN

Se ha estudiado la transformación de la goetita (α -FeOOH) en hematites (α -Fe₂O₃), en atmósfera de N₂ mediante termogravimetría. La deshidratación de goetita se ha analizado cinéticamente por aplicación de mecanismos de difusión, Avrami-Erofeev y de cambios en la interfase, mediante el diagrama obtenido en programa lineal de calentamiento. La dificultad existente para asignar el mecanismo determinante de la reacción se obvia aplicando el criterio de linealidad de las ecuaciones usadas cuando se utilizan los datos proporcionados por una curva isoterma.

ABSTRACT

The transformation of goethite (α -FeOOH) into hematite (α -Fe₂O₃) has been carried out using thermogravimetric data obtained by TG analysis in a N₂ atmosphere. Kinetic analysis of diffusion mechanisms, phase boundary and Avrami-Erofeev, have been applied to the study of dehydration of goethite using a linear heating program. The analysis of both a single TG diagram and an isothermal curve can be used for discerning between these mechanisms.

INTRODUCCION

Aunque existen métodos descritos en la literatura para estudiar el análisis cinético de datos termogravimétricos de reacciones de descomposición térmica de sólidos mediante mecanismos tales como Avrami-Erofeev, Prout-Tompkins, etc, muchos trabajos consideran tales reacciones como mecanismos de orden n . Esto es equivalente a considerar la velocidad de reacción como proporcional a la potencia n de la cantidad de sólido sin descomponer como en el caso de reacciones homogéneas. No obstante, diversos autores como SHARP y col. (1969), CLARKE y col. (1969), etc. han indicado que la descomposición de un sólido es un proceso heterogéneo, cuya descripción mediante ecuaciones de sistemas homogéneos no tiene sentido. En efecto, las ecuaciones desarrolladas pueden tener sentido teórico sólo en aquellos casos donde el valor de n (orden de reacción) es 0; 1/2; 2/3 ó 1.

Es un hecho bien establecido que los datos termogravimétricos de reacciones de descomposición térmica de sólidos se adaptan muy bien a ciertos órdenes de reacción. Este comportamiento pudiera comprenderse si las ecuaciones establecidas necesarias para realizar el análisis cinético de procesos heterogéneos en condiciones dinámicas de temperatura pudieran también ajustarse por alguno de los existentes para analizar reacciones

de orden n . De esta forma CRIADO y MORALES (1976), han demostrado que en el caso de reacciones que siguen mecanismos de Prout-Trompkins o de Avrami-Erofeev, los datos termogravimétricos obtenidos usando una velocidad constante de calentamiento debe obedecer necesariamente la ecuación cinética de primer orden. En contraste, esto no es verdad para datos obtenidos bajo condiciones isoterma. Por otro lado, GIOVANOLI y BRUTSH, (1975), consideran que en el caso de la deshidratación de lepidocrocita (γ -FeOOH) no es posible discernir mediante análisis cinético entre los mecanismos F_1 , D_1 , D_2 , D_3 y D_4 , a todos y cada uno de los cuales se les adaptan sus datos experimentales. En su lugar estos autores preconizan que este tipo de reacciones deben seguirse mediante microscopía electrónica. A similares conclusiones llegan GIOVANOLI y col., 1974, en el caso de la goetita.

Con posterioridad a estos autores, CRIADO y MORALES (1977), han expuesto un método para diferenciar, entre varios mecanismos posibles, el controlante de la reacción. Este procedimiento se basa en realizar el estudio de la descomposición del sólido en condiciones isoterma en el intervalo de temperaturas en el que se obtiene el análisis TG para asignar la función $g(\alpha)$ apropiada.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos al aplicar diferentes mecanismos de reacción a la transformación goetita-hematites, en programa lineal de calentamiento, así como el discernir entre ellos al aplicar el método isoterma.

MATERIALES Y METODOS

Se ha utilizado una goetita muy pura obtenida por el procedimiento de ATKINSON y col. (1967), usándose cada vez cantidades de 15 mg de muestra.

La descomposición térmica de goetita se realizó siguiendo dos procedimientos; uno en régimen isoterma a 250°C y otro en programa lineal de calentamiento de 10°C min^{-1} . Ambas experiencias se realizaron en atmósfera de N_2 (150 mm de Hg), obteniéndose previamente un vacío de 10^{-4} torr en una electrobalanza Cahn, modelo RG, conectada a un sistema de vacío convencional.

CONSIDERACIONES TEORICAS

La ecuación cinética empleada en la literatura para obtener el análisis cinético de la descomposición térmica de sólidos bajo condiciones isoterma en su forma integrada, puede escribirse como

$$g(\alpha) = kt \quad (1)$$

donde α es la fracción de sólido descompuesto después de un tiempo t ; k es la constante de velocidad, relacionada con la temperatura por la ecuación de Arrhenius

$$K = A e^{-3E/RT} \quad (2)$$

y $g(\alpha)$ una función dependiente del mecanismo de reacción.

Para poder realizar el estudio comparativo mencionado anteriormente, las expresiones correspondientes a los mecanismos de difusión que serán estudiadas en este trabajo están incluidas en la Tabla I, junto a las correspondientes a los de Avrami-Erofeev y reacciones de orden 0; 1/2 y 2/3.

Si el análisis cinético se realiza mediante una curva TG obtenida a velocidad constante de calentamiento, $\beta = dT/dt$, y teniendo en cuenta la ecuación (2), la expresión (1) se transforma en

$$g(\alpha) = \int_0^t k dt = \frac{AE}{R\beta} \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{R\beta} p(x) \quad (3)$$

TABLA 1

Símbolo	Expresión Matemática	Proceso controlante de la velocidad de reacción.
D ₁	$\alpha^2 = k t$	Difusión en una dimensión. Ley parabólica
D ₂	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = k t$	Difusión en dos dimensiones. Simetría cilíndrica
D ₃	$[1-(1-\alpha)^{2/3}]^2 = k t$	Difusión en tres direcciones. Simetría esférica. (Jander).
D ₄	$(1-\frac{2}{3}\alpha)-(1-\alpha)^{2/3} = k t$	Difusión en tres direcciones. Simetría esférica. (Ginstling-Brounshtein).
A ₃	$\sqrt[3]{-\ln(1-\alpha)} = k t$	Nucleación "random". Avrami-Erofeev.
F ₁	$-\ln(1-\alpha) = k t$	Nucleación "random". Ley de primer orden.
R ₁	$\alpha = k t$	Movimiento en una dirección de la interfase. Polanyi-Wigner.
R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2} = k t$	Movimiento de la interfase en forma de disco. Hume-Colvin.
R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3} = k t$	Movimiento de la interfase en forma de esfera. Hume-Colvin.

siendo $x = E/RT$ y $p(x)$ una función que ha sido tabulada por DOYLE, 1961, y ZSAKO, 1968, entre otros.

Un método rápido y aproximado para calcular los parámetros de la reacción cinética de la ecuación (3) ha sido propuesto por COATS y REDFERN, 1964. La ecuación (3), después de tomar logaritmos y reagrupar términos, puede escribirse

$$\lg \frac{g(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{AE}{R\beta} - \frac{E}{2,3 RT} \quad (4)$$

Representando el primer miembro de la ecuación (4) frente a $1/T$, se debiera obtener una línea recta de cuya pendiente se calcula la energía de activación de la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestra el diagrama TG de la descomposición de goetita registrado a $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Los valores de α se determinaron a partir de este diagrama, calculándose a continuación los correspondientes $g(\alpha)$, expuestos en la Tabla I. Los valores de la energía de activación aparente y los respectivos coeficientes de correlación, obtenidos al sustituir las diversas funciones $g(\alpha)$ en la ecuación (4), se incluyen en la Tabla II. De estos datos no es posible discernir el mecanismo que rige el proceso, basándose en el concepto de linealidad, ya que todos los modelos conducen a aceptables coeficientes de correlación lineal.

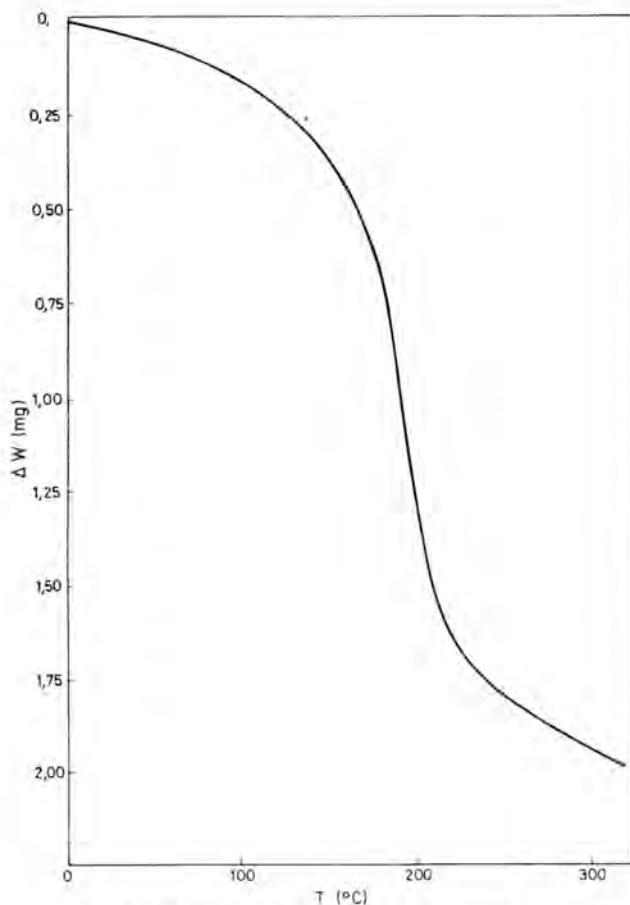


Fig. 1.— Diagrama TG de la goetita. Velocidad de calentamiento $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

Esta situación es frecuente encontrarla a la hora de escoger un mecanismo de reacción, entre varios posibles, como el verdadero controlante de la reacción en el estudio cinético de transformación térmica de sólidos. CRIADO y MORALES (1977), han concluido, basándose en un estudio teórico, que la linealidad del $\lg [g(\alpha)/T^2]$ frente a $1/T$ es una condición necesaria pero no suficiente para asignar inequívocamente una función $g(\alpha)$ dada. Siguiendo el método propuesto por estos autores, se registró la descomposición de la goetita a 250°C , cuyo diagrama se recoge en la figura 2.

Los valores calculados para $g(\alpha)$ correspondientes a todos los mecanismos expuestos en la Tabla I, utilizando los obtenidos en el diagrama isoterma, se incluyen en la Tabla II. Como puede observarse en esta tabla, el mejor coeficiente de correlación obtenido al aplicar todos los mecanismos, es el correspondiente al D_2 .

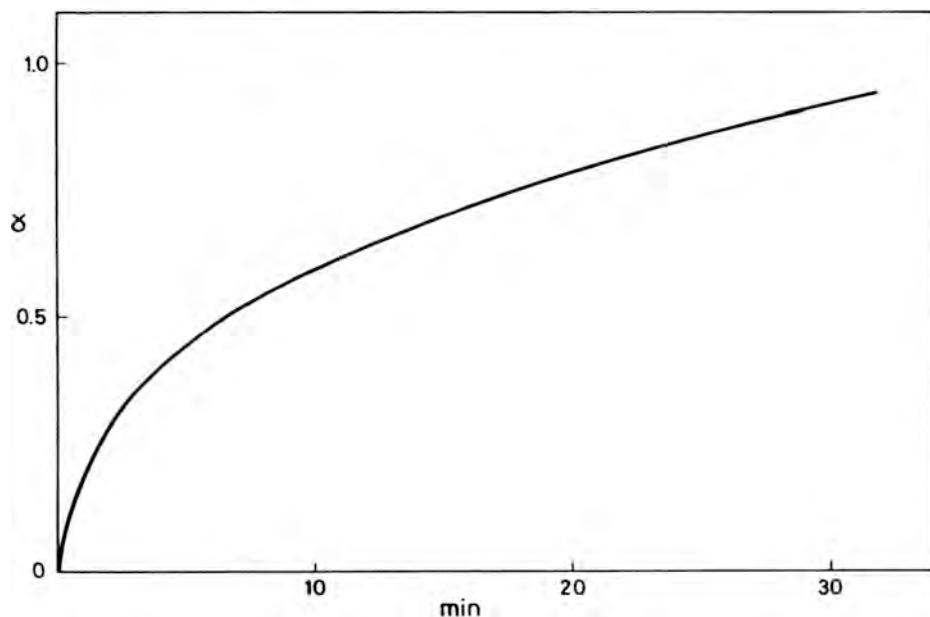


Fig. 2.— Curva de descomposición isoterma de goetita a 250°C .

TABLA 2

Mecanismo	Energía de Activación (kcal/mol)	Coefficiente de Correlación (no isoterma)	Coefficiente de Correlación (isoterma)
D ₁	21,2	0,9871	0,9922
D ₂	23,2	0,9909	0,9996
D ₃	24,1	0,9658	0,5631
D ₄	24,3	0,9887	0,9978
A ₃	14,2	0,9895	0,9945
F ₁	13,3	0,9878	0,9959
R ₁	10,7	0,9857	0,9380
R ₂	11,5	0,9569	0,9741
R ₃	12,1	0,9807	0,9800

La cinética e incluso el mecanismo de reacción de descomposición de sólidos con evolución de H₂O están sujetos a la influencia de la presión parcial de H₂O, de tal forma que cualquier mecanismo derivado sólo de medidas formales es realmente cuestionable. Por tanto, la descomposición de hidróxidos, etc. que producen agua en su descomposición deben ser estudiados en vacío o incluyendo trampas de N₂ líquido con objeto de evitar este efecto, o en su caso tenerlo en cuenta a la hora de asignar el mecanismo.

La transformación de goetita, de estructura ortorrómbica, en hematites, hexagonal romboédrica, es de carácter pseudomórfico, manteniéndose aproximadamente las posiciones de la red original. Las direcciones (100), (010) y (001) de la goetita se convierten en las (001), (010) y (210) de la hematites, respectivamente (GOLDZSTAUB, 1935). La reacción ocurre dentro del sólido, es decir, es una reacción topoquímica, y como el movimiento de los iones se realiza en dos dimensiones de la red de la goetita inicial, podría incluso denominarse topotáctica (GIOVANOLI y BRUTSH, 1975).

De acuerdo con las consideraciones y resultados anteriormente expuestos, el mecanismo asignado D₂ parece ser el más adecuado, desde el punto de vista cinético e incluso del estructural.

En consecuencia, el estudio realizado demuestra que el análisis cinético, mediante la utilización conjunta de un diagrama TG y una curva isoterma, como sugieren CRIADO y MORALES (1977) conducen al establecimiento de un mecanismo como responsable de la transformación de la goetita en hematites mediante la deshidratación de la primera, en contra de lo sugerido por GIOVANOLI y BRUTSH (1975), si bien un estudio por microscopía electrónica paralelo no es desdeñable, pues ayudaría a confirmar el mecanismo asignado cinéticamente.

BIBLIOGRAFIA

ATKINSON, R.J., POSNER, A.M., and QUIRK, J.P. (1967).— Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71, 550–558.

- CLARKE, T.A., EVANS, E.L., ROBBINS, H.G., and THOMAS, J.M. (1969).— Thermodynamic data for decomposition reactions studied by differential scanning calorimetry: A cautionary note. *Chem. Comm.* 266–267.
- COATS, A.W. and REDFERN, J. (1964).— Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201, 68–69.
- CRIADO, J.M. and MORALES, J. (1976).— Defects of thermogravimetry of discerning between first order reaction and those taking place through the Avrami-Erofeevs mechanism. *Thermochim. Acta* 16, 382–387.
- CRIADO, J.M. and MORALES, J. (1977).— Thermal decomposition reactions of solids controlled by diffusion and phase-boundary processes: Possible misinterpretation of the mechanism from thermogravimetric data. *Thermochim. Acta* 19, 305–317.
- DOYLE, C.D. (1961).— Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polymers Sci.* 5, 285–292.
- GIOVANOLI, R., BRUTSH, R., and STADELMANN, W. (1974).— Thermal decomposition of γ - and α -FeOOH. *Proc. 25th Int. Meeting Soc. Chim. Phys., Dijon*, pp. 302–313.
- GIOVANOLI, R. and BRUTSH, R. (1975).— Kinetics and mechanisms of the dehydration of γ -FeOOH. *Thermochim. Acta* 13, 15–36.
- GOLDZSTAUB, S. (1935).— Etude de quelques derives de l'oxyde ferrique (FeO.OH, FeO₂Na, FeOCl); determination de leurs structures. *Bull. Soc. Franc. Miner.* 58, 6–76.
- SHARP, J.H., BRINDLEY, G.W. and NARAHARI ACHAR, N.B. (1966).— Numerical data for some commonly used solid state reaction equations. *J. Amer. Ceram.* 49, 379–382.
- ZSAKO, J. (1968).— Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Phys. Chem.* 72, 2406–2407.

ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD DE LA ADSORCIÓN DE FOSFATO POR GOETITA

Por

L. Madrid

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto.
Apartado 1052. Sevilla.

RESUMEN

Se midió la reversibilidad de la adsorción de fosfato sobre goethita diluyendo suspensiones del óxido con fosfato adsorbido con grandes volúmenes de solución de electrolito libre de fosfato a la misma fuerza iónica.

La aparente irreversibilidad del proceso parece deberse a una reacción lenta de adsorción de parte del fosfato, probablemente originada por heterogeneidades de la superficie.

Se demuestra que si la isoterma de adsorción a pH 4 calculada según el modelo de Stern se supone reversible respecto a la concentración, se necesitan diluciones anormalmente altas para desorber una proporción importante de la cantidad adsorbida.

ABSTRACT

Reversibility of phosphate adsorption by goethite was measured by diluting suspensions of phosphated oxide with large volumes of phosphate-free solutions containing the same electrolyte concentration used for adsorption.

The apparent irreversibility of the process seems to be due to a slow adsorption reaction of part of the phosphate, which is likely to be originated by heterogeneities of the surface.

It is shown that if the adsorption isotherm at pH 4 calculated from the Stern model is assumed reversible to changes in concentration unrealistically high dilutions are needed for desorbing an important proportion of the amount adsorbed.

INTRODUCCION

Se ha admitido durante bastante tiempo que cuando minerales con fosfato adsorbido se lavaban con soluciones en las mismas condiciones de pH y concentración de electrolito que aquéllas en las que tuvo lugar la adsorción, los puntos de desorción resultantes caían por encima de las isotermas de adsorción (ejemplos, HINGSTON y col., 1974; MULJADI y col., 1966). Sin embargo, el hecho de que el fosfato que queda adsorbido sea en gran parte cambiante isotópicamente implica que está en equilibrio con la solución (ATKINSON y col., 1972; CABRERA, 1975; NEOH, 1975). Esto ha conducido a diversos autores a creer que la falta de reversibilidad de las isotermas de adsorción se debe a una aproximación muy lenta al equilibrio durante la adsorción (ejemplos, HINGSTON y col., 1974; MUNNS y FOX, 1976; RYDEN y SYERS, 1977). Algunos de estos autores encontraron incluso una aparente readsorción durante el tratamiento de desorción. RYDEN y SYERS (1977) creyeron que el fosfato inicialmente desorbible (que ellos llamaron "región III" o "adsorbido físicamente") sufría un cambio a formas "qui-

misorbidas" (regiones I y II de sus isotermas) que sólo podían desorberse aumentando el pH.

El propósito del presente trabajo es investigar la reversibilidad de la adsorción de fosfato sobre una goetita sintética, ampliando la evidencia mostrada en otro trabajo (MADRID y POSNER, 1979).

MATERIAL Y METODOS

La goetita utilizada fue sintetizada por el método dado por HINGSTON y col. (1972). Su superficie específica fue de $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y su punto de carga cero (PZC) se encontraba a pH 8.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo añadiendo 6 ml de una suspensión de goetita en agua ($19,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) a frascos de polieteno que contenían 50 ml de soluciones de NaCl de diversas fuerzas iónicas, pH y temperaturas con concentraciones conocidas de ^{31}P + ^{32}P en la forma de KH_2PO_4 . Después de cada tiempo de adsorción elegido se pipetearon muestras de la suspensión y se filtraron a través de filtros Millipore de 0,2 micrometros de tamaño de poro. El ^{32}P se determinó en el filtrado con un contador de centelleo de líquidos por el efecto Cherenkov. La concentración de fosfato y la cantidad adsorbida se calcularon por medio de la razón $^{31}\text{P} : ^{32}\text{P}$ de la solución original utilizada en cada caso.

Los experimentos de desorción se realizaron después de cada período de adsorción tomando muestras de las suspensiones de adsorción acabadas de describir y añadiéndolas a grandes volúmenes de soluciones con la misma fuerza iónica que el experimento de adsorción y condiciones variables de pH y temperatura. Las suspensiones de desorción así obtenidas tenían una razón sólido: solución de 17 a 3.000 veces más diluida que los experimentos de adsorción.

De estas suspensiones de desorción se tomaron muestras a diversos tiempos y se filtraron a través de filtros Millipore, determinándose la concentración de fosfato y la cantidad que queda adsorbida de la forma antes indicada.

Todos los experimentos se agitaron en un agitador orbital a 180 r. p. m., y durante cada toma de muestras las suspensiones se mantuvieron uniformes por medio de un agitador magnético.

RESULTADOS

En una serie de experimentos se emplearon dos concentraciones iniciales de fosfato diferentes, $3,45 \times 10^{-4}$ y $5,76 \times 10^{-4}$ M, el pH de la serie fue 5,6, la fuerza iónica NaCl 0,1 M y la temperatura 25°C . Después de tres diferentes tiempos de adsorción, 16 minutos, una hora y 23 horas, las suspensiones de adsorción se diluyeron de 17 a 3.000 veces, tomando muestras de las suspensiones de desorción resultantes a tiempos entre 30 minutos y 6 días.

La figura 1 muestra los resultados de la variación de la concentración de fosfato con el tiempo de desorción para las diluciones correspondientes a la concentración inicial de $3,45 \times 10^{-4}$ M. Las representaciones gráficas de los resultados correspondientes a la concentración inicial de $3,45 \times 10^{-4}$ M. Las representaciones gráficas de los resultados correspondientes a la concentración inicial de $5,76 \times 10^{-4}$ M son muy similares a las de la figura 1 y por ello no se muestran aquí.

El comportamiento durante las primeras horas de todos los sistemas estudiados difiere según el tiempo de adsorción previa a la dilución. Parece darse un rápido aumento de la concentración de la solución, la cual pasa por un máximo que es más evidente a pequeños tiempos de adsorción y diluciones bajas, y a partir de las 24 horas no hay diferencias significativas entre los diferentes tiempos de adsorción. Estos resultados sugieren que la aparente

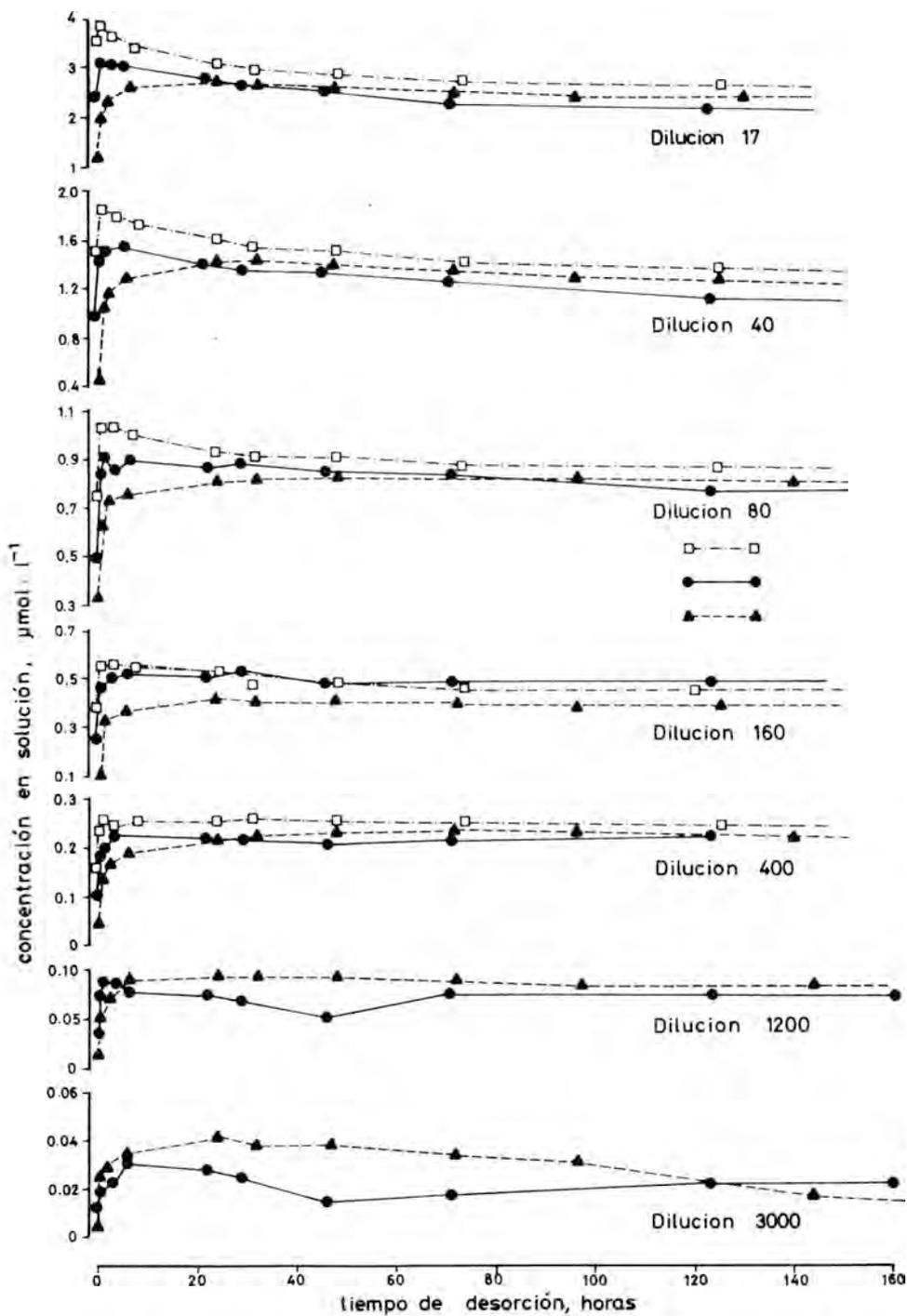


Fig. 1. - Variación de la concentración en solución con el tiempo de desorción para diferentes diluciones.

“readsorción” tras la rápida desorción inicial se debe a una componente lenta de la reacción de adsorción.

Cuando la cantidad de P que queda sobre el óxido después de 5–6 días de desorción para las diversas diluciones se representa gráficamente con respecto a la concentración en solución correspondiente, se obtiene una isoterma de desorción (figura 2). Los resultados caen dentro de una región suficientemente estrecha como para que pueda considerarse una sola curva, independientemente de las condiciones de adsorción (concentración inicial de fosfato y tiempo), aunque los puntos están muy diseminados en la región de concentraciones muy bajas. En esta región es probable que los errores de muestreo y la contaminación por microorganismos tengan un fuerte efecto sobre la concentración de fosfato, y los grandes volúmenes de dilución en dicha región multiplican el efecto de los errores experimentales en la determinación de las concentraciones al calcular el fosfato adsorbido. Todas estas causas pueden ser las responsables de la dispersión de los puntos para concentraciones por debajo de 10^{-7} M. La curva dibujada en la figura 2 es la isoterma de adsorción a pH 5,6 calculada según el modelo de la doble capa de Stern (BOWDEN y col., 1973, 1977). La comparación con dicho modelo se justifica teniendo en cuenta que los parámetros correspondientes fueron calculados por BOWDEN y col. para un margen de concentraciones en las cuales las variaciones relativas de las concentraciones con el tiempo son mucho menores que para las bajas concentraciones alcanzadas en los experimentos descritos aquí.

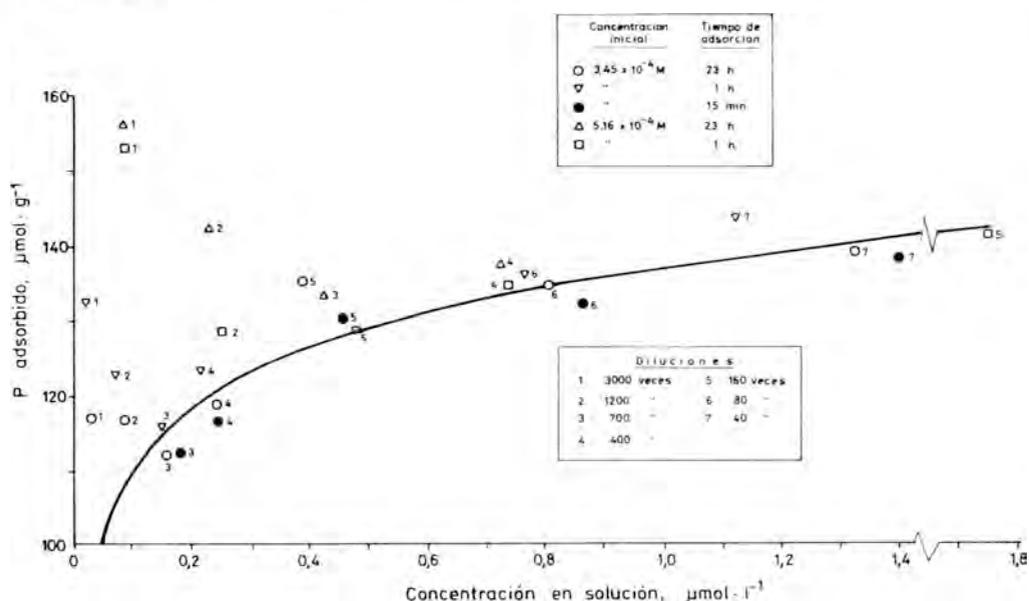


Fig. 2.— Relación entre el fosfato que queda adsorbido tras 5–6 días de desorción y la concentración en solución correspondiente. Línea continua, isoterma de adsorción teórica a pH 5,6.

Con objeto de confirmar las conclusiones anteriores y estudiar la dependencia de la cantidad que queda adsorbida respecto del pH de adsorción, se prepararon suspensiones de adsorción a tres diferentes valores de pH (4, 7 y 10) y tres diferentes concentraciones iniciales de fosfato ($4,61 \times 10^{-4}$, $6,91 \times 10^{-4}$ y $9,22 \times 10^{-4}$ M), y tras tres tiempos de adsorción (15 minutos, 1 hora y 24 horas) se diluyeron 700 veces en condiciones diversas de pH, temperatura y fuerza iónica. Esta dilución se escogió por estar justamente por debajo del límite en el que los errores experimentales provocan la fuerte dispersión de puntos de la figura 2.

Para un conjunto dado de condiciones de desorción y una concentración inicial de fosfato dada, se obtiene un grupo de gráficas como el ejemplo de la figura 3. Después de uno o dos días de desorción, el fosfato adsorbido parece alcanzar un valor de "equilibrio" aparente, único para cada uno de estos grupos de gráficas, el cual no depende ni del pH ni del tiempo de adsorción. Los experimentos con menos fosfato adsorbido a tiempo cero de desorción que dicho valor único adsorben fosfato durante el primer día después de la dilución, y los experimentos con más fosfato adsorbido que el valor de "equilibrio" pierden parte de dicho fosfato adsorbido. Para diferentes condiciones de pH y/o fuerza iónica de la suspensión de desorción se obtienen grupos de curvas enteramente análogas al ejemplo de la figura 3, no mostrándose aquí. Los valores de "equilibrio" calculados a partir de dichos grupos de curvas aumentan cuando la fuerza iónica disminuye para experimentos con pH de desorción inferior al PZC, mientras que ocurre lo contrario cuando el pH de desorción es más básico que el PZC. Por otra parte, dichos valores de "equilibrio" disminuyen cuando el pH de desorción aumenta.

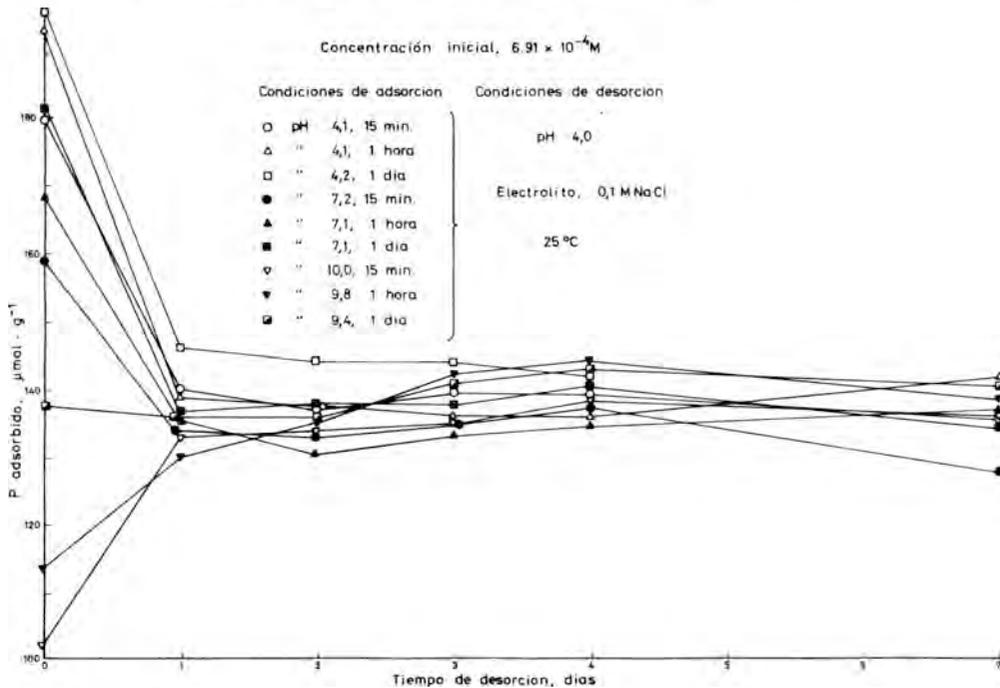


Fig. 3.— Ejemplo de variación del fosfato adsorbido con el tiempo de desorción para varias condiciones de adsorción.

DISCUSION

En los resultados acabados de describir se observa que cuando una suspensión de goetita con fosfato adsorbido se diluye con un volumen grande de solución de electrolito, el fosfato presente en el sistema se redistribuye entre el sólido y la solución. La mayor parte de la reacción ocurre en la primera hora, como puede observarse en la figura 1, y la distribución final no depende de la situación antes de diluir. Si la cantidad de fosfato sobre el sólido después de la redistribución se representa respecto a la concentración en solución para diferentes cantidades de fosfato en el sistema y/o diversas diluciones, se obtiene una curva única sólo en el caso de que la adsorción sea un proceso verdaderamente reversible respecto a la concentración en solución y si el tiempo de equilibración es suficientemente largo. La figura 2 muestra que el comportamiento del sistema estudiado es de este tipo. Por otra parte, el comportamiento del

sistema ilustrado por el ejemplo de la figura 3 sugiere igualmente que entre la solución y el fosfato adsorbido se establece un equilibrio reversible respecto al pH, y la dependencia antes descrita de los valores de "equilibrio" respecto a la fuerza iónica y al pH concuerda con la situación de equilibrio predicha por el modelo de la doble capa de Stern.

Si bien los resultados de este trabajo sugieren que la reacción de adsorción de fosfato por goetita es un proceso reversible, esto no significa necesariamente que el fosfato adsorbido pueda desorberse fácilmente por dilución. Si se considera que el modelo citado (BOWDEN y col., 1973, 1977) representa el sistema goetita-fosfato y se supone que éste es reversible respecto a la concentración, es fácil predecir el comportamiento de dicho sistema para diferentes diluciones: dado un punto de la isoterma teórica de concentración en solución c_1 micromol. m^{-1} y fosfato adsorbido x_1 micromol. g^{-1} para una razón sólido/solución A $g.m^{-1}$, el volumen de solución libre de fosfato que hay que añadir a 1 m^1 del sistema para descender hasta un segundo punto de composición c_2 y x_2 es, en m^1 ,

$$V = \frac{(x_1 - x_2) \cdot A + C_1}{C_2} - 1$$

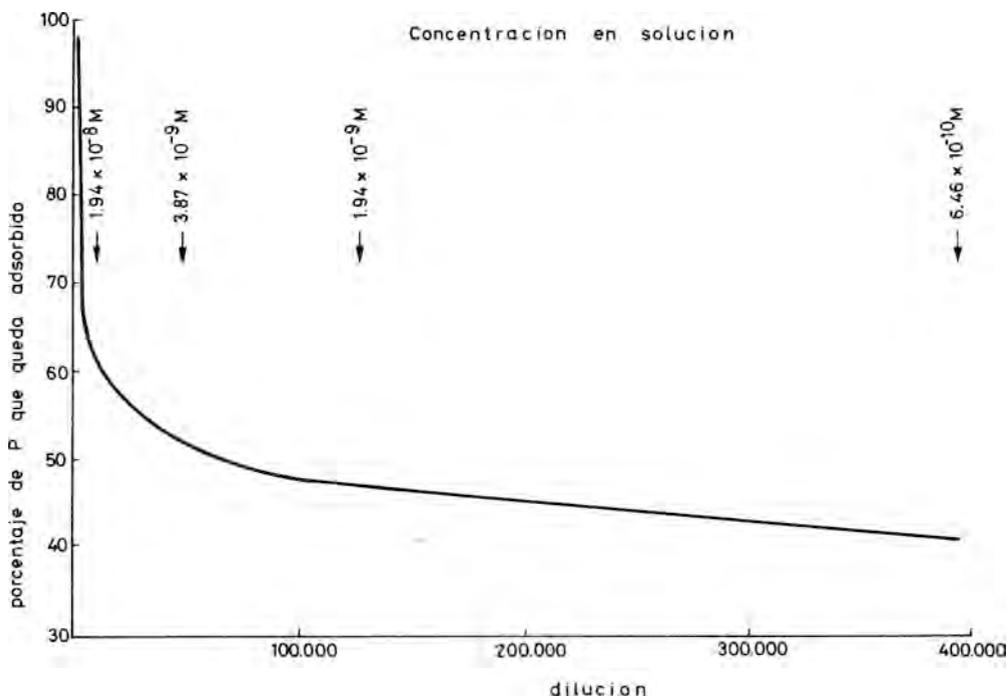


Fig. 4.— Fosfato que queda adsorbido para diferentes diluciones si la isoterma de adsorción teórica se supone reversible respecto a la concentración.

La figura 4 muestra la variación de la cantidad adsorbida (en porcentaje del valor inicial x_1) para varios volúmenes de dilución v , a partir de un sistema de composición análoga a las suspensiones de adsorción utilizadas en este trabajo, $c_1 = 3,45 \times 10^{-5}$ M, $x_1 = 195$ micromol. g^{-1} y $A = 0,0021$ $g.m^{-1}$ a pH 4. Se muestran igualmente algunos valores de las concentraciones en solución correspondientes.

Puede apreciarse que incluso tras una dilución de 100.000 veces (mucho más alta que la dilución máxima utilizada en este trabajo, 3.000), el sólido retiene todavía el 50 por ciento de la cantidad adsorbida en el punto de partida. Esto significa que, aunque la adsorción sea reversible, la dilución necesaria para desorber la mayor parte del fosfato adsorbido a pH 4 sería experimentalmente inaccesible, especialmente por las concentraciones extremadamente bajas que sería preciso determinar.

Los resultados de este trabajo sugieren que la histéresis observada por muchos autores (ejemplos, MULJADI y col., 1966; HINGSTON y col., 1974) puede explicarse considerando una heterogeneidad de la superficie respecto al fosfato, de tal forma que una fracción de aquélla adsorbería muy lentamente. El máximo observado en varias curvas de la figura 1 parece de hecho implicar la existencia de dos o más procesos simultáneos, pero independientes.

BIBLIOGRAFIA

- ATKINSON, R.J., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. 1972.— Kinetics of heterogeneous isotopic exchange reactions. Exchange of phosphate at the alpha-FeOOH—aqueous solution interface. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**: 2201—2211.
- BOWDEN, J.W., BOLLAND, M.D.A., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. 1973.— Generalised model for anion and cation adsorption at oxide surfaces. *Nature* **245**: 81—84.
- BOWDEN, J.W., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. 1977.— Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.* **15**: 121—136.
- CABRERA, F. 1975.— *Estudio de la adsorción isoterma de aniones ortofosfato por óxidos metálicos existentes en la Naturaleza*. Tesis Docotral. Universidad de Sevilla.
- HINGSTON, F.J., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. 1972.— Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.* **23**: 177—192.
- HINGSTON, F.J., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. 1974.— Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.* **25**: 16—26.
- MADRID, L., y POSNER, A.M. 1979.— Desorption of phosphate from goethite. *J. Soil Sci.* **30**: 697—707.
- MULJADI, D., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. 1966.— The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo-boehmite. *J. Soil Sci.* **17**: 212—247.
- MUNNS, D.N., y FOX, R.L. 1976.— The slow reaction which continues after phosphate adsorption: kinetics and equilibrium in some tropical soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* **40**: 46-51
- NEOH, L.S. 1975.— *Desorption of phosphate from goethite*. Ph. D. Thesis, Universidad de W. Australia.
- RYDEN, J.C., y SYERS, J.K. 1977.— Desorption and isotopic exchange relationships of phosphate sorbed by soils and hydrous ferric oxide gels. *J. Soil Sci.* **28**: 596—609.

ESTUDIO DE LA APLICACION DE MINERALES FIBROSOS EN LA INDUSTRIA FARMACEUTICA: INTERACCION CON HIDROCORTISONA

Por

Ma C. Hermosín(1), J. Cornejo(1), J. L. White(2) y
S.H. Hem(3)

(1) Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto.
Apartado 1052. Sevilla. España

(2) Department of Agronomy.

(3) Department of Industrial and Physical Pharmacy, Purdue University,
West Lafayette, Indiana 47907, USA

RESUMEN

La atapulgita se usa en la industria farmacéutica como excipiente inerte en suspensiones acuosas de uso tópico, que contienen hidrocortisona como fármaco activo, habiéndose comprobado que en estas suspensiones se producía una pérdida del contenido en hidrocortisona.

En el presente trabajo se ha estudiado la interacción de hidrocortisona con atapulgita (paligorskita) y sepiolita en medio acuoso. Los resultados muestran que la hidrocortisona en presencia de la atapulgita se degrada por un mecanismo de oxidación-reducción causada por el Fe (III) presente en el mineral. La interacción de hidrocortisona con sepiolita no producía degradación del fármaco, debido a su bajo contenido en hierro, pero tenía lugar una importante adsorción del compuesto orgánico en la superficie externa de este mineral.

Los resultados ponen de manifiesto la ventaja de usar sepiolita en lugar de atapulgita ya que, produciendo ambos minerales la misma viscosidad en suspensión acuosa, el primero no da lugar a la pérdida continua de hidrocortisona en este tipo de preparaciones como ocurre con la atapulgita.

ABSTRACT

The attapulgite (palygorskite) is used in pharmaceutical preparations containing hydrocortisone as active drug. It was known that the hydrocortisone content of these preparations decreased with the time.

This communication presents a study of the interaction of hydrocortisone with attapulgite and sepiolite which are very similar minerals belonging to the fibrous mineral group of clays. The results show that hydrocortisone degraded in presence of attapulgite through an oxidation reduction process, due to the iron content of this mineral. The interaction of hydrocortisone with sepiolite was very different since the drug was not degraded, due to the low iron content of this mineral; however, the hydrocortisone was adsorbed on the external surface of sepiolite.

The results show the convenience to use sepiolite, in place of attapulgite, as a pharmaceutical excipient for drugs which undergo oxidative degradation, since sepiolite has similar rheological properties as attapulgite.

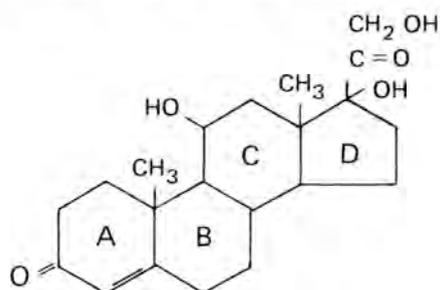
INTRODUCCION

Los minerales de la arcilla se usan ampliamente en la industria farmacéutica, como excipientes inertes en numerosas preparaciones farmacológicas. Sin embargo, es bien conocido que las arcillas no son generalmente inertes y que su interacción con compuestos orgánicos da lugar a fenómenos de adsorción y catálisis.

Recientemente un estudio de la interacción de digoxina con montmorillonita (PORUBCAN y col., 1979) ponía de manifiesto que la superficie de este mineral catalizada la hidrólisis de la digoxina, degradándola. Asimismo, se ha demostrado que la montmorillonita adsorbe fuertemente los fármacos tetraciclina y clindamicina quedando retenidos en sus espacios interlaminares (PORUBCAN y col., 1978). La formación de este tipo de compuestos interlaminares con arcillas puede a veces ser ventajoso para conseguir una formulación de acción sostenida, por liberación del medicamento de forma progresiva (SANCHEZ-MARTIN y col. 1979). De la misma forma, numerosos trabajos han puesto de manifiesto que las arcillas tienen un gran efecto como catalizadores de procesos de oxidación-reducción sobre numerosos compuestos orgánicos (THENG, 1974).

La atapulgita se usa como excipiente inerte en suspensiones de uso tópico, que contienen hidrocortisona como fármaco activo, habiéndose comprobado que en estas suspensiones se producía una pérdida del contenido en hidrocortisona.

La hidrocortisona es una droga del grupo de los corticosteroides cuya fórmula química es la siguiente:



Los diversos estudios sobre la estabilidad de este fármaco (CHULSKI y FORIST, 1958; OESTERLING y GUTTMAN, 1964; ALLEN y DAS GUPTA, 1974) establecen que el principal mecanismo de degradación de la hidrocortisona es la oxidación de la cadena lateral dihidroxiacetónica del C-17 (anillo D), pues aunque se ha visto que puede producirse una rotura del anillo A (ALLEN y DAS GUPTA, 1974), éste es un proceso fotolítico, que puede ignorarse si se toman precauciones contra la luz, y de escasa significancia frente a la degradación por oxidación. Por otro lado MILLER y col. (1963) demostraron que el poder oxidante de la atapulgita es debido, fundamentalmente, a su contenido en Fe (III).

De acuerdo con estos antecedentes, se estudió en principio, la interacción de hidrocortisona con atapulgita (CORNEJO y col. 1980) en cuyos resultados se suponía que el contenido en hierro de la atapulgita era el responsable de la degradación de la hidrocortisona. Posteriormente, y dado que la sepiolita es muy semejante a la atapulgita, se ha estudiado la interacción de hidrocortisona con sepiolita, de la que por tener un contenido en Fe (III) muy bajo se esperaba un comportamiento diferente (HERMOSIN y col. 1980). En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de la interacción de hidrocortisona con atapulgita y sepiolita.

MATERIALES Y METODOS

La atapulgita usada en este estudio fue suministrada por Pharmasorb Colloidal Engelhard Minerals and Chemical Corp., Merilo Park (NJ, USA) y la sepiolita de Vallecas, Madrid (España). La pureza de estas muestras se estudió por difracción de rayos X, comprobándose que estaban compuestas de atapulgita acompañada por una pequeña cantidad de cuarzo y sepiolita acompañada de una pequeña cantidad de calcita, respectivamente.

El contenido en hierro total de estas muestras se realizó, según el método de ROTH y col. 1969, disolviendo previamente las mismas en ácido fluorhídrico. Para eliminar el posible contenido en hierro amorfo de la atapulgita, se trataron, separadamente, dos muestras de este mineral por el método del citrato-ditionito (JACKSON, 1969) y con HCl 0.1 N (MILLER y col. 1969). El Fe en estos extractos se determinó por el método colorimétrico de la α -fenantrolina (JACKSON, 1969).

La hidrocortisona, adquirida en School of Pharmacy de Purdue University, era de grado de pureza reactivo análisis, al igual que todos los demás reactivos usados en el presente trabajo.

ANALISIS DE HIDROCORTISONA

Para analizar la hidrocortisona en solución, se empleó un método de cromatografía líquido-líquido de alta presión (HPLC), recomendado para el análisis de hidrocortisona en tabletas (Analysis of Pharmaceutical Products, Waters Associates Inc., Milford, Mass., UDA, 1976, p. 9) con algunas modificaciones. El cromatógrafo usado fue un Waters Associates, Modelo ALC, equipado con un detector ultravioleta, operando a 254 nm, y un portal de inyección de 20 μ l. La columna usada estaba rellena de octadecilsilano (Partisil-10 ODS, Whatman Inc., Clifton, NJ, USA), empleando como fase móvil una mezcla acetonitrilo: agua (35:65). Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron: velocidad de flujo, 1 ml/min; presión, 1000–1200 psi; temperatura, ambiente; y atenuador del UV 0.02 unidades de la escala total de absorbencia. Se obtenían rectas de calibración para la determinación cuantitativa, representando altura de picos frente a concentraciones. No se identificaban los productos de degradación, pero su concentración relativa era referida a la altura observada de sus respectivos picos.

La concentración de hidrocortisona en solución se determinaba también por espectrofotometría ultravioleta a 254 nm. Esta determinación, aunque es menos específica que la cromatográfica, se realizaba para comprobar si se producía rotura en el anillo A de la molécula de hidrocortisona, que es el responsable de la absorción de luz a esta longitud de onda.

ESTUDIOS CINETICOS

Para estudiar el cambio de la concentración de hidrocortisona con el tiempo, se mezclaban 25 ml de una solución acuosa de hidrocortisona (200 mg/l) con 300 mg de arcilla, en tubos de centrifuga herméticamente cerrados, y el pH de la suspensión se ajustaba a 8.4. La suspensión se mantenía en un baño de temperatura controlada a 23°C, por intervalos de tiempo de 0 a 168 horas. A cada intervalo de tiempo la correspondiente suspensión se centrifugaba, el supernadante se filtraba y en él se determinaba la concentración de hidrocortisona por HPLC y espectrofotometría UV. Paralelamente, una solución control de hidrocortisona en agua a pH 8.4 era analizada de la misma forma.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos indicaron que, de acuerdo con la bibliografía, la hidrocortisona era estable en solución acuosa a 23°C y pH 8.4, de forma que su concentración, medida tanto por HPLC como por espectrofotometría UV, permanecía invariable después de una semana. En cambio, en presencia de atapulgita la concentración de hidrocortisona en solución, cuando se media por HPLC, disminuía rápidamente, apareciendo en los correspondientes cromatogramas, junto al pico de la hidrocortisona, otros dos picos adicionales que correspondían a dos productos de degradación de la misma. La Figura 1 muestra uno de los cromatogramas en el que aparecen tres picos cuyos tiempos de retención son de 8 min. para la hidrocortisona, y de 2.5 y 11 min. para los productos de degradación ácido y neutro respectivamente, que de acuerdo con la bibliografía (OLSON, 1973) derivan de la oxidación de la cadena lateral dihidroxiacetónica (C-17) de la hidrocortisona. En la Figura 2 se muestra la evolución de la hidrocortisona y sus productos de degradación en función del tiempo de contacto de la solución de hidrocortisona con atapulgita, observándose que al mismo tiempo que disminuye la concentración de hidrocortisona, aumentan las de los productos de degradación indicando que estos provienen directamente de la desaparición de aquélla.

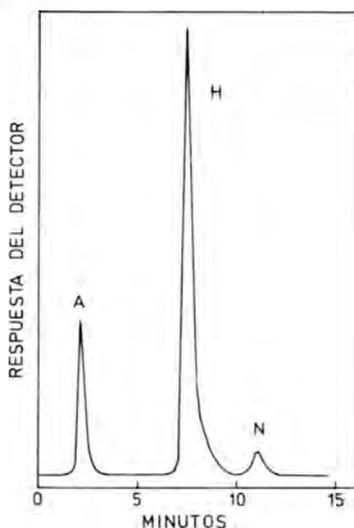


Fig. 1.— Cromatograma típico (HPLC) de hidrocortisona (H) en presencia de atapulgita y sus productos de degradación (A y N).

La degradación de la hidrocortisona tiene lugar en la cadena lateral de la molécula y no en el anillo A, que es la otra posibilidad, puesto que cuando se mide la concentración de hidrocortisona por espectrofotometría UV, durante una semana de interacción con atapulgita, permanece prácticamente constante, salvo una pequeña disminución inicial (Figura 3).

En la Figura 3 se representa el logaritmo de la concentración de hidrocortisona frente al tiempo de contacto con atapulgita original, medidas por las técnicas de HPLC y UV, y para una muestra de atapulgita tratada con una solución de citrato-ditionito, con objeto de observar el efecto de la extracción del hierro superficial amorfo de la arcilla. En esta figura se observa que la concentración de hidrocortisona medida por espectrofotometría UV, cuando se encuentra en presencia de la atapulgita original, permanece constante después de un pequeño descenso observado en la primera hora de reacción, lo que parece ser debido a la desaparición del esqueleto corticosteroide de la disolución por adsorción, bien de la hidrocortisona o de sus productos de

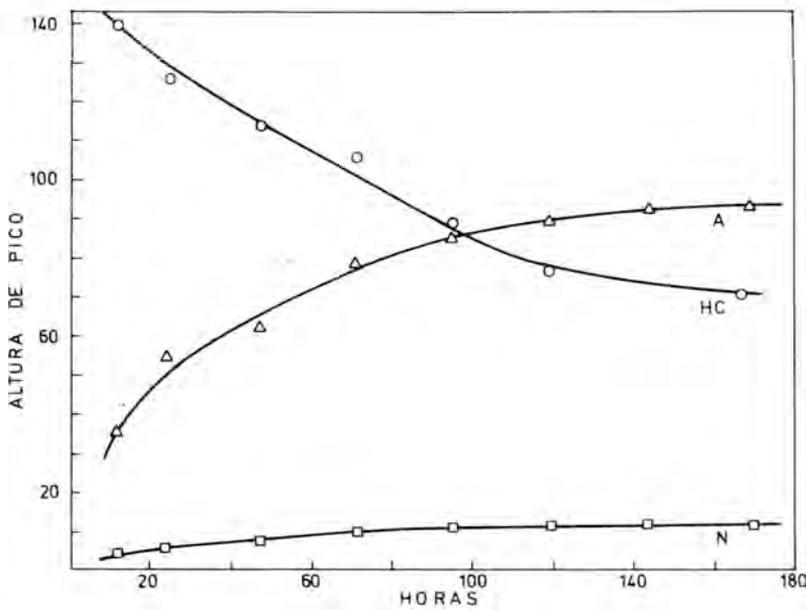


Fig. 2.— Evolución de la hidrocortisona (HC) y sus productos de degradación (A y N) en presencia de atapulgita.

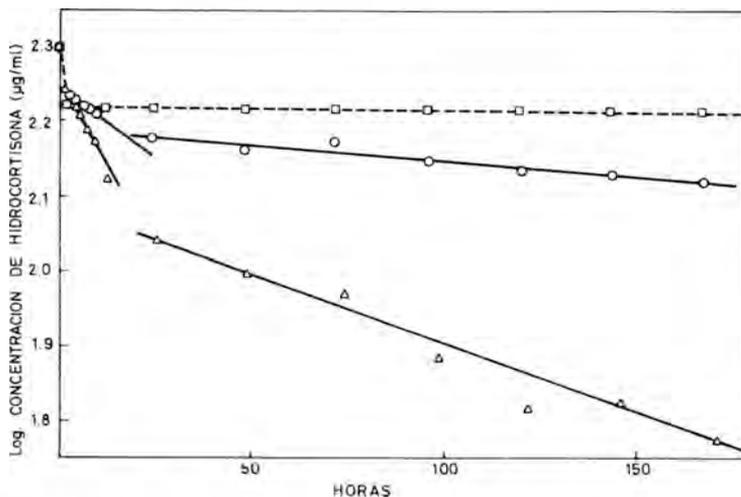


Fig. 3.— Cambio en la concentración de hidrocortisona con el tiempo. \square , en presencia de atapulgita original, medida por espectrofotometría UV; Δ , idem, medido por HPLC; y O, en presencia de atapulgita tratada con citrato-ditionito, medido por HPLC.

degradación, en la superficie de la atapulgita. No obstante, los espectros IR de la atapulgita tratada con la solución de hidrocortisona no mostraron la presencia de compuesto orgánico alguno (CORNEJO y col., 1980). La relación del logaritmo de la concentración de hidrocortisona, medida por HPLC, con el tiempo, no muestra ser lineal a lo largo de todo el período estudiado, sin embargo, el proceso puede considerarse consistente en dos fases de cinética de primer orden, una primera rápida caracterizada por la constante de velocidad k_1 , seguida de otra fase más lenta, caracterizada por una constante k_2 . Esta cinética en dos fases se obtuvo igual-

TABLA I: Estabilidad de hidrocortisona en solución acuosa a 23°C, en presencia de diversos agentes.

Agente presente en la solución	Contenido total de hierro (mg/g)	K_1 (hr ⁻¹)	K_2 (hr ⁻¹)
Atapulgita	26.6	20.2×10^{-3}	4.4×10^{-3}
Atapulgita tratada con citrato-ditionito	26.0	8.1×10^{-3}	2.3×10^{-3}
Atapulgita tratado con HCl 0.2 N	25.9	7.1×10^{-3}	0.9×10^{-3}
FeCl ₃	0.3 (mg/ml)	0	0

mente para la atapulgita después de tratada tanto con citrato-ditionito como con HCl 0.2 N, con objeto de extraerle el hierro amorfo. Los valores de k_1 y k_2 obtenidos en cada caso, se recogen en la Tabla I, donde se observa que, efectivamente, al disminuir el contenido en hierro de la atapulgita, disminuyen las constantes de velocidad, indicando que la degradación de la hidrocortisona en presencia de atapulgita es un proceso de oxidación-reducción directamente relacionado con el contenido en hierro, tanto amorfo como estructural, del mineral.

La degradación de la hidrocortisona en presencia de atapulgita según una cinética de primer orden en dos fases, con diferentes constantes de velocidad, puede interpretarse en base a la existencia en la arcilla de Fe³⁺ en diferentes posiciones estructurales (CORNEJO y col., 1980), con distinta accesibilidad. Respecto a este efecto, es conveniente señalar que se realizó una experiencia similar a las anteriores, pero sustituyendo la arcilla por FeCl₃, en cantidad equivalente al contenido en hierro de la atapulgita, no observándose degradación de la hidrocortisona durante la semana que estuvieron en contacto. Ello indica que el Fe³⁺ por sí solo no ejerce efecto oxidante sobre la hidrocortisona, siendo pues necesaria la presencia de la estructura del mineral.

Los resultados de la interacción de hidrocortisona y sepiolita fueron muy diferentes a los expuestos anteriormente para la atapulgita. Los análisis por HPLC de las soluciones de hidrocortisona después de la interacción con sepiolita mostraban una disminución progresiva de la concentración del fármaco, no obstante los cromatogramas no mostraban prácticamente formación de productos de degradación. Los productos de degradación (A y N) de la hidrocortisona en presencia de sepiolita, cuyos tiempos de retención eran los mismos que los obtenidos en el caso de la atapulgita, venían dados por pequeños picos cuya altura no aumentaba al disminuir la concentración de hidrocortisona con el tiempo, tal como se observa en la Figura 4, indicando que la hidrocortisona que desaparecía de la disolución no estaba transformándose totalmente en dichos productos. Por otra parte, la variación de la concentración de hidrocortisona en estas disoluciones medida por espectrofotometría UV, era igual que la medida por HPLC, indicando que esta disminución en concentración no era debida a degradación, sino a desaparición de la hidrocortisona de la solución.

La Figura 5 muestra la relación entre el logaritmo de la concentración de hidrocortisona y el tiempo de contacto con la sepiolita, a la vez que recoge la correspondiente a la atapulgita a efectos comparativos. En esta figura puede observarse que la evolución de la concentración de

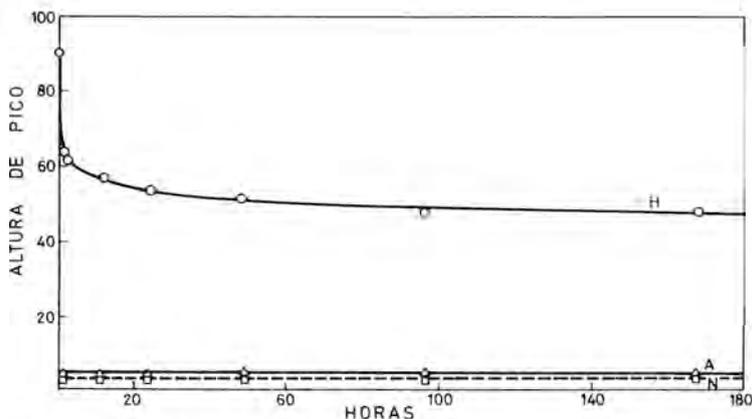


Fig. 4.— Evolución de la Hidrocortisona (H) y sus productos de degradación (A y N) en presencia de sepiolita.

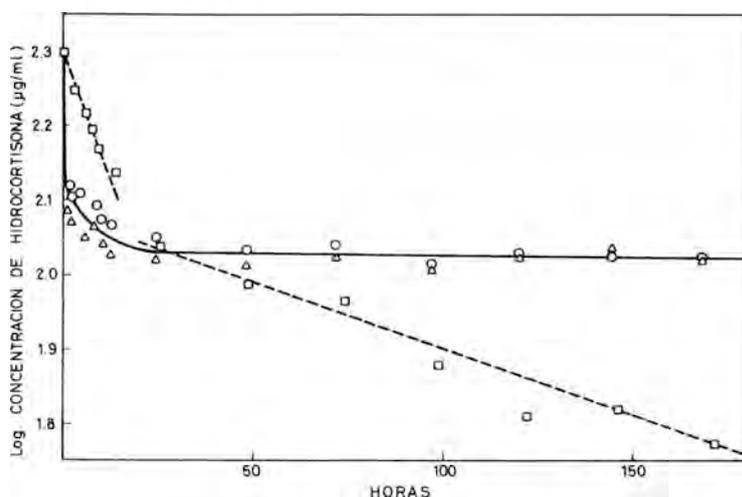


Fig. 5.— Cambio de la concentración de hidrocortisona con el tiempo: □, en presencia de atapulgit medida por HPLC; △, en presencia de sepiolita medida por HPLC y ○, idem, medida por espectrofotometría UV.

hidrocortisona en presencia de sepiolita es completamente diferente a cuando lo está en presencia de atapulgit, no adaptándose a una cinética de primer orden, ni en una ni en dos fases. La concentración de hidrocortisona disminuye bruscamente en la primera hora alcanzando un valor constante después de 24 horas de contacto; este tipo de evolución caracteriza a los procesos de adsorción. En efecto, todos estos resultados indican que, salvo una pequeña fracción degradada al principio cuando la superficie de la sepiolita está libre, la hidrocortisona está siendo adsorbida, en lugar de degradada, por la sepiolita. La adsorción de hidrocortisona por la sepiolita fue comprobada por espectroscopía IR (HERMOSIN y col., 1980), observándose en los espectros de la arcilla tratada con el fármaco las bandas correspondientes a la hidrocortisona. Este proceso de adsorción se ha estudiado (HERMOSIN y col., 1980), demostrándose que se trata de una adsorción débil en el que la hidrocortisona parece estar unida por puentes de hidrógeno a la superficie de la sepiolita, siendo posible su desorción parcial mediante lavados con agua.

El comportamiento diferente de la sepiolita, con respecto a la atapulgita, frente a la hidrocortisona puede explicarse por: a) su bajísimo contenido en hierro (3.13 mg/g) que la hace menos activa en la degradación oxidativa del fármaco y b) por su mayor superficie y cantidad de grupos Si-OH superficiales activos en los procesos de adsorción, que facilitan el que la droga sea retenida por la superficie de este mineral.

Estos resultados indican que la sustitución de atapulgita por sepiolita en preparaciones farmacéuticas conteniendo drogas susceptibles de ser degradadas por procesos oxidativos, puede ser ventajosa teniendo en cuenta que ambos minerales producen prácticamente la misma viscosidad en suspensión acuosa (HERMOSIN y col., 1980).

BIBLIOGRAFIA

- ALLEN, A.E. y DAS GUPTA, V. (1974).— Stability of Hydrocortisone in Polyethylene Glycol Ointment Base. *J. Pharm. Sci.*, **63**, 107–109.
- CHULSKI, T. y FORIST, A.A. (1958).— The Effects of Some Solids Buffering Agents in Aqueous Suspension on Prednisolone. *J. Amer. Pharm. Assoc.*, **47**, 553–555.
- CORNEJO, J., HERMOSIN, M.C., WHITE, J.L., PECK, G.E., y HEM, S.L. (1980).— Oxidative Degradation of Hydrocortisone in the Presence of Attapulgit. *J. Pharm. Sci.*, (en prensa).
- HERMOSIN, M.C., CORNEJO, J., WHITE, J.L., y HEM, S.L. (1980).— Sepiolite: A Potential Excipient for Drugs Subject to Oxidative Degradation. *J. Pharm. Sci.*, (enviado a publicación).
- JACKSON, M.L. (1969).— *Soil Chemical Analysis. Advanced Course*, 2nd Ed., University of Wisconsin, Madison, Wisconsin USA, pp. 44 y 57.
- OESTERLING, T.O. y GUTTMAN, D.E. (1964).— Factors influencing Stability of Prednisolone in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.*, **53**, 1189–1192.
- OLSON, M.C. (1973).— Analysis of Adrenocortical Steroids in Pharmaceutical Preparations by High-Pressure Liquid-Liquid Chromatography. *J. Pharm. Sci.*, **62**, 2001–2007.
- PORUBCAN, L.S., BORN, G.S., WHITE, J.L. y HEM, S.L. (1979).— Interaction of Digoxin with Montmorillonite: Mechanism of Adsorption and Degradation. *J. Pharm. Sci.*, **68**, 358–361.
- PORUBCAN, L.S., SERNA, C.J., WHITE, J.L., y HEM, S.L. (1978).— Mechanism of Adsorption of Clindamicyne and Tetracycline by Montmorillonite. *J. Pharm. Sci.*, **67**, 1081–1087.
- ROTH, C.B., JACKSON, M.L., y SYERS, J.K. (1969).— Deferration Effect on Structural Ferrous–Ferric Iron Ratio and CEC of Vermiculites and Soils. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 253–264.
- SANCHEZ–MARTIN, M.J., SANCHEZ–CAMAZANO, M., VICENTE, M.A., y DOMINGUEZ, A. (1979).— Adsorción de Propanolol por Montmorillonita. *IV Reunión Anual de la Sociedad Española de Arcillas, Santander*, pp. 13.
- THENG, B.K.G. (1974).— Organic Reactions Catalyzed by Clay Minerals. En *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Adam Hilger, London, pp. 261–292.

PARTE II
MINERALOGIA – PETROLOGIA

**APLICACION DE LOS GEOTERMOMETROS Y GEOBAROMETROS DE
CORDIERITA–GRANATE Y CORDIERITA–BIOTITA AL DISCERNIMIENTO
DE LA EVOLUCION DEL PROCESO ANATECTICO EN EL COMPLEJO
MIGMATITICO DE LA UNIDAD DE (TIPO) BLANCA
(Zona Bética, N de Estepona, Andalucía)**

Por

Rafael L. Torres–Roldán

Departamento de Petrología, Departamento de
Investigaciones Geológicas de Granada (C.S.I.C.),
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

RESUMEN

El complejo migmatítico de la unidad de (tipo) Blanca, al N. de Estepona, se compone de tres distintos litotipos. Dos de ellos son movilizados anatéticos de carácter granitoide (tipos III y II) de los cuales el segundo contiene abundantes enclaves de composición restítica (aluminosa) que constituyen el litotipo I. El análisis petrológico del conjunto sugiere que la diferenciación de estos litotipos ha sido debida a un proceso de fusión fraccionada en condiciones plurifaciales. La generación de los movilizados con enclaves representa, en este sentido, el clímax térmico de todo el proceso, y parece haber ocurrido en condiciones de infraturación de agua. El mecanismo esencial estuvo ligado a la descomposición incongruente de biotita (+ sillimanita, + Q), momento en el que ocurrió también la individualización de los enclaves, compuestos por la fracción no fusible bajo esas condiciones, originada durante este proceso. Esta fracción en la que coexisten dos asociaciones divariantes con cordierita y granate (co-gra-bi y co-gra-sill) se conserva actualmente sólo en los enclaves, ya que en el movilizado resultó más tarde casi completamente destruido por reacción con el fundido; el estudio de las relaciones de fases producidas en estos dos diferentes estadios, sugiere que el paso de uno a otro fue debido a un incremento en la saturación en volátiles de la fase fundida, causado a su vez por un descenso de P total en el sistema, en condiciones prácticamente isotérmicas.

ABSTRACT

The migmatite complex in the western part of the (type) Blanca unit (North of Estepona) is composed of three distinct lithotypes. Two of them consist in granitic anatectic mobilisates (types III and II), of which the second (type II) contains abundant restitic material in the form of discrete inclusions (aluminous enclaves; lithotype I). The petrological analysis of the complex suggest that the differentiation of these lithotypes resulted from a fractionated melting process under plurifacial conditions. The thermal maximum of the event was probably reached in the moment in which the granitic mobilisate rich in enclaves was generated. The corresponding reaction involved the incongruent breakdown of biotite (plus sillimanite, plus Q) under $P_{H_2O} < P_{total}$, which was accompanied by the individualization of the enclosed aluminous enclaves. With few exceptions, the non-fusible fraction (composed of two divariant assemblages: co-gar-sill and co-gar-bi) has been preserved only in these enclaves, as long as, in the mesostasis, it was nearly completely destroyed by further reaction with the melt. The study of phase relations both in the enclaves and in the mobile fraction, leads to the conclusion that the change in mineral assemblages between these two stages was due to an increase in the water saturation of the melt, caused by a concomitant descent of P_{total} under nearly isothermal conditions.

1.— INTRODUCCION

La unidad de Blanca es una de las entidades estructurales que componen el edificio de la porción más occidental de la Zona Bética (al W. de Málaga). Fue definida inicialmente por MOLLAT (1968) en el sector de la Sierra Blanca —de donde la denominación— y sus afloramientos están comprendidos sobre todo este área de Sierra Blanca y Sierra de Mijas (al N y Ne de Marbella), a los que cabe añadir, posiblemente, otros retazos menos extensos localizados en el flanco meridional de Sierra Bermeja y a lo largo del valle del Río Guadaiza (véase la figura 1). Si, no obstante, se tiene en cuenta que la posición tectónica global de la unidad aún no está suficientemente esclarecida, lo cual entre otras cosas no descarta la posibilidad de que todos estos afloramientos representen a series en posición estructural diferente —es decir, dos ó más unidades distintas— se comprende la necesidad de adoptar una cierta precaución al hacer referencia sobre todo a los afloramientos aislados más occidentales mencionados más arriba, al menos en tanto que no se disponga de datos que aseguren una correlación estructural con la unidad-tipo de Sierra Blanca. Esta es, puesto que las rocas estudiadas en este trabajo se encuentran en uno de ellos, la justificación del apelativo "(tipo) Blanca" utilizado en el título de esta nota. El lector interesado podrá encontrar más datos en relación con el encuadramiento y otras cuestiones relativas a la unidad de Blanca en los artículos de MOLLAT (op. cit.), BUNTFUSS (1970), MAUTHE (1971), DIDON et al. (1973), WESTERHOF (1975; 1977) y LUNDEEN (1978), así como en otras referencias que en ellos se citan.

Con todo, y ello a pesar de la nota precautoria de más arriba, es innegable que las semejanzas de todo tipo entre los materiales de todos estos afloramientos son en extremo sugerentes, hasta el punto de que, en opinión del presente autor, se haga mandatario el considerar en principio a todo el conjunto como equivalente. Estas semejanzas incluyen muy particularmente el hecho de que todos estos materiales muestren un metamorfismo de características genéticas que son uniformes, al menos por cuanto puede ser juzgado con los datos actualmente disponibles. El metamorfismo en cuestión está sobre todo patentizado por una secuencia de asociaciones minerales típicas de un gradiente de baja presión, aunque, como se verá más adelante, en esta seriación no está probablemente representado más que un último estadio evolutivo de la historia metamórfica de estas rocas. En efecto, estudios recientes por parte de WESTEROF (1975) y el autor han puesto de manifiesto el que esta última es más compleja de lo sospechado previamente, tema que precisamente es el sujeto de este trabajo.

La interpretación dinámica de este metamorfismo en la unidad de Blanca se ha erigido en uno de los temas béticos más debatidos en tiempos recientes, hecho que es perfectamente comprensible dadas las implicaciones que ello puede tener en relación con un buen entendimiento del proceso de emplazamiento del batolito ultramáfico de Sierra Bermeja y, en general, de la evolución geodinámica de este segmento de las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas. Hasta el momento presente, puede decirse que han sido emitidas casi tantas hipótesis como investigadores se han ocupado del tema. LOOMIS (1972a), por ejemplo, ha interpretado esta seriación metamórfica en términos monofaciales y monocíclicos ("the hornfels series"), y a los materiales correspondientes como la porción geométricamente superior de la aureola de contacto de la intrusión ultramáfica ("roof pendants"). Más tarde, y en base a las evidencias de una evolución plurifacial mencionadas anteriormente, esta idea ha sido modificada por WESTERHOF (1977), en el sentido de relacionar esta evolución más compleja con la superposición de aureolas de contacto en niveles corticales progresivamente más someros. LUNDEEN, en cambio, propone un origen distinto para el grupo actual de asociaciones minerales y, ya muy alejada de la hipótesis original de LOOMIS (op. cit.), viene a sugerir que fue producido, tras una fase previa de cataclisis y brechificación, por el emplazamiento "en caliente" de los materiales ultramáficos sobre la unidad de Blanca. El lector puede juzgar por sí mismo cuán complicado es el status actual del debate sobre el origen y evolución del meta-

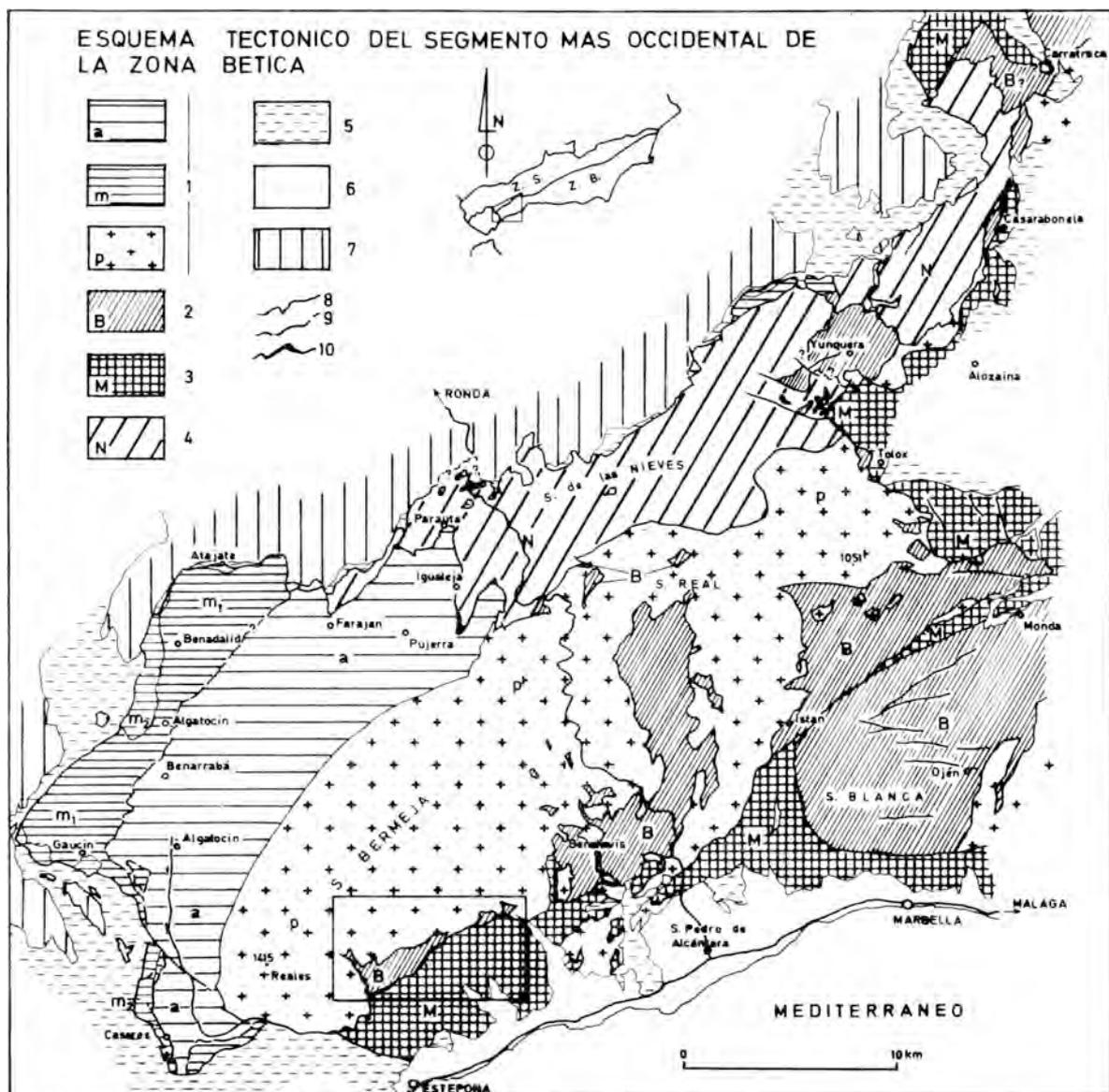


Fig. 1.— Mapa tectónico del tercio más occidental de la Zona Bética. Construido sobre la base de la compilación de MAUTHE (1971; véase este artículo para las fuentes originales), parcialmente modificada. Clave de la leyenda: 1. Unidad de Casares: 1a secuencia de tipo alpujárride, 1m secuencia de tipo maláguide (Paleozoico rayado grueso; Cobertera permomesozoica rayado fino), 1p rocas ultramáficas. 2: Unidad de (tipo) Blanca. 3: Unidad maláguide (s.str.). 4: Unidad de Nieves-Pireta. 5: "Flyschs". 6: Materiales post-manto. 7: Unidades externas. 8: Contacto mecánico. 9: Contacto mecánico pre-metamórfico. 10: Serpentina de tipo "marginal". En recuadro, el área investigada.

morfismo en la unidad de Blanca y sus relaciones, pasadas y presentes, con las peridotitas, situación que es difícil de explicar en términos satisfactorios.

Como contribución al esclarecimiento de este problema, el autor ha realizado un estudio detallado de los materiales de la unidad de (tipo) Blanca que afloran en el Macizo de Los Reales (Véase la figura 1) con la intención expresa de llevar a cabo un reexamen, sobre las mismas rocas, de las conclusiones previas y discordantes de LOOMIS (1972a) y LUNDEEN (1978), y de su aplicación al contexto regional. Dado el carácter de esta nota, sin embargo, sólo una breve e indispensable referencia al resultado de este análisis será hecha en los apartados que siguen (véase Torres—Roldán, en preparación, para más detalles), en relación con el objetivo concreto de discutir los resultados de la aplicación de algunos métodos geotermométricos y barométricos mineralógicos al modelo petrológico propuesto.

2.— BREVE RESUMEN DE LA PETROGRAFIA Y PETROGENESIS DEL COMPLEJO MIGMATITICO DE LA UNIDAD DE (TIPO) BLANCA

La secuencia de rocas de este tipo que aflora en el Macizo de Los Reales está compuesta en lo esencial por rocas carbonatadas metamórficas y metapelitas, términos que se encuentran intercalados entre sí, sin que las relaciones geométricas mutuas previas al metamorfismo puedan actualmente ser precisadas con seguridad. Sólo la petrografía y petrogénesis de las metapelitas va a ser considerada. Estos derivativos pelíticos y semipelíticos muestran una clara evidencia de metamorfismo de alto grado, lo cual ha resultado en una transformación prácticamente completa del cuerpo rocoso original, vía diferenciación metamórfica y, sobre todo, fusión parcial avanzada. Este último proceso ha sido tan extensivo como para que prácticamente no se conserven fragmentos que puedan ser propiamente considerados como paleosomas (cf. MEHNERT, 1968, para la explicación de los términos utilizados), de modo que la práctica totalidad del complejo está constituido por movilizados anatéticos de carácter granitoide. Sobre la base de relaciones de campo, estructura y composición química y mineralógica, estos movilizados pueden ser subdivididos en dos grupos (tipos III y II), de entre los cuales el segundo está además caracterizado por contener numerosos enclaves discretos de composición restítica que constituyen el litotipo I. Todos ellos se describen separadamente a continuación:

A. Movilizados sin enclaves (litotipo III).

Se distinguen fácilmente en el campo por encontrarse con frecuencia en relación de intrusión —es decir, en forma de diques con contactos netos— respecto del resto de los litotipos presentes. Típicamente, su composición es la de un leucogranito rico en feldespato alcalino que ocasionalmente contiene cordierita u otros silicatos aluminosos del tipo de la turmalina o dumortierita. Junto a esta asociación presumiblemente primaria, otras fases menos comunes tales como una mica incolora, nueva biotita y andalucita son el resultado de reacciones retrógradas respecto de la asociación "ígneas" original.

Debido a las generalmente reducidas cantidades modales de elementos mineralógicos ferromagnesianos, los movilizados de esta clase son de color más claro, comparados con los que contienen enclaves. Existen, sin embargo, tipos intermedios a este respecto en los que el contenido en fases "solidus" tales como cordierita que tiende al que es propio de estos últimos. Tales tipos "intermedios" se encuentran exclusivamente como cuerpos no intrusivos, formando parte de lechos más leucocrátos intercalados, y con bordes difusos a la escala del mm-dm, en el seno de los movilizados con enclaves. La textura más común en este tipo de diferenciados es de tipo granular (con indicios megascópicos de orientación por flujo tan sólo en el caso de determinados tipos con fenocristales de feldespato), salvo en los tipos intermedios

mencionados más arriba, que sí suelen poseer una foliación grosera de flujo, similar a la de los movilizados con enclaves adyacentes.

De los componentes esenciales (feld-K, cuarzo y plagioclasa), la plagioclasa es el mineral que desarrolla un hábito idiomorfo con más frecuencia, lo que sugiere una cristalización precoz a partir del fundido inicial. Este hecho está en buen acuerdo con algunos resultados experimentales sobre sistemas haplogranodioríticos (LUTH, 1976) y, si el fundido pudiera asumirse como aproximadamente saturado en agua, indicaría que la cristalización comenzó bajo condiciones de presión relativamente altas (en el orden de 4 Kb; véase WITNEY, 1975). Estas plagioclasas suelen estar zonadas de modo sencillo, con límites idiomorfos entre zonas y sin signos de reabsorción. El intervalo composicional oscila entre un núcleo An_{23-30} (determinación óptica) y un borde subordinado albitico (An_{6-0}). El feldespato alcalino es raramente idiomorfo. Aparece regularmente como finamente perítico, a veces intercrecido con moscovita secundaria y con bordes usualmente involucrados en texturas de tipo simplectítico con plagioclasa, cordierita u otros silicatos accesorios.

Como fue indicado más arriba, biotita y cordierita son los únicos silicatos de Fe-Mg presentes en cantidad no accesoría en estos movilizados (con la excepción eventual de turmalina). Ninguna de las muestras examinadas contiene siquiera relictos de granate, que son comunes en los movilizados de tipo II. La biotita, al igual que la moscovita, es en buena parte una fase secundaria, producto de reacción subsólida entre cordierita y feldespato alcalino. La cordierita, sin embargo, puede ser considerada como una fase "líquidus", junto con una fracción, difícil de estimar, de biotita. Normalmente se encuentra como inclusión en feldespatos o como cristales independientes de tendencia al idiomorfismo.

El volumen total de este tipo de movilizados no puede ser estimado con seguridad debido a limitaciones de afloramiento. Con todo cabría quizás considerar que constituyen aproximadamente el 40-50 por ciento del total de la masa del complejo. Composicionalmente, estos movilizados están considerablemente enriquecidos en K_2O y SiO_2 (menos marcadamente también en Na_2O), y empobrecidas en FeO (total), MgO, Al_2O_3 , MnO y TiO_2 , respecto de los otros litotipos.

B.— Movilizados con enclaves (tipo II)

A juzgar por su estructura y otras relaciones de campo, el grado de movilidad de este litotipo fue, comparativamente, mucho más limitado que el de los anteriores. A pesar de ello es bien patente si se hace referencia a la disposición geométrica de los enclaves de diverso tipo que contiene y a su contacto con otros cuerpos rocosos de cierto volumen (mármoles p.e.). Este tipo de movilizados posee característicamente una estructura de flujo, macroscópicamente bien marcada por el alineamiento de megacristales en feldespato u otros componentes mineralógicos. Este y otros caracteres de la geometría de los afloramientos en el campo sugieren que, originalmente, este material debió poseer una viscosidad más elevada que la de los movilizados de tipo III, hecho que puede haber estado ligado, como se verá más adelante, a un estado de fusión menos completo y/o a un contenido más bajo en volátiles. Aparte de los numerosos enclaves de tipo aluminoso que se describen separadamente, otras inclusiones consisten eventualmente en bloques resistentes de rocas de carácter cuarzoso o nódulos de cuarzo de dimensiones decimétricas y bordes redoneados. Los primeros constituyen prácticamente el único material que podría ser identificado como paleosomático en toda la secuencia metapelítica, mientras que los nódulos de cuarzo son seguramente el remanente de anteriores segregaciones (venas) del tipo que es normal en secuencias pelíticas metamórficas, y que el fundido ha sido incapaz de reabsorber por completo debido al tamaño.

El aspecto macroscópico global de estas rocas es el de un gneis o el de una granoblastita,

TABLA 1.— Análisis de minerales (microsonda). Metapelitas de la Unidad de (tipo) Blanca.

A. Enclaves aluminosos	B. Movilizados de tipo II									
	Granate (7)		Cordierita (3)		Biotita (2)		Cordierita (2)		Biotita (3)	
	o/o	s	o/o	s	o/o	s	o/o	s	o/o	s
SiO ₂	36,50	0,59	46,07	0,23	34,16	0,08	44,48	0,86	33,92	0,12
Al ₂ O ₃	22,93	1,36	34,19	0,10	17,89	0,35	35,93	0,46	17,69	0,20
FeO(*)	33,36	1,78	14,49	0,12	23,66	0,32	13,43	0,71	23,36	0,16
MgO	1,24	0,23	5,85	0,45	7,46	0,19	6,37	0,01	7,01	0,35
MnO	3,98	1,23	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	1,42	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	3,73	0,11	—	—	4,15	0,32
K ₂ O	—	—	—	—	9,22	0,07	—	—	9,16	0,33
TOTAL	99,43		100,60		96,12		100,21		95,29	
X _{Fe}	0,94		0,57		0,63		0,54		0,66	

(*) FeO total como FeO.

de color variable entre gris y diversas tonalidades pardas, según el grado de alteración. En él destacan las manchas más oscuras de pequeños enclaves y el moteado también oscuro o verdoso que originan los cristales de cordierita variablemente alterada. En nuestras frescas, sin embargo, la cordierita se distingue difícilmente de los feldespatos o del cuarzo, aunque imparte un color más oscuro a la roca, que tiene más bien el aspecto de una tonalita melanocrata que el de un granitoide. Ocasionalmente, también, se distinguen en tales ejemplares cristales rosados de almandino.

Si se hace cuenta aparte de la presencia de los enclaves aluminosos, la apariencia microscópica de esta fracción movilizada no difiere en exceso —al menos cualitativamente— de la de los de tipo III. Típicamente, sin embargo, contienen menos feldespato alcalino, una proporción substancialmente de cordierita (en el orden de un 20 por ciento) y menas opacas, biotita más abundante y relictos frecuentes de granate, casi siempre como inclusiones en feldespatos. Las plagioclasas, con cierta frecuencia antiperfíticas, presentan muy comúnmente esquemas de zonación complejos, con núcleos considerablemente más cálcicos (An_{50}) que aquéllas de sus homólogas en los movilizados sin enclaves. Haciendo abstracción de otras complicaciones menos frecuentes, estas plagioclasas poseen un núcleo central con zonado difuso o irregular (debido a efectos de reabsorción), que es seguido de dos o tres capas recurrentes (An_{45-30}) con bordes nítidos y zonación interna gradacional de tipo inverso. Una última capa, por fin, posee una zonación regular de tipo normal hasta el borde del cristal que es de composición albítica. Es característico que, en ausencia de irregularidades debidas a procesos de reabsorción, los límites entre las capas recurrentes muestran geometrías en extremo idiomorfas, peculiaridad que contrasta con el borde a menudo sumamente imperfecto de los cristales. Esta observación, junto con la ocasional presencia de núcleos policristalinos resultado de la coalescencia (sinneusis) de varios individuos, sugiere una cristalización en medio fluido, y es uno de los argumentos petrográficos en favor de la existencia de fusión en este tipo de movilizados.

Otros silicatos aluminosos —feldespatos aparte— están bien representados en este material. De entre ellos, cordierita y biotita son los esenciales, en aparente equilibrio textural con feld-K, plagioclasa y cuarzo. Los cristales de cordierita tienden también a ser casi perfectamente idiomorfos en esta matriz (lo que contrasta con la cordierita en los enclaves), y son ricos en inclusiones, especialmente de sillimanita y biotita (nótese que en este punto difieren totalmente de las cordieritas en los movilizados de tipo III). La sillimanita en particular se encuentra **exclusivamente** en esta posición bajo forma de entramados aciculares, que parecen haber sido generados simultáneamente al crecimiento del mineral huésped conformando así un zonado interno (no composicional). Los cristales de biotita se encuentran usualmente asociados a menas opacas (ilmenita-magnetita), tanto en el exterior como en el interior de la cordierita. La abundancia de estas últimas, así como su permanente relación textural con la biotita, sugiere en todo caso un origen común que se discute más adelante.

La mayor parte de estos movilizados contienen granate, aunque en escasa proporción, con la excepción de aquellos que son pobres en feldespato alcalino. Esta fase se encuentra casi exclusivamente como relictos de pequeño tamaño, blindados o completamente incluidos en feldespatos, cuyo significado se discute más adelante. En adición a la asociación ilmenita-magnetita ya mencionada, otras fases opacas accesorias-identificadas en las secciones delgadas pulidas para el trabajo con la microsonda consisten en pirrotina, calcopirita, rutilo y algo de grafito, todas ellas sin relación especial con ninguno de los componentes mineralógicos esenciales. Esta asociación sugiere la existencia de un intervalo de valores de f_{O_2} moderado durante el proceso de formación de estos movilizados, lo cual es una constatación de especial interés en el contexto de los equilibrios objeto de este trabajo.

C.— Enclaves aluminosos

Se presentan en el seno de los movilizados de tipo II como zonas de color más oscuro y de tamaño que oscila entre varios mms. y varios dms., aunque estos últimos son raros. Los límites son netos y la geometría generalmente poco angulosa. Algunos entre ellos retienen una apariencia foliada o en lechos, marcada por la alineación (mimética) de cristales de biotita y/o sillimanita, o simplemente por la alternancia de lechos de diferente composición. En tales casos, la orientación de diferentes enclaves es generalmente distinta de uno a otro, con la salvedad eventual de la existencia de una tendencia a la orientación de la mayor elongación de individuos paralelamente a la estructura de flujo en el movilizado encajante cuando esta última existe.

Mineralógicamente, estos enclaves están caracterizados por la prácticamente total ausencia de cuarzo, de feldespato alcalino y, con muy pocas excepciones de plagioclasa. La mayor parte de entre ellos contiene una o dos de las siguientes asociaciones:

- a) cordierita + sillimanita + granate
- b) cordierita + biotita ± granate ± óxidos opacos de Fe—Ti.

de las cuales la primera es con mucho la mejor representada. Las relaciones texturales son sin embargo bastante complejas, incluyendo el hecho de que granate y sillimanita de la asociación (a) parecen haber resultado posteriormente incompatibles, lo cual da lugar a una reacción entre ambos para producir una corona de cordierita y hercinita alrededor del primero.

En el borde de los enclaves (o a veces en su interior en presencia de trazas de feld-K) ambos, granate y cordierita, han entrado en reacción con el movilizado, para producir biotita (+óxidos de Fe—Ti), nueva cordierita y algo de plagioclasa. Tales agregados constituyen a menudo una aureola reaccional en torno a los enclaves, proporcionando así una mayor nitidez a sus contornos.

Habida cuenta de la existencia de todos estos diferentes litotipos entonces, la cuestión esencial en relación con la petrogénesis de esta secuencia se refiere al posible origen de esta diferenciación. Ya ha sido adelantada la conclusión de que la única respuesta razonable a esta cuestión reside en admitir la existencia de un proceso avanzado de anatexia. Esta conclusión está basada en evidencias en parte residentes en la descripción de más arriba y, en todo caso, resumibles en la existencia de texturas y estructuras propias de un material que se comporta de modo fluido, en determinados caracteres mineralógicos (zonado y estado de agregación de las plagioclasas, p.e.) y muy especialmente aunque ello no va a ser objeto de discusión aquí, en la posibilidad de comparar la composición, asociaciones minerales y otros caracteres tanto de los movilizados como de los enclaves con datos experimentales o empíricos de diversas fuentes.

Hay, además, razones para admitir que las rocas originalmente sometidas a este proceso de fusión formaban parte, en lo esencial, de una secuencia de carácter mayoritariamente pelítico, del tipo de las series permowerfenenses (Permo-Trías) comunes a muchas unidades alpujárrides en la Zona Bética (secuencias del tipo de la Serie de Casares, por ejemplo. Véase Torres—Roldán 1977; 1978). Esta inferencia no es simplemente una constatación académica, sino que es de extremo interés en relación con el interrogante que se plantea si se considera comparativamente la gran diferencia que, en cuanto al volumen de fundidos generados, existe entre esta secuencia y otras series adyacentes con un grado de metamorfismo similar. La más probable explicación de este fenómeno reside, en opinión del autor, en que en el caso de la unidad de (tipo) Blanca el cambio de los parámetros intensivos ha afectado a una serie sedimentaria de cobertera (es decir no metamorfizado previamente), lo cual ha podido suponer la disponibilidad de una mucho mayor cantidad de agua que en el caso de otras secuencias béticas más antiguas cuyo carácter actual es seguramente polimetamórfico.

Varias líneas de evidencia sugieren que el proceso de fusión en estos materiales no ha

seguido un camino sencillo, sino que ocurrió de un modo fraccionado, fundamentalmente en dos estadios. Los primeros líquidos (los actuales movilizados de tipo III) se originaron probablemente en condiciones de saturación o casi en una fase vapor (H_2O , ClH , $FH...?$) y fueron en buena parte expulsados o segregados, con el resultado de dejar atrás un residuo todavía rico en componentes graníticos, pero empobrecido en volátiles. En estas condiciones, una nueva fusión afectó a esta fracción menos móvil (movilizados de tipo II), posiblemente aprovechando de una elevación adicional de la temperatura, acoplada a la liberación de cantidades adicionales, aunque seguramente limitadas, de agua procedente de la descomposición de una fase hidratada residual tal como la biotita. En este segundo estadio la fusión ha debido proceder en condiciones de PH_2O P_{total} , cosa que viene indicada, entre otras razones, por la capacidad de fundido resultante para incorporar nuevo material (e.g. los núcleos de la plagioclasa) durante lo que fue, como se verá más adelante, una etapa de descompresión general. La diferenciación petrográfica actual (incluidos los enclaves restíticos) debe haber resultado entonces de la interacción compleja entre estos diversos episodios de fusión, la descomposición incongruente de fases hidratadas, las distintas propiedades mecánicas de los materiales correspondientes, el propio proceso de cristalización de los fundidos y, por último y no menos importante, las reacciones de hidratación causadas últimamente por la liberación de volátiles durante la cristalización.

Para el objetivo de esta nota, sólo las reacciones de fusión, o entre el fundido y fases "líquidas" tales como granate, cordierita y biotita, en lo que podría considerarse como el clímax del evento anatético, van a ser consideradas con un poco más de detenimiento. Consecuentemente, las relaciones de fases pertinentes son aquellas a discutir en la mesostasis de los movilizados de tipo II y en los enclaves aluminosos en ella contenidos, todos ellos descritos más arriba. Las observaciones texturales y mineralógicas son consistentes en indicar que la principal reacción de fusión —correspondiente al segundo estadio de los mencionados más arriba— debe haber involucrado la descomposición incongruente de biotita. Es posible postular la existencia en este momento de abundante silicato de aluminio, resultado de la descomposición de micas incoloras en un estadio anterior, y ello viene a sugerir, dada la preservación en los enclaves (y en parte de la mesostasis II) de la asociación cordierita-granate, que el mecanismo reaccional correspondiente podría escribirse: $biotita + S.A. + cuarzo = cordierita + granate + (feld - K + H_2O)$ (1) en el que los productos encerrados en el paréntesis habrían entrado a formar parte de la fase fundida. A juzgar por las relaciones composicionales y texturales en los enclaves, debe ser asumido, además, que esta reacción procedió hasta el agotamiento de una o ambas fases reactantes (biotita o sillimanita).

Así pues, cabe proponer que durante la generación del fundido silicatado en este estadio dos asociaciones de tres fases pueden haber coexistido lado a lado: a) cordierita-granate-sillimanita y b) cordierita-biotita-granate. En ambos casos, una plagioclasa, feld-K y cuarzo deben, así mismo, ser consideradas como paragenéticos aunque, debido a la incorporación prácticamente total de alguno de ellos al fundido, no se encuentren actualmente en los enclaves. En realidad es a este fraccionamiento mecánico al que se debe la preservación casi completa de estas asociaciones en los enclaves, como se verá más abajo. Las relaciones topológicas generales (AFIMK) inferidas para este estudio se ilustran en la figura 2. Por causa de reajustes posteriores entre el fundido, granate y cordierita, estas relaciones de fases pueden ser convenientemente estudiadas tan sólo en los enclaves, donde, aisladas del fundido han sufrido después solamente reajustes menores debido a la probable existencia de velocidades lentas de reacción, en presencia de un medio mucho más viscoso.

En la mesostasis, en cambio, el granate se conserva sólo como relictos blindados. La asociación completa de este período resultó destruida en el transcurso de la evolución posterior del movilizado hasta su cristalización. Cualesquiera que hayan sido los cambios en los

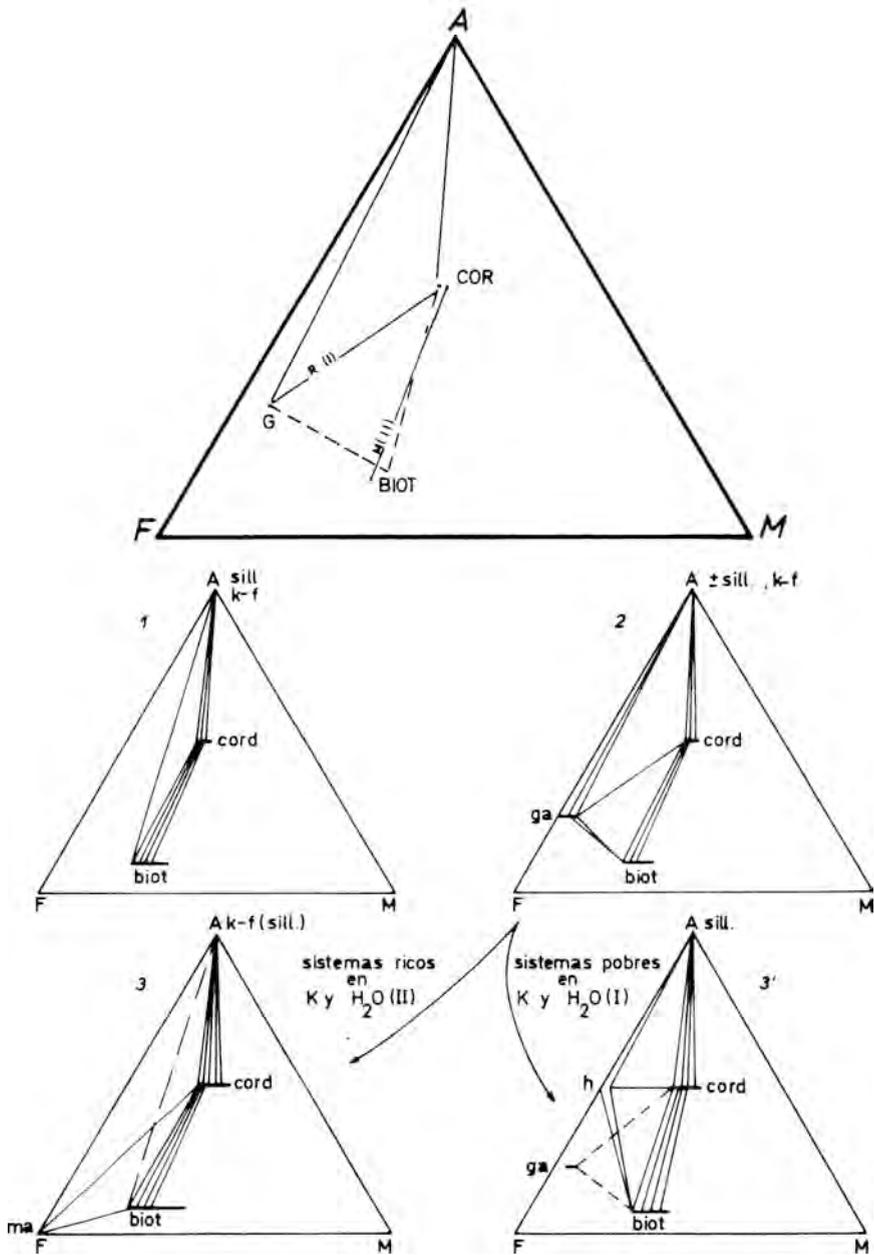


Fig. 2.— Arriba: relaciones de fases (AFMK) en los movilizados con enclave (M II) y en los enclaves (RI). Los análisis correspondientes figuran en la tabla 1.

Abajo: secuencia de los cambios topológicos inferidos para las rocas metapelíticas en el complejo migmatítico de la Unidad de (tipo) Blanca. Los números indican orden temporal. Véase el texto para la explicación. Abreviaturas: sill: sillimanita; K-f: feldespato alcalino predominantemente potásico; cord: cordierita; bi: biotita; ga: granate (almandino-piropo); h: hercinita; ma: magnetita-ilmenita (s.s.).

parámetros intensivos en este tiempo, el resultado (indicado también gráficamente en la figura 2) ha sido diferente según que el sistema correspondiente fuese rico en feldespato alcalino y volátiles (mesostasis tipo II), o no (enclaves). En el primer caso, el equilibrio (1) parece haberse revertido, consumiendo de modo efectivo la práctica totalidad del granate y reequilibrando completamente la composición de la cordierita, que, además, es huésped mayoritario de algunos de los productos (sillimanita y biotita). La reacción global podría ser esquematizada así: cordierita + granate + (feld - K + H₂O) = cordierita (más pobre en Fe) + biotita + sillimanita + cuarzo (+ magnetita?)... (2)

La presencia de magnetita como uno de los productos de este reajuste mineralógico está sugerida en este caso tanto por su abundancia como por su estrecha relación textural con otros claros productos de la reacción (2), en especial con la biotita. En condiciones, como en este caso, en que el granate como tal fase ha debido ser inestable, la formación de magnetita como fase que también comporta preferentemente el Fe se comprende por un lado teniendo en cuenta que el valor inicial de X_{Fe} en estas rocas es elevado (en el orden de 0.7) y, por otro, a que seguramente la cantidad total de Fe permisible conjuntamente en la nueva asociación estable (cordierita-biotita) debió estar limitada por constricciones de equilibrio bajo los condicionantes intensivos y extensivos en que se produjo el reajuste. Incidentalmente, es interesante notar también, que la actividad del Fe en una eventual fase volátil, exsuelta durante la cristalización de la fracción fundida de estos movilizados, puede haber resultado excepcionalmente elevada por esta causa. Esta posibilidad es relevante en cuanto al origen de algunas mineralizaciones de magnetita en formaciones carbonatadas adyacentes, cuyo proceso de formación puede haber estado ligado a un reemplazamiento metasomático de los carbonatos originales.

La operatividad del equilibrio (2) es también patente en la zona de contactos entre la mesostasis de los movilizados y el borde externo de los enclaves. En el interior de estos últimos, sin embargo, la ausencia generalizada de componente feld-K, junto a la prevalencia de condiciones mucho menos favorables a una elevada tasa de movilidad iónica, dado el estado de agravación de este material, ha producido resultados muy distintos en respuesta a esta misma variación de los parámetros intensivos. También en este caso es claramente perceptible la desestabilización del granate, aunque ello no ha comportado la desaparición de las fases, sino la aparición de coronas reaccionales y un borde empobrecido en Mg. La aparición de estas coronas está sujeta a la existencia de silicatos de aluminio y resulta en la aparición de una nueva cordierita y una espinela verde tipo hercinita: granate (alm-pir) + sillimanita → cordierita + hercinita (3).

Sin embargo, este tipo de reacción en los enclaves es mucho menos interesante para el propósito de este trabajo, dado que es presumible que haya procedido de modo irreversible (cf. LOOMIS, 1976), por lo que es mejor concentrar la atención en los equilibrios (1) y (2) de más arriba, en relación con los cuales se dispone además de diversas calibraciones experimentales. En relación entonces con el problema de precisar qué tipo y cantidad de variación en las condiciones físicas ambientales tuvo lugar el proceso anatéctico de este tipo de movilizados, es decir, desde el momento de la generación del fundido hasta el de su cristalización, el modelo pretrogénico descrito más arriba, permite proponer de modo tentativo que las relaciones de equilibrio correspondientes al primer estadio pueden haber quedado preservadas en los enclaves, y aquellas relativas al segundo en la mesostasis circundantes. En orden a evaluar esta posibilidad, ha sido hecho un estudio del reparto Fe-Mg entre cordierita y granate correspondientes a la asociación a) en los enclaves, y del par cordierita-biotita resultado del equilibrio (2) en la fracción movilizada. Los resultados se discuten en el apartado a continuación.

3.— RELACIONES DE FASES

Los datos analíticos se encuentran resumidos en la tabla 1^(*). Una medida de la homogeneidad composicional de una determinada fase en varias muestras viene dada por la desviación estandard, que se incluye para cada óxido y análisis. Las relaciones topológicas se ilustran en el diagrama superior de la figura 2.

A. Enclaves

En base a observaciones de campo, y especialmente desde el trabajo de HIRSCHBERG y WINKLER (1968), es bien conocido que la coexistencia de cordierita y granate (almandino-piropo) tiene un campo de estabilidad restringido. La posición y extensión de este intervalo, en términos de variables intensivas, depende del valor de la fracción $Fe/Fe + Mg$ en la composición global del sistema, de modo que si este dato es conocido puede ser utilizado como una indicación aproximada de las condiciones de origen de la asociación. Sin embargo, si esta asociación se ha producido en unas condiciones de equilibrio, una estimación más precisa de estas condiciones se puede obtener teóricamente a partir del coeficiente de reparto K_D Fe—Mg, el cual, en principio, depende sólo de estos parámetros intensivos en el momento de formación.

Para las asociaciones que se consideran aquí, la presunción de la existencia de relaciones de equilibrio está indicada por la notable homogeneidad composicional de cada fase en diferentes enclaves, y por la inexistencia de estructuras zonales (respecto de Fe y Mg) en el interior de los cristales analizados. La única excepción a este último respecto la constituye el borde más externo (aprox. 0,1 mm) de la mayor parte de los granates, tal como se ilustra en la figura 3. En el borde éste, el contenido de Mg decae abruptamente, de un modo que es difícilmente explicable en términos de fraccionación durante el crecimiento. En tanto que el contenido de Fe se mantiene casi constante, junto con la presencia de las coronas reaccionales descritas anteriormente, puede ser sugerido que este borde empobrecido en Mg sea debido más bien a un proceso de difusión preferencial del Mg durante la reacción (3), en condiciones bajo las cuales el granate debió ser inestable incluso como almandino puro. Por el momento, sin embargo, este punto es de interés secundario en el contexto de esta nota (véanse las discusiones de HOLLISTER, 1966 y LOOMIS, 1975). Conviene notar aquí solamente que la composición de los núcleos (relictos metaestables) está en aparente equilibrio con cristales de cordierita fuera de la correspondiente aureola reaccional y que, por lo tanto, también pueden ser considerados como relictos composicionalmente metaestables. La preservación de estas condiciones de equilibrio está claramente apoyada por la constancia en la posición de los campos divariantes cordierita-biotita-granate y cordierita-granate-sillimanita en el diagrama AFMK de la figura 2, y por el hecho de que estas composiciones pueden compararse bien con los datos experimentales disponibles.

En la aplicación de estos últimos, no obstante, surgen algunos problemas que obligan a hacer algunas anotaciones preliminares. El uso del coeficiente de reparto Fe—Mg entre estas dos fases ha sido objeto de discusión reiterada en tiempos recientes y bajo diferentes tipos de acercamiento. Resúmenes críticos de los resultados han sido hechos por HENSEN (1977),

(*) Todos ellos han sido obtenidos con microsonda de electrones (Jeol 50A), usando un potencial de aceleración de 15 Kv y una corriente de sonda de 10^{-8} A. Cada análisis individual representa la media de entre 5 y 10 medidas puntuales (núm. de cuenta en 10s.) para cada elemento, en diversas posiciones del cristal. Para el granate y biotita han sido utilizadas standards naturales y en el caso de la cordierita, óxidos puros. La reducción final de los análisis se ha hecho por el método de BENCE y ALBEE (1968).

HOLDAWAY y LEE (1977, p. 1986 y siguientes) y NEWTON y WOOD (1979). Generalmente, las composiciones de equilibrio han sido calculadas a partir de coeficientes de distribución naturales (HUTCHEON et al. 1974; THOMSON, 1976) y/o determinaciones experimentales de diversos parámetros (CURRIE, 1971, 1974; HENSEN y GREEN 1971, 1972, 1973; WEISBROD, 1973a y b, 1974; HOLDAWAY y LEE, 1977). De todo este abundante trabajo resulta que limitaciones eventuales severas a la aplicación precisa de estos datos pueden provenir de incertidumbres en cuanto a la influencia del contenido en Cu t Mn del granate, de H₂O en la cordierita, de la fugacidad del oxígeno en el sistema y, por último, y quizá lo más desconcertante, del desacuerdo entre diversos estudios experimentales.

Los resultados de la aplicación de los datos de CURRIE (1971), HENSEN y GREEN (1971–73) y HOLDAWAY y LEE (1977) a los análisis de la tabla 1, sin tener en cuenta las limitaciones de más arriba, se muestran en la tabla 2. Debido a la moderada pendiente de las isopletras de ambas fases las estimaciones de temperatura son probablemente irrelevantes. El error probable en la estimación de presión es de al menos 0,5 Kb, dado que los valores de X_{Fe} utilizados son medios, a la incertidumbre en cuanto al valor preciso de PH₂O en el sistema y a posibles errores en los cálculos de referencia. La mayor parte de los análisis muestran que el granate contiene una apreciable proporción de moléculas de grosularita y espesartita (en el orden de un 15 por ciento total), cuyo efecto es probablemente el de ampliar el campo de

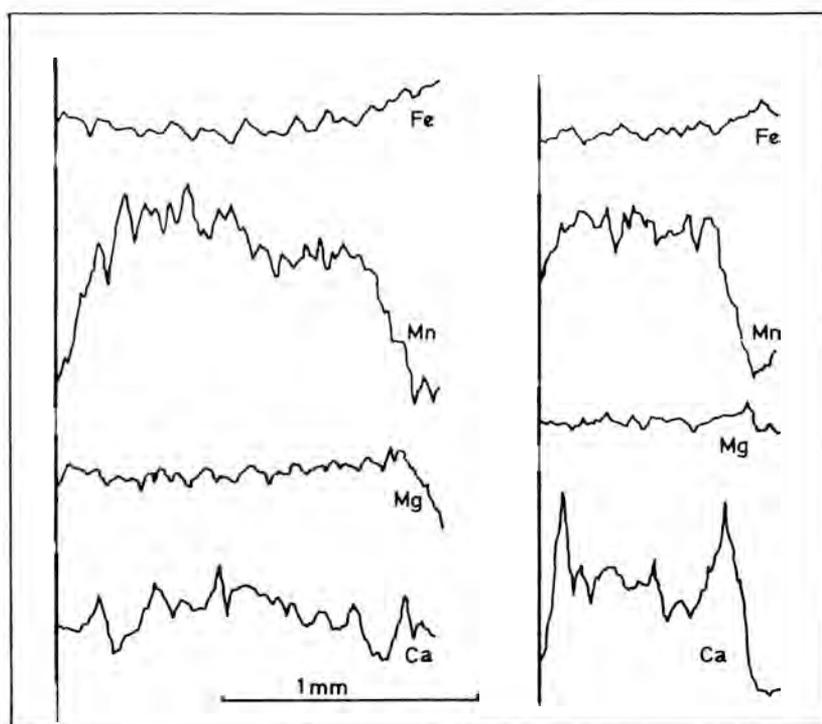


Fig. 3.— Perfiles composicionales (Ca, Mg, Mn, Fe,) de dos granates en los enclaves de los movilizados de tipo II. En ordenadas, la velocidad de contaje de pulsos, sin otras correcciones que las de tiempo muerto en el detector. Ambas secciones elegidas entre las de mayor diámetro, en orden a evitar "efectos de corte". La escala en ordenadas es arbitraria y variable para cada elemento. Los perfiles son reproducción simplificada de originales obtenidos sobre un registrador potenciométrico.

estabilidad de la fase (WEISBROD, 1974; HOLDAWAY y LEE, 1977) hacia las bajas presiones. Teniendo esto en cuenta, y además el probable efecto que pueda haber tenido la preponderancia de condiciones de PH_2O P_{total} es la estabilidad de la cordierita (NEWTON y WOOD, 1979), es evidente que las cifras de la tabla 2 deben ser consideradas como una estimación máxima, especialmente en lo que se refiere a la presión de equilibrio.

Si se examina críticamente los valores de la tabla 1 (A), puede verse que existe un relativo buen acuerdo, dentro de los límites de error, entre las estimaciones de presión obtenidas a partir de los datos de CURRIE (op. cit.) y de HOLDAWAY y LEE (op. cit.), lo cual sugeriría considerar una presión máxima entre 4,5 y 5 Kb como el valor final de equilibración del par cordierita-granate en los enclaves. La cifra obtenida sobre el calibrado de HENSEN y GREEN (op. cit.) no parece aceptable ya que en este caso el silicato de aluminio estable hubiese sido probablemente distema. Conviene notar, de todos modos, que esta discrepancia no tiene, por el momento, una explicación razonable (HENSEN, 1977, indica que la calibración de la presión de su equipo experimental de tipo "pistón cilindro" son correctas en el orden de $\pm 0,5$ Kb).

Como se dijo antes, es más que probable que el valor del coeficiente de reparto Fe-Mg entre cordierita y granate como indicador de temperatura sea prácticamente desechable (cf. NEWTON y WOOD, 1979). Esto queda reflejado claramente en las cifras expuestas en la tabla 1 (A), de entre las cuales posiblemente la única estimación razonable, también dentro de los márgenes de error, sea la proporcionada por la calibración de HOLDAWAY y LEE. A este respecto, la principal restricción independiente viene dada en estas rocas por la necesidad de conciliar la operatividad simultánea de un proceso avanzado de fusión parcial y de la reacción de deshidratación (1). El primero "consume" agua y la segunda "produce" este componente, de lo que resulta que ambos mecanismos responden de modo diametralmente opuesto a cambios de PH_2 en el sistema. Si la fugacidad del H_2O disminuye, la curva univariante correspondiente al equilibrio discontinuo (1) se desplazaría hacia temperaturas más bajas, pero, al mismo tiempo, la temperatura requerida para que se produzca cualesquiera fusión concomitante aumenta. En nuestro caso, puede ser asumido que PH_2O estuvo al menos parcialmente controlada por el propio equilibrio (1), lo cual presupone seguramente que $X_{\text{H}_2\text{O}}$, dada la persistencia de biotita en algunos enclaves, no puede haber estado muy por debajo de un valor en el orden de 0,4 (cf. WINKLER, 1974).

Teóricamente, el valor real de $X_{\text{H}_2\text{O}}$ podría ser estimado fácilmente a partir de las anteriores calibraciones y los datos termoquímicos pertinentes (véase HOLDAWAY y LEE, 1977), pero dadas las incertidumbres aún remanentes, en realidad el problema se invierte, como en este caso. La posición de las curvas univariantes para la reacción (1) y el "minimum melting" en sistemas haplogranodioríticos han sido determinadas, respectivamente, por HOLDAWAY y LEE (op. cit.) y KERRICK (1972), en condiciones de PH_2O menor que P_{total} (fig. 4). De la consideración de las cifras en la tabla 2 y estos datos se obtiene la conclusión de que, bajo condiciones en que la fugacidad del agua es 1 y la presión total en el rango de 4 Kb, el intervalo mínimo de temperaturas necesario como para producir el par cordierita-granate es del orden de 800°C . Sin embargo, la existencia de condiciones de saturación de agua no es probable dado el efecto "tampón" que es de esperar haya producido simultáneamente la generación de más fundido. Lo contrario, sin embargo, aplicaría posiblemente en el caso de condiciones en las que PH_2O hubiese sido demasiado baja, de modo que es posible postular que ambos, temperatura y PH_2O , se hayan tamponado mutuamente con el resultado de permanecer constantes en un intervalo, definido quizá fundamentalmente por factores cinéticos, en el orden de $700\text{--}800^\circ\text{C}$ y PH_2O entre 0,4 y 1 P_{total} . Esta situación de equilibrio puede haber existido en tanto no se agotase la disponibilidad de componentes graníticos (incluidos los existentes en la biotita) y/o de un aporte suficiente de calor al sistema. La real ocurrencia del mecanismo postulado más arriba está perfectamente ilustrada en la estructura zonal y composicional de las plagioclasas en la mesostasis de tipo II, (véase el apartado dedicado a estos movilizados) y se constituye en una

explicación apropiada para la existencia de los diversos episodios recurrentes con zonación interna gradacional de tipo inverso.

TABLA 2

A. Enclaves aluminosos

K_D Co-Gra Fe-Mg	Presión	Temperatura	Referencia
0.085	4.5 ± 0.5 Kb	$885 \pm 50^\circ\text{C}$	CURRIE (1971)
0.085	7.0 Kb (?)	890°C	HENSEN Y GREEN (1971-73)
0.085	5.3 ± 0.5 Kb	$660 \pm 50^\circ\text{C}$	HOLDAWAY y LEE (1977)

B. Movilizados de tipo II

K_D Co-Bi Fe-Mg			
0.604	3.3 ± 0.5 Kb	$660 \pm 50^\circ\text{C}$	HOLDAWAY y LEE (1977)

B. Fracción movilizada (tipo II)

Las relaciones de equilibrio (Fe–Mg) entre cordierita y biotita en la asociación divariante cordierita-biotita-sillimanita-feldespato alcalino-cuarzo, correspondientes a la reacción de intercambio:



han sido investigadas por HOLDAWAY y LEE (1977). De acuerdo con estos datos y las composiciones de la tabla 1, las condiciones de formación de la asociación cordierita-biotita en la mesostasis de los movilizados (véase el equilibrio 2), estuvieron alrededor de los 3 Kb ($\text{PH}_2\text{O-Ptotal}$) y a una temperatura que posiblemente no fue significativamente distinta a la del anterior estudio evolutivo del complejo. Todo ello en la presunción, también, de que ambas fases se encuentran en equilibrio, tal como está indicado por el relativo buen acuerdo de las composiciones con los datos experimentales y, sobre todo, por la aparente ausencia de variaciones composicionales significativas. La nueva configuración de las relaciones de fases (AFMK) en este estadio está ilustrada en la figura 2 (3). El paso de la reacción discontinua (2) queda claramente denotado por el cruce de los trazos de unión de cordierita-biotita correspondientes a los períodos 2 y 3.

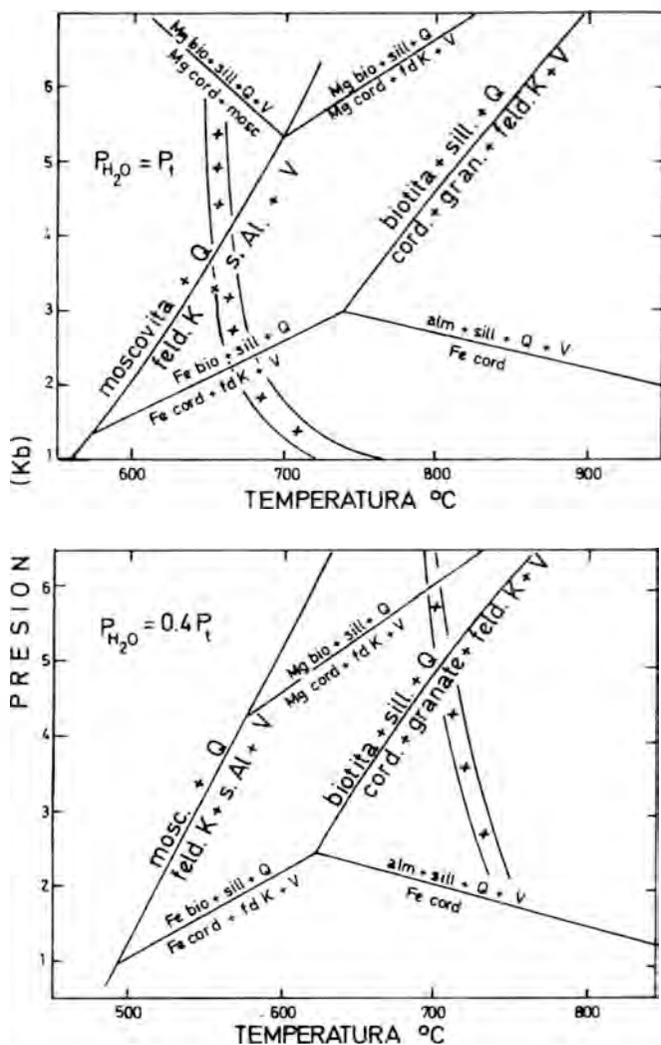


Fig. 4.— Localización de diversos equilibrios y campos divariantes entre micas, silicatos de aluminio, cuarzo, granate, cordierita y feld-K, junto a la posición del "minimun melting" del granito bajo diversos valores de P_{H_2O} . En ambos casos, las reacciones situadas tras la banda de fusión mínima son hipotéticas. Construido a partir de la figura 7 de Holdaway y LEE (1977), con datos de CHATTERJEE y JOHANNES (1974), KERRICK (1972), THOMSON (1974) y MERRILL et al. (1970).

4.— DISCUSION

Una consideración simple del esquema petrogenético de la figura 4, vendría a sugerir que el cambio en las asociaciones minerales estables entre los dos estadios evolutivos descritos en los movilizados con enclaves, podría ser interpretado a priori como el resultado de un descenso de temperatura y/o un incremento de P_{H_2O} en el sistema. Sin embargo, un examen combinado de

las observaciones petrográficas y del análisis de las relaciones de fases discutidas en apartados anteriores, permite sugerir que en realidad, el proceso responsable en última instancia de esta evolución debió consistir fundamentalmente en una disminución progresiva de P_{total} .

En este sentido, la indicación proporcionada por los métodos geotermobarométricos de más arriba, aunque no es por sí misma completamente conclusiva, dados los márgenes de error que son probables de acuerdo con la discusión anterior, puede ser considerada como significativa si se tiene en cuenta lo que hay en ella de perfectamente consistente con otras evidencias derivadas de observaciones independientes. Por ejemplo, la existencia de este proceso de descompresión viene indicada también por el hecho concluyente de que el grado de saturación en agua de la fracción fundida sufrió un aumento considerable tras el período en que fueron generados los enclaves y el zonado rítmico recurrente en los cristales flotantes de plagioclasa. Este incremento seguramente procedió hasta la saturación completa, a juzgar por el tipo de plagioclasa que cristalizó a continuación, y la evolución "normal" del proceso de crecimiento de estos cristales (borde final con zonación normal).

Este incremento de X_{H_2O} no puede ser adjudicado, al menos en un principio, a un descenso de temperatura (cristalización), ya que es evidente que también aumentó la capacidad por parte del fundido de incorporar nuevo material (i.e., los fenómenos de reabsorción en las plagioclasas). En ausencia de esta posibilidad, y considerando lo improbable de que ocurriera un súbito e importante incremento de la temperatura (que habría producido una plagioclasa más cálcica), el necesario descenso de la posición del "solidus" correspondiente sólo puede ser invocado mediante un descenso de P_{total} , a partir de condiciones en que la fracción fundida original no estaba saturada en volátiles. Este hecho resulta claramente de diversos datos experimentales y consideraciones teóricas (véase CARR, 1954; TUTTLE y BOWEN, 1958; FYFE, 1970; BROWN y FYFE, 1970) y es perfectamente aplicable en este caso, tanto en lo que se refiere a las condiciones de infrasaturación de partida como a los productos finales, ya que en este caso el proceso de reabsorción podría continuar en condiciones isotérmicas hasta que el descenso de P_{total} fuese suficiente como para saturar el fundido (VANACE, 1962), momento en el que cualquier descompresión ulterior es de esperar que produzca la cristalización de nuevas fases, incluida una plagioclasa más sódica.

Desde un punto de vista petrográfico, sin embargo, es difícil establecer con certidumbre el momento preciso que representan, dentro del ciclo completo de evolución de los parámetros intensivos en la secuencia, las equilibraciones de los pares de cordierita-granate y de cordierita-biotita. En la sección anterior se concluyó que el equilibramiento final actualmente derivable en los enclaves tuvo lugar bajo una presión total en el orden de 4 Kb, todo ello paralelamente con un proceso de fusión en avance concomitante a la descomposición incongruente de biotita. No obstante, es presumible que con anterioridad al agotamiento de algunas de las fases reactantes en el equilibrio (1), las presiones sobre el sistema hayan sido más elevadas, posibilidad ésta que resulta especialmente consistente si se considera comparativamente también la evolución del metamorfismo en series adyacentes (cf. TORRES-ROLDAN, en preparación). En el caso del par cordierita-biotita, puede ser sugerido que la equilibración tuvo lugar de un modo aproximadamente simultáneo con la saturación en volátiles de la fracción fundida ($P_{H_2O} = P_{total}$), es decir, en un momento en el que la relación en volumen fundido/sólidos haya alcanzado un valor máximo. A partir de este instante, la cristalización puede haber procedido en base a una continuación del proceso de descompresión, aunque dado el tipo de zonación marginal de las plagioclasas se trató más probablemente de un descenso combinado de presión y temperatura.

Queda, finalmente, indicar que el tipo de evolución plurifacial que resulta de discusión de más arriba, y especialmente la importancia de los fenómenos de anatexia en esta secuencia metapelítica de la unidad de (tipo) Blanca, no parecen haber sido sospechados o bien entendidos en los trabajos previos de LOOMIS (1972a) y LUNDEEN (1978). En este último caso la

discrepancia es prácticamente total, hasta el punto de que, si la interpretación aquí propuesta es correcta, el modelo genético de LUNDEEN debería ser rechazado. La sugerencia de LOOMIS (1972a y b) de considerar esta secuencia como un remanente de la parte alta de la aureola de la intrusión ultramáfica de Sierra Bermeja sí es, en cambio, compatible con este tipo de evolución, aunque el modelo en cuestión habría de ser modificado en acuerdo con estos nuevos datos.

AGRADECIMIENTOS

El autor debe hacer constar su agradecimiento al Dr. López-Ruiz y sus colaboradores del Instituto de Geología (C.S.I.C.) por el soporte material y científico proporcionado durante la elaboración del trabajo. Así mismo a M. Cañete por la ayuda prestada en la preparación del manuscrito final.

Este trabajo ha estado en parte financiado con fondos adjudicados al Proyecto Geodinámico que, bajo los auspicios de la correspondiente Comisión Española, ha coordinado el Prof. Dr. J.M. Fontboté.

BIBLIOGRAFIA

- BENCE, A.E. y ALBEE, A.L., 1968.— Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides: *J. Geology*, **76**, 382—403.
- BROWN, G.G. y FYFE, W.S., (1970).— The production of granitic melts during ultramorphism: *Contr. Mineral. Petrol.*, **28**, 310—318.
- BUNTFUSS, J., (1970).— Die Geologie der Küstenketten zw. den Río Verde um dem Campo de Gibraltar: *Geol. Jarhb.* **88**, 373—420.
- CARR, J.M., (1954).— Zoned plagioclases in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland: *Mineral. Mag.*, **30**, 367—375.
- CURRIE, K.L., (1971).— The reaction $3\text{Cordierite} = 2\text{Garnet} + 4\text{Sillimanite} + 5\text{Quartz}$ as a geological thermometer in the Opinicon Lake Region, Ontario: *Contr. Mineral. Petrol.*, **33**, 215—226.
- CURRIE, K.L., (1974).— A note on the calibration of the garnet-cordierite geothermometer and geobarometer: *Contr. Mineral. Petrol.*, **44**, 35—44.
- CHATTERJEE, N.D. y JOHANNES, W., (1974).— Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic $2M_1$ muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$: *Contr. Mineral. Petrol.*, **48**, 89—114.
- DIDON, J., DURAND-DELGA, M. y KORNPORST, J., (1973).— Homologies géologiques entre les deux rives du détroit de Gibraltar: *B.S.G.F.*, **15**, 77—105.
- FYFE, W.S., (1970).— Some thoughts on granitic magmas. In Newall y Rastalla (ed.): *Mechanisms of igneous intrusion*. The Geological Society, Liverpool.
- HENSEN, B.J., (1977).— Cordierite—Garnet assemblages as geothermometers and barometers in granulite facies terranes: *Tectonophysics*, **43**, 73—88.
- HENSEN, B.J. y GREEN, D.H., (1971).— Experimental study of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. I. Compositions with excess aluminosilicate: *Contr. Mineral. Petrol.*, **33**, 309—330.
- HENSEN, B.J. y GREEN, D.H., (1972).— II. Compositions without excess aluminosilicate: *Contr. Mineral. Petrol.*, **35**, 331—354.
- HENSEN, B.J. y GREEN, D.H., (1973).— III. Synthesis of experimental data and geological applications: *Contr. Miner. Petrol.*, **38**, 151—166.

- HIRSCHBERG, A. y WINKLER, H.G.F., (1968).— Stabilitatsbeziehungen zwischen Chlorit, Cordierit und Almandin bei der metamorphose. *Contr. Mineral. Petrol*, **18**, 17–42.
- HOLDAWAY, M.J. y LEE, S.M., (1977).— Fe–Mg cordierite stability in high–grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations: *Contr. Mineral. Petrol.*, **63**, 175–198.
- HOLLISTER, L.S., (1966).— Garnet zoning: An interpretation based on the Rayleigh fractionation model: *Science*, **154**, 1647–1651.
- HUTCHEON, I., FROESE, E. y GORDON, P.M., (1974).— The assemblage quartz-sillimanite-garnet-cordierite as an indicator of metamorphic conditions in the Daly Bay Complex, N.W.T.: *Contr. Mineral. Petro.*, **44**, 29–34.
- KERRICK, D.M., (1972).— Experimental determination of muscovite + quartz stability with $\text{PH}_2\text{O} < \text{Ptot.}$: *Am. J. Sci.*, **272**, 946–958.
- LOOMIS, T.P., (1972a).— Contact metamorphism of pelitic rock by the Ronda ultramafic intrusion, Southern Spain: *Geol. Soc. Am. Bull.*, **83**, 2449–2474.
- LOOMIS, T.P., (1972b).— Diapiric emplacement of the Ronda high–temperature ultramafic intrusion: *Geol. Soc. Am. Bull.*, **83**, 2475–2496.
- LOOMIS, T.P., (1975).— Reaction zoning of garnet: *Contr. Mineral. Petrol.*, **52**, 285–305.
- LOOMIS, T.P., (1976).— Irreversible reactions in high–grade metapelitic rocks: *J. Petrol.*, **17**, 559–588.
- LUNDEEN, M.T., (1978).— Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain: *Geol. Soc. Am. Bull.*, **89**, 172–180.
- MAUTHE, F., (1971).— La geología de la Serranía de Ronda, Cordillera Bética Occidental: *Bol. Geol. y Min.* **82**, 1–36.
- MEHNERT, K.L., (1968).— *Migmatites and the origin of granitic rocks*. Elsevier, Amsterdam, 393 pp.
- MERRILL, R.B., ROBERTSON, J.K. y WYLLIE, P.J., (1970).— Melting reactions in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ to 20 kilobars compared with results for other feldspar-quartz– H_2O and rock– H_2O systems: *J. Geol.* **78**, 558–569.
- MOLLAT, H., (1968).— Schichtenfolge und tectonischer Bau der Sierra Blanca und ihrer Umgebung (Betische Kordilleren, Südspanien): *Geol. Jahrb.*, **86**, 471–532.
- NEWTON, R.C. y WOOD, B.J., (1979).— Thermodynamics of water in cordierite and some petrologic consequences of cordierite as a hydrous phase: *Contr. Miner. Petrol.*, **68**, 391–405.
- THOMSON, A.B., (1974).— Calculation of muscovite-paragonite-alkali feldspar phase relations: *Contr. Miner. Petrol.*, **44**, 173–194.
- THOMSON, A.B., (1976).— Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P–T–X (Fe–Mg) phase relations, II. Calculation of some P–T–X (Fe–Mg) relations: *Am. J. Sci.*, **276**, 401–454.
- TORRES–ROLDAN, R.L., (1977).— Présence de roches litées à silicates calciques et scapolite dans les séries alpujarrides au SW de la Sierra Nevada (Espagne du Sud): Leur signification géologique: *C.R. Acad. Sci. Paris*, **284**, 1643–1645.
- TORRES–ROLDAN, R.L., (1978).— Scapolite-bearing and related clac-silicate layers from the alpujarride series (Betic Cordilleras, Southern Spain). A discussion on their origin and some comments: *Geol. Rundschau*, **67**, 342–355.
- TORRES–ROLDAN, R.L., (1978).— En preparación, Petrogénesis and geochemistry of migmatites in the (type) Blanca Unit, South of Sierra Bermeja (Western Betic Zone, Andalucía): a fractionated melting model under plurifacial conditions.
- TORRES–ROLDAN, R.L., (1978).— En preparación, On the relationship between metamorphism and tectonics in the Los Reales massif (Western Betic Zone, Andalucía) and its bearing on the origin of abnormal high-temperature gradients in the Alpujarride-Málaga Tectonic Domain of the Betic Cordilleras.

- TUTTLE, O.F. y BOWEN, N.L., (1958).— Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. *Geol. Soc. Am. Mem.*, **74**, 153 pp.
- VANCE, J.A., (1962).— Zoning in igneous plagioclase: normal and oscillatory zoning: *Am. J. Sci.*, **260**, 746–760.
- WEISBROD, A., (1973a).— Refinements of the equilibrium conditions of the reaction $\text{Fe-cordierite} + \text{almandine} + \text{quartz} + \text{sillimanite} (+\text{H}_2\text{O})$: *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **72**, 518–521.
- WEISBROD, A., (1973b).— Cordierite-garnet equilibrium in the system Fe-Mn-Al-Si-O-H : *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **72**, 521–523.
- WEISBROD, A., (1974).— Etude expérimentale de l'équilibre grenat-cordiérite dans le système Mn-Fe-Al-Si-O-H , à 750°C . Implications thermodynamiques et pétrologiques: *Bull. Soc. Fr. Min. Cristallogr.*, **97**, 261–270.
- WESTERHOF, A.B., (1975).— Genesis of magnetite ore near Marbella, Southern Spain: Formation by oxidation of silicates in polymetamorphic gedrite-bearing and other rocks: *G.U.A. Papers*, **6**, 216.
- WESTERHOF, A.B., (1977).— On the contact relations of high-temperature peridotites in the Serranía de Ronda, Southern Spain: *Tectonophysics*, **39**, 579–591.
- WHITNEY, J.A., (1975).— The effects of pressure, temperature and XH_2O on phase assemblages in four synthetic rock compositions: *J. Geol.*, **83**, 1–31.
- WINKLER, H.G.F., (1974).— *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer, 320 pp.

CARACTERIZACION DE MINERALES LAMINARES DE 14Å, TIPO VERMICULITA.

Por

A. Justo-Erbez, J.L. Pérez-Rodríguez, C. Maqueda,
J. Poyato y G. García Ramos

Departamento de Química Inorgánica,
Facultad de Químicas, Universidad de Sevilla y
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto,
Cortijo de Cuarto, C.S.I.C. (Sevilla)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian muestras de clorita y otros minerales laminares de 14Å localizados en masas de feldespato procedentes de la zona de Monesterio. Se han identificado los siguientes minerales: clorita, interestratificado clorita-vermiculita, vermiculita, vermiculita con aluminio interlaminar y vermiculita de baja carga laminar.

Dentro del mismo grupo de minerales se aprecian diferencias de unas muestras a otras, que proceden del mismo yacimiento y están situadas muy próximas entre sí.

ABSTRACT

Chlorite and 14Å lamellar samples situated in feldspar masses from Monesterio have been studied. These materials have different characteristics, although they belong to the same deposit and are located over short distances.

The following minerals have been identified: chlorite, interstratified chlorite-vermiculite, vermiculite, vermiculite with interlayer aluminium and vermiculite of low charge.

1.— INTRODUCCION

Las vermiculitas son silicatos laminares de tipo 2:1, ampliamente distribuidos tanto en zonas de alteración de micas como en los suelos. Existe confusión en la nomenclatura de estos minerales debido a la variabilidad en su composición, observándose diferencias incluso en muestras muy próximas dentro del mismo yacimiento (WALKER, 1975).

Las vermiculitas se pueden clasificar según los tipos de iones que ocupan la capa octaédrica en trioctaédricas y dioctaédricas.

En las trioctaédricas este ión es principalmente magnesio y son de tamaño macroscópico. Generalmente se considera que se han formado por alteración de biotitas o flogopitas, aunque no se puede excluir un origen hidrotermal en algunos casos concretos (BASSET, 1963). También se ha sugerido la alteración de cloritas a vermiculitas en los suelos (ROSS y MORTLAND, 1966), habiéndose conseguido la alteración experimental por ROSS y KODAMA (1974); asimismo, ROSS (1975), indica la posibilidad de alteración de cloritas ricas en hierro a interestratificados clorita-vermiculita.

En las dioctaédricas, también llamadas vermiculitas de suelos, la capa octaédrica está ocupada principalmente por aluminio. Se presentan siempre en tamaño microscópico, y se considera que son productos de alteración debidos a los procesos edafogénéticos.

En este trabajo se pretende la caracterización de muestras de clorita y otros minerales laminares, procedentes de una zona del batolito granítico de Monesterio, con características de vermiculitas y contenidos en magnesio muy bajos.

2.— MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1.— Materiales

Las muestras estudiadas se encuentran localizadas en el macizo Sudoriental de Monesterio, que se extiende a ambos lados de la carretera Gijón—Sevilla, en el extremo SE de la Hoja de Cheles—Villafranca de los Barros, y que está formado principalmente por granitos, adamellititas y granodioritas (IGME, 1973).

Todas las muestras se tomaron en una cantera de feldespato abandonada, estando constituidas por láminas adheridas a masas de feldespato. Atravesando estas masas se observan vetas de cuarzo.

Para su estudio se han dividido en cinco grupos, atendiendo al aspecto externo de la parte laminar de las muestras.

Muestra núm. 1.— Roca de color rosa con una masa de láminas adheridas de color gris oscuro.

Muestras núm. 2.— Roca de color rosa con láminas de color verde oscuro.

Muestra núm. 3.— Esta muestra presenta un aspecto laminar de color verde claro, habiéndose distinguido en ella cuatro partes:

a) Masa pequeña de color rojo muy oscuro, situada en un extremo.

b) Láminas de color dorado en contacto con la anterior.

c) Forma la parte principal de la muestra, estando constituida por una masa compacta de aspecto laminar, de color verde claro y que se pulveriza fácilmente.

d) Englobadas en la anterior aparecen masas laminares de color verde oscuro, que también se pulverizan con gran facilidad.

Muestra núm. 4.— Roca de color rosa, con láminas de color verde claro muy brillantes.

Muestra núm. 5.— Masas laminares de color verde, muy compactas.

2.2.— Métodos

El Análisis Químico se realizó por ataque triácido de las muestras, determinando el aluminio, hierro, calcio y magnesio por Absorción Atómica, y sodio y potasio por Fotometría de llama.

El aluminio interlaminar se extrajo siguiendo el método descrito por TAMURA (1957) y el hierro libre por el método de DE ENDREDY (1963), analizándose los extractos por Absorción Atómica.

Los estudios de difracción de Rayos X se realizaron sobre diagramas de polvo y agregados orientados. En los casos necesarios las muestras fueron saturadas con Mg^{++} , solvatadas con etilenglicol o dimetilsulfóxido (DMSO), calentadas a 550°C durante media hora, tratadas con HC1 6N y saturadas con K (ROBERT, 1975).

3.— RESULTADOS Y DISCUSION

Muestra núm. 1.— Los diagramas de difracción de Rayos X se presentan en la figura núm. 1.

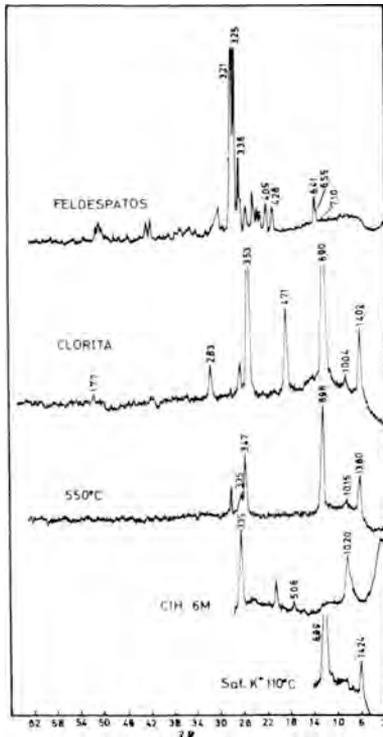


Fig. 1.— Diagramas de difracción de Rayos X de la muestra núm. 1.

El diagrama de difracción de la roca indica que está compuesta por feldespatos paligoclasa y alcalinos, con muy pequeña cantidad de cuarzo (difracciones a 4,26, 3,34Å, etc.).

El diagrama de Rayos X de las láminas parece indicar una clorita muy férrica, ya que las reflexiones basales de orden par a 7,00 y 3,53Å son mucho más intensas que el resto. También se aprecia la existencia de una pequeña cantidad de mica por su difracción a 10,15Å.

Para confirmar la clorita se calentó la muestra a 550°C durante dos horas, observándose una ligera disminución en los espaciados basales, permaneciendo el diagrama prácticamente inalterado, aunque, disminuyendo de forma apreciable la intensidad del de 7Å. El ataque ácido con HCl 6M a 80°C destruye totalmente el mineral a 14Å, dejando un residuo cuyo diagrama de Rayos X indica que está compuesto por mica y cuarzo. Asimismo, en la muestra saturada con K⁺ y calentada a 110°C no se alteran las posiciones de las difracciones correspondientes a las reflexiones basales.

De todo lo anterior se deduce que la difracción a 14Å corresponde sólo a un mineral clorítico de alto contenido en hierro.

El Análisis Químico que se da en la Tabla I, muestra una alta concentración de hierro y muy baja de magnesio, lo que confirma la presencia de clorita

férrica deducida por Rayos X. La pequeña cantidad de K₂O se debe a la presencia de mica indicada anteriormente.

TABLA 1: Análisis químico parcial de las muestras núms. 1, 2, 3c, 3d y 4.

	1	2	3c	3d	4
Al ₂ O ₃	19,40	21,87	29,65	24,44	19,48
Fe ₂ O ₃	39,06	24,24	6,50	18,93	9,37
MgO	0,78	0,47	0,38	0,18	0,26
CaO	—	0,78	0,21	0,23	0,39
Na ₂ O	0,05	—	—	—	—
K ₂ O	1,19	1,65	4,26	0,70	0,21

Muestra núm. 2.— Los diagramas de difracción de Rayos X correspondientes a esta muestra se dan en la figura núm. 2.

El diagrama de difracción de la roca indica que está compuesta por feldespatos plagioclasa y alcalinos, con menor proporción de cuarzo.

El diagrama del mineral laminar presenta una difracción débil sobre 28Å, muy intensa a 14,71Å, intensidad pequeña a 10,15Å, débil sobre 9Å, de intensidad media a 7,36Å, etc.

La presencia de la difracción sobre 28Å sugirió la posibilidad de una interstratificación clorita-vermiculita. Para confirmarlo se saturó la muestra con magnesio, presentando el diagrama características análogas al anterior. Al solvatar con glicerol no se produjo expansión del mineral o minerales a 14Å. Al saturar con potasio y secar a 110°C, desaparece la difracción a 14Å, permaneciendo la de 10,15Å, y apareciendo difracciones a 11,77Å de intensidad media, 8,26 y 2,44Å muy intensas y 24Å muy débil. Esto confirma la presencia del interstratificado clorita-vermiculita, ya que con la saturación se ha convertido en un interstratificado clorita-mica, cuyas reflexiones basales son las que aparecen en el diagrama. Cuando se trata la muestra con DMSO en fase vapor aparecen difracciones a 32,69, 16,32, 8,18Å, etc., indicando la formación de un interstratificado clorita-vermiculita expandida. Asimismo se deduce la presencia de un mineral del grupo del caolín, ya que el espaciado basal a 7Å expande hasta 11,18Å (GONZALEZ GARCIA y col., 1968).

En los datos de Análisis Químico que se presentan en la Tabla I se observa la pequeña cantidad de magnesio y alta de hierro y aluminio. La pequeña proporción de K₂O se debe a la mica existente.

Muestra núm. 3.— En la figura núm. 3 se presentan los diagramas de difracción de Rayos X de las distintas partes en que se ha dividido esta muestras.

El diagrama de la masa de color rojo oscuro (3-a) indica que está compuesta por mica, con una pequeña cantidad de cuarzo y feldespato potásico. El de las láminas de color dorado (3-b) muestra que están compuestas por mica y una pequeña proporción de feldespato.

El diagrama de la parte principal de la muestra (3-c) presenta una difracción sobre 14Å, otra muy intensa a 10,15Å que corresponde a mica, y otra a 7,30Å que puede corresponder a un segundo orden de la de 14Å o a un mineral del grupo del caolín. Cuando la muestra se satura con magnesio el espaciado permanece a 14Å, pero cuando se solvata con glicerol el mineral expande hasta 17Å, lo que indica montmorillonita o vermiculita de baja carga. La muestra saturada con potasio y calentada a 110°C presenta una difracción muy intensa a 10,15Å, no quedando nada a 14Å. Como permanece la difracción sobre 7Å no se trata de un segundo orden de la de 14Å, por lo que se saturó la muestra con DMSO en fase vapor para averiguar si se trataba de un mineral del grupo del caolín. Efectivamente se produjo expansión desde los 7,30Å hasta 11,18Å, característica de la caolinita. La vermiculita también expandió hasta 18,39Å.

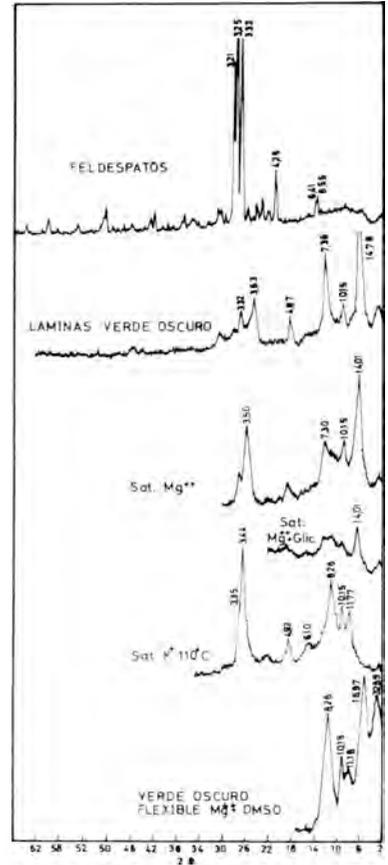


Fig. 2.— Diagramas de difracción de Rayos X de la muestra núm. 2.

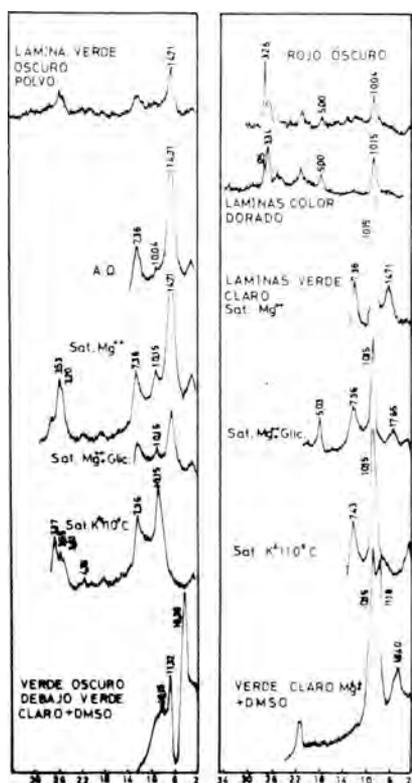


Fig. 3.— Diagramas de difracción de Rayos X de la muestra núm. 3.
 Color rojo oscuro=3-a
 Láminas doradas=3-b
 Láminas verdes claro=3-c
 Láminas verdes oscuro=3-d

Muestra núm. 4.— En la figura núm. 4 se presentan los diagramas de difracción de Rayos X correspondientes a esta muestra.

El diagrama de la roca indica que está formada por feldespatos plagioclasa y alcalinos con poca proporción de cuarzo.

El diagrama de polvo de las láminas presenta una difracción intensa sobre 14Å, otra muy poco intensa a 10,04Å y otra de intensidad media sobre 7Å. También aparecen difracciones correspondientes al cuarzo.

El diagrama de Rayos X del agregado orientado de la muestra saturada con magnesio presenta más clara la difracción a 10,04Å correspondiente a la mica. Al solvatar con glicerol la difracción a 14Å se extiende hacia espaciados más altos, permaneciendo sin embargo el máximo del pico sobre 14Å. Otra porción de la muestra saturada con potasio y calentada a 110°C disminuye su espaciado a 10,15Å. Como con este tratamiento no desaparece la difracción a 7Å se confirma la presencia de un mineral con este espaciado basal. La muestra solvatada con DMSO presenta una difracción a 11,18Å, desapareciendo la de 7Å, lo que indica que el mineral presente es caolinita. La difracción de 14Å pasa a 18,80Å, extendiéndose, como en el caso de la

De lo expuesto anteriormente se deduce que las láminas de color verde claro correspondientes a la muestra núm. 3-c están formadas principalmente por mica, con pequeña cantidad de vermiculita de baja carga y caolinita.

El diagrama de Rayos X de las láminas verde oscuro (3-d) se presenta en la figura núm. 3. Se observa una línea muy intensa a 14,71Å, otra de intensidad muy baja a 10,04Å, otra de intensidad media a 7,36Å, etc.

El espaciado a 14Å no cambia al saturar la muestra con magnesio y solvatar con glicerol. Cuando se satura con potasio y se seca a 110°C, aparece muy intensa la difracción a 10,15Å y desaparece la de 14Å, lo que unido a lo anterior indica que se trata de una vermiculita. Como después de este tratamiento permanece la difracción a 7Å se deduce que no se trata solamente de un segundo orden de la vermiculita. Al tratar la muestra con DMSO el espaciado basal de la vermiculita pasa a 18,39Å, apareciendo la difracción a 11,18Å característica de la expansión de la caolinita con dicho reactivo.

De todo esto se deduce que la muestra 3-d está constituida por vermiculita, con pequeñas cantidades de mica y caolinita.

Los Análisis Químicos parciales de las muestras 3-c y 3-d que se dan en la Tabla I confirman el mayor contenido en mica de la 3-c. Es de destacar que la 3-d contiene una mayor proporción de hierro, lo que parece indicar que no proviene de alteración de la primera. Asimismo es de señalar la baja proporción de magnesio existente en estas muestras.

solvatación con glicerol, hacia espaciados superiores. De todo esto se deduce que el mineral de 14Å es vermiculita, acompañada de una pequeña cantidad de vermiculita de baja carga, mica y caolinita.

El Análisis Químico que se da en la Tabla I no es muy significativo debido a la alta proporción del cuarzo existente, deducida por Rayos X, aunque el contenido en magnesio es muy bajo.

Muestra núm. 5.— Los diagramas de difracción de Rayos X de esta muestra se presentan en la figura núm. 5.

El diagrama de polvo de esta muestra presenta una difracción a 14Å muy intensa, junto con una muy débil a 10,15Å y otra de intensidad media a 7,36Å. En la zona correspondiente al plano 060 aparece una difracción muy débil a 1,50Å.

Al saturar la muestra con magnesio y solvatar con glicerol no se observa expansión del mineral a 14Å. En la muestra saturada con potasio y calentada a 110°C no aparece la difracción a 14Å; de todo esto se deduce la pre-

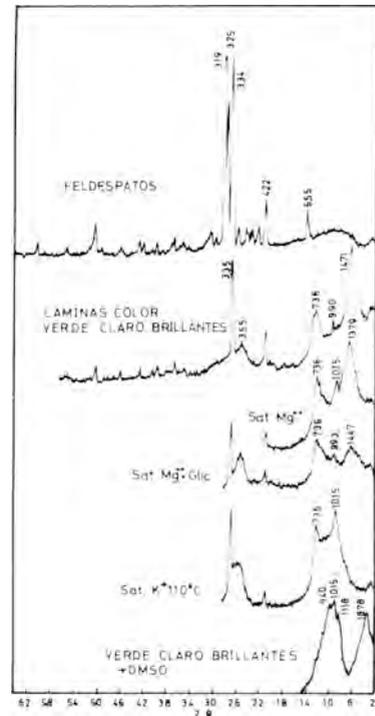


Fig. 4.— Diagramas de difracción de Rayos X de la muestra núm. 4.

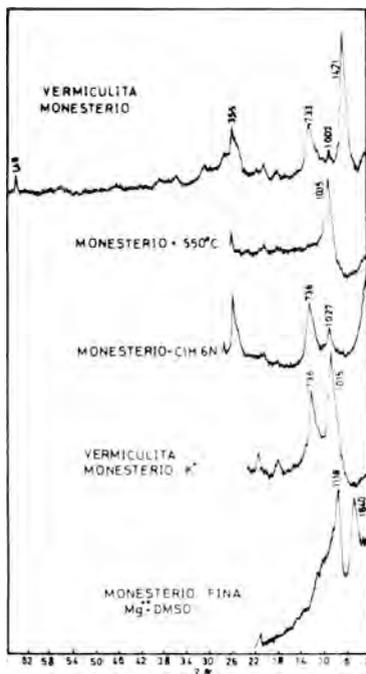


Fig. 5.— Diagramas de difracción de Rayos X de la muestra núm. 5.

sencia de un mineral con propiedades de vermiculita. También se encuentra presente un mineral de 7Å, ya que esta difracción no desaparece al hacerlo la de 14Å. Es de señalar que la difracción que aparece a 10,15Å después del tratamiento con K es ancha, lo que indica una cierta dificultad en contraer. Cuando se solvata la muestra con DMSO el mineral vermiculítico presenta un espaciado sobre 18Å, apareciendo la difracción a 11,18Å característica de la caolinita expandida con este reactivo.

El Análisis Químico que se presenta en la Tabla II muestra que el contenido es muy bajo en magnesio, siendo sin embargo muy alto en hierro y aluminio.

La alta proporción de estos elementos junto con la dificultad en la contracción a 10Å después de saturar con potasio, hizo pensar en la existencia de aluminio interlaminar, por lo que se extrajo la muestra según el método de TAMURA (1957), resultando un porcentaje de aluminio interlaminar de 1,70 por ciento expresado como Al_2O_3 .

TABLA 2: Análisis químico de la muestra núm. 5.

SiO ₂	36,50
Al ₂ O ₃	37,40
Fe ₂ O ₃	13,80
TiO ₂	0,01
MgO	0,27
CaO	0,21
K ₂ O	1,59
Na ₂ O	0,06
Perd. Calc.	9,83
Total	99,67

Porcentajes calculados sobre muestra seca 110° C.

El contenido en Fe₂O₃ libre extraído según el método de DE ENDREDY (1963) es del 5,01 por ciento.

De estos datos se deduce que hay una alta proporción de vermiculita. Suponiendo que este mineral tuviera hierro en coordinación octaédrica, ya que magnesio prácticamente no existe en esta muestra, el porcentaje de hierro que arroja el Análisis Químico no parece suficiente para completar dicha capa. Por otra parte, hay un exceso de aluminio, con respecto al que correspondería para una vermiculita, que puede estar en la caolinita presente y como aluminio interlaminar.

Del estudio de estas muestras se concluye la presencia de los siguientes minerales de 14Å: clorita férrica, interestratificado clorita-vermiculita, vermiculita, vermiculita con aluminio interlaminar y vermiculita de baja carga laminar. Como puede observarse, aún estando dentro del mismo grupo de minerales, hay diferencias apreciables de unas muestras a otras, a pesar de proceder del mismo yacimiento y estar situadas muy próximas unas de otras.

Parece deducirse la presencia de una clorita que se altera hacia vermiculita (ROSS, 1975) pasando por estados intermedios de interestratificados clorita-vermiculita, pudiendo progresar la evolución hasta vermiculita de baja carga laminar, capaz de hinchar con glicerol. De todas maneras, debido a la existencia de mica en estas muestras, no se puede desechar la posible alteración de este mineral a vermiculita.

4.— BIBLIOGRAFIA

- DE ENDREDY, A.S. (1963).— "Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photoflotic method".— *Clay Miner. Bull.* 29, 5, 209–217.
- GONZALEZ GARCIA, S. SANCHEZ CAMAZANO, M. (1968).— "Differentiation of Kaolinite from Chlorite by treatment with dimethyl-sulfoxide".— *Clay Miner.* 7, 447–450.
- IGME (1973).— *Mapa Geológico 1:200.000, Hojas 86–87.*
- ROBERT, M. (1975).— "Principes de détermination qualitative des minéraux argileux a l'aide des rayons X".— *Ann. Agron.*, 26, 4, 363–399.
- ROSS, G.J. (1975).— "Experimental alteration of Chlorites into vermiculites by Chemical oxidation".— *Nature*, 255, 133–134.
- ROSS, G.J.; KODAMA, H. (1974).— "Experimental transformation of a Chlorite into a vermiculite".— *Clays and Clay minerals*, 22, 205–211.
- ROSS, G.J.; MORTLAND, M.M. (1966).— "A soil beidellite".— *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 337–343.
- TAMURA, T. (1957).— "Identification of the 14Å clay mineral component". *Amer. Min.* 42, 107–110.
- WALKER, G.F. (1975).— "Soil Components", Vol. II (J.E. Gieseking, editor). Springer Verlag, New York.

CARACTERIZACION DE UNA ESMECTITA TRIOCTAEDRICA

Por

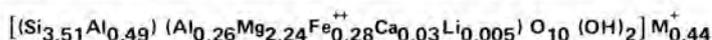
A. Bernal Dueñas, J.L. Pérez Rodríguez,
C. Maqueda y P. Rodríguez Rubio.

Q. Inorgánica, Facultad de Química y Centro de
Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, Sevilla

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado una esmectita localizada en una zona de calizas metamorizadas, utilizando difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía de infrarrojos y microscopía electrónica.

Las diferentes técnicas experimentales utilizadas demuestran que la muestra estudiada es un mineral trioctaédrico, hinchable de baja carga laminar, con morfología de forma tabular, capacidad de cambio de 125 meq/100 g, con cationes Ca^{++} y Mg^{++} en posiciones cambiables y que responde a la fórmula química siguiente:

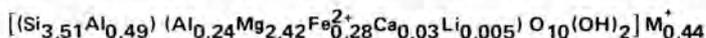


El mineral es una esmectita trioctaédrica, con alta proporción de Mg^{++} en coordinación octaédrica.

ABSTRACT

A smectite from a calcareous area has been studied by X-ray diffraction, differential thermal analysis, atomic absorption spectroscopy, infra-red spectroscopy and electron microscopy.

All experimental techniques show the material to be a trioctahedral und swelling mineral of low layer charge, with lath-shaped morphology and cation exchange capacity 125 me/100 g. Its exchangeable cations are Ca^{++} and Mg^{++} and its chemical formula is:



The mineral is a trioctahedral smectite, with high Mg^{++} content in octahedral positions.

1.- INTRODUCCION

Dentro de los minerales de la arcilla las esmectitas ocupan un lugar predominante debido a sus características mineralógicas y a sus propiedades. El grupo de minerales esmectita se divide en dos subgrupos: trioctaédricas y dioctaédricas. Las trioctaédricas están representadas principalmente por la hectorita-saponita y las dioctaédricas por el sistema ternario montmorillonita-beidellita-nontronita.

Este grupo de minerales se ha estudiado con respecto a su estructura, composición química, morfología cristalina y propiedades, siendo de destacar la recopilación realizada, sobre los diferentes trabajos llevados a cabo en este campo de investigación, por GRIM y GÜVEN (1978).

Las esmectitas dioctaédricas han sido ampliamente estudiadas, siendo muchos los trabajos de investigación que presenta la bibliografía sobre estos minerales, mientras que las trioctaédricas han sido mucho menos estudiadas, tal como se deduce de la bibliografía y de la revisión anteriormente citada.

En el presente trabajo se pretende caracterizar y estudiar las propiedades fisicoquímicas de una esmectita trioctaédrica, localizada en una zona de calizas metamorfozadas, utilizando para ello difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía de infrarrojos y microscopía electrónica.

2.— MATERIALES METODOS EXPERIMENTALES

2.1.— MATERIALES

La muestra procede de una cantera de calizas muy metamorfozadas, localizada en el término municipal de Villanueva del Río y Minas (Sevilla), perteneciente a la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y empleada en la fábrica de cementos de dicha empresa.

La muestra se ha tomado en la parte más antigua de la cantera, hoy abandonada, en una zona con material muy alterado y con colores desde el blanco al azul, siendo el predominante el crema.

2.2.— METODOS EXPERIMENTALES

Difracción de rayos X. Se ha utilizado un aparato Philips PW 1050, con difractor incorporado, habiéndose realizado diagramas de polvo y agregados orientados. La saturación en Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} y Mg^{++} se realizó con soluciones 1M de sus respectivos. La solvatación con etilenglicol se llevó a cabo en fase vapor. Para obtener la difracción 060 se barrió dicha zona a una velocidad de goniómetro de $2\theta = (1/4)^\circ/\text{minuto}$, utilizando la técnica de polvo.

Análisis térmico diferencial. Las curvas se obtuvieron en un aparato AMINCO, empleándose una velocidad de calentamiento de $16^\circ\text{C}/\text{min}$.

Espectroscopía de infrarrojos. Los espectros se realizaron en un Perkin Elmer 377, siguiendo dos técnicas:

- a) Pastillas de KBr, añadiendo, aproximadamente, 3 mg de muestra a 200 mg de KBr.
- b) Películas, en las que se prepara una suspensión en agua y se deposita sobre un material de plástico, dejándolo evaporar a temperatura ambiente.

Microscopía electrónica. La muestra se suspendió en agua y se soportó sobre colodión, observando en un microscopio electrónico Philips EM-300.

Capacidad de cambio. La muestra se saturó en amonio, con acetato amónico a $\text{pH} = 7$, substituyéndolo posteriormente con Na^+ . Los cationes que pasaban a la solución amónica se determinaron por absorción atómica.

Análisis químico. Se han seguido dos métodos:

a) Descrito por GRIM y GÜVEN (1978), realizándose la digestión en autoclave con HF a 120°C durante dos horas. Se determinó Si, Al, Ca, Mg, Fe y Li por absorción atómica, empleándose un aparato Perkin-Elmer, modelo 703, y usando patrones con la misma matriz. El Na y K se midieron por fotometría de llama.

b) Descrito por BENNET y REED (1971), y que consiste en determinar Fe, Ca, Mg, Na y K

por ataque triácido, determinando Fe, Ca y Mg por absorción atómica y Na y K por fotometría de llama. El Si, Al y Ti por fusión alcalina con NaOH, valorándose por colorimetría.

El hierro ferroso se determinó siguiendo el método de Jackson (1956).

3.— RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1.— DIFRACCION DE RAYOS X

En la figura 1 se dan los diagramas de difracción de rayos X de los diferentes materiales estudiados, correspondiendo el E a la muestra objeto de este trabajo, los A, B y C a materiales que la acompañan y el D a fracciones arena fina separadas de la muestra total.

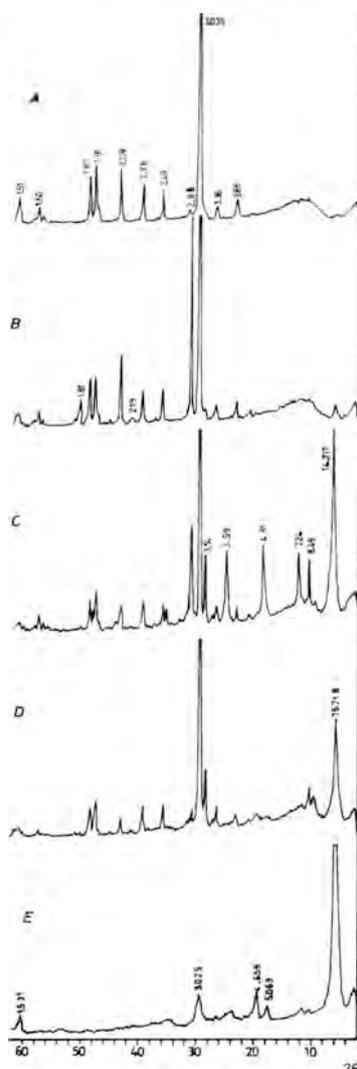


Fig. 1.— Diagramas de difracción de rayos X. E muestra objeto de estudio. A, B y C materiales que acompañan a E. D fracción arena fina separada del total.

El diagrama A, correspondientes a granos de color blanco lechoso, es característico de calcita (difracciones a 3.86, 3.035, 2.49, 2.28 A, etc.), atribuyéndose la difracción a 2.88 A a posibles indicios de dolomita que acompaña a la calcita.

Las difracciones que presenta el diagrama B, realizado a un material de tamaño arena gruesa, color blanco-verdoso, indican la existencia de una mezcla de calcita (3.86, 3.03, 2.49 A, etc.) y dolomita (2.88, 2.19 A, etc.) predominando la primera. Asimismo, se observa una difracción de poca intensidad a 14.71 A.

Los granos verdosos, separados de la muestra total, dan el diagrama de difracción C, que presenta espaciados de minerales calcita y dolomita a los que acompaña un mineral de 14.71 A, que junto a las difracciones de 7.24, 4.81 A, etc. puede atribuirse a clorita, vermiculita y esmectita, sin poder desechar la presencia de minerales de 7 A. Es de señalar la presencia de anfíboles (8.48 A) y talco (2.48, 9.30 A).

La fracción arena fina, extraída de la muestra total, da el diagrama D, en el que se observa difracciones de intensidad débiles correspondientes a anfíboles y dolomita y muy intensas de calcita y mineral de 14 A, no apareciendo la de 4.81 A.

El diagrama representando en la figura con la letra objeto de este trabajo, que se presenta en granos alargados y estriados, color ambar, cuyo tamaño es variable llegando a alcanzar como

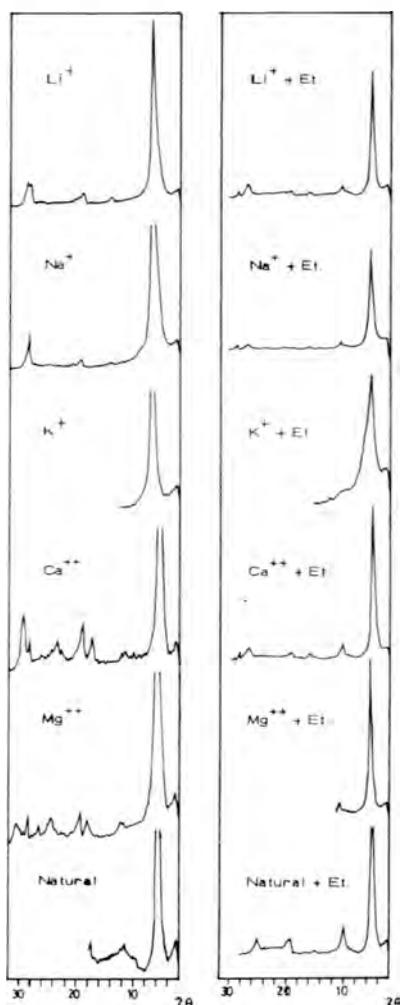


Fig. 2.— Diagramas de difracción de rayos X de agregados orientados de la muestra E saturada de distintos cationes y solvatadas con etilenglicol.

máximo 2 mm en su dimensión mayor; es abundante en el conjunto y responsable de que el color resultante de la mezcla sea el crema. Aparece una difracción sobre 14 Å muy intensa, acompañada de otras de intensidades mucho más débiles a 5.06, 4.659, 3.02 Å, siendo de destacar la difracción a 1.53 Å, que indica la presencia de un mineral trioctaédrico.

En la figura 2 se dan los diagramas de difracción de rayos X de la muestra E, saturada en distintos cationes y solvatadas con etilenglicol.

Las muestras lítica, sódica y potásica dan una difracción sobre 12.4 Å, mientras que la magnésica, cálcica y natural lo dan sobre 15.4 Å, similares a las que aparecen en la bibliografía para montmorillonitas (GONZALEZ GARCIA y GONZALEZ GARCIA, 1953).

El tratamiento con etilenglicol solvató la muestra dando un espaciado de 17.65 Å para todos los cationes, excepto para la potásica que lo da más bajo (16.98 Å), aunque la anchura del pico es mayor.

De todo esto se deduce que la muestra estudiada (E) es un mineral trioctaédrico hinchable, del grupo de las esmectitas.

3.2.— ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

En la figura 3 se da la curva de ATD de la muestra E. Se aprecia un doble efecto endotérmico de baja temperatura sobre 175°C, seguido de otro pequeño a 275°C debido a la

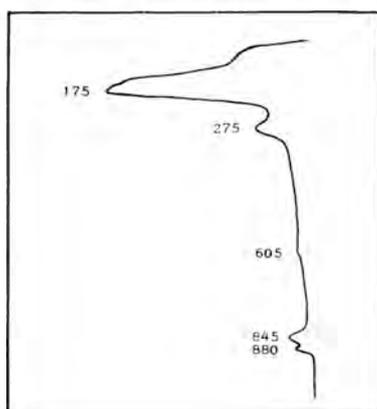


Fig. 3.— Curva de análisis térmico diferencial de la muestra E.

pérdida de agua interlamina; aparecen efectos endotérmicos a 845 y 880°C y uno muy pequeño a 605°C. La curva corresponde a la que presentan los minerales de tipo saponita y de acuerdo con MACKENZIE (1970) se puede atribuir el pequeño efecto a 650°C y aparición de un doblete, en lugar de un solo efecto a alta temperatura (845–880°C), a la presencia de láminas de brucita distribuidas al azar.

3.3.— ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

En la figura 4 se da el espectro de absorción de infrarrojos de la muestra E.

Además de las absorciones correspondientes a los OH estructurales (3670–3600 cm^{-1}), el espectro de IR muestra una alta concentración de agua de imbibición, por las absorciones a 3400 cm^{-1} se debe al agua estrechamente unida a la superficie del mineral como una monocapa (VAN DER MAREL, 1976). La banda que aparece normalmente en las esmectitas dioctaédricas a 3620 cm^{-1} aparece en esta muestra a 3670 cm^{-1} , lo que se debe a la sustitución del Al^{3+} por

Mg⁺⁺ en la capa octaédrica. Calentamientos de la película de esta muestra a 100, 200 y 300°C muestran una disminución progresiva de las bandas que aparecen hacia 3400 y 1630 cm⁻¹, debido a la pérdida de OH de agua interlaminar. Las bandas procedentes de tensión de los

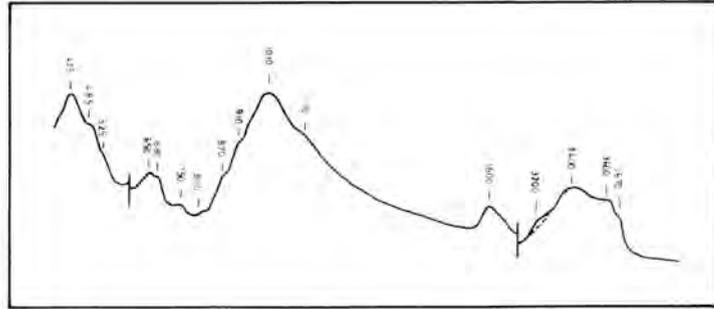


Fig. 4.— Espectro de absorción de infrarrojos de la muestra E.

grupos Si—O en la región 1150–960 cm⁻¹ se afectan mucho con la sustitución de Si⁴⁺ por Al³⁺ en la capa tetraédrica. Los minerales con pocas sustituciones isomórficas, por ejemplo pirofilita, presentan bandas mejor definidas que los minerales con más sustituciones, asimismo, los minerales trioctaédricos presentan una zona menos definida. En este diagrama la banda de esa zona indica sustituciones en la capa tetraédrica de Si⁴⁺ por Al³⁺ y el que la muestra sea trioctaédrica se manifiesta por desplazarse hacia longitudes de onda más baja (1010 cm⁻¹) que en los minerales dioctaédricos (en la montmorillonita aparece a 1040 cm⁻¹).

El espectro de infrarrojos está de acuerdo con el que presentan los minerales saponíticos.

3.4.— MICROSCOPIA ELECTRONICA

La observación al microscopio electrónico de esta muestra indica una morfología tabular, similar a la que presentan algunas saponitas descritas en la bibliografía (BEUTELSPACHER y VAN DER MAREL, 1968).

3.5.— ANALISIS QUIMICO Y CAPACIDAD DE CAMBIO

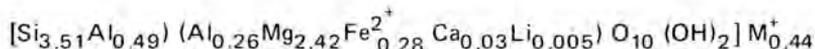
La capacidad de cambio de la muestra E es de 125 meq/100 g, valor próximo al que presentan las esmectitas. Como cationes cambiables aparecen Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ con valores de 100.41 y 23.6 meq/100 g, respectivamente.

En la tabla 1 se da el análisis químico de la muestra E, media de cinco repeticiones.

TABLA 1.— Datos químicos de la esmectita de Villanueva del Río y Minas

SiO ₂	56.50
Al ₂ O ₃	10.40
Fe ₂ O ₃	6.10
MgO	26.29
CaO	0.42
Li ₂ O	0.05
Na ₂ O	—
K ₂ O	—
TOTAL	99.76

El análisis químico indica un alto contenido en MgO, algo de Fe₂O₃, muy poco CaO y una pequeña proporción de Li₂O, lo que está de acuerdo, dado el porcentaje de Al₂O₃ presente, con un material de tipo trioctaédrico. Con los datos químicos se deduce la siguiente fórmula:



De todos los datos experimentales comentados anteriormente, cuyos datos mineralógicos se dan en la tabla 2, se deduce que el mineral objeto de estudio es un mineral trioctaédrico, hinchable, de baja carga laminar, con morfología tabular, capacidad de cambio de 125 meq/100 g, con cationes Ca⁺⁺ (100.41 meq/100 g) y Mg⁺⁺ (23.6 meq/100 g) en posiciones cambiables y que tiene en coordinación octaédrica principalmente Mg⁺⁺ con algo de Al³⁺ y Fe⁺⁺ y muy pequeñas cantidades de Ca⁺⁺ y Li⁺.

TABLA 2.— Datos mineralógicos de la esmectita de Villanueva del Río y Minas

Espaciado (Å)		MgO o/o	cationes de cambio meq/100g					C.C. meq/100g	impurezas
(001)	(06.33)		Mg	Ca	K	Na	total		
15,718	1,53	26,29	23,6	100,41	—	—	124,01	125	calcita dolomita anfíboles

4.— BIBLIOGRAFIA

- BENNET, H. and REED, R.A., (1971).— *Chemical Methods of Silicate Analysis*. Academic Press. London.
- BEUTELSPACHER, H. and VAN DER MAREL, H.W., (1968).— *Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier. London.
- GONZALEZ GARCIA, F. y GONZALEZ GARCIA, S., (1953).— Modificaciones en propiedades de silicatos. *An. Edaf. Fisiol. Veg.* **12**, 925–992.
- GRIM, R.E. and GUVEN, N., (1978).— *Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Developments in Sedimentology 24. Elsevier. Oxford.
- JACKSON, M.L., (1956).— *Chemical Methods of Silicates Analysis*. Academic Press. London.
- MACKENZIE, R.C., (1970).— *Differential Thermal Analysis*, Ed. Mackenzie, 497–537. Academic Press. London.

INDICIO DE VERMICULITA EN EL SKARN MAGNESICO (AOSKARN FLOGOPITICO) DE LA GARRENCIOSA (SANTA OLALLA; HUELVA).

Por

F. Velasco⁽¹⁾; C. Casquet⁽²⁾; M. Ortega Huertas⁽³⁾ y
J. Rodríguez Gordillo⁽³⁾

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Bilbao.

(2) Departamento de Petrología. Facultad de Geología.
Universidad Complutense. Madrid.

(3) Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Granada. Departamento de Investigaciones
Geológicas del C.S.I.C. Granada

RESUMEN

Los skarns magnésicos de "La Garrenciosa" muestran tres etapas en su evolución. Primero, una etapa de alta temperatura con desarrollo tanto de exoskarns de tipo "frente" entre el magma y la roca de caja dolomítica así como de tipo bimetasomático entre el mármol e intercalaciones samíticas ricas en Ca. Ambos skarns contienen como componentes principales un clinopiroxeno rico en Al \pm hercinita. La segunda etapa conlleva la formación de flogopita bien como reemplazamiento del skarn piroxénico o como relleno de fracturas. La última etapa se caracteriza por la transformación de la flogopita a vermiculita. Esta etapa se ha interpretado bien como resultado de la actividad tardía hidrotermal o como consecuencia de procesos de tipo supergénico posteriores al skarn. Diferentes argumentos nos conducen a pensar que la segunda posibilidad es la correcta.

El skarn muestra una evolución normal correlacionable con un aumento progresivo en la alcalinidad de las disoluciones de alta temperatura en equilibrio local con las zonas metasomáticas.

ABSTRACT

Three stages have been observed in the evolution of the magnesian skarns of "La Garrenciosa". First a high temperature stage with development both of frontal exoskarns between magma and the dolomitic host rock, and bimetasomatic ones between marble and interlayered Ca-rich samitic beds. Both skarns contain as main components an Al-rich (fassaitic) clinopyroxene \pm hercinita. The second stage consists in the development of phlogopite either as replacement of the pyroxene skarn or as filling of fractures. The last stage is characterized by the transformation of phlogopite either as replacement of the pyroxene skarn or as filling of fractures. The last stage is characterized by the transformation of phlogopite into vermiculite. This stage has been assigned either to late hydrothermal activity or to supergenic post-skarn processes. Several data lead us to think that this second possibility is the right one.

The skarn displays a "normal" evolution corresponding to an increasing alkalinity of the high temperature solution in local equilibrium with the metasomatic zones.

1.- INTRODUCCION

El indicio de vermiculita objeto de este estudio, se encuentra localizado en la colina de Serrezuela (Figura 1), próximo a Garrenciosa (Santa Olalla, Huelva). La vermiculita se ha

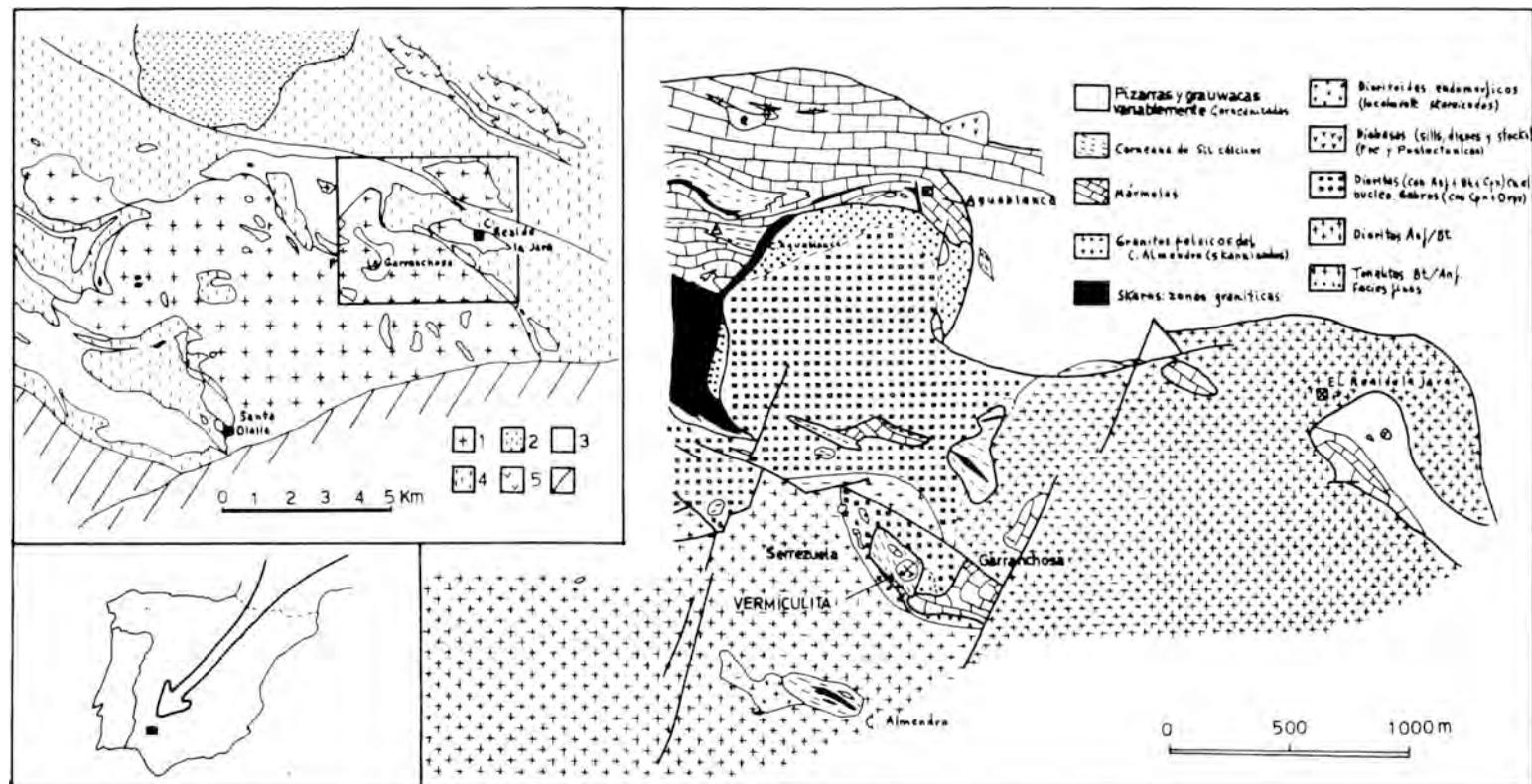


Fig. 1.— Localización geológica del indicio de Vermiculita, en el área de Garrénchosa—Aguablanca—Real de la Jara. A la izquierda situación general en el área del granitoide de Santa Olalla (Huelva). 1 = Granitoide de Santa Olalla; 2 = Granitoide de Monesterio; 3 = Rocas carbonatadas; 4 = pizarras, grauwacas y corneanas; 5 = porfiroides de Cala. 6 = terrenos devónicos.

formado a partir de micas, identificadas como flogopita que proceden de la transformación de piroxenitas. Estas micas, alojadas en fracturas y pequeñas fisuras anastomosadas, son interpretadas como productos de la transformación de los skarns magnésicos de Garrenchosa.

Este indicio fue objeto de estudio por GONZALEZ y GARCIA (1960, 61, 62) y FONTBOTE et al., (1960) que investigaron la naturaleza mineralógica de la vermiculita y la petrografía de los materiales relacionados con el yacimiento, además de los procesos de génesis y degradación de estos filosilicatos. Proponen un origen hidrotermal para la vermiculita, manifestando no haber encontrado "la existencia de masas de vermiculita que presenten transición a biotita en profundidad". Los citados autores concluyen, que los montmorillonoides y cloritas asociados son resultado de la alteración meteórica de la vermiculita.

La geología general de esta zona ha sido igualmente objeto de estudio por VELASCO (1976, 77), CASQUET y VELASCO (1978) y PUGA y FONTBOTE (1979). Los estudios de campo y petrográficos nos han permitido situar el indicio de vermiculita en el skarn magnésico desarrollado entre los mármoles dolomíticos (pencatitas y mármoles olivínicos) en contacto con los gabros-cúmulo (melagabronoritas) del stock de Aguablanca y con la tonalita del plutón principal de Santa Olalla en Serrezuela.

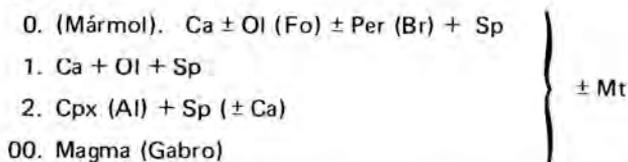
2.- PETROLOGIA DEL SKARN

Se observan en la zona Garrenchosa-Serrezuela dos tipos de skarn magnésicos:

1) "Frentes" de contacto con la roca plutónica, y

2) "Bimetasomáticos", resultantes de la interacción entre mármoles e intercalaciones silíceas. Estos últimos, que no presuponen un aporte exterior de materia, pueden clasificarse mejor como "skarnoides" siguiendo la terminología rusa (ZHARIKOV, 1970). Han sido estudiados recientemente por VELASCO (1977) y PUGA y FONTBOTE (1979).

En los "frentes" ("infiltrational frontal", según las categorías de ZHARIKOV, 1970) no se observa modificación alguna de la roca ígnea junto al contacto. En uno de estos frentes de contacto, junto a la cantera de mármoles de Garrenchosa, hemos observado la sucesión metasomática siguiente: mármol (olivino serpentizado, + espinela ± brucita + calcita) → mármol? (forsterita + espinela + calcita) → "hornfel" masivo o piroxenita (clinopiroxeno incoloro⁽¹⁾ + espinela ± calcita) → gabro (Otpx + Cpx + Plag (An₇₅→₂₅) + Hb + Bt). Esquemáticamente, la sucesión es:



(Per = Periclasa; Br = Brucita; Ol = Olivino; Fo = Forsterita;

Sp = Espinela-Hercinita; Cpx = Clinopiroxeno; Ca = Calcita

Otpx = Ortopiroxeno; Mt = magnetita; Mic = Microclina;

Plag = Plagioclasa).

(*) Se trata de un piroxeno aluminico (fassaítico). Una determinación de Al₂O₃ ha dado un valor de 10,40 por ciento. Esta determinación se efectuó en el Laboratorio de Microsonda del IGME, al que expresamos nuestro agradecimiento.

También hemos encontrado las sucesiones metasomáticas siguientes:

- 0. Mármol: Ca ± Ol ± Per (Br)
 - 1. Ol + Sp + Ca
 - 2. Cpx + Ol + Sp
 - 3. Cpx + Sp
 - 4. Cpx + Mic (Dioritoide)
- } ± Mt
00. Magma (Gabro)

localizadas en las proximidades del indicio de vermiculita, en el contacto entre mármol y un retazo de dioritoide. Esta roca es un gabro o diorita, a veces pegmatoides, de origen endomórfico (contaminación de dioritas con mármoles, CASQUET, 1980, in litt.) que ha sido intruido por los gabros-cúmulos del stock de Aguablanca.

Al sur del indicio, el contacto del skarn con la diorita da un frente magnésico cuya sucesión es la siguiente:

- 0. Mármol: Ca ± Ol ± Per (Br)
 - 1. Ol + Sp + Per (Br) + Ca
 - 2. Ol + Sp + Ca
 - 02. Mic + Cpx + Plag
 - 01. Plag + Cpx
- } ± Mt
- Dioritoide
00. Magma (Gabro)

El aposkarn se desarrolla en las zonas piroxénicas (3,3 y 02, respectivamente) apareciendo flogopita y en otros casos un skarn cálcico tipo vena, con granates, clinocianitos (pargasita), epidota, esfena, etc. Generalmente el conjunto metasomatizado no sobrepasa los pocos metros (aproximadamente un metro). Los crecimientos blásticos de flogopita reemplazan casi totalmente al clinopiroxeno (Fig. 2) sobre cuyos restos se observa más raramente un anfíbol verde (pargasítico).

En el interior de las fracturas la flogopita aparece en agregados irregulares; la dimensión de los cristales varía entre milímetros y centímetros (placas de hasta 30 cm.), cuyos bordes invariablemente se hallan transformados a vermiculita.



Fig. 2.— Cristales poikiloblásticos de flogopita reemplazando al clinopiroxeno.

Esta última, que se encuentra abundantemente rellenando fracturas anastomosadas y en el suelo barnizada de óxidos de hierro, ha sido objeto de una pequeña explotación (trinchera y pozo central, prácticamente cegado en la actualidad).

Las fracturas mineralizadas siguen una dirección aproximada de N100E, intersectada por otras dos, conjugadas, de dirección N60E y N130E aproximadamente; en general subverticales o buzantes, unos 80° al Sur.

Los estudios petrológicos realizados en estas rocas, tanto para la formación de los skarns magnésicos bimetasomáticos como los infiltracionales de contacto, en base a los datos experimentales (ZHARIKOV, 1970) y a las asociaciones encontradas, nos han permitido estimar un rango de temperaturas de formación entre 650° – 700°C y presiones débiles: 500–1000 bars (VELASCO, 1977 y CASQUET y VELASCO, 1978).

Sobre estos skarns de la etapa magmática, y a temperaturas decrecientes, se desarrolla la flogopita, en respuesta a las condiciones de alcalinidad en aumento en las disoluciones postmagmáticas que operan en las zonas endo y exo-contactuales. La química de estos procesos presupone cambios en la movilidad de los constituyentes, implicando fundamentalmente: tendencia a aumentar la sílice y el aluminio en la zona de los mármoles, que adquieren características composicionales más próximas a las de la roca magmática, aumento de hierro y precipitación, en la zona intermedia, como magnetita y hercinita y disminución del magnesio, calcio y CO₂ en dirección al magma.

El aposkarn flogopítico se distribuye en pequeños filoncillos de potencia centimétrica y aún menores. También aparecen cristales xenoblásticos de flogopita y agregados paralelos (en peine) de aproximadamente un centímetro de espesor, entre el núcleo granoblástico de diópsido y la zona bandeada calcita + olivino ± espinela ± magnetita de los boudines transformados (skarnoides) en el interior de los mármoles.

3.— ESTUDIO DE FLOGOPITAS Y VERMICULITAS

3.1.— Metodología

Se estudiaron, en lámina delgada, las propiedades ópticas de los minerales micáceos incluidos en las rocas piroxénicas y rellenando fracturas. Se utilizaron platinas de 2 y 4 ejes. Para la medida de índices hemos seguido el método de inmersión con líquidos de la colección Cargille y luz monocromática y para la medida de birrefringencia un compensador giratorio (Eringhaus–Zeiss).

Una vez aisladas las muestras (flogopita: muestras números 1, 2, 3 y 4; vermiculita: muestras 5 y 6) de posibles impurezas de otros minerales se realizaron diagramas de difracción de rayos X (métodos de polvo y agregado orientado). En relación con la vermiculita (muestra núm. 5) se ha hecho momoiónica con los cationes siguientes: magnesio, bario, litio, sodio y potasio. Posteriormente, se ha estudiado —por difracción de rayos X— la respuesta de cada una de ellas con etilenglicol, dimetilsulfóxido y tratamiento térmico.

Se han realizado curvas de ATD y ATG en la vermiculita: natural, con litio, bario y sodio.

Igualmente, se ha considerado conveniente el análisis de la vermiculita (muestra núm. 5) y de una de las micas (muestra núm. 2) mediante espectroscopía de infrarrojos. Los análisis químicos de elementos mayoritarios de todas las muestras seleccionadas se han efectuado por espectrofotometría de absorción atómica.

A partir de los diagramas de difracción de rayos X se han calculado los átomos de magnesio y de hierro de las micas según el método de BROWN (1961) y la "aluminosidad" y "ferruginosidad" según ZHARIKOV (1970).

3.2.— Propiedades Ópticas

Distinguimos tres tipos de "micas" para su estudio óptico:

1.— Cristales blásticos (poikiloblásticos) de flogopita sobre diópsido (Fig. 2) formando agregados en zonas próximas a fracturas, con límites irregulares y difusos. Son frecuentes en las piroxenitas frescas (muestras 3 y 4).

2.— Grandes cristales de flogopita (varios centímetros de longitud), alojados en zonas de fracturas, con bordes transformados a vermiculita o como relictos (muestra núm. 1).

3.— Cristales de vermiculita, localizados igualmente en las fracturas, muy abundantes en las zonas alteradas de las rocas piroxénicas, en los suelos mezclados con otros productos micáceos y siempre con una pátina de óxidos de hierro sobre las superficies (001) (muestras núms. 5 y 6).

Las características ópticas de las flogopitas analizadas se detallan en la Tabla 1. Presentan fuerte relieve y planos de exfoliación rectos según (001). La extinción en nícoles cruzados es prácticamente paralela a la exfoliación con una elongación positiva. Birrefringencia alta en los rojos y verdes de 2º orden. Los cristales aparecen como uniáxicos (pseudouniáxicos); hemos observado que las medidas del $2V_x$ realizadas con platina universal revelan una variación en este ángulo, sobre todo en las muestras próximas a la vermiculita.

Aunque las propiedades de la vermiculita son muy próximas a las de las flogopitas descritas, es fácil distinguirlas ya que se encuentran ligeramente alabeadas e incluso dobladas; al observarlas entre nícoles cruzados manifiestan una birrefringencia "anómala" en las secciones basales. También el color permite distinguirlas de la flogopita, ya que presentan un tono francamente amarillo. Pero la característica más fácil de utilizar para su distinción es el ángulo de ejes ópticos, que es claramente mayor (aproximadamente 18°) y netamente biáxico. Este valor no coincide con los que la bibliografía atribuye a la vermiculita (entre 0° y 8°). Todos estos valores quedan expresados en la Tabla 1.

TABLA 1: Características ópticas de las flogopitas y vermiculitas.

	Muestra 1 y 2	Muestra 3 y 4	Muestra 5 y 6
Color, Pleocroísmo	α = incoloro $\beta = \gamma$ = amarillo — oro pálido.	α = incoloro $\beta = \gamma$ = amarillo — verdoso pálido.	α = incoloro $\beta = \gamma$ = amarillo oro.
Refringencia	$\alpha = 1,562$ $\beta \approx \gamma = 1,590; 1,58 (x)$	$\alpha = 1,550$ $\beta \approx \gamma = 1,580; 1,57 (x)$	$\alpha = 1,535; 1,54 (x)$ $\beta \approx \gamma = 1,560; 1,56 (x)$
Birrefringencia	$\sigma = 0,026$ $\sigma^* = 0,28$	$\sigma = 0,028$ $\sigma^* = 0,030$	$\sigma = 0,020$ $\sigma^* = 0,025$
Ángulos de extinción	$\alpha \wedge Z = 2^\circ - 3^\circ$ $\beta = \gamma$ $\gamma \wedge X = 0^\circ - 2^\circ$	$\alpha \wedge Z = 2^\circ - 3^\circ$ $\beta = \gamma$ $\gamma \wedge X = 0^\circ - 1^\circ$	$\alpha \wedge Z = 0^\circ - 1^\circ$ $\beta = \gamma$ $\gamma \wedge X = 3^\circ$
Ángulos ejes ópticos	$2V_x \approx 14^\circ$	$2V_x \approx 8^\circ$	$2V_x \approx 18^\circ$
Dispersión	$r < V$	$r < V$	$r \leq V$

(x) Valores calculados a partir de la composición química, según Deer et al., (1961).

σ Calculada con compensador giratorio (Ernhans-Zeiss). — σ^* Deducida de los valores de índices encontrados.

3.3.— Flogopitas

Las características de difracción de las micas (flogopita-biotita) se muestran en la Tabla 2. A partir de los diagramas y en base al método de BROWN (1961) hemos obtenido los contenidos en átomos de magnesio y de hierro de la capa octaédrica. Si recordamos la composición de los términos extremos (Flogopita: 3Mg, 0Fe y Biotita: 0Mg, 3Fe) los valores de las flogopitas que estudiamos presentan indudablemente una fuerte componente flogopítica que oscila entre un 71 y un 96 por ciento. Puede emplearse, pues, para ellas el nombre de flogopita.

TABLA 2: Intensidades (en cm.) de algunas reflexiones de las micas y contenidos en átomos de Mg y de Fe en la capa octaédrica.

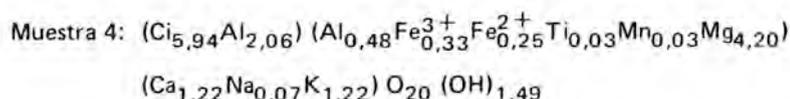
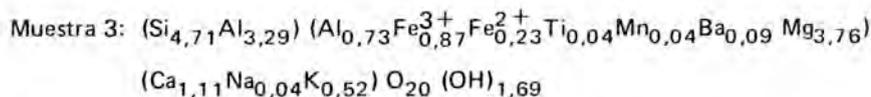
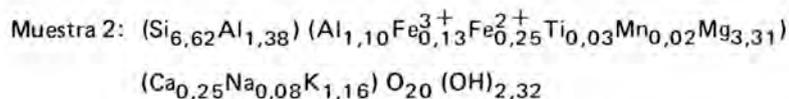
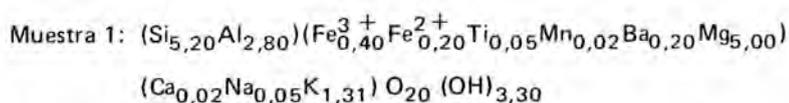
Muestra	(001)	(002)	(003)	(004)	(005)	Mg	Fe
1	6,92	0,40	6,60	2,68	4,76	2,12	0,88
2	10,00	0,40	13,00	3,20	5,60	2,81	0,19
3	16,00	0,92	17,70	3,60	6,80	2,64	0,36
4	14,50	0,64	19,40	3,10	11,20	2,88	0,12

Los análisis químicos de estas muestras se recogen en la Tabla 3. El cálculo de los parámetros "al" y "f" ($al = Al / (Si + Al) + (\Sigma Fe + Mg + Ti + Al)$) y $f = \Sigma Fe / \Sigma Fe + Mg$) confirma que estas flogopitas pertenecen al grupo genético característico de los yacimientos flogopíticos (ZHARIKOV, 1970) de composiciones muy uniformes: $f = 3$ a 12 y $al = 19$ a 23 , dependiendo de las variaciones de la composición de la roca original.

TABLA 3: Resultados de los Análisis Químicos de las micas.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
SiO ₂	36,18	47,20	32,06	41,05
Al ₂ O ₃	16,62	15,90	23,27	14,42
Fe ₂ O ₃	3,59	1,26	8,18	3,15
FeO	0,98	2,08	1,86	2,10
TiO ₂	0,34	0,32	0,32	0,32
MnO	0,18	0,15	0,39	0,24
Cr ₂ O ₃	0,01	—	0,02	0,01
BaO	2,00	—	1,70	—
CaO	0,17	1,62	7,06	7,90
MgO	23,49	16,26	17,06	19,53
Na ₂ O	0,20	0,30	0,13	0,29
K ₂ O ⁺	7,17	7,12	2,79	6,58
H ₂ O	6,93	4,72	3,25	2,94
H ₂ O ⁻	1,86	2,54	1,06	0,82

Han podido establecerse las fórmulas químicas de las flogopitas de las muestras 1, 2, 3 y 4, en base a 24 oxígenos:



3.4. – Vermiculitas

En la Tabla 4 se resumen los datos de difracción de rayos X de la muestra natural (muestra núm. 5).

TABLA 4: Espaciados e intensidades relativas de la vermiculita natural (Método de polvo).

d(A)	(hkl)	I estimadas
14,47	002	vvs
7,24	004	w
4,79	006	m-s
4,61	021, 111	w
3,61	008	vs-s
2,87	0, 0, 10	vs
2,64	130, 200, 20 $\bar{2}$	w
2,59	13 $\bar{2}$, 20 $\bar{4}$	w
2,55	134, 202	w
2,39	0, 0, 12, 204, 13 $\bar{6}$	m-s
2,08	138, 2, 0, 10 $\bar{}$	w
2,05	0, 0, 14	w
2,02	208	w
1,679	1, 3, 1 $\bar{4}$; 2, 0, 12	w
1,530	0,60, 1, 3, 16, 2, 0, 14; 330; 33 $\bar{2}$; 334	w
1,430	0, 0, 20; 1, 3, 16; 2, 0, 1 $\bar{8}$	w

vvs: muy muy fuerte

vs: muy fuerte

s: fuerte

m: media

w: débil

La homoionización con diferentes cationes de cambio y sus respuestas a los diversos tratamientos nos ha permitido construir la Tabla 5.

TABLA 5: Datos difractométricos de la Vermiculita (Muestra nº 5). (Espaciados de la reflexión (001)).

Catión interlamilar	AO	EG	DMSO	350°C
Natural	14,44	14,47	14,52	14,30
Mg ²⁺	14,20	14,96	14,50	12,19
Ca ²⁺	14,71	15,22	15,22	12,00
Ba ²⁺	12,20	16,05 (vvs) 14,29 (vvs-vs)	15,33	11,04
Li ⁺	13,84	14,01	13,88	13,62 (m) 9,92 (vw)
K ⁺	10,27	10,27	10,27	10,08
Na ⁺	11,65	11,93 (vvs) 12,99 (m-s)	11,93 (vvs) 13,88 (m)	11,84 (vs) 9,82 (m-s)

Al tratar la muestra bária y sódica con etilénglicol, se observan dos reflexiones que se deben —en el primer caso— a la formación de dos capas de moléculas de etilenglicol: una doble y otra simple. En la muestra sódica este fenómeno no se observa tan nítidamente. Un hecho similar sucede al tratarla con dimetilsulfóxido.

Al calentar a 350°C aparecen dos reflexiones en las muestras lítica y sódica. Interpretamos este hecho como debido a la existencia —en la muestra lítica— de una fase completamente deshidratada (9,92 Å) y otra rehidratada (13,62 Å) que correspondería a una fase con doble capa de agua interlamilar aunque con orientación diferente a la muestra natural (WALKER, 1956).

El razonamiento para la muestra sódica es similar. Una fase completamente deshidratada (9,82 Å) y una rehidratación parcial (11,84 Å) aunque, en este caso, ello implica una fase con una capa simple de moléculas de agua.

En las figuras 3 y 4 se resumen las curvas de ATD y ATG de la vermiculita: natural y tratada con litio, sodio y potasio (muestra núm. 5). En todos los casos, las curvas de ATD obtenidas son asimilables a las indicadas por MACKENZIE (1970).

En base a los diagramas de ATD y ATG se ha construido la Tabla 6.

Con objeto de comparar la vermiculita y la mica se realizaron espectros de infrarrojos cuya representación gráfica aparece en la figura 5. Se aprecia una diferencia cuantitativa muy notable en cuanto al contenido en agua se refiere, como era de esperar mayor en el caso de la vermiculita.

En la Tabla 7 se resumen los análisis de las muestras de vermiculita (números 5 y 6) a partir de los cuales se ha calculado su fórmula. Los minerales son trioctaédricos y sus composiciones están de acuerdo con las referidas en la bibliografía. Representando estos datos en el triángulo composicional Al—Fe³⁺—Mg (Figura 6), se observa que se trata de vermiculitas defici-

tarias en hierro, con características de las que se han formado durante un episodio de alteración hidrotermal (ILDEFONSE et al., 1979); mientras que las de origen supergénico (V_M) suelen presentar mayor contenido en hierro octaédrico y en aluminio y más pobres en magnesio.

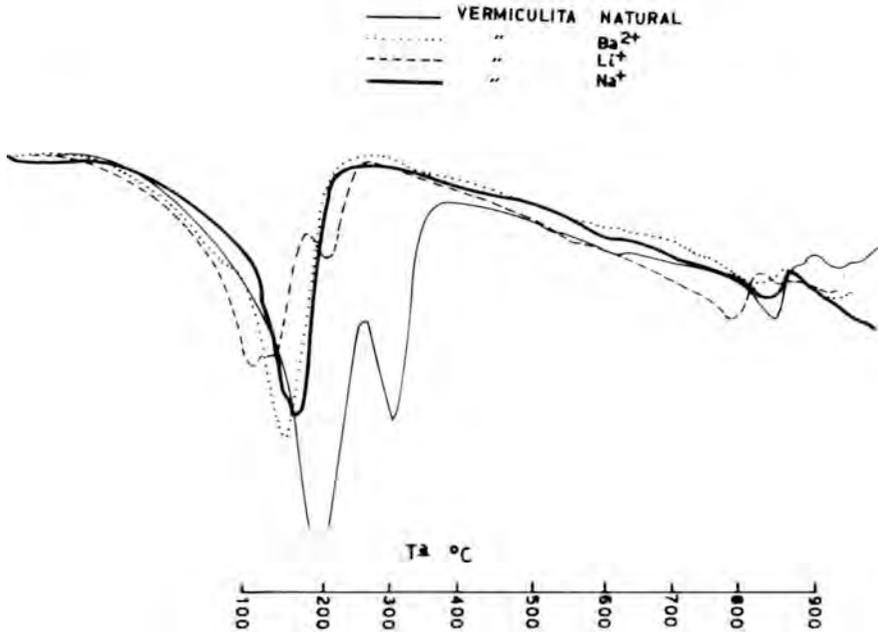


Fig. 3.— Curvas de ATD (Vermiculita, muestra nº 5)

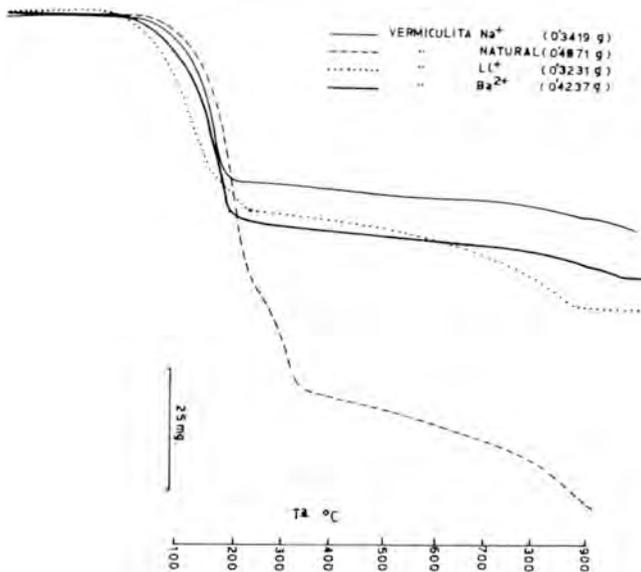


Fig. 4.— Curvas de ATG (Vermiculita, muestra nº 5)

TABLA 6: Resultados obtenidos en la interpretación de las curvas de ATD y ATG de la Vermiculita (Muestra nº 5).

Catión interlaminar	Tª °C	Efecto	% Pérdida de peso	Observaciones
Natural	200	endotér.	9,65	agua de hidratación
	305	endotér.	6,07	agua de hidratación
	845	endotér.	5,21	deshidroxilación
Li ⁺	175	endotér.	10,89	agua de hidratación
	198	endotér.		agua de hidratación
	268	endotér.	2,47	agua de hidratación
	845	endotér.	6,34	deshidroxilación
	895	endotér.		deshidroxilación
Ba ²⁺	200	endotér.	9,91	agua de hidratación
	860	endotér.	2,83	deshidroxilación
Na ⁺	162	endotér.	9,68	agua de hidratación
	180	endotér.		agua de hidratación
	845	endotér.	3,19	deshidroxilación

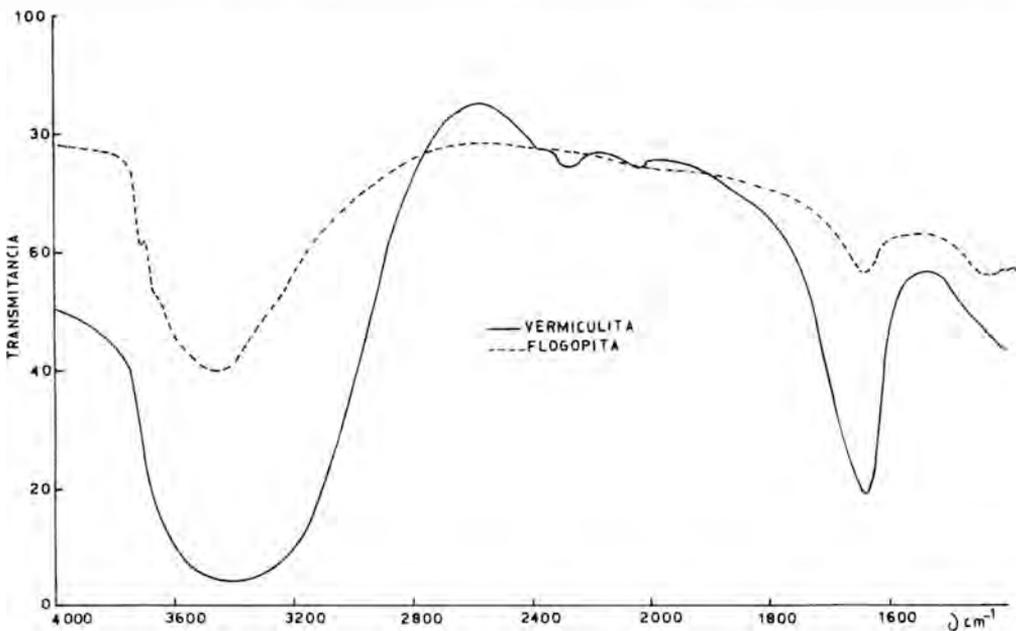
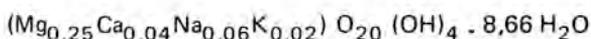
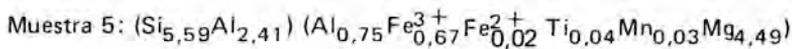


Fig. 5.— Infrarrojos en flogopita y vermiculita.

Las fórmulas químicas de las vermiculitas calculadas en base a 32 oxígenos son las siguientes:



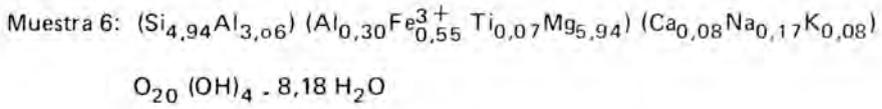


TABLA 7: Análisis Químicos de las vermiculitas.

	Muestra 5	Muestra 6
SiO ₂	35,79	31,00
Al ₂ O ₃	17,68	17,90
Fe ₂ O ₃	5,68	4,65
FeO	0,15	n.d.
TiO ₂	0,33	0,60
MnO	0,21	n.d.
Cr ₂ O ₃	0,01	n.d.
CaO	0,43	0,50
MgO	20,56	25,00
Na ₂ O	0,17	0,15
K ₂ O	0,06	0,40
H ₂ O ⁺	4,87	18,80
H ₂ O ⁻	14,69	

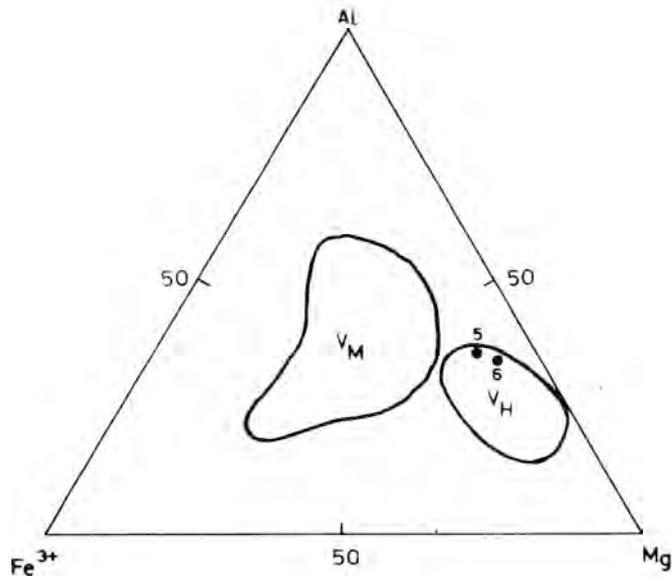


Fig. 6.— Composición química de las vermiculita estudiadas, en el sistema Al-Fe³⁺-Mg. Hierro expresado como Fe³⁺ total.
V_H = Vermiculitas trioctaédricas de origen hidrotermal (DEER et al, 1962).
V_M = Vermiculitas trioctaédricas resultado de la meteorización de un meta-grabro (ILDEFONSE et al., 1979).

4.— DISCUSION GENETICA

De lo expuesto en apartados anteriores se puede concluir que la vermiculita procede claramente de la transformación de flogopita. La mica se ha desarrollado ampliamente en la zona de skarn magnésico de Serrezuela-Garrenchosa, sobre las zonas piroxénicas. También se ha observado junto al Santa Marta a unos 2 Km al NW de Garrenchosa. Estas flogopitas se caracterizan por tener una alta riqueza en alúmina y relativamente bajos contenidos en hierro, tal como se desprende de los análisis. Se formaron, por tanto, en condiciones de relativamente alto μ_K (potencial químico) en relación al μ_{Na} y al μ_{Fe} , a partir de la asociación piroxeno + espinela \pm magnetita. Las condiciones experimentaron, por tanto, un cambio expresado en aumento de la alcalinidad de las soluciones post-magmáticas para permitir el proceso de "flogopitización".

A partir de la flogopita y por un proceso de degradación bien conocido (DEER et al., 1962) se formó vermiculita, conservando en algunos casos relictos de la mica original. Estos cambios implican una escasa reorganización de la mica, con descenso (lavado) de alcalis, sobre todo potasio, y aumento espectacular del contenido en agua interlamina. En la transformación se producen fases de transición (productos intermedios) con características intermedias entre flogopita y vermiculita (hidroflogopita, según TROGER, 1971), responsables de la variación gradual de algunas propiedades ópticas, de las variaciones composicionales de las micas analizadas y —en parte— de la presencia de anomalías detectadas en el estudio de rayos X.

El problema genético de la vermiculita de Serrezuela reside, por tanto, en conocer si las soluciones que han transformado la mica son de origen hidrotermal o simplemente se trata de una alteración meteórica (supergénica) o de la convergencia de ambos procesos. Por una parte sabemos que la vermiculita se forma en condiciones hidrotermales a temperaturas por debajo de los 300° C (DEER et al., 1962) cristalizando a partir de elementos en solución y por transformación de micas (biotita-flogopita) que en condiciones hidrotermales de baja temperatura se alteran a un agregado interestratificado de biotita-vermiculita conocido con el nombre de "hidrobiotita" (WINCHELL y WINCHELL, 1967; DEER et al., 1962).

Encontrar criterios definitivos que resuelvan la disyuntiva entre la hipótesis hidrotermal y la meteórica es una tarea difícil ya que existen argumentos a favor y en contra de ambas soluciones.

La hipótesis supergénica argumenta a su favor que: 1) sólo los bordes de las grandes placas de flogopita se han transformado a vermiculita; 2) las rocas frescas (piroxenitas con flogopita) donde la flogopitización fue menos intensa y no presentan fracturas abiertas no contienen vermiculita; 3) mientras que en los suelos sólo encontramos vermiculita, en zonas menos superficiales (en el pozo) la relación flogopita/vermiculita aumenta, siendo por lo tanto más numerosos los relictos de flogopita; 4) en las zonas fracturadas abiertas, utilizadas por el agua de infiltración y escorrentía no hemos encontrado flogopita; 5) los cambios químicos que se han operado en la transformación flogopita—vermiculita no afectan (necesariamente) a la lámina silicatada, pudiéndose explicar los cambios por simple lavado de potasio, acompañados de una notable hidratación y oxidación de parte del hierro ferroso a férrico.

Para defender la hipótesis hidrotermal se han utilizado diferentes argumentos (GONZALEZ y GARCIA, 1961): 1) evidencias de alteración hidrotermal en el resto de la roca (olivino alterado a serpentina); 2) presencia de clorita; 3) características filonianas del yacimiento; 4) tamaño de los cristales de vermiculita. A estas "pruebas" nosotros podríamos añadir la existencia de procesos hidrotermales subsecuentes a la formación de los skarn y, en cierto modo, responsables de la formación de los aposkarn, siempre presentes en los skarns cálcicos (Agua-blanca, por ejemplo) y la propia composición química de las muestras analizadas.

A los criterios expuestos se le pueden hacer serias objeciones. En primer lugar, si bien la

serpentina, brucita, clorita, leucoxeno, etc., están presentes en las asociaciones mineralógicas estudiadas, no son especies minerales exclusivas de condiciones de alteración hidrotermal, como lo prueba su presencia en las rocas del skarn claramente meteorizadas. Por otra parte, los filones hidrotermales que cortan los mármoles están rellenos sólo de calcita, brucita masiva, hematites, faltando siempre la vermiculita, y representan las últimas manifestaciones hidrotermales del proceso metamórfico.

Las disoluciones skarnizantes progresan haciéndose cada vez más alcalinas, como lo confirma la flogopitización de un piroxeno rico en aluminio y la feldespatización del dioritoide en el contacto. La formación de vermiculita con su enriquecimiento en bases débiles sugiere más bien una tendencia relativamente ácida que podría emparentarse con un cambio hacia la neutralidad en las disoluciones hidrotermales de baja temperatura o con aguas supergénicas.

Respecto a las características groseramente filonianas del yacimiento son claramente heredadas del aposkarn flogopítico desarrollado en esta zona. Estas áreas en donde aparece la flogopita, pudieron ser aprovechadas por nuevas soluciones hidrotermales, pero igualmente pudieron ser utilizadas por las aguas de scorrentía en el drenaje de la zona. El gran tamaño de los cristales deja de ser un argumento cuando se comprueba que se trata de unas dimensiones heredadas. Finalmente la existencia de un hidrotermalismo subsecuente a la skarnización propiamente dicha, comprobado en estas rocas, no ha dado lugar a la formación de vermiculita ya que la paragénesis observada se restringe a la aparición de magnetita, hematites, sulfuros, clorita, serpentina, calcita y brucita manteniéndose estables los cristales de flogopita (en sus proximidades).

Además de lo expuesto, las variaciones en la composición de, sobre todo, la interlámina y, en menor proporción, de las capas, quedaría favorecida por la existencia de soluciones calientes. Sin embargo, las variaciones composicionales observadas no son suficientemente significativas, y pensamos que sólo reflejarían errores en los métodos de muestreo y análisis.

Aunque en el actual estado de la discusión no podemos resolver el problema genético planteado, sí pensamos que la meteorización es suficiente para alterar las micas sin que haya necesariamente que invocar ninguna solución hidrotermal.

BIBLIOGRAFIA

- BROWN, G. (1961).— The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Soc. London.
- CASQUET, C. y VELASCO, F. (1978).— Contribución a la geología de los skarns cálcicos en torno a Santa Olalla de Cala (Huelva-Badajoz). *Estudios Geol.* **34**, 399–405.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1962).— *Rock-Forming Minerals*. vol. 3, Sheet Silicates. Longmans. London, 270 p.
- FONTBOTE, J.M.; GONZALEZ, F. y GARCIA, G. (1960).— Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). Parte II. *Anal. Edaf. y Agrobiol.* **19**, 399–431.
- GONZALEZ, F. y GARCIA, G. (1960).— Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). Parte I. *Anal. Edaf. y Agrobiol.* **19**, 382–398.
- GONZALEZ, F. y GARCIA, G. (1961).— Procesos de génesis y degradación de vermiculita. Parte III. *Anal. Edaf. y Agrobiol.* **20**, 433–447.
- GONZALEZ, F. y GARCIA, G. (1962).— Procesos de génesis y degradación de vermiculita. *Anal. Edaf. y Agrobiol.* **21**, 183–204.

- ILDEFONSE, P.; COPIN, E. y VELDE, B. (1979).— A soil vermiculite formed from a meta-gabbro, Loire-Atlantique, France. *Clay Minerals*, **14**, 201–210.
- MACKENZIE, R.C. (1970).— *Differential thermal analysis*. Vol. 1, 775, p. Academic Press. London.
- PUGA, E. y FONTBOTE, J.M. (1979).— Genèse des inclusions silicatées des marbres à brucite en enclave dans le batholite de Santa Olalla (Sierra Morena occidental, Espagne). *C.R. Acad. Sc. Paris*, **288**, Ser. D—1071–1073.
- ROGER, W.E. (1971).— *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale*. Schweiz. Verlagsbuch, 188 p. Stuttgart.
- VELASCO, F. (1976).— *Mineralogía y metalogenia de los skarns de Santa Olalla (Huelva)*. Tesis Doctoral. Universidad de Bilbao.
- VELASCO, F. (1977).— Formación de bandas calcosilicatadas en los mármoles de La Garranchosa (Santa Olalla, Huelva). *Estudios Geol.* **33**, 505–515.
- WALKER, G.F. (1956).— The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Min.*, **4**, p. 101.
- WINCHELL, A.N. y WINCHELL, H. (1967).— *Elements of Optical mineralogy*. vol. II. John Willey and Sons. 551 p. New York.
- ZHARIKOV, V.A. (1970).— Skarns. Partes I, II y III. *Intern. Geol. Rev.* **12**, 5, 541–559; 6, 619–647; 7, 760–775.

MINERALOGIA DE LOS ASBESTOS DE TREMOLITA Y SERPENTINA DE LA ZONA DE CALERA DE LEON (BADAJOZ)

Por

A. Valero Sáez, F. González García, G. García Ramos y R. Coy-Y //

Escuela Universitaria de E.G.B. de Huelva y
Facultad de Químicas de la Universidad de Sevilla

RESUMEN

Se estudia una serie de muestras de dos yacimientos, situados en las proximidades de Calera de León (Badajoz), que se han clasificado, según los minerales constituyentes, en los grupos que siguen:

Yacimiento de tremolita: 1. Muestras con carbonatos y anfíbol. 2. Muestras cuarcíticas. 3. Muestras volcánicas. 4. Muestras tremolíticas. 5. Materiales de alteración.

Skarn de Castillejo: 1. Muestras con carbonatos y serpentina. 2. Muestras con diópsido. 3. Muestras volcánicas. 4. Muestras serpentínicas. Se han hecho las siguientes determinaciones: Análisis químico. Análisis térmico diferencial. Difracción de rayos X. Estudio de las muestras al microscopio electrónico y de las rocas al microscopio petrográfico. Como resultado de estos estudios se han determinado en las muestras del yacimiento de tremolita una serie de minerales característicos del metamorfismo de las calizas y dolomías silíceas; se han hecho observaciones de campo, habiéndose comprobado, además, mediante el microscopio petrográfico las paragénesis más significativas del proceso. En las muestras de Castillejo se han encontrado minerales típicos de los skarns.

SUMMARY

A serie of samples provinent from two deposits located nearby Calera de León (Badajoz) have been studied by the authors. The samples have been clasified according with the minerals components in following groups:

Deposit of tremolite: 1. Samples with carbonates and amphibol. 2. Quarccitic samples. 3. Volcanics samples. 4. Tremolitics samples. 5. Alterations samples.

Skarns of Castillejo: Carbonates and serpentine samples. 2. Diopside samples. 3. Volcanics samples. 4. Serpentine samples.

The following determinations have been made: Chemical analysis. Diferential thermal analysis. X-ray diffraction. Study of the samples on electronic microscopy and petrographical microscopy examination of thin hard slides. Consequently with these studies, severals minerals characteristics of the dolomitic limestones metamorphism have been determined; field observations have also been made and with the petrographical microscopy have been verified the more significant paragenesis of the process. In the samples of Castillejo, typicals minerals of skarns have been found.

1.— INTRODUCCION

Los asbestos son rocas constituidas por minerales del grupo de la serpentina y del grupo de los anfíboles. De las tres variedades polimorfas de la serpentina: lizardita, antigorita y crisótilo, es esta última la de mayor valor industrial, debido a su alta resistencia a la tracción y reducidísima sección de sus fibras, unido esto a su gran longitud, propiedades no igualadas por

ningún otro tipo de fibra. Los anfíboles constituyen un amplísimo grupo de minerales, algunas de cuyas formas fibrosas se incluyen en el grupo de minerales conocidos colectivamente como asbestos. Entre éstos se encuentra la tremolita; la calidad de sus fibras es menor que las del asbesto de crisótilo, pero tiene un amplio uso en diversas aplicaciones industriales.

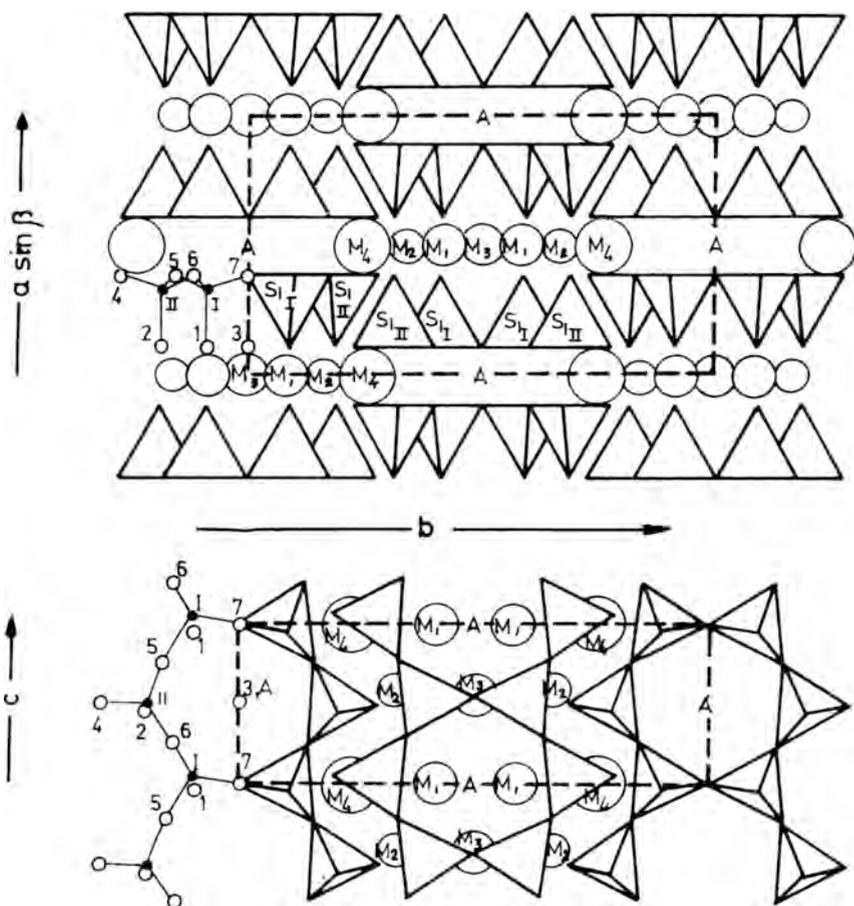


Fig. 1.— Esquema de la estructura de un anfíbol monoclinico, según Colville. (1). En la parte superior, la proyección es normal al eje C y en la inferior es normal a "a. sen β ". Los cationes de Si en coordinación tetraédrica con O, se representan por pequeños círculos llenos. Los cationes coplanares de Mg y Ca, por círculos de mayor tamaño. La posición de coordinación 10-12, que en la tremolita no se ocupa se indica por la letra A. El OH⁻ coplanar con los oxígenos tetraédricos, ocupa la posición o₃.

Como es sabido, la estructura de la tremolita está formada por cadenas de aniones de longitud indefinida y composición $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$. El Si está coordinado tetraédricamente con oxígeno y las dobles cadenas de tetraedros de Si forman unas series de anillos que contienen 6 Si. Estas dobles cadenas encierran entre ellas los cationes coplanares de Mg y Ca, en coordinación octaédrica, ordenados de forma que el catión de mayor tamaño, Ca, ocupa el extremo de la fila. Incluidos entre los oxígenos de los tetraedros se encuentran los OH, según se indica en la figura 1. El empaquetamiento es tal que determina una célula monoclinica. La fórmula asignada es: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

El crisótilo, forma fibrosa de la serpentina, tiene naturaleza laminar, formada por la superposición de una capa tetraédrica de Si—O y una octaédrica de brucita Mg (OH)₂, pero las dimensiones que se repiten periódicamente en ésta son mayores que las de la capa de tetraedros de Si—O, por lo que la hoja compuesta se curva, con el componente tetraédrico en el interior, como indica la figura 2. La fórmula asignada es: Si₄O₁₀(OH)₈Mg₆.

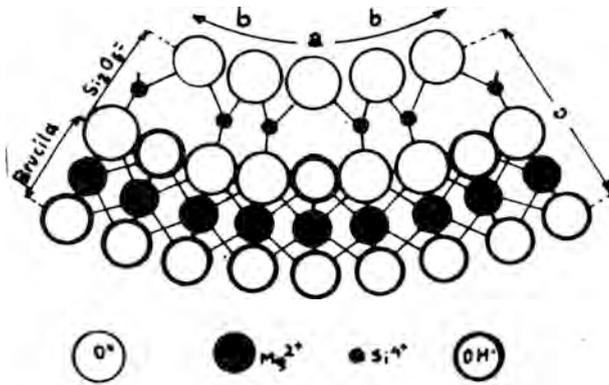


Fig. 2.— Esquema de la estructura del crisótilo. Tomado de M. Delgado. (2)

químicos ha permitido obtener una amplia base de información para identificar una serie de paragénesis minerales, relacionadas con el proceso de formación de estos asbestos.

La presencia de asbesto de tremolita en las rocas carbonatadas de Calera evidencia el proceso de formación de este mineral por un metamorfismo térmico de las mismas.

También es significativa la existencia de material fibroso en el skarn de Castillejo; una cuidadosa toma de muestras permitió seleccionar materiales de un interés geoquímico considerable. La convergencia de métodos de estudio muy diversos, desde los ópticos petrográficos y de rayos X hasta los puramente

2.— YACIMIENTOS Y MUESTRAS ESTUDIADAS

Los dos yacimientos estudiados están situados en un afloramiento existente en la proximidad del pueblo de Calera de León, de unos 2 Km de longitud, formado por calizas y dolomías de características muy semejantes a las de las formaciones carbonatadas que figuran en el SW de la Hoja 897 del Mapa Geológico Nacional (Hoja de Monesterio, por lo que se estima que se trata de calizas cambrianas, pertenecientes al igual que las mencionadas, al Georgiense Medio—Superior. El aspecto que ofrece el yacimiento de tremolita es el de una gran hoyo, aproximadamente circular, de unos 100 m de diámetro y de 6—8 de profundidad. El asbesto se encuentra encajado en algunas rocas y se presenta en fibras blancas. Puede observarse que la roca predominante es blanca tremolítica que por efecto de la erosión se disgrega y adquiere hábito fibroso. El yacimiento de caliza serpentinizada que constituye el skarn de Castillejo está situado en una elevación al NW del pueblo de Calera. Se trata de una antigua mina de asbesto y magnetita; todo el monte está horadado en forma de salidas radiales, siendo su aspecto el característico de los skarns: rocas verdosas, muy retorcidas, encerrando algunas de ellas vetas o filoncillos de material fibroso de hasta varios mm de espesor. También se observan rocas de color rojizo oscuro, formadas por óxidos de hierro. Fig. 3.

Descripción de las muestras del yacimiento de tremolita

Grupo 1.— Muestras con carbonatos y anfíbol. Incluye las muestras: C1—1(A, parte

fresca y B, parte alterada), CI-3, CI-103, CI-104. Las rocas frescas que anteceden son duras, de color gris más o menos intenso, con cierta textura fibrosa, en algunos casos. Se incluye también la muestra CI-102, fresca, de color verdoso claro.

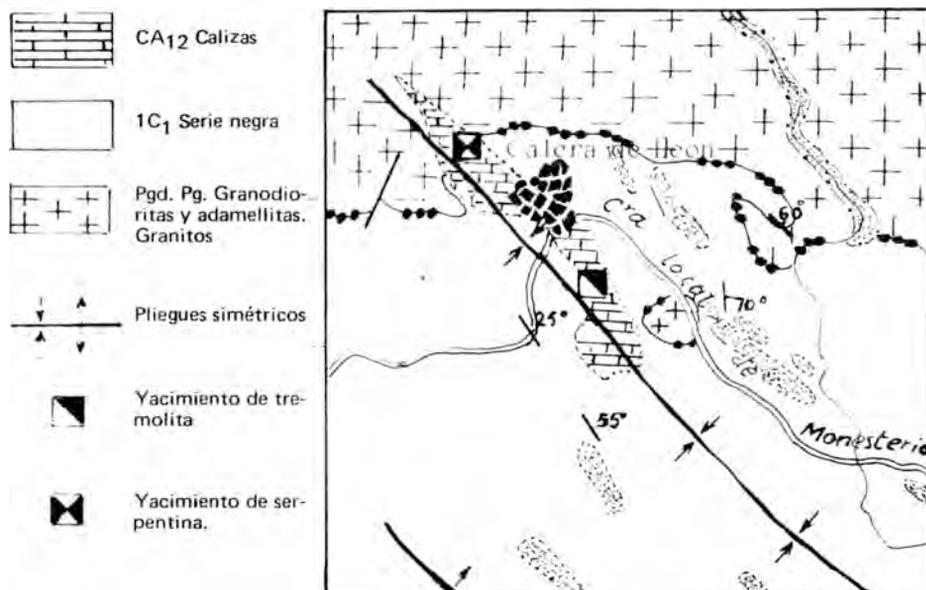


Fig. 3.— Mapa geológico de la zona de Calera. Hoja 897 del Mapa Geológico Nacional I.G.M.E. Escala 1:50.000. (3).

Grupo II.— Muestras cuarcíticas. Se incluyen: CI-205 y CI-203, rocas duras de color gris oscuro. La segunda de éstas presenta fibras en formación sobre la misma, que se han estudiado separadamente como CI-203F.

Grupo III.— Muestras volcánicas. Comprende las siguientes: CI-11, CI-100, CI-101, CI-200, CI-204, CI-206, CI-302 y CI-305.

Las muestras CI-11, CI-100 y CI-101 son de color gris pardo y las dos últimas se tomaron en la proximidad de las rocas carbonatadas.

Las muestras CI-200, CI-204, CI-302 y CI-305 son rocas verdosas de diferente dureza. Se destaca, por el interés de su emplazamiento, la muestra CI-305. Se trata de una zona en la que existe una falla, formada por la roca volcánica en la que se tomó la muestra; en contacto con ella y rellenando la falla, se observa una secuencia: tremolita, cuarzo, tremolita.

Grupo IV.— Muestras tremolíticas. Incluye las rocas más o menos alteradas de aspecto asbestiforme: CI-2, CI-4 y CI-5. También la muestra CI-8, asbesto en fibras blancas, sueltas y las muestras CI-202, dura, de color gris-pardo y CI-201, blanca, tomada en un bloque en el que se aprecian zonas de caliza cristalina, cuarzo y masas fibrosas intercaladas.

Grupo V.— Materiales de alteración. Muestras CI-6, CI-7 y CI-9, rocas muy alteradas, tomadas a distintos niveles de profundidad en el corte que mira al Sur.

Descripción de las muestras del skarn de Castillejo

Grupo I.— Muestras con serpentina y carbonatos. Se incluyen las muestras Cas-4, Cas-8,

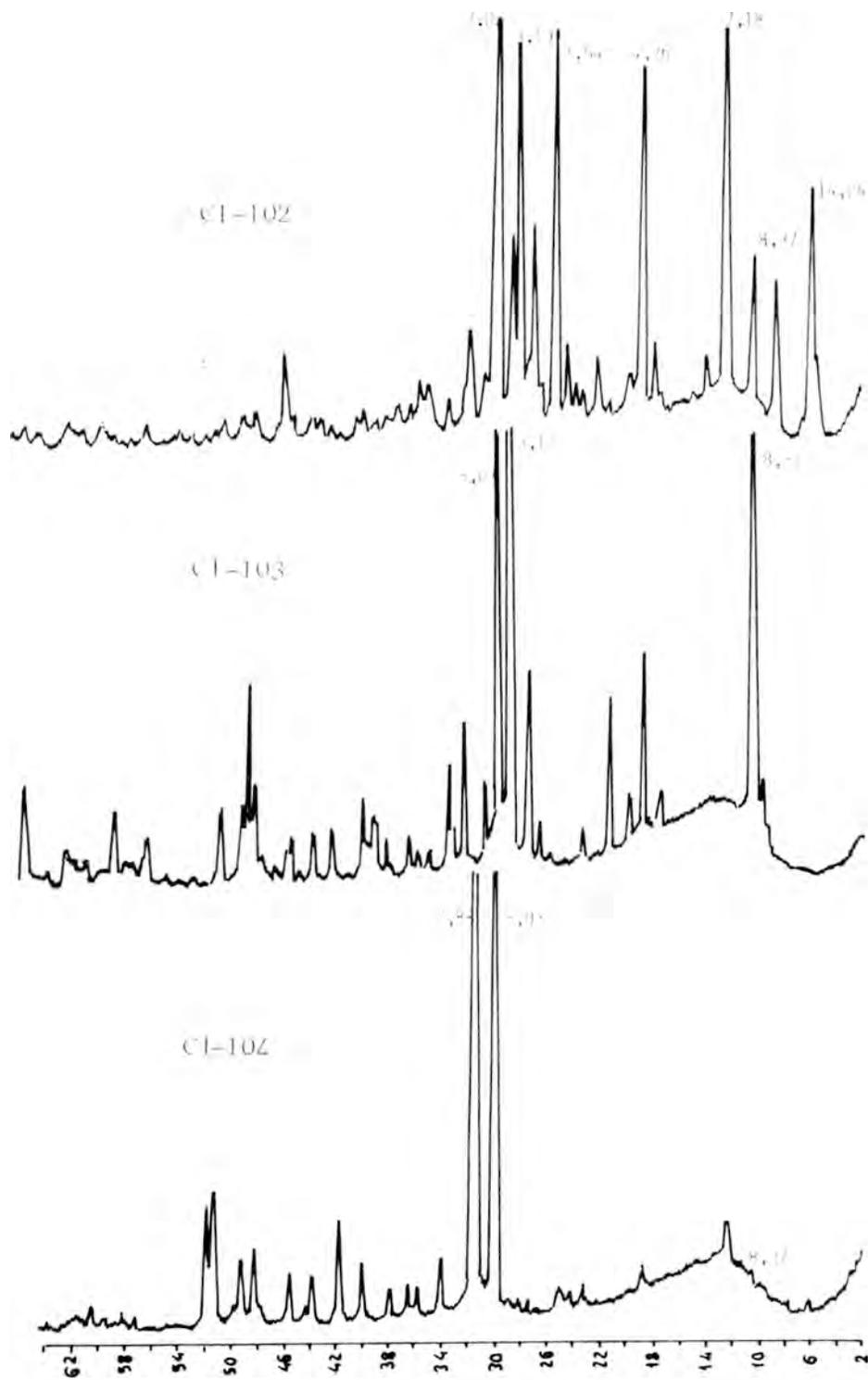


Fig. 4.— Diagramas de polvo de las muestras CI-104, CI-103 y CI-102 del yacimiento de tremolita de Calera.

Cas-11 y Cas-2V. Rocas carbonatadas con distinta proporción de serpentina, colores desde blanco a verde claro. También las muestras Cas-3, Cas-5 y Cas-7, rocas carbonatadas metálicas, densas.

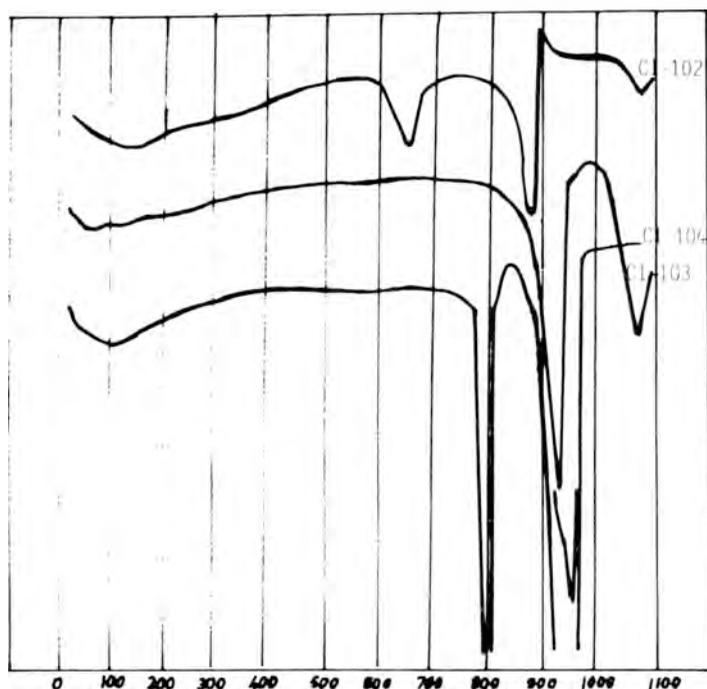


Fig. 5.— Curvas de A.T.D., de las muestras de roca fresca CI-102, CI-103 y CI-104 del yacimiento de tremolita de Calera.

Grupo II.— Muestras con diópsido. Muestras Cas-1 (A, parte carbonatada, verde con vetas ferrosas; B, parte blanca) y Cas-9, material blanco con manchas oscuras.

Grupo III.— Muestras volcánicas. Rocas no carbonatadas, color verde oscuro. Muestras Cas-10 y Cas-309.

Grupo IV.— Muestras serpentínicas. Se incluyen: Cas-2F, fibras en forma de veta que atraviesan la roca de la que se tomó la muestra Cas-2V y Cas-6, material verde, tipo serpentina.

Otras muestras son: Cas-0, roca de aspecto dolomítico, en contacto con una zona de cuarzo cristalino y Cas-12, roca verde-gris, muy dura.

3.— METODOS EXPERIMENTALES

a) Preparación de las muestras

Las muestras terrosas se secaron al aire y se pasaron por un tamiz de 2 mm; se eliminó materia orgánica. En las rocas duras se tomó la muestra para análisis del trozo contiguo al que se utilizó para la preparación de la sección delgada.

b) *Análisis químico*

Se han seguido los métodos de Jakob y de Bennet y Reed. Para los álclis, fotometría de Ilma. En un grupo de muestras se ha determinado el Ca y Mg por espectroscopía de absorción atómica (4) y (5).

c) *A.T.D.*

Se ha usado un aparato Aminco 4-4442, velocidad de calentamiento 16°C/m y alúmina calcinada como muestra de referencia.

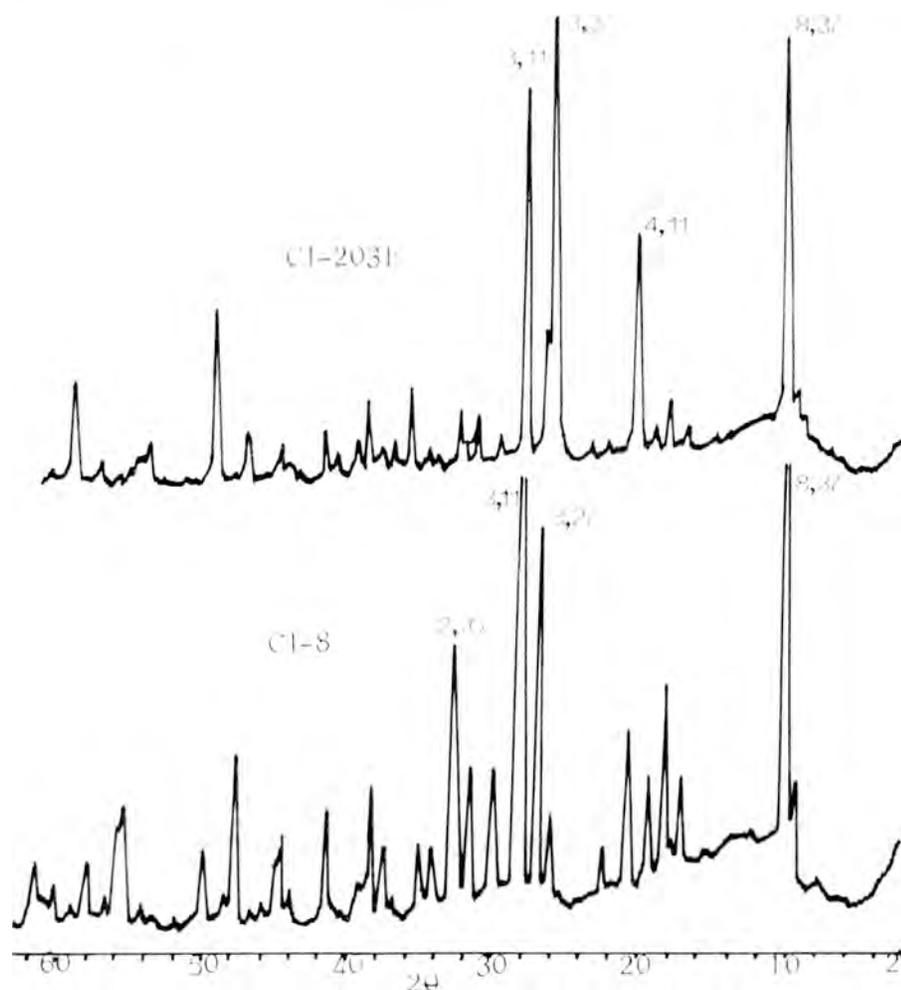


Fig. 6.— Diagramas de polvo de las muestras CI-8 y CI-203 F del yacimiento de tremolita de Calera de León.

d) *Difracción de rayos X*

Se ha usado un aparato Philips PW 1060, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$, intensidad 20mA y voltaje 36 KV. Se han realizado diagramas de polvo de todas las muestras y tratamientos especiales cuando se consideró necesario.

e) *Microscopía electrónica*

Se ha empleado un modelo EM-300 Philips. Las muestras se dispersaron en agua destilada, mediante un aparato de ultrasonidos, depositándose una gota sobre película de colodión soportada por rejilla.

f) *Microscopía de luz transmitida*

Se ha empleado un modelo ERMA PS, con aumento comprendido entre 20 y 400. Las microfotografías se hicieron con un fotomicroscopio ZEISS.

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Del conjunto de muestras estudiadas y por razones de extensión del presente trabajo, se han seleccionado las más representativas de cada uno de los grupos comentados.

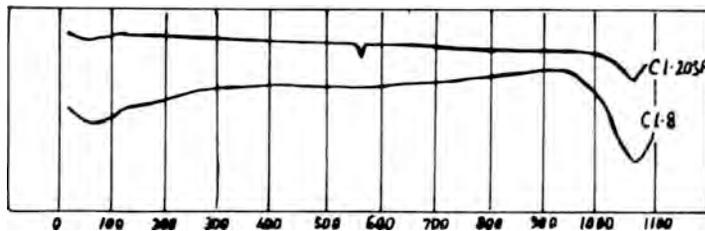


Fig. 7.— Curvas de A.T.D. de las muestras CI-8 y CI-203 F del yacimiento de Calera.

Yacimiento de tremolita de Calera de León

Del grupo I, las muestras más representativas son CI-104 y CI-103 como ejemplos de rocas carbonatadas impuras, afectadas por un metamorfismo térmico. La muestra CI-102,

TABLA 1: Análisis químicos de muestras del yacimiento de tremolita de Calera de León.

Muestras	CI - 104 rocas carbonatadas	CI - 103	CI - 102 volcánica	CI - 203F cuarcítica	CI - 8 tremolita	Tr (4)
SiO ₂	2,48	41,89	41,18	72,90	56,83	57,66
Al ₂ O ₃	0,67	0,04	18,40	0,58	—	1,51
Fe ₂ O ₃	0,39	0,31	0,41	0,20	0,35	0,23
TiO ₂	—	—	0,37	—	0,84	0,01
CaO	37,84	26,00	9,65	8,40	15,08	13,79
MgO	14,50	16,45	15,48	16,40	24,43	24,34
Na ₂ O	0,29	0,42	0,50	0,14	0,19	0,12
K ₂ O	0,10	1,27	2,50	0,17	0,11	0,02
P. Calc.	42,44	12,58	9,00	1,02	2,78	2,22
	98,71	98,96	99,49	99,81	100,61	99,90

incluía también en este grupo por tener calcita y anfíbol puede considerarse como representativa del contacto entre rocas carbonatadas y volcánicas, ya que presenta características muy semejantes a las de las restantes muestras volcánicas estudiadas. A juzgar por los datos de difracción de rayos X, fig. 4, los constituyentes fundamentales de la muestra CI-104, son la dolomita y la calcita, (difracciones a 2,88 y 3,03 Å, respectivamente y otras de intensidades menores). Indicios de cuarzo, (difracciones a 4,26 y 3,34 Å) y de anfíbol, (difracción muy débil a 8,37 Å).

Los minerales más abundantes de la muestra CI-103 son la tremolita, (difracciones a 8,37 y 3,12 Å) y la calcita (difracciones a 3,03 y 1,91 Å). También hay algo de talco (difracción a 9,30 Å). En la muestra CI-102 hay clorita (difracción a 9,92 Å), junto con indicios de talco. En las tres muestras hay feldspatos en proporciones distintas, a juzgar por las difracciones a 4,03 y 3,67 Å; 6,4 y 6,5; 3,17 y 3,22 Å. Los datos de análisis químico, Tabla I, junto con los diagramas de A.T.D., (fig. 5) confirman estos resultados.

Del grupo II, muestras cuarcíticas, destacamos la CI-203F y del grupo IV, la CI-8. Los datos de difracción de ambas muestras indican la presencia de tremolita, prácticamente pura en la muestra CI-8 y acompañada de cuarzo en la muestra CI-203F (difracciones a 3,37 y 1,81 Å), lo que se confirma por el A.T.D., (fig. 6 y 7) y los resultados de los análisis químicos, Tabla I en la que se ha incluido, también, un análisis de tremolita, tomado de la bibliografía. En las figuras con los números desde 8 a 12, se presentan dibujos de los campos más interesantes, observados en las secciones delgadas de estas muestras.

En la Tabla II se da una estimación semicuantitativa de la proporción de los distintos componentes mineralógicos de estas rocas.

TABLA 2: Composición mineralógica de muestras del yacimiento de tremolita de Calera
Tr, tremolita; Cc, calcita; Do, dolomita; Ta, talco; Q, cuarzo; Fd, feldespato,
Cl, clorita; Mi, mica.

Muestras	Tr	Cc	Do	Ta	Q	Fd	Cl	Mi	%
CI-102	15	21	—	< 5	5	18	17	23	
CI-103	52	35	—	< 5		10			
CI-104	<5	36	59	< 5	ind				
CI-203F	79			5	23				
CI-8	≈ 100								

Skarn de Castillejo de Calera de León

Como representativas de la zona de skarn, consideramos las muestras de los grupos I, II y IV. Las muestras del grupo III, (volcánicas), son análogas a las volcánicas del yacimiento de tremolita y por razones de extensión de este trabajo no se incluyen más datos de las mismas. Los diagramas de rayos X de las muestras de los grupos I y IV, (fig. 13 y 14), indican la presencia de serpentina (difracciones a 7,36; 3,65; 2,44 Å y otras), acompañada de calcita (difracciones a 3,03; 2,49; 1,92 Å) en las muestras Cas-8 y Cas-11 y de dolomita, (difracciones

TABLA 3: Análisis químicos de muestras del skarn de Castillejo.

Muestras	Cas-3	Cas-5	Cas-8	Cas-11	Cas-2V	Cas-7	Cas-1A	Cas-1B	Cas-9	Cas-6	Cas-2F
		muestras con carbonatos y serpentina						muestras con diópsido		muestras con serpentina	
SiO ₂	2.40	15.14	29.70	24.62	30.70	30.70	30.42	45.77	50.63	32.32	41.54
Fe ₂ O ₃	42.03	6.86	1.27	1.20	1.52	12.87	5.61	0.47	0.70	25.11	1.30
Al ₂ O ₃	0,65	0,32	0.37	0.42	1.54	0.57	1.08	0.69	1.28	0.81	1.85
CaO	27.96	21.20	12.56	22.92	8.61	5.60	14.32	23.12	11.46	0.07	1.82
MgO	11.32	24.61	34.40	23.04	33.40	30.31	32.23	20.79	24.89	32.71	29.45
TiO ₂	—	0,01	—	—	—	—	0,01	—	0,01	—	—
Na ₂ O	0,12	0.03	0.73	0.16	0.03	0.16	0.12	0.06	0.16	0.03	0.01
K ₂ O	0.60	0.06	0.11	—	0.02	0.11	—	—	0.35	0.48	—
P. calc.	13.35	31.61	22.53	26.60	20.59	20.58	17.90	10.53	11,67	10.22	13.88
Total.-	98.43	99.84	101.67	98,97	100.88	100.90	101.69	101.43	101.15	101.75	99.85

TABLA 4: Composición mineralógica de muestras del yacimiento de Castillejo.

Muestras	Cc	Do	Ta	Serp	Magnt	Mags	Di	Geles
Cas-7	x	xx	---	xxx	xx	---	---	---
Cas-2V	xx	---	---	xxx	---	---	---	---
Cas-11	xx	---	in	xxx	---	---	---	---
Cas-8	xx	ind	ind	xxx	---	---	---	---
Cas-5	x	xxx	---	xx	x	---	---	---
Cas-3	xxx	---	---	xx	xx	xx	---	xx
Cas-2F	---	---	---	xxxx	---	---	---	---
Cas-6	---	---	---	xxx	xxx	---	---	xxx
Cas-1A	x	xx	x	xxx	---	---	---	---
Cas-1B	---	xx	x	x	xx	---	xxx	---
Cas-9	---	xx	x	xxx	---	---	xxx	---

Cc, calcita; Do, dolomita; Ta, talco; Serp, serpentina; Magnt, magnetita; Mags, magnesita; Di, diópsido.

a 2,88; 2,19A y otras) en las muestras Cas-5 y Cas-7. Magnetita, (difracciones a 2,90; 2,53A) se presenta en las muestras Cas-3, Cas-5 y Cas-7. Las muestras Cas-6 y Cas-3 contienen, además abundantes geles de hierro. Los resultados de los análisis químicos, Tabla III, concuerdan con la presencia de estos minerales, así como los diagramas de A.T.D. que se muestran en las figuras 15 y 16. En la figura 17 se presentan los diagramas de rayos X de las muestras del grupo II, Cas-1A, Cas-1B y Cas-9. La primera es análoga a las muestras del grupo I, pero en las otras dos se acusa la presencia de diópsido a juzgar por las difracciones a 3,24; 3,005; 2,956; y 2,53 entre otras. La dolomita y la serpentina están presentes en las tres muestras, junto con indicios de talco.

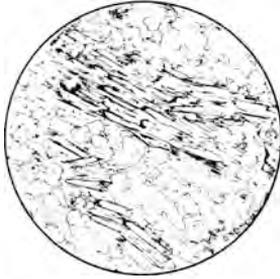


Fig. 8.— Muestra CI-103. Fibras de anfíbol, muy finas entrecruzadas, en matriz de carbonatos. 280, x

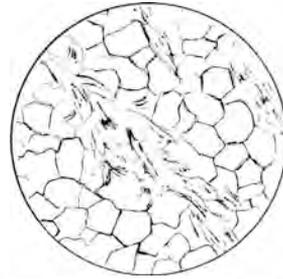


Fig. 9.— Muestra CI-203. Cuarzita, con fibras de anfíbol y talco entre los cristales de cuarzo. 157, x

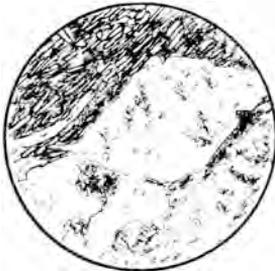


Fig. 10.— Muestra CI-102. Pseudomorfosis de anfíbol y feldespato según calcita. Matriz formada por microlitos de anfíbol, feldespato y clorita. 112, x



Fig. 11.— Muestra CI-102. Diaclasa con calcita recristalizada.



Fig. 12.— Muestra CI-204, Feldespato plagioclasa en cristales tabulares muy alterados en una roca volcánica básica. 157, x

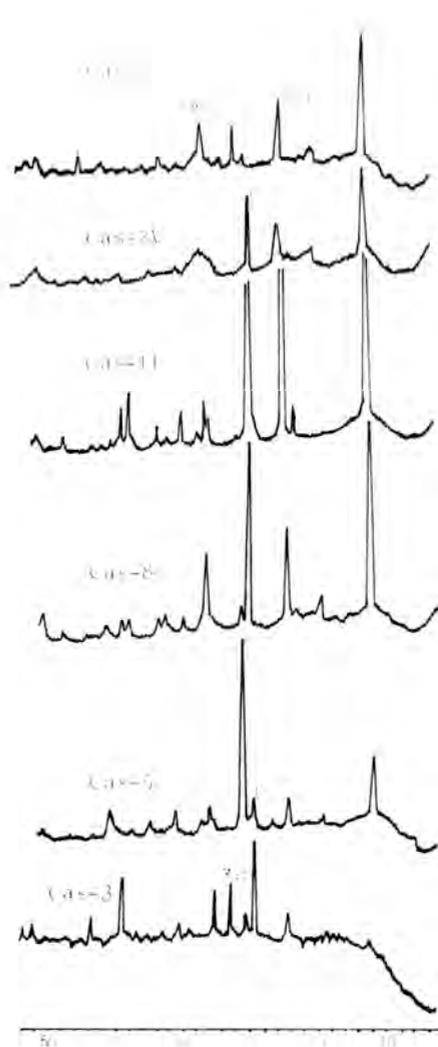


Fig. 13.— Diagramas de polvo de las muestras del grupo 1, del skarn de Castillejo, (muestras con serpentina y carbonatos).

Serp. serpentina; Do. dolomita; Cc. calcita; Magn. magnetita; Ms. magnesita.

El estudio de estas muestras al microscopio electrónico, pone de manifiesto la existencia de crisótilo (variedad fibrosa de la serpentina), ya que en todas se han observado claramente tubos finos con distinto grado de desarrollo, junto con material carbonatado y opacos oscuros. En las figuras con los números desde 18 a 21, se incluyen dibujos de los campos más interesantes observados en las secciones delgadas de estas muestras. En la Tabla IV se da una estimación aproximada de su composición mineralógica.

Los minerales determinados son los típicos de la zona en la que se encuentran los dos yacimientos. Anfíbol y talco en las calizo-dolomías del yacimiento de tremolita de Calera, (metamorfismo térmico por la acción de las rocas volcánicas) y minerales típicos de skarn en la zona de Castillejo, (serpentina, diópsido, magnetita, etc.).

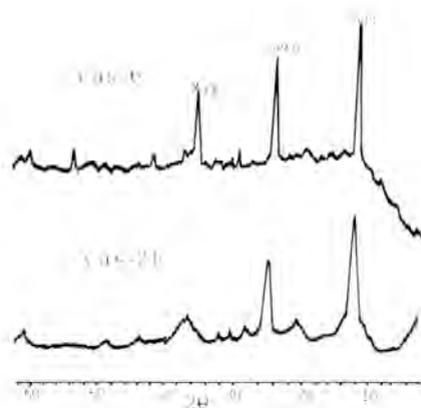


Fig. 14.— Diagramas de polvo de las muestras del grupo IV del skarn de Castillejo, (muestras serpentínicas).

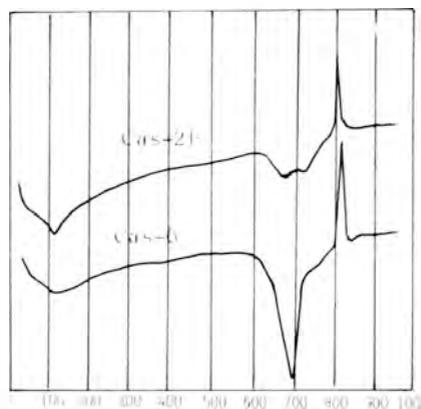


Fig. 15.— Curvas de A.T.D. de las muestras del grupo IV del skarn de Castillejo.

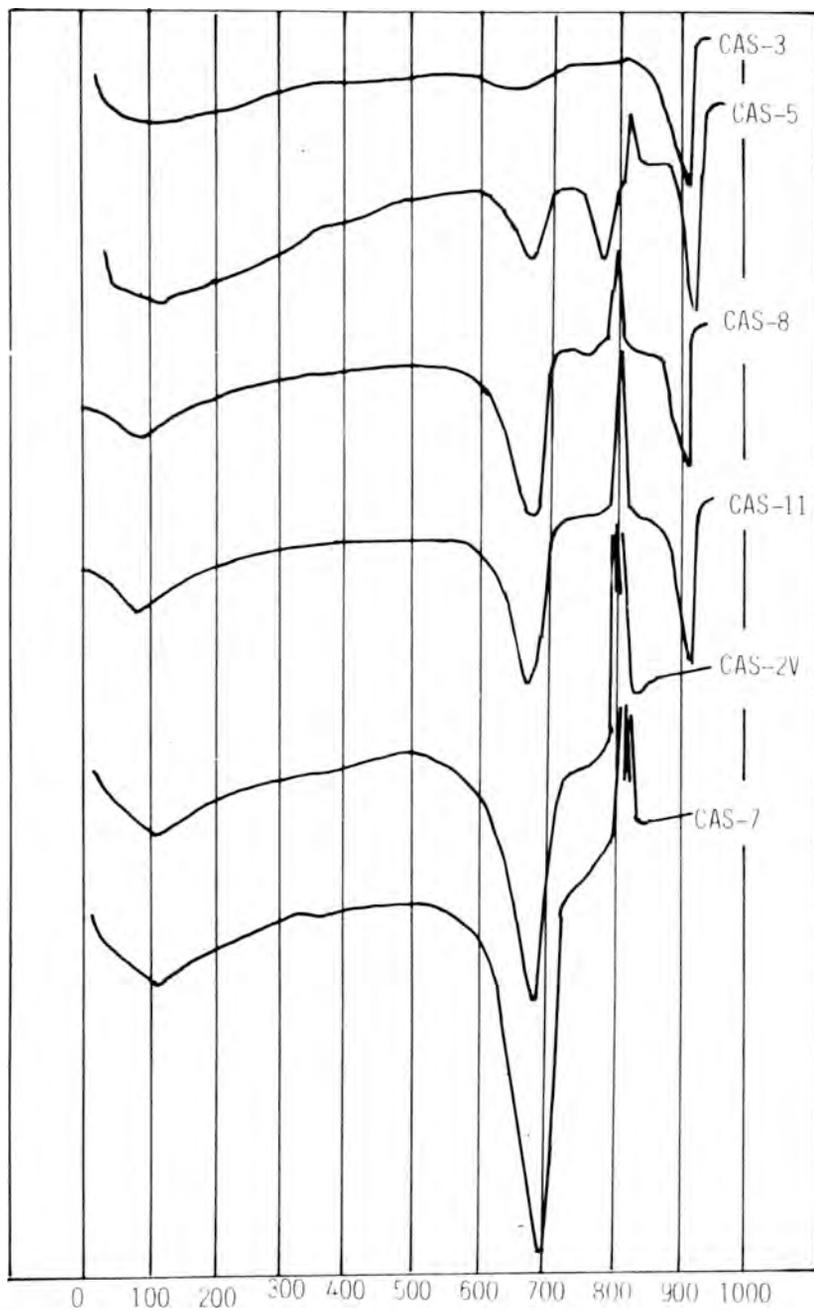


Fig. 16.— Curvas de A.T.D. de las muestras del grupo I del skarn de Castillejo, (muestras con carbonatos y serpentina).

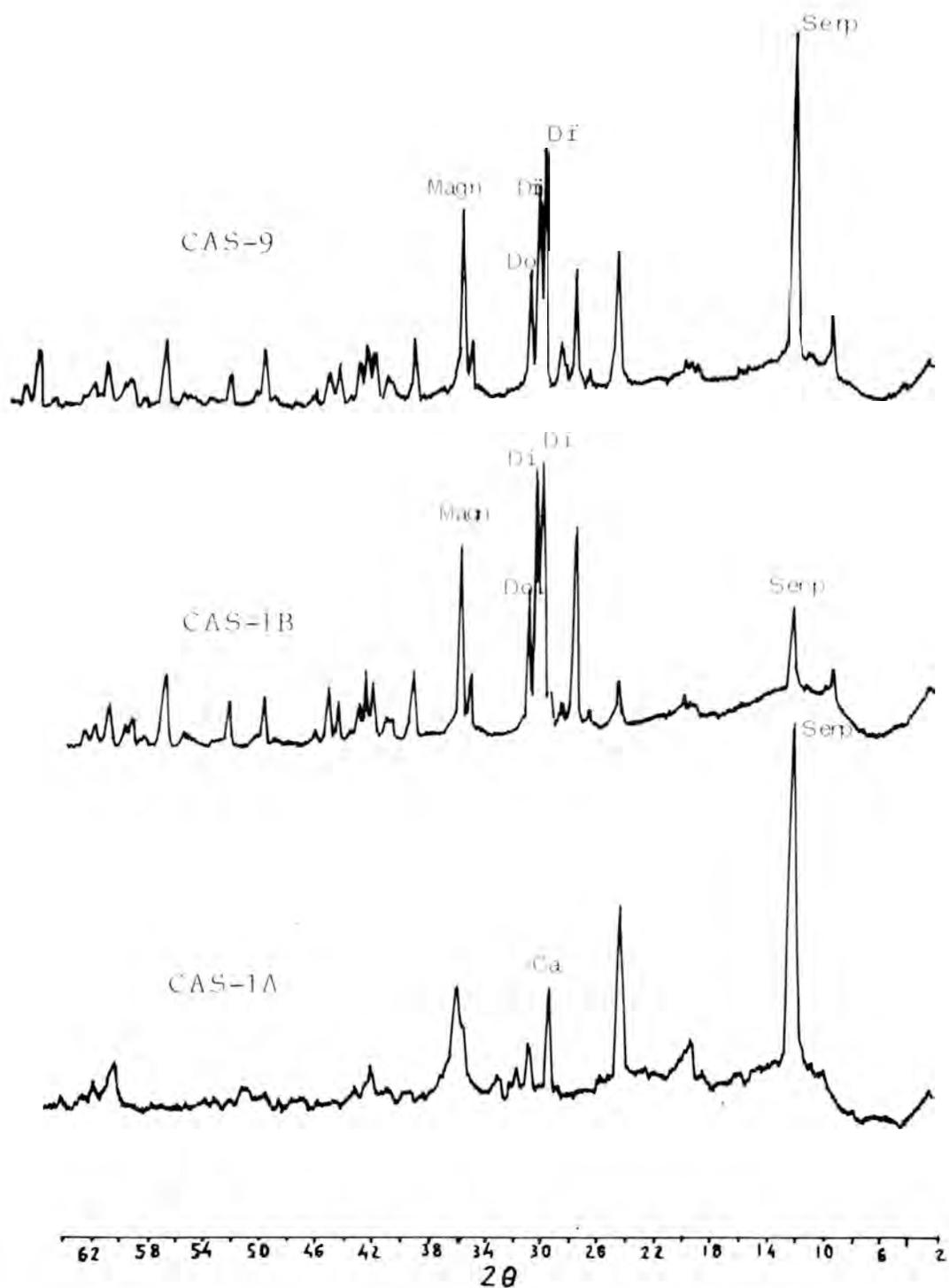


Fig. 17.— Diagramas de polvo de las muestras de roca fresca del grupo II del skarn de Castillejo.



Fig. 18.— Muestra Cas—2V. Relictos de calcita en el interior de una matriz serpentinizada. Nícoles cruzados. 80, x.



Fig. 19.— Muestra Cas—7. Vena de calcita en serpentina. 157, x



Fig. 20.— Muestra Cas—7. Vena de calcita con magnetita en su interior, en matriz serpentinizada. 157, x

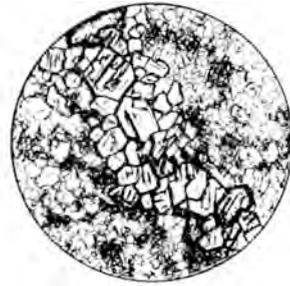


Fig. 21.— Muestra Cas—1B. Matriz de dolomita y diópsido microcristalinos y vena de fenocristales de diópsido. 157, x

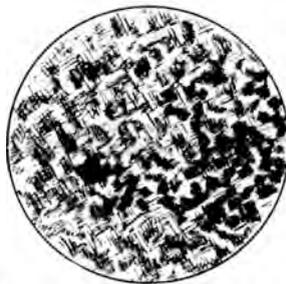


Fig. 22.— Muestra Cas—6. Serpentina fibrosa, (crisotilo) y magnetita. Nícoles cruzados. 157, x

BIBLIOGRAFIA

COVILLE, P.; ERNST, W.G. y GILBERT, M.C. (1966).— *Am. Mineralogist*. 51. 1727–1754.

DELGADO RODRIGUEZ, M. (1953).— *An. Edaf. Fis. Veg.* XV. 190–229.

Programa sectorial de investigación de minerales de hierro (1978).— Subsector IV. Reserva del suroeste. Geología minera de la hoja 897. Monesterio.— Ministerio de Industria. Dirección General de Minas.

ZUSSMAN, J. (1959).— *Acta Cryst.* 12. 309–312.

JAKOB, J. (1960).— *Guía para el análisis químico de las rocas*. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.

BENNET, H. and REED, R.A. (1971).— *Chemical Methods of Silicate Analysis*. Academic Press, London.

ESTUDIO MINERALOGICO DE UN GRUPO DE ROCAS DE LA SERIE CARBONATADA DEL GEORGIENSE-MEDIO, EN LA ZONA DE MONESTERIO (BADAJOZ)

Por

R. Jiménez Pérez, G. García Ramos y A. Valero Sáez

Escuela Universitaria de E.G.B. de Huelva y
Facultad de Químicas de la Universidad de Sevilla

RESUMEN

Con objeto de determinar la posible relación entre dos formaciones carbonatadas, situadas en la zona de Monesterio, se ha estudiado una serie de muestras, que según su localización se han agrupado de la siguiente forma:

1. Muestras de la parte SW.
2. Muestras de la parte de Calera y Castillejo.

Se han hecho las determinaciones siguientes: Análisis químico, difracción de rayos-X y estudio de las rocas al microscopio petrográfico. Los datos recogidos llevan a la conclusión de que las muestras del primer grupo están formadas principalmente por carbonatos, en algunas de las cuales, además, se ha encontrado: mica, talco, cuarzo y alúmina. En las muestras del segundo grupo se han encontrado minerales típicos de los skarns.

ABSTRACT

With the aim of determining the possible relation between two carbonated formations, in Monesterio area, it has been studied a group of samples, which according to their situation have been gathered in this way:

1. Samples of SW. sheet area.
2. Calera and Castillejo areas's samples.

The following operations been made: Chemical analysis, X-ray diffraction and a study of the rocks on petrographical microscopy. All these studies prove that the samples from the first group are mainly formed by carbonates, and in some of them flogopite, talc, quartz and alúmina have also been found. In the samples belonging to the second group typical minerals of skarns have been found.

I.— YACIMIENTOS Y MUESTRAS ESTUDIADAS

Una parte de las muestras estudiadas pertenece a la formación carbonatada del Georgiense-medio. Serie que se sitúa en el SW de la hoja 897 del Mapa Geológico Nacional (1), otras se tomaron en el skarn de Castillejo y en el yacimiento de tremolita de Calera, ambos estudiados por VALERO SAEZ, A. (1980) (2), y otras dos tomadas al SE de la ermita existente en la cercanía del yacimiento citado.

La razón de este muestreo fue, tratar de determinar una posible relación entre los yacimientos mencionados y las calizas del Georgiense-medio superior al SW de la hoja (figura 1).

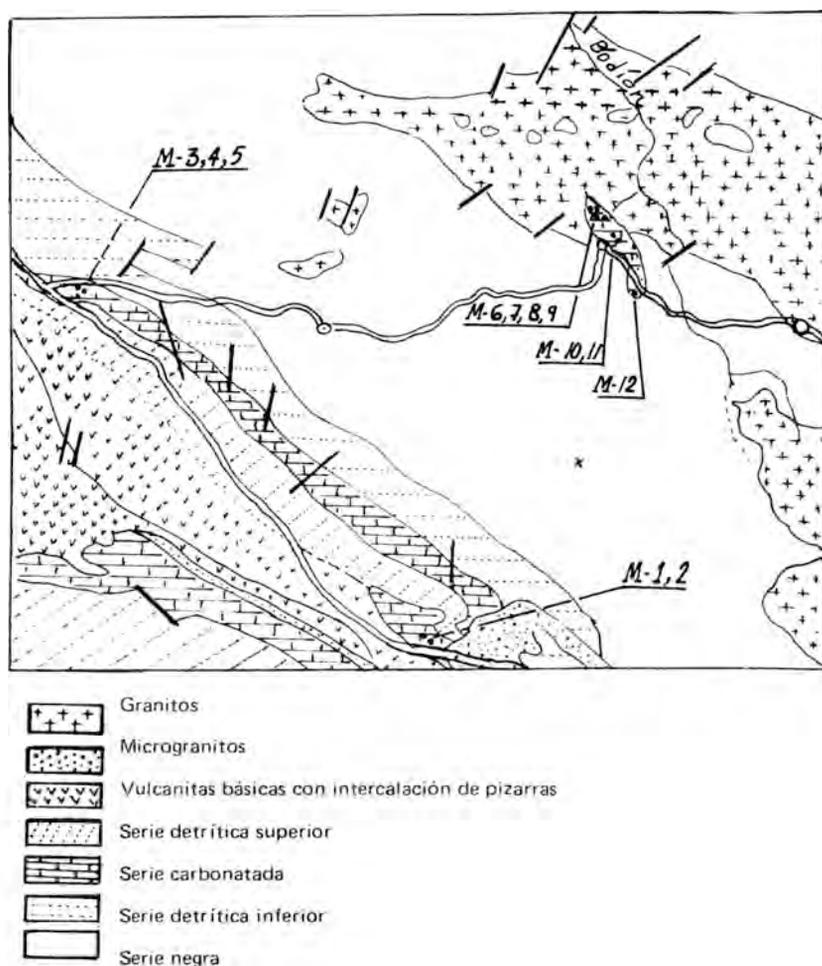


Fig. 1.— Mapa geológico de las formaciones carbonatadas.
Hoja 897 del Mapa Geológico Nacional.

Descripción de las muestras

Atendiendo a la situación de las muestras, se han clasificado en dos grupos:

- 1.— Muestras de la parte SW. de la hoja.
2. Muestras de la parte de Calera y Castillejo.

Las correspondientes al primer grupo son rocas frescas, duras, de color gris pardo. Dan reacción positiva a las pruebas con HCl, lo que pone de manifiesto su naturaleza carbonatada.

Las muestras de la zona de Castillejo son rocas generalmente carbonatadas, aunque con reacción más débil al tratamiento de HCl. Colores desde blanco a verdoso, apreciándose en una de las muestras un color más oscuro, debido probablemente al mineral de hierro.

En la zona de Calera, las muestras presentan colores grises más o menos intensos, con reacción igualmente positiva al HCl.

II.— METODOS EXPERIMENTALES

1.— *Análisis químico.*— Para todas las muestras se ha seguido el método de Jakob (4), con algunas modificaciones. Para los álcalis, fotometría de llama, también se han determinado los contenidos en CO₂.

2.— *Difracción de rayos-X.*— Se han obtenido los diagramas de polvo de todas las muestras, utilizando un aparato Philips P.W. 1010, con radiación Cu-K α , operando a 20 mA y 35 KV.

3.— *Estudio de las secciones delgadas.* Se han observado, igualmente, secciones delgadas de las muestras, empleando un microscopio petrográfica, Erma PS.

III.— RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los datos de análisis para el primer grupo de muestras, se presentan en la tabla I. Como corresponde a rocas fundamentalmente carbonatadas, son apreciables los contenidos en CaO, MgO y p.p.c., existiendo una ligera diferencia en la muestra CG-3, cuyo contenido relativamente alto en Fe₂O₃ y una disminución en el de MgO, hace pensar en una posible sustitución

TABLA 1: Análisis químico de las muestras del primer grupo (parte SW. de la hoja).

	M. CG-1	M. CG-2	M. CG-3	M. CG-4	M. CG-5
SiO ₂	11,75	2,90	0,38	9,80	6,36
Al ₂ O ₃	0,85	0,90	1,55	1,31	0,05
Fe ₂ O ₃	1,64	1,62	7,72	4,44	2,50
TiO ₂	0,13	0,12	0,36	0,22	0,23
CaO	24,65	28,84	29,23	24,12	26,80
MgO	19,70	19,95	16,78	19,50	19,19
K ₂ O	1,00	0,31	0,10	0,24	0,64
Na ₂ O	0,36	0,66	0,36	0,80	1,90
P. Calc.	38,45	43,38	43,47	39,62	42,24
	<u>98,53</u>	<u>98,68</u>	<u>99,95</u>	<u>100,05</u>	<u>99,91</u>
CO ₂	37,48	42,57	43,14	38,11	39,64

de iones Mg²⁺ por Fe²⁺, ya que en el difractograma correspondiente y la observación de la sección delgada de esta muestra, no acusa claramente la presencia de mineral de hierro que justifique estos datos. El contenido de SiO₂ se puede atribuir, principalmente, a cuarzo, como mineral accesorio.

En los diagramas de polvo de todas las muestras de este primer grupo, las difracciones a 2,88; 1,79; 1,80; 2,20; 2,68 y 2,02 Å, principalmente, indican la existencia de dolomita. En la muestra CG-2, la presencia de calcita se acusa por las difracciones a 3,03 Å y otras de menor intensidad.

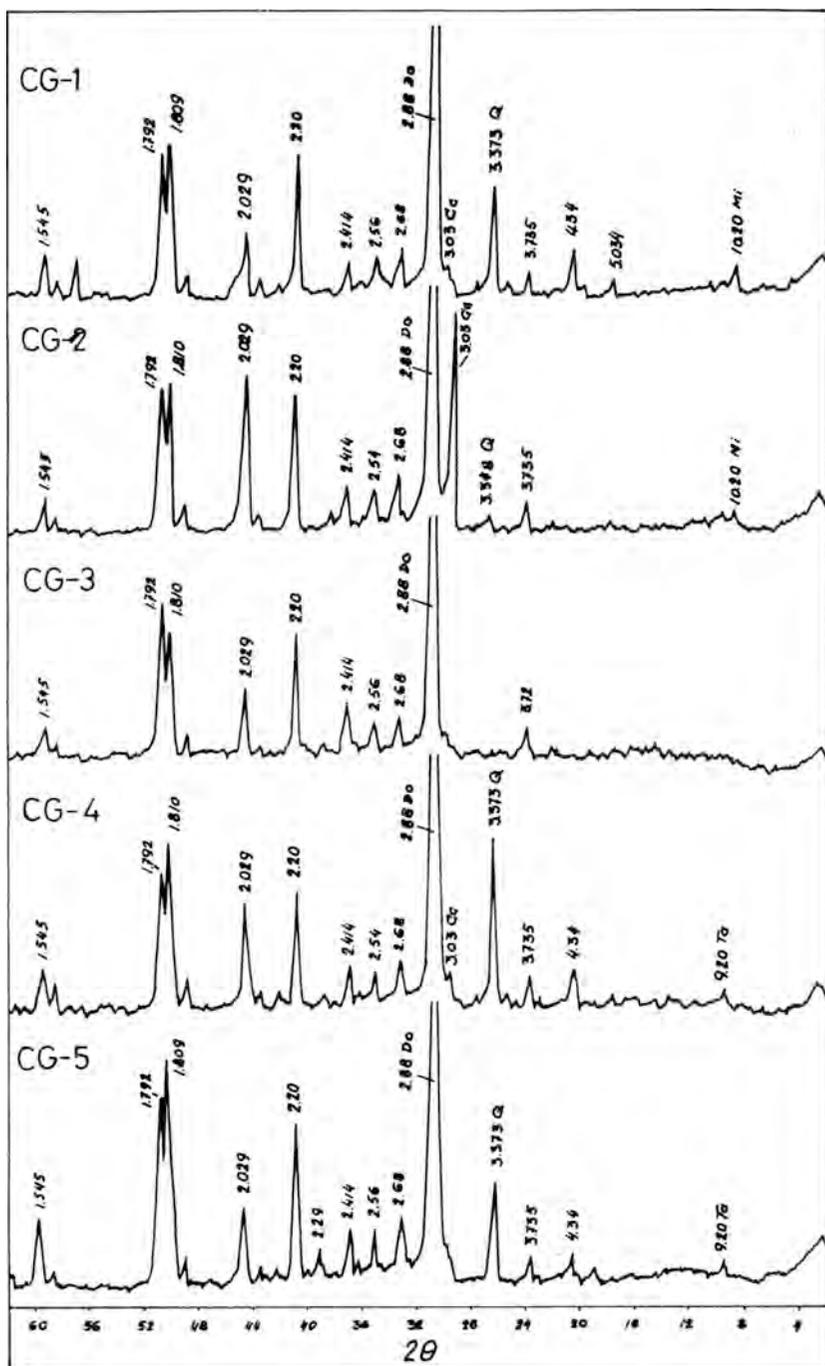


Fig. 2.— Diagramas de polvo correspondientes a las muestras de la parte SW. (CG—1, 2, 3, 4 y 5).

TABLA 2: Análisis químico de las muestras del segundo grupo (yacimien- to de Castillejo).

	M. CG-6	M. CG-7	M. CG-8	M. CG-9
SiO ₂	13,48	4,08	44,98	18,33
Al ₂ O ₃	0,10	0,04	2,23	—
Fe ₂ O ₃	0,68	1,14	0,58	0,38
TiO ₂	0,05	0,15	0,10	—
CaO	33,53	27,95	20,68	31,93
MgO	17,30	20,88	21,53	21,05
K ₂ O	0,18	0,14	0,39	0,36
Na ₂ O	0,80	0,61	1,30	1,20
P. Calc.	32,97	44,41	8,24	27,73
	<u>99,09</u>	<u>99,40</u>	<u>100,03</u>	<u>100,98</u>
CO ₂	28,84	41,36	8,14	24,65

TABLA 3: Análisis químico de las muestras del segundo grupo (SE. de la Ermita y Calera).

	M. CG-10	M. CG-11	M. CG-12
SiO ₂	0,22	1,15	10,72
Al ₂ O ₃	0,04	0,07	1,00
Fe ₂ O ₃	0,55	0,39	1,50
TiO ₂	—	—	0,16
CaO	35,43	35,13	28,28
MgO	17,93	17,47	19,24
K ₂ O	0,20	0,15	0,18
Ka ₂	1,28	0,86	1,10
P. Calc.	45,27	45,65	37,99
	<u>100,92</u>	<u>100,87</u>	<u>100,17</u>
CO ₂	42,09	44,43	36,18

En las muestras CG-1, CG-2, CG-4 y CG-5 existe, además, cuarzo, a juzgar por las difracciones a 3,37 y 4,34 Å; indicios de mica (difracción a 10,20 Å) en las muestras CG-1 y CG-2. Asimismo, indicios de talco (difracción a 9,20 Å), en las muestras CG-4 y CG-5. (figura 2).

La observación de las secciones delgadas de las muestras correspondientes al primer grupo, dan como resultado la presencia de agregados de cristales entrelazados de carbonatos que, en ocasiones, presentan las líneas de crucero. A veces, los planos de exfoliación aparecen resalta- dos por inclusiones de un material oscuro, probablemente mineral de hierro.

En cuanto a las muestras correspondientes al segundo grupo, su estudio se puede abordar por separado; yacimiento de Castillejo y yacimiento de Calera, dada la singularidad de algunos minerales del primero, típicos de los skarns.

Los resultados de análisis químico de las muestras del yacimiento de Castillejo, se dan en la tabla II, denotan un contenido en CaO, MgO y p.p.c. comparables con los de las muestras del primer grupo, siendo superiores, en cambio, los porcentajes de SiO₂ en la mayoría de las muestras.

Así, el análisis químico de la muestra CG-8, presenta un valor muy alto en SiO₂ e igualmente baja p.p.c., que de acuerdo con los demás métodos empleados indica un predominio de material silicatado.

Las muestras tomadas en la zona cercana y en el propio yacimiento de Calera, cuyos datos de análisis químico se dan en la tabla III, son fundamentalmente carbonatos a juzgar por los porcentajes de CO₂, MgO y CaO, y de acuerdo con los difractogramas y sus láminas delgadas, destacándose también los contenidos en SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ de la muestra CG-12 respecto a CG-10 y CG-11.

En los diagramas de polvo de las muestras CG-6, CG-8 y CG-9, del yacimiento de Castillejo (figura 3), las difracciones a 7,36; 3,67 y 1,53 Å, entre otras, indican la presencia de serpentina, acompañada de calcita (difracciones a 3,03; 1,88; 1,92 Å, etc.).

En la muestra CG-8, las difracciones a 3,00; 2,96; 1,74; 2,62 y 162 Å, además de otras de menor intensidad, indican la presencia de diópsido junto con la información obtenida de la observación de sus láminas delgadas en distintos campos. En las muestras CG-6 y CG-7, las difracciones a 2,88, 1,79 y 1,80 Å, entre otras, han sido asignadas a dolomita. La difracción a 3,37 Å en la segunda, se ha asignado a cuarzo, de acuerdo con las otras determinaciones.

Los difractogramas de las muestras CG-10, CG-11 y CG-12 se presentan en la figura 4, donde se destacan las difracciones predominantes correspondientes respectivamente a dolomita y calcita. Como accesorios talco (difracciones a 3,12 y 9,60) y clorita (7,24; 3,57; 4,76 y 14,71 Å).

En la observación de las secciones delgadas de las muestras CG-6, CG-8 y CG-9, se han apreciado fibras de serpentina sobre matriz de carbonatos. En la muestra CG-8, también, zonas con fenocristales típicamente cuarteados de diópsido, sobre una base microcristalina de carbonatos y diópsido,

En las secciones delgadas correspondientes a las muestras CG-10 y CG-11, sólo se detectan cristales de carbonatos formando agregados entrelazados y algunas fibras de tremolita, en la segunda muestra, aunque no se han detectado las difracciones correspondientes a este mineral. En la muestra CG-12, se ha apreciado la existencia de un mineral laminar, incluyendo relictos de carbonatos, de color gris, que destaca sobre el fondo amarillento de las láminas mencionadas, dichas láminas se atribuyen a clorita de acuerdo con los datos de difracción y análisis químico.

Independientemente de los procesos que hayan podido sufrir las calizas de esta zona, con posterioridad a su formación: —Castillejo-fenómeno de skarn y Calera-tremolita. Se ha encontrado una analogía, tanto química como mineralógica, con las calizas del SW. (primer grupo), que a falta de otro tipo de dato, fósiles por ejemplo, permite afirmar que ambas son coetáneas.

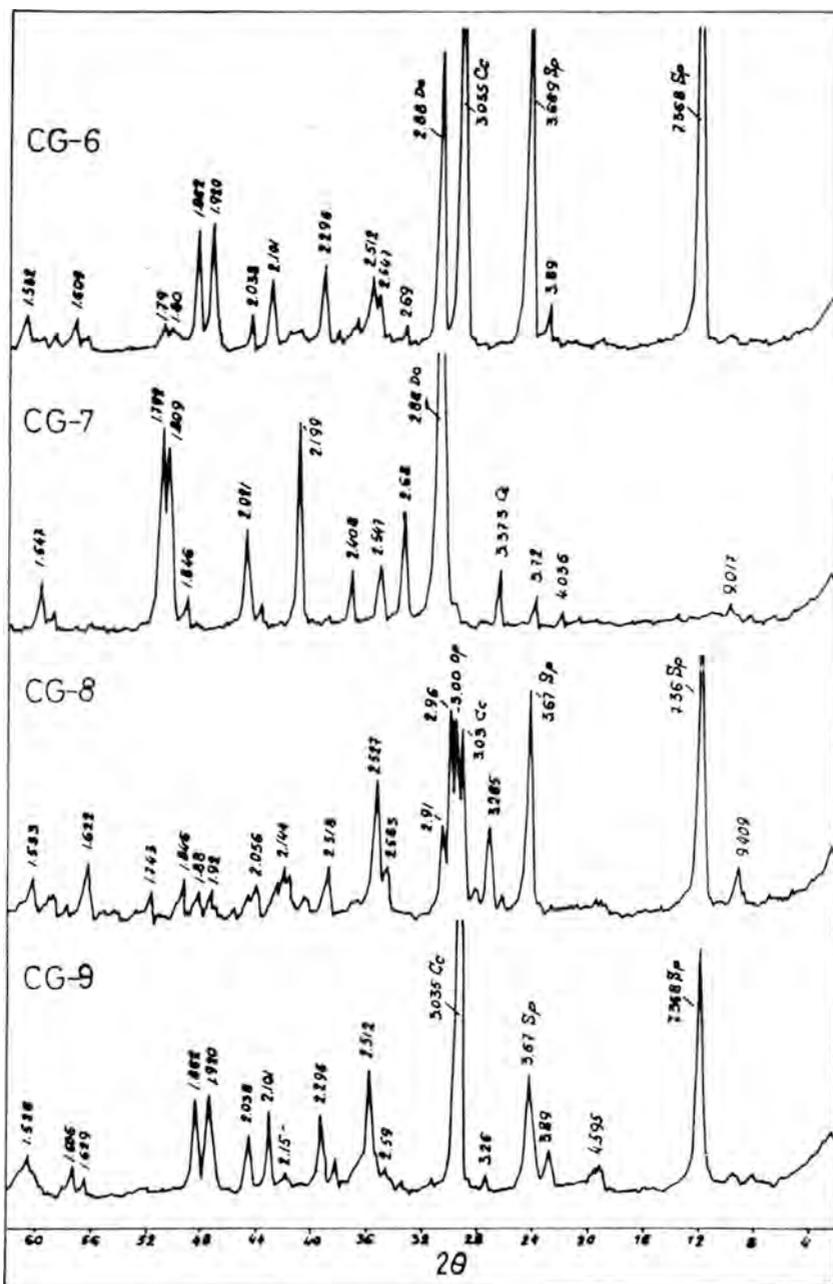


Fig. 3.— Diagramas de polvo correspondientes a las muestras del yacimiento de Castillejo (CG-10, 11 y 12).

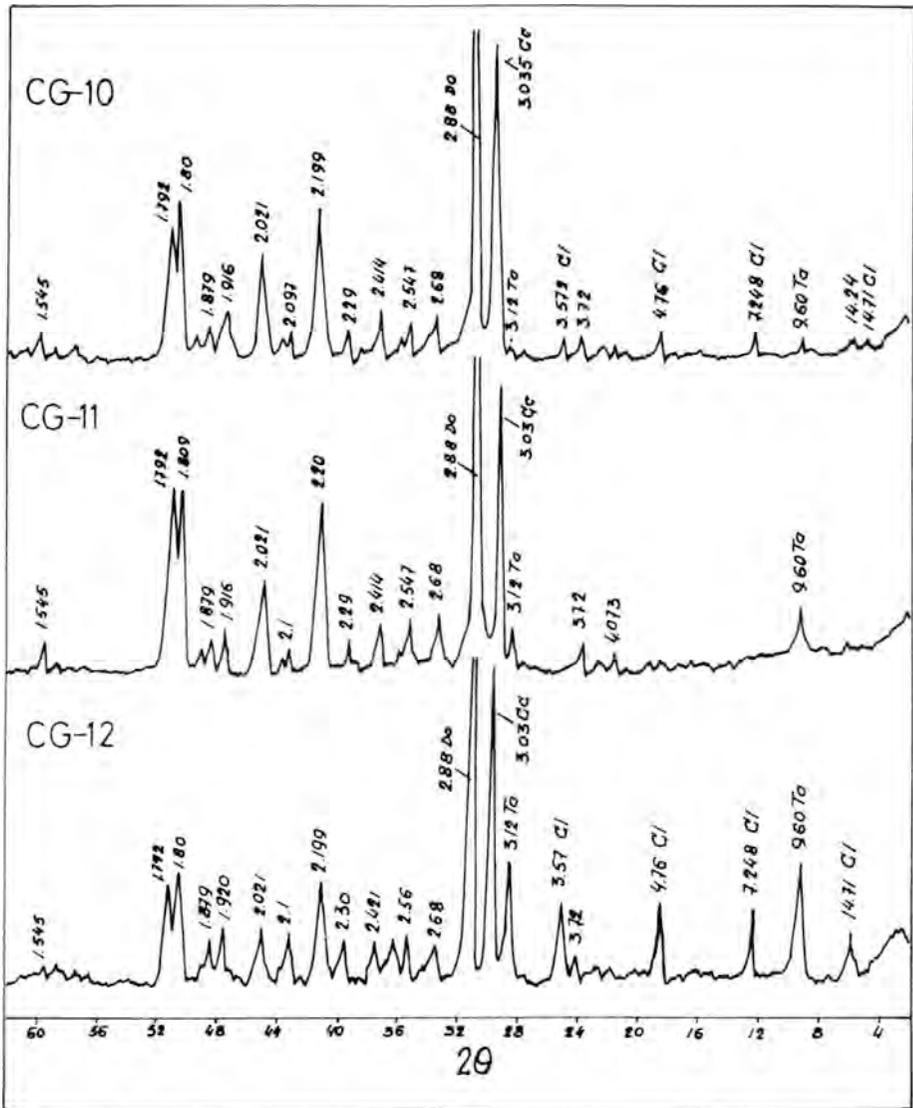


Fig. 4.— Diagramas de polvo correspondientes a las muestras del SE. de la Ermita y Calera (CG-10, 11 y 12).

BIBLIOGRAFIA

- MINISTERIO DE INDUSTRIA. DIRECCION GENERAL DE MINAS (1978).— Programa sectorial de Investigación de minerales de h. subsector IV. Reserva del suroeste. Geología minera de la hoja 897. Monesterio.
- VALERO SAEZ, A. (1980).— “Mineralogía y Génesis de los asbestos de tremolita y serpentina de Calera de León. (Badajoz)”. Tesis Doctoral.
- JAKOB, J. (1960).— Guía para el análisis químico de las rocas. Ed. C.S.I.C. Madrid.

ESTUDIO MINERALOGICO Y TECNICO DE LAS ROCAS CARBONATICAS DE LA ZONA DE ZAFRA (BADAJOZ)

Por

F.J. Liso⁽¹⁾, E. Galán⁽²⁾ y M.J. Liso⁽¹⁾

(1) Dpto. de Geología (Cristalografía y Mineralogía).

Facultad de Ciencias.

Universidad de Extremadura. Badajoz.

(2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía.

Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

RESUMEN

Se estudian cuatro canteras de rocas carbonáticas de la zona de Zafra (Badajoz). El estudio mineralógico se ha realizado por difracción de rayos-X, microscopía y análisis químico. En base a estos resultados se indica otras aplicaciones técnicas de las que hasta ahora tuvieron.

ABSTRACT

Four quarries of Cambrian carbonate rocks of the Zafra area have been studied by X-ray diffraction, microscopy and chemical analysis. From these analytical results, the principal industrial uses are indicated.

1.- INTRODUCCION

Dentro del ámbito de las rocas industriales la caliza ocupada lugar prioritario en orden a su abundancia, propiedades, utilización, industrialización y economía, explotándose en el mundo en casi todas las naciones. Estados Unidos, la Unión Soviética, República Democrática Alemana y Japón, contribuyen con el 65 por ciento de la producción mundial, mientras España ocupa el décimo cuarto lugar (HUBBARD y ERIKSEN, 1973), con una producción en 1977 de 89.661.166 Tm de calizas y 770.968 Tm de mármol (Estadística Minera, 1977).

De las varias aplicaciones que tiene el carbonato cálcico en la industria la mayor parte se consume a escala mundial en las industrias metalúrgicas y químicas, así como en la agricultura. (LAMAR, 1965). En España, el consumo mayor se da en la industria de la construcción, (aglomerantes, áridos, ornamentación) (IGME, 1973). En España, las provincias que cuentan con mayores producciones actuales son Alicante, Almería, Palencia, Barcelona, Murcia y Valencia para mármol, y Alicante, Barcelona, Guipúzcoa, Madrid, Murcia, Navarra, Oviedo, Santander, Tarragona, Valencia y Vizcaya, para calizas.

Las calizas y mármoles de la provincias de Badajoz han sido estudiados recientemente (LISO, 1980) y alcanzan unos niveles de producción muy bajos. En mármoles, Badajoz se sitúa en el decimoséptimo lugar de producción, y en calizas, con cerca de 200.000 Tm. de producción en 1977, ocupa uno de los últimos puestos a nivel nacional, cifras que además se encuentran en clara regresión con respecto a las producciones de años anteriores. Ello parece ir ligado a la falta de expansión industrial que tiene la región.

El presente trabajo pretende contribuir al conocimiento de las rocas carbonáticas de la zona de Zafra y a su interés técnico, en orden a un mejor aprovechamiento de este tipo de recursos.

2.— SITUACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

La zona de trabajo está situada en la Hoja 854 (Zafra) del M.T.N. 1:50.000. En la Fig. 1 se indica la situación de los depósitos estudiados y en la Tabla 1, se exponen las coordenadas geográficas medias de los mismos.

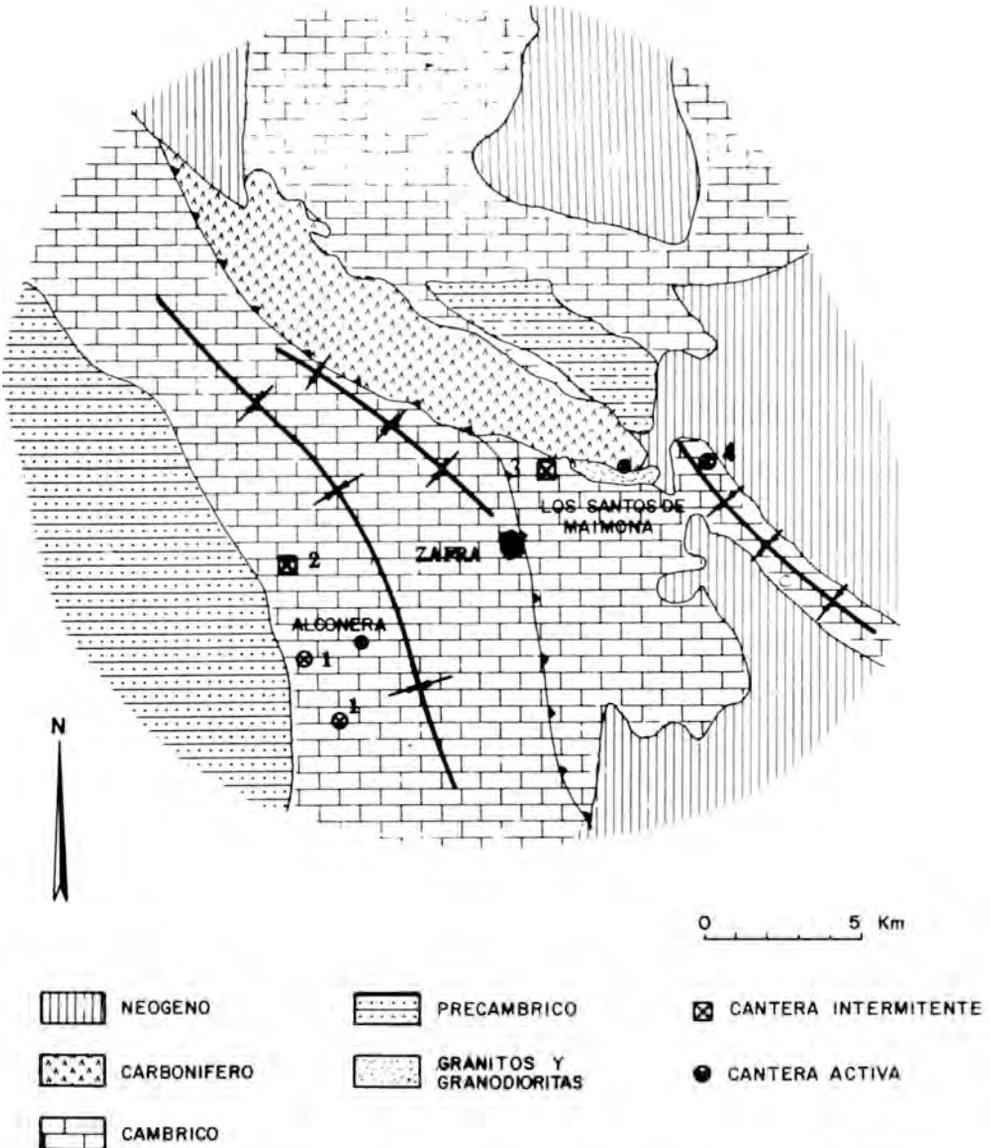


Fig. 1.— Situación geológica de los depósitos estudiados. 1.- Mármoles de Alconera, 2.- Dehesa de Abajo, 3.- Cerro San Cristóbal, 4.- Cerro del Castillo.

TABLA 1: Situación de los depósitos estudiados.

Ter. Municipal	Paraje	Coorden. medias	Usos Actuales	Estado Actual
Alconera	El Cercado	6° 29' 12" lon. 38° 21' 10" lat.	Mármol ornamentación	Activo
Alconera	Dehesa de Abajo	6° 30' 10" lon. 38° 20' 10" lat.	Aridos	Intermitente
Los Santos de Maimona	Cerro San Cristobal	6° 22' 13" lon. 38° 27' 50" lat.	Cemento	Intermitente
Los Santos de Maimona	Cerro del Castillo	6° 21' 5" lon. 38° 27' 20" lat.	Aridos	Activo

Los materiales carbonatados estudiados se atribuyen al Cámbrico Inferior y constituyen un afloramiento de dirección NS., que forma parte de un amplio anticlinal constituido además por materiales detríticos, pizarras y cuarcitas. MELENDEZ (1941) denominó "Calizas de Alconera" a la base de la formación calcárea del Cámbrico de esta zona. El muro de la formación queda definido en los dominios más meridionales por las "Calizas de arqueociátidos", de acuerdo con la proposición de VEGAS (1971), mientras que en otras zonas estaría representando por episodios detríticos, a veces con facies conglomeráticas, de gran distribución regional. Las calizas están por lo general fuertemente marmorizadas, rectificadas y en algunos casos con acusada silicificación (Fig. 2). Varían en composición, tamaño de grano y color. Las más frecuentes son grises o pardas, también las hay blancas, rojizas, y de diversas tonalidades. Hacia la base predominan los bancos finos llegando a ser masivas hacia la parte alta (Fig. 3 y 4). Por lo general, alternan con las calizas niveles pizarrosos o calcopelíticos, de tonos amarillentos, pardos o verdosos de notable exfoliación, que permite seguir con facilidad la estratificación de las calizas. (Fig. 5).

3.- MATERIALES Y METODOS DE ESTUDIO.

Las muestras estudiadas se han recogido de las distintas canteras señaladas, en número variable y según las texturas, colores y aspecto general de las rocas expuestas. En el caso de la cantera del Cerro de San Cristóbal (Los Santos de Maimona) se han realizado los cortes (Fig. 6 a y b) y se han muestreado no sólo los niveles carbonatados sino también los demás episodios existentes en la serie (Muestras LS). Las muestras correspondientes a los mármoles de Alconera (Muestras AD y AI) pertenecen a los distintos tipos de mármoles que aparecen (Fig. 7), mientras que

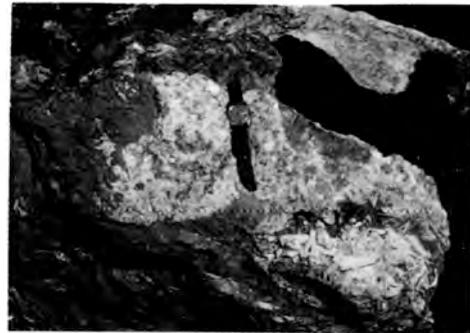


Fig. 2.— Cerro San Cristóbal. Recristalizaciones de calcita.

en los afloramientos del Cerro del Castillo (Muestras CC) y Dehesa de Abajo (Muestras O), de escasa entidad y con apenas variaciones significativas en el aspecto de las rocas carbonáticas aflorantes, se han tomado sólo dos muestras de cada uno de los depósitos.



Fig. 3.— Calizas tableadas y masivas. Mármoles de Alconera.



Fig. 4.— Calizas tableadas y masivas. Mármoles de Alconera.

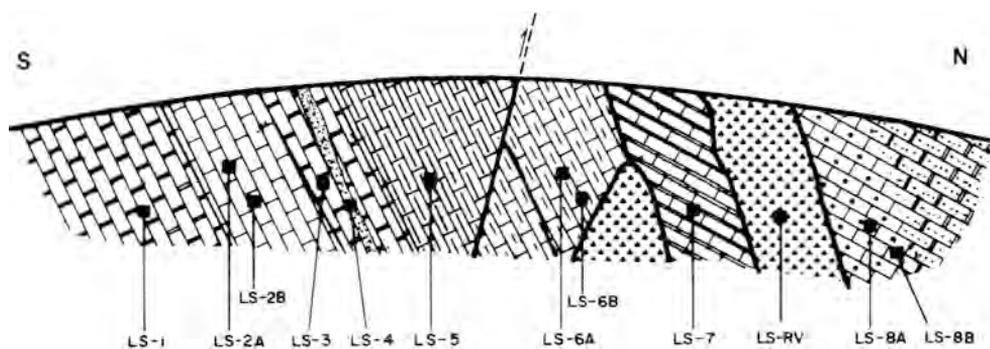


Fig. 5.— Cantera del Cerro de San Cristóbal. Los Santos de Mairona.

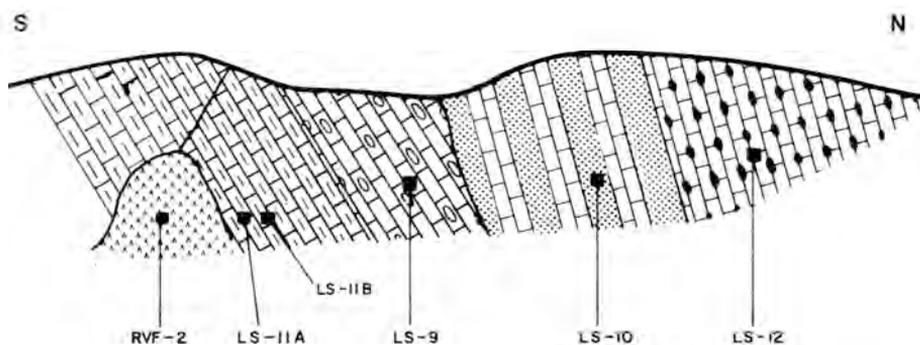
El estudio se ha realizado mediante difracción de rayos-X, (PHILIPS 1130-1050-1051), sobre preparado de polvo desorientado, microscopía y análisis químico.

En función de los resultados del análisis difractométrico se ha realizado una estimación semicuantitativa de las fases presentes. Para ellos se ha utilizado los trabajos de análisis cuantitativo por difracción de rayos-X realizados por SCHULTZ (1964), MARTIN POZAS (1968), POZZUOLI et AL. (1972), GALAN y MARTIN VIVALDI (1973) y AYLLON (1974). Teniendo en cuenta las limitaciones que señalan estos autores para la aplicación sistemática de sus resultados en otros tipos de muestras diferentes a las por ellos analizadas y las propias limitaciones del método, se ha creído oportuno ofrecer sólo unos valores aproximados representándoles por el intervalo en el que se encuentra comprendido el resultado. Las denominaciones empleadas han sido: xxxx = muy abundante (mayor del 60 por ciento); xxx = abundante (60-30 por ciento) xx = moderado (30-10 por ciento); x = escaso (10-5 por ciento); e Ind. = indicios (menor de 5 por ciento).

Para el análisis químico, las muestras han sido descompuestas por medio de la fusión con



- | | | | |
|---|---|---|---|
|  | CALIZAS VERDOSAS CON ANFIBOL Y CIORITA |  | CALIZAS GRISES A BLANCAS |
|  | CALIZAS GRIS CLARO CON VETAS OSCURAS Y FILONCILLOS DE CALCITA |  | DIABASA |
|  | CALIZA BLANCA ROSACEA CON INCRUSTACION DE ROCA VOLCANICA |  | CALIZAS GRISES-ROSACEAS EN ALTERNANCIA CON ROCAS ARCILLOSAS AMARILLENAS |
|  | CALIZAS GRISES MUY FRACTURADAS |  | CALIZAS Y ROCAS VERDES |
|  | CALIZAS Y ROCAS VERDES ALTERNANTES | | |



- | | | | |
|---|--|---|---|
|  | CALIZAS ALTERNANTES CON ROCAS NEGRAS Y VERDES SILICEAS |  | CALIZAS AMARILLENAS MUY FRACTURADAS CON ABUNDANTE CRISTALIZACION DE CALCITA EN CAVIDADES. |
|  | CALIZAS DE DIFERENTES COLORES (BLANCAS, GRISES, VERDES, ...) MUY FRACTURADAS, CON CRISTALES DE CALCITA EN CAVIDADES. |  | DIABASA |
|  | CALIZAS ARCILLOSAS ALTERNANDO EN BANCOS FINOS | | |

Fig. 6 a y b.— Cantera del Cerro de San Cristóbal. Localización de los materiales estudiados.

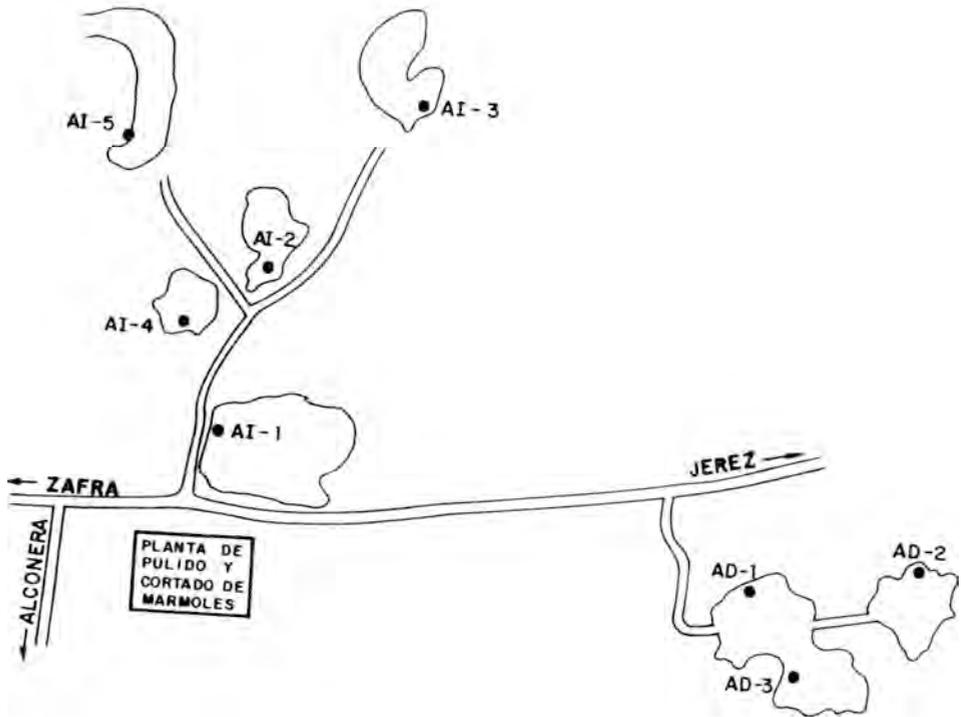


Fig. 7.— Alconera. Esquema de situación de los materiales estudiados.

metaborato de litio, determinándose Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti y Mn por espectrofotometría de absorción atómica (PERKIN—ELMER 360) usando llama de aire-acetileno y nitroso-acetileno (ANGINO y BILLING, 1972).

En evitación de posibles errores debidos a las interferencias entre Ca y Mg, se ha añadido solución de lantano (PINTA, et Al. 1971) Los carbonatos se han deterimando por volumetría, por retroceso, según el método de CASARES (1963), utilizando un exceso de CIH N y valorando con NaOH N en presencia de rojo de metilo.

En función de los porcentajes de Ca y Mg se han clasificado las rocas carbonáticas según la propuesta de FROVOLA (1959). De acuerdo con las características exigidas para la utilización de calizas y dolomías en los distintos sectores industriales, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos se han definido las utilizaciones más idóneas para los materiales estudiados.

4.— RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

4.1.— Canteras de mármoles de Alconera

En las TABLAS 2 y 3 (Fig. 8a) se exponen respectivamente los resultados del análisis químico y mineralógico por difracción de rayos X de este afloramiento. En general, son már-

moles de alto contenido en calcio y bajo en magnesio. Los porcentajes de cuarzo, feldespatos, micas y arcillas son siempre pequeños y variables, excepto el cuarzo de la muestra AI-1. El contenido en hierro es aceptable, a excepción de la muestra AI-1, cuyo valor alcanza el 3,88 por ciento.

TABLA 2: Análisis químico de Alconera.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Ppc.	H ₂ O ⁻	CO ₂
AD - 1	3,265	0,584	0,177	0,854	49,173	0,198	0,174	0,038	0,807	40,73	0,10	36,47
AD - 2	5,158	0,869	0,249	2,458	47,339	0,347	0,337	0,073	0,860	42,31	0,37	37,14
AD - 3	3,145	0,395	0,204	0,226	51,988	0,115	0,158	0,109	0,00	43,65	0,11	38,22
AI - 1	41,799	6,936	3,883	2,618	20,522	3,579	1,658	0,057	0,928	18,02	0,22	5,98
AI - 2	3,648	1,308	0,383	1,076	50,707	0,391	1,347	Ind.	0,00	41,13	0,14	35,13
AI - 3	2,806	1,354	0,505	0,600	50,883	0,599	0,421	0,025	0,887	41,82	2,07	34,88
AI - 4	3,745	0,209	0,775	2,200	50,711	0,092	0,102	0,076	0,00	42,09	0,21	36,21
AI - 5	2,378	1,163	0,469	0,690	50,880	0,437	0,670	Ind.	0,00	43,29	0,56	37,86

TABLA 3: Mineralogía: Mármoles de Alconera.

Muestras	Ca	Do	Q	Fto.	Cl	M	Otros
AI - 1	x x x	Ind.	x x x	x x	---	x	---
AI - 2	x x x x	---	Ind.	---	---	---	Arc. (Ind.)
AI - 3	x x x x	---	Ind.	Ind.	---	Ind.	---
AI - 4	x x x x	x	Ind.	---	---	---	---
AD - 1	x x x x	Ind.	Ind.	---	---	---	Arc. (Ind.)
AD - 2	x x x x	x	Ind.	---	---	---	Arc. (Ind.)
AD - 3	x x x x	---	---	Ind.	---	Ind.	---

Ca = Calcita Fto = Feldespatos
 Do = Dolomita Cl = Cloritas
 Q = Cuarzo M = Micas

Son rocas marmorizadas muy ricas en carbonato cálcico (80-95 por ciento) con una textura muy fina. Estas características, unidas a la belleza de la roca pulida, la califican de roca ornamental de calidad excepcional. Además de su uso como piedra de ornamentación y en base a los resultados de su estudio mineralógico, estos materiales carbonáticos podrían utilizarse en la industria metalúrgica, para fabricación de vidrio, fabricación de pulpa, industria cerámica, cargas de pintura, fabricación de masilla, fabricación de cemento Portland y obtención de cal, entre otras aplicaciones.

4.2.- Cantera del Cerro San Cristóbal

En general son rocas carbonatadas de tipo calcítico o ligeramente dolomíticas (TABLAS 4 y 5) (Fig. 8b). Los contenidos en calcita oscilan entre el 70 y 90 por ciento para las calizas rosáceas, que son las explotadas. Suelen acompañar a estas rocas carbonatadas indicios de cuarzo y de feldespatos. Igualmente suelen aparecer indicios cloríticos (LS-12), micas y vermi-

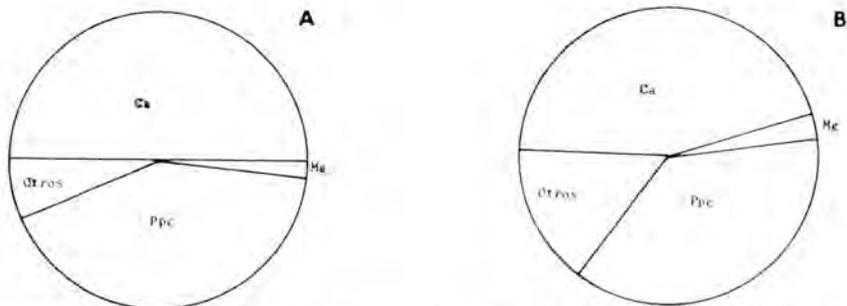


TABLA 4: Mineralogía: Muestras de Los Santos de Maimona.

MUESTRAS	Ca	Do	Q	Fto.	Cl	M	Otros
LS - 1	xxxx	x	Ind.	Ind.	---	Ind.	---
LS - 2A	xxx	---	xx	x	x	x	Verm. (x)
LS - 2B	xxxx	Ind.	Ind.	Ind.	---	Ind.	---
LS - 3	xxxx	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	---
LS - 4	xxxx	Ind.	Ind.	---	---	Ind.	---
LS - 5	xxxx	---	Ind.	Ind.	---	Ind.	---
LS - 6A	xxxx	---	---	---	Ind.	---	Anf. (Ind.)
LS - 6B	xx	Ind.	x	xx	Ind.	x	Anf. (xx)
LS - 7	xxxx	---	Ind.	Ind.	---	---	---
LS - 8A	xxxx	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	---
LS - 8B	xxxx	---	Ind.	Ind.	---	Ind.	---
LS - 9	xxxx	Ind.	x	Ind.	Ind.	Ind.	---
LS - 10	xxxx	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	---
LS - 11A	xxxx	---	Ind.	Ind.	---	---	Es.
LS - 11B	xxx	---	xx	xx	---	xx	---
LS - 12	xx	xxxx	x	---	x	---	---
RVF - 2	xx	---	---	xxx	---	---	Anf. Verm. (xx)
LS - RV	x	Ind.	x	xxx	xx	Ind.	Anf. (xxx).

Anf. = Anfíbol tipo hornblenda; Verm. = Vermiculita; Es. = Esmectitas.

culita (LS-2A). En las rocas ígneas y en las calizas impuras, es característico del afloramiento, la presencia de anfíboles de tipo hornblenda, (rocas volcánicas LS-6B, RVF-2, LS-RV y calizas LS-6A).

En la muestra LS-5 se observan al microscopio (Fig. 9) los cristales de carbonatos, con un bandeado debido a la variación en el tamaño de grano de los cristales. Igualmente se observa una gran proporción de minerales pelíticos, confirmándose por rayos-X la presencia de cuarzo, feldespato y moscovita.

A su vez, la muestra RVF-2 de roca básica, al microscopio presenta característica de diabasa muy alterada, con textura ofítica. Está compuesta por plagioclasas alteradas, anfíboles

TABLA 5: Análisis químico de las muestras de la cantera del Cerro de San Cristobal de Los Santos de Maimona.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Ppc.	H ₂ O ⁻	CO ₂
LS - 1	2,774	1,501	0,430	3,748	49,164	0,185	0,135	0,033	0,00	42,06	0,08	36,88
LS - 2A	52,735	11,057	0,771	3,990	10,900	2,822	0,294	0,045	1,526	15,84	1,08	7,06
LS - 2B	10,896	0,328	0,348	0,722	50,952	0,157	0,065	0,064	0,00	36,45	0,11	33,49
LS - 3	6,749	0,272	0,392	1,299	50,741	0,081	0,119	0,057	0,00	40,29	0,44	37,95
LS - 4	1,401	1,042	0,249	4,803	49,669	0,324	0,094	0,088	0,00	42,29	0,26	38,72
LS - 5	12,014	3,741	1,087	1,162	44,800	1,791	0,216	0,029	0,00	35,16	0,16	31,59
LS - 6A	7,770	2,872	0,781	1,952	47,371	1,534	0,573	0,057	0,00	37,09	0,15	33,66
LS - 6B	63,580	13,499	2,881	2,366	5,964	3,183	2,582	0,033	1,282	4,63	0,19	0,46
LS - 7	12,841	2,252	0,259	0,395	47,379	0,594	0,574	0,056	0,00	35,65	0,22	32,64
LS - 8A	13,006	2,274	0,299	1,156	45,030	0,754	0,974	0,066	0,00	36,54	0,73	34,96
LS - 8B	14,393	2,078	0,731	0,320	43,877	0,940	0,756	0,063	0,00	36,14	0,20	33,82
LS - 9	11,291	1,793	1,098	3,313	40,171	0,873	0,524	0,053	0,306	40,58	0,62	36,78
LS - 10	8,408	0,730	2,540	0,165	45,743	1,075	1,087	0,082	0,00	40,17	0,23	35,81
LS - 11A	16,918	8,107	2,289	3,024	34,632	2,611	1,229	0,131	0,609	30,45	0,83	25,24
LS - 11B	48,835	13,822	3,537	2,408	16,573	2,533	1,678	0,084	0,00	10,53	0,12	8,22
LS - 12	10,432	4,013	3,040	13,802	32,639	1,065	0,149	0,730	0,00	34,13	0,39	30,31
RVF-2	59,471	10,830	4,005	3,648	7,440	0,758	1,214	0,059	5,705	6,87	0,67	—
LS - RV	67,161	10,932	4,093	2,708	6,964	1,568	1,955	0,149	0,450	4,02	0,29	—

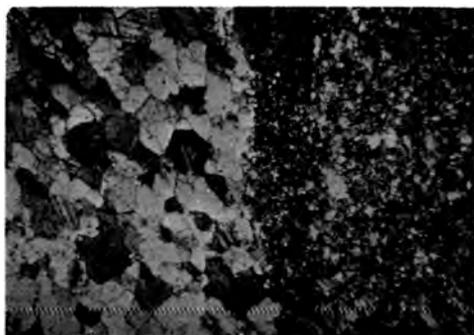
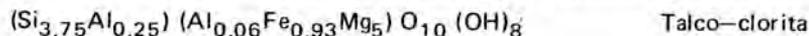


Fig. 9.— Bandedo en las calizas del cerro de San Cristóbal, debido a la diferencia de tamaño de los cristales. Muestra LS - 5, P//. x 2,5.

alterados en cantidad apreciable y fácilmente detectables por rayos-X como hornblenda, biotítica, esfena y mena metálica en cantidades pequeñas.

Por DRX se ha determinado la presencia de vermiculita no sólo en esta muestra sino también en la LS-2A. La clorita también es frecuente en estas rocas básicas, junto con la hornblenda (Muestras LS-6B y LS-RV), lo que indica que probablemente ha sufrido un proceso de alteración durante su intrusión y enfriamiento entre las rocas carbonatadas, produciéndose estos minerales magnésicos a partir de los anfíboles y biotitas. Es de sospechar que la vermiculita se ha producido por la vermiculitización de la clorita en un proceso muy posterior (meteorización) porque su formación durante la intrusión y su conservación no sería posible en una roca sometida a presiones y fracturaciones tectónicas como los que han soportado estas calizas. Tales procesos son por otra parte, los causantes de las distintas generaciones y recrystalizaciones de calcita.

Se ha determinado la fórmula de la clorita presente en la muestra LS-RV, siguiendo los métodos recomendados por BAILEY (1972), dando el siguiente resultado:



Los materiales carbonáticos de este afloramiento que fueron empleados para la fabricación de cemento Portland, podrían tener aplicaciones entre otras, en la industria del vidrio cerámica, fabricación de pulpa, cargas, masilla y cal.

4.3.— Canteras de Cerro del Castillo y Dehesa de Abajo

Las muestras procedentes de Cerro del Castillo (TABLAS 6 y 7) son materiales carbonatados muy ricos en Mg, con porcentajes en calcita que no alcanzan el 50 por ciento. Las impurezas más significativas son de feldespatos y micas, pero apenas alcanzan el 5 por ciento.

TABLA 6: Análisis químico de las muestras de las canteras de Dehesa de Abajo y Cerro del Castillo.

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Ppc.	H ₂ O ⁻	CO ₂
DA - 1	3,390	1,094	0,242	00,296	50,517	0,182	0,103	0,036	1,320	42,81	0,09	38,93
DA - 2	4,912	2,245	1,519	17,252	30,150	1,031	1,060	0,245	0,00	41,58	0,78	37,12
CC - 1	3,059	0,937	0,577	9,211	40,407	0,630	1,051	0,188	0,00	43,84	0,12	39,24
CC - 2	1,133	0,254	1,682	24,223	27,068	0,040	0,080	0,420	0,00	45,09	0,15	41,05

TABLA 7: Mineralogía: Muestras de la Dehesa de Abajo (DA) y, del Cerro del Castillo.

MUESTRAS	Ca	Do	Q	Fto.	Cl	M
DA - 1	xxxx	---	Ind.	---	---	Ind.
DA - 2	xxx	xx	---	Ind.	---	Ind.
CC - 1	xxxx	xx	---	Ind.	---	Ind.
CC - 2	Ind.	xxxx	---	---	---	---

Por su parte, las muestras procedentes del afloramiento del paraje Dehesa de Abajo son materiales calizos que oscilan entre el 55 y 90 por ciento de calcita. Como minoritario aparecen cuarzo, feldespatos, clorititas y mica. El contenido en dolomita puede llegar a cantidades notables (aproximadamente del 20 por ciento).

Estos materiales carbonatados que hasta el presente han sido utilizados sólo para la obtención de áridos de trituración, podrían utilizarse, en virtud de estos resultados analíticos para la obtención de cal, industria metalúrgica y fabricación de lana de vidrio, los del Cerro del Castillo, y para fabricación del cemento Portland, obtención de cal y como piedra de ornamentación los materiales carbonáticos procedentes del afloramiento del paraje de la Dehesa de Abajo.

5.— CONCLUSIONES

— Las rocas carbonáticas de la zona de Zafrá corresponden al Cámbrico Inferior y se encuentran fuertemente marmorizadas, recrystalizadas, y en algunos casos silicificados.

TABLA 8: Clasificación de las rocas carbonáticas estudiadas, en función de la relación CaO/MgO (Según FROVOLA, 1959).

MUESTRAS	CaO/MgO	Denominación	MUESTRAS	CaO/MgO	Denominación
AD - 1	57,57	Caliza	LS - 1	13,11	Cal. poco do.
AD - 2	19,25	Cal. poco do.	LS - 2B	70,57	Caliza
AD - 3	230,03	Caliza	LS - 3	39,06	Cal. poco do.
AI - 2	47,12	Cal. poco do.	LS - 4	10,34	Cal. poco do.
AI - 3	84,80	Caliza	LS - 5	38,55	Cal. poco do.
AI - 4	23,05	Cal. poco do.	LS - 6A	24,26	Cal. poco do.
AI - 5	73,73	Caliza	LS - 7	119,94	Caliza
			LS - 8A	38,95	Cal. poco do.
			LS - 8B	137,11	Caliza
DA - 1	170,66	Caliza	LS - 9	12,12	Cal. poco do.
DA - 2	2,74	Dol. poco cal.	LS - 10	277,23	Caliza
			LS - 11A	11,45	Cal. poco do.
			LS - 12	2,36	Dolomía Calcárea
CC - 1	4,38	Caliza dolo.			
CC - 2	1,11	Dol. poco mag.			

— Los materiales pertenecientes a las canteras de La Alconera, Cerro San Cristóbal y Dehesa de Abajo pueden considerarse como calizas o calizas poco dolomíticas (FROVOLA, 1959, TABLA 8), por el contrario los materiales del Cerro del Castillo son dolomías.

— La composición mineralógica es a base de calcita (80–95 por ciento en Alconera 70–90 por ciento en Cerro San Cristóbal y 56–90 por ciento en Dehesa de Abajo) y dolomita (mayor de 50 por ciento en Cerro del Castillo) con cantidades menores de cuarzo, feldspatos, micas, clorita y ocasionalmente de anfíboles y vermiculita, cuando están en relación directa con rocas volcánicas básicas.

— Las calizas de Alconera son rocas ornamentales (mármoles) de calidad excepcional, si bien pueden emplearse también para otros usos industriales dada sus características de gran pureza.

— Las calizas del Cerro de San Cristóbal pueden usarse para la fabricación de cemento Portland, cal, cerámica, vidrio, etc. Las de Dehesa de Abajo para estos mismos usos e incluso para ornamentación y finalmente los materiales dolomíticos del Cerro del Castillo pueden utilizarse para áridos, cal e industrias metalúrgicas y del vidrio.

BIBLIOGRAFIA

- ANGINO, E.E. and BILLINGS, G.K. (1972).— *Atomic Absorption Spectrometry in Geology*. Second Edition. Elsevier. New York.
- AYLLON, M. (1974).— *Análisis cuantitativo por difracción de rayos-X de algunos minerales accesorios de la arcilla según el método de standard interno*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- BAILEY, S.W. (1972).— Determination of Chlorite Compositions by X Ray Spacings and Intensities. *Clays and Clay Min.* 20, 381–388.

- CASARES GIL, J. (1963).— *Tratado de Análisis Químico*. Tomo III, 8ª Edic. Artes Gráficas. Madrid.
- ESTADISTICA MINERA DE ESPAÑA (1977).— Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- FROVOLA, E.K. (1959).— On classification of Carbonate Rocks of Limestone-Dolomite-Magnesian Series. *Novosti. Neft. Tekhn. Geol.* **3**, 34–45.
- GALAN, E. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1973).— Caolines Españoles. Geología Mineralogía y Génesis. Parte I. *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* **12**, 79–80.
- HUBBARD, H.A. and ERIKSEN, G.E. (1973).— Limestone and Dolomite. "United States Mineral Resources". A. Brobst and W. P. Pratt (Ed). *Geol. Survey Prof. Paper*, **20**, 4–24.
- INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA. (1973).— *Mapa de rocas industriales Escala 1:500.000. Atlas e inventario de Rocas industriales*. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria. Madrid.
- LAMAR, J.E. (1965).— *Uses of Limestone and Dolomite*. Circular 321. Illinois Geological Survey. 44 pp.
- LISO RUBIO, F.J. (1980).— *Contribución al estudio mineralógico y técnico de las rocas carbonáticas de Badajoz*. Tesis Doctoral Facultad de Farmacia. Universidad Complutense. Madrid.
- MARTIN POZAS, J.M. (1968).— *Análisis cuantitativo de filosilicatos de las arcillas por difracción de rayos-X*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
- MELLENDEZ MELLENDEZ, B. (1941).— Los terrenos Cámbricos de los alrededores de Zafra. Badajoz. *An. Cienc. Inst. José de Acosta*. Madrid.
- PINTA, M. et col. (1971).— *Spectrometrie d'Absorption Atomique*. Tome I y II. Masson et Cie. Paris.
- PUZZUOLI, A., MATTIAS, P. y GALAN, E. (1972).— Mineralogia di sedimenti Abruzzesi. *Period. di Mineral.* **41**, 611–655.
- SCHULTZ, L. (1964).— Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray data and chemical data for the Pierre Shale. *Geol. Survey Prof. Paper*. **391-C** 31 pp.
- VEGAS, R. (1971).— Precisiones sobre el Cámbrico del Centro y Sur de España. El problema de la Existencia del Cámbrico en el Valle de Alcuía y en las Sierras de Cáceres y N. de Badajoz. *Est. Geol.* **27**, 419–425.

ESTUDIO DEL MINIO DE SANTA MARTA (BADAJOZ)

Por

M.J. Liso, J. Guixá, C. Galindo y A. López

Dpto. de Geología (Cristalografía y Mineralogía)
Facultad de Ciencias. Universidad De extremadura. Badajoz

RESUMEN

En el municipio de Santa Marta, se ha encontrado minio, como producto de la alteración supergénica de galena, en un yacimiento de tipo PBG encajado en materiales metamórficos del Precámbrico.

El minio ha sido estudiado por difracción de rayos-X, microscopía y análisis químico.

ABSTRACT

In the sector of Santa Marta, 45 Km at SE of Badajoz, minium has been found as a supergene mineral formed from galena, which takes part of a PBG deposit emplaced into Precambrian metamorphic materials.

Minium has been studied by X-rays diffraction, microscopy and chemical analysis.

1.- INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en el estudio del minio encontrado en el yacimiento de Santa Marta, mineral poco frecuente y no citado en Extremadura. El minio ha sido estudiado en algunos yacimientos de Francia, Yugoslavia, Canadá y U.R.S.S. (PALACHE y otros 1966) (GRAFENAUER, 1960). Otros estudios del minio se han basado en sustancias artificiales. En España está citado en Bolaños (Ciudad Real), Linares, Picos de Europa, Vizcaya, Angles (Girona) (GALAN y MIRETE 1979).

Este mineral de alteración se sitúa en un conjunto filoniano mineralizado de la "formación metamórfica" del Precámbrico.

2.- SITUACION GEOLOGICA Y DESCRIPCION DEL YACIMIENTO

Entre la carretera nacional 432 de Badajoz y la de la Santa Marta—Almendaralejo, a 1 Km al E de Santa Marta (Fig. 1), se sitúa un yacimiento de minerales de plomo y zinc antiguamente en explotación y carente de interés económico en la actualidad. Regionalmente el sector considerado se encuadra en la Zona de Ossa—Morena.

La morfología de este yacimiento es claramente filoniana. La fotogeología sugiere, a juzgar por la situación de laboreos y pozos, una dirección predominante N 140 E, según MUELAS y otros, (1977). Estos mismos autores, asocian estas mineralizaciones a un conjunto

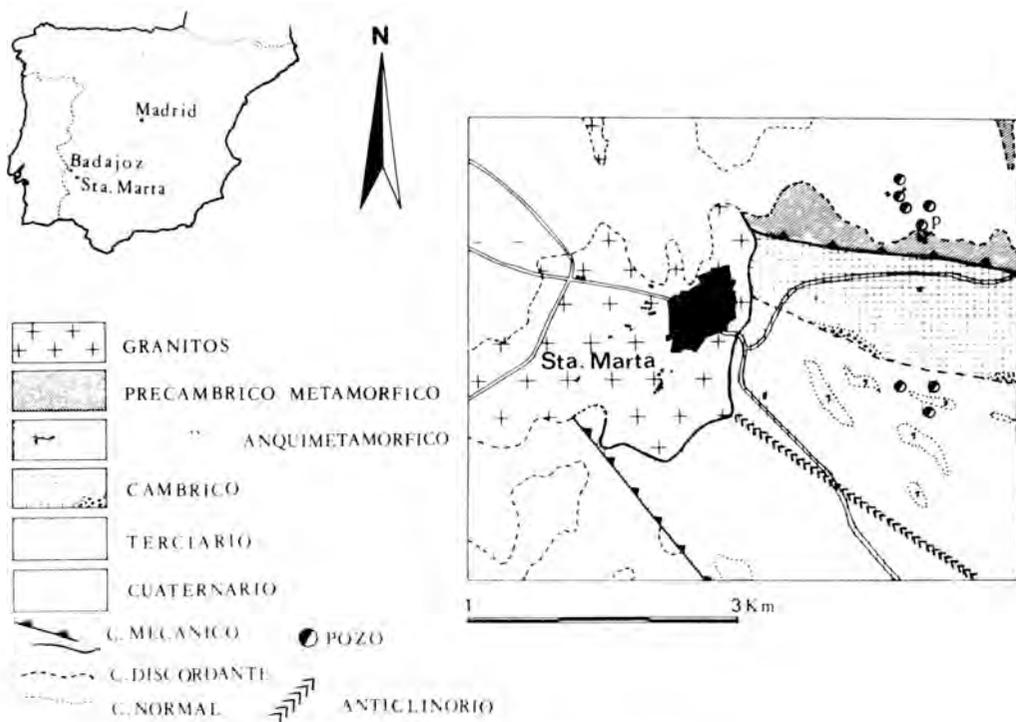


Fig. 1.— Localización geográfica y geológica.

de filones conjugados a fracturas tardihercínicas de descompresión. Las mineralizaciones están encajadas en esquistos, anfibolitas y orto y paragneises de la "Formación metamórfica" del Precámbrico, aunque se han detectado pozos abiertos en el Precámbrico anquimetamórfico, siendo estas últimas mineralizaciones más ricas en pirritas. El yacimiento está próximo al stock granítico de Santa Marta, con el que puede estar relacionado, compuesto esencialmente por granitos y granodioritas de carácter leucocrático sin aureola de contacto y de características uniformes y poco fracturado (MUELAS y otros 1977).

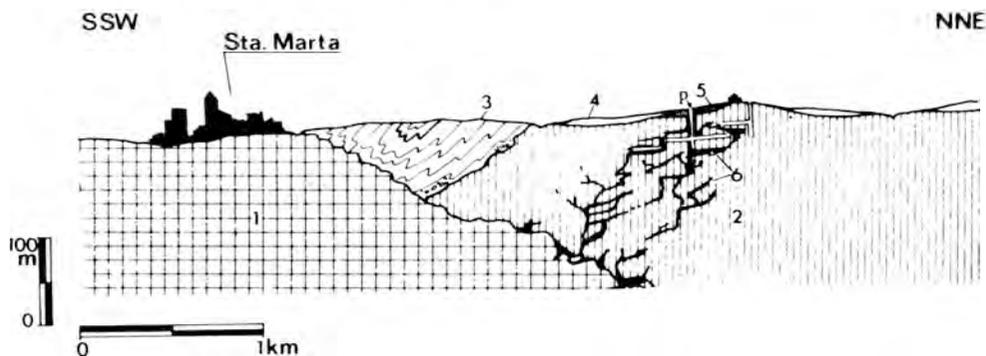


Fig. 2.— Corte esquemático del yacimiento.

La Fig. 2 muestra un corte esquemático, si bien se ha exagerado la mineralización a efectos ilustrativos.

Por último, se puede citar la aparición de óxidos de hierro y pirolusita entre fracturas y en forma de pátinas recubriendo diferentes minerales.

De la morfología del yacimiento y de la paragénesis primaria se deduce que se trata de un yacimiento mesotermal de tipo PBG.

La proximidad del stock granítico de Santa Marta hace pensar en la posible relación genética entre éste y el yacimiento.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Descripción de la muestra

El color del mineral varía desde el rojo escarlata al rojo anaranjado con aspecto algo pulverulento, y con algunas zonas de brillo craso. El minio se halla rellenando pequeñas venillas que no superan el mm. de espesor. El relleno de estas fracturas se produce indiscriminadamente, tanto en cristales fracturados de cuarzo, como en la roca de "caja", en este caso, de naturaleza cuarcítica. Los filoncillos rellenos de minio tienen frecuentemente en las "salvandas" una pátina de óxidos de hierro de color rojo-pardo (Fig. 3) lo cual indica que en esta muestra se depositó primero el hierro y posteriormente el minio. Por otra parte, en algunas zonas, el mineral estudiado posee una aureola de alteración blanca de naturaleza anglésica.

3.2.- Mineralogía

La paragénesis metálica está constituida por blenda, en algunos casos acaramelada, galena, arsenopirita, pirita y localmente calcopirita y en menores cantidades marcasita, pirrotina y posiblemente tetradrita.

La paragénesis no metálica está formada principalmente por calcita, cuarzo y muy localmente fluorita.

Como *minerales de alteración* aparecen entre otros:

Piromorfita.— En pequeños cristales exagonales prismáticos solitarios y en agregados, que se observan bien a la lupa binocular, de color verde y amarillo y dispersos en cavidades. (Fig. 4).



Fig. 3.— Mímino sobre cuarcita.

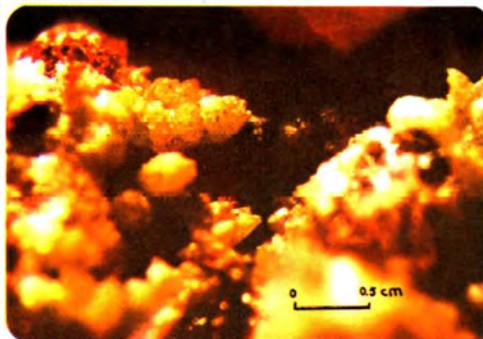


Fig. 4.— Cristales de piromorfita: Uno de los numerosos minerales de alteración del yacimiento.

Cerusita.— Se presenta tapizando superficies y cavidades en forma de cristales de pequeño tamaño blancos a veces amarillentos por contaminación de hierro.

Angelsita.— Microcristales blancos y transparentes también tapizando superficies.

Vanadinita.— Es otro de los minerales de alteración de este yacimiento.

Minio.— Por ser el objeto de este trabajo se describe posteriormente.

3.3.— Caracterización del minio por difracción de rayos—X

El mineral del minio ha sido caracterizado por difracción de rayos—X con radiaciones $\text{Cu K}\alpha$ y filtro de Ni. Los resultados están expresados en la Tabla 1—Fig. 5. Comparando los resultados obtenidos con los de la ficha ASTM 8—19, comprobamos una gran coincidencia en la mayoría de los espaciados.

En cuanto a las intensidades es de destacar la gran similitud de los dos picos de máxima intensidad (reflexiones a 3,37 y 2,90 Å); lo mismo ocurre con otros picos de menor intensidad (reflexiones 1,90, 1,75 etc). El difractograma obtenido por GRAFENAUER (1960) procedente de Yugoslavia (Mezica), viene a coincidir con el de Santa Marta, si bien se observa un desplazamiento en las centésimas en los primeros espaciados. Resultados similares obtiene SKINNER y McBRIAR (1958) con un mínimo de Australia (Broken Hill).

Por último el hecho de no aparecer reflexiones extrañas de otras sustancias cristalinas indica una pureza como mínimo del 95 por ciento para la muestra analizada.

TABLA 1

hkl	dÅ (Sta. Marta).	dÅ (ASTM 8—19).	dÅ (Grafe-nauer).	dÅ (Skinner y Mc Briar).	I/I ₀ (ASTM 8-19).	I/I ₀ (Sta. Mar-ta).
110	6,20	6,23	—	6,22	12	21
201	3,60	3,66	—	—	4	6
211	3,37	3,38	3,36	3,38	100	100
002	3,29	3,28	—	3,29	8	6
220	3,10	3,11	—	3,11	20	26
112	2,90	2,903	2,88	2,905	50	51
310	2,786	2,787	2,77	2,787	45	30
202	2,628	2,632	2,62	2,633	30	21
320	—	2,444	—	2,446	2	—
321	—	2,289	—	2,291	4	—
222	2,258	2,260	—	2,258	8	9
400	—	2,205	—	2,205	2	—
411	2,028	2,032	—	2,033	12	5
420	1,973	1,970	—	1,968	12	6
213	1,908	1,903	1,90	1,913	20	17
402	1,829	1,829	—	1,829	20	10
332	1,754	1,755	1,751	1,755	30	31
510	1,729	1,729	—	—	2	5
431	—	1,702	—	1,702	2	—
422	—	1,689	—	—	2	—
004	1,642	1,641	—	1,640	8	6
521	1,586	1,587	—	1,587	12	5
440	1,558	1,558	—	1,558	8	8
413	1,529	1,529	—	1,531	8	5
600	—	1,468	—	1,470	4	—
611	1,414	1,414	1,410	1,414	14	10

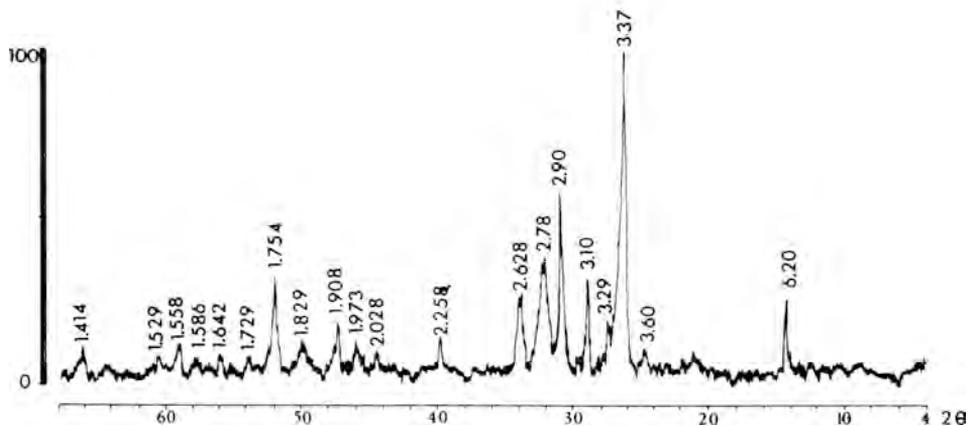


Fig. 5.— Difractograma del minio de Santa Marta.

3.4.— Caracterización del minio por vía seca y análisis químico

Es interesante reseñar los resultados de los ensayos mineralógicos que se han realizado sobre este mineral. Se ha comprobado que es soluble en clorhídrico con desprendimiento de Cl_2 . Se descompone con ácido nítrico diluido con depósito marrón de PbO_2 y solución de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$. En caliente, desaparece su color rojo escarlata y se vuelve negro y al enfriarse recupera su color.

Se ha efectuado el análisis químico con la ayuda de un espectrofotómetro de Absorción Atómica PERKIN—ELMER mod. 360.

El vanadio se determinó por el método volumétrico de Eder mejorado por Kriesel (PROSKE y BLUMENTAL, 1953), estando ausente en las muestras estudiadas.

Disolución de las muestras.— A una cantidad exacta de la muestra purificada y seca, se le añade una solución de 5 ml. de H_2O , 1 ml de NO_3H al 65 por ciento y 5 ml. de ClH al 37 por ciento. Se calienta hasta ebullición y después de enfriar se le añade 11,5 ml. de ClH al 37 por ciento. Se calienta 5 minutos y una vez frío se filtra y se completa con agua destilada hasta un volumen determinado. Los resultados están reflejados en la TABLA 2. Previamente las muestras se han sometido a procesos de purificación y disolución.

TABLA 2: Análisis químico.

CaO	g o/o
V_2O_5	Indicios
Pb_3O_4	—
SiO_2	97,02
ZnO	Indicios
Al_2O_3	0,26
Fe_2O_3	—
	2,70

Se confirma que el porcentaje del plomo es muy alto, teniendo muy bajos contenidos de Fe y Zn, en concordancia con los resultados HAWKINS (en PALACHE y otros, 1966). Destacamos la falta de calcio y vanadio (a pesar de la presencia de minerales de vanadio en este yacimiento), y la presencia de Zn en las muestras de Santa Marta.

3.5.— Estudio al microscopio

3.5.1.— Con luz transmitida

La muestra que contiene el minio está constituida

mayoritariamente por cuarzo, con una importante proporción de óxidos metálicos y, como minerales accesorios, biotita y apatito.

El cuarzo es alotriomorfo y con los bordes suturados, con extinción ondulante y contornos de antiguos cristales disponiéndose en bandas paralelas que alternan con otras de óxidos. También existen cristales de cuarzo de neoformación. Ocasionalmente, el conjunto está atravesado por nuevos filoncillos de óxidos metálicos. Sistemáticamente contienen inclusiones fluidas.

La biotita está íntimamente relacionada con los óxidos de hierro formando pequeños haces idiomorfos adoptando en ocasiones una forma radial. En algunos casos se observa su alteración a clorita.

Los apatitos son redondeados y muestran efectos de corrosión al igual que el cuarzo.

Los óxidos metálicos, están constituidos por óxidos de plomo y de hierro dominando estos últimos. Iluminando la preparación con luz intensa se distinguen unos de otros ya que mientras que los óxidos de hierro siguen siendo casi opacos (toman un color partodo oscuro) el minio, más transparente, aparece como una masa difusa marrón algo anaranjado (Fig. 6). También se aprecian unos contactos netos entre el minio y los otros óxidos. No se detecta pleocroísmo a causa del pequeño tamaño de los cristales de la masa del mineral.

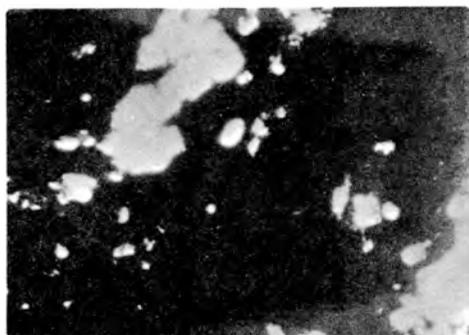


Fig. 6.— Venilla de mínimo rodeada de óxidos de Hierro. Hpx20.

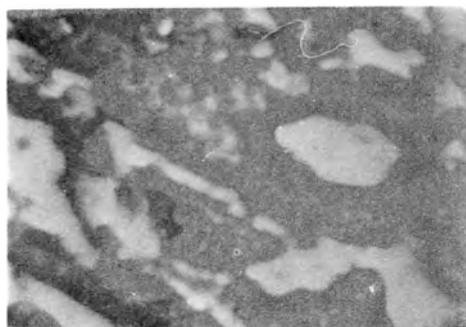


Fig. 7.— Venilla de mínimo con óxidos de hierro en las paredes luz reflejada Hpx20.

3.5.2.— Con luz reflejada

Se han estudiado con este método los minerales opacos existentes en las muestras, los restantes aparecen en forma de un agregado en masa de color grisáceo.

Las venillas del minio presentan un color entre rojo-anaranjado y rojo-pardo debido a las reflexiones internas muy fuertes y abundantes que enmascaran tanto el verdadero color (gris-azulado, generalmente), como la nisotropía y birrefractancia del minio (Fig. 7). En muchas de las venillas aparecen reflexiones internas de color pardo-oscuro menos intensas, que provienen de los óxidos de hierro.

4.— CONSIDERACIONES FINALES

El minio está enclavado en la zona de supergénesis de un yacimiento mesotermal de morfología filoniana, encajado en la formación metamórfica del Precámbrico (esquistos, anfíbolitas, y orto y paragneises), y con una tipología PBG.

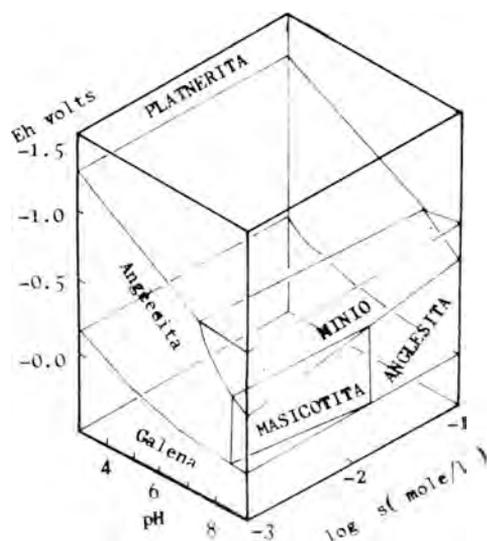


Fig. 8.— Diagrama de estabilidad del minio.

Como subproducto de la alteración de la galena aparece el minio claramente diferenciable por su color. El mineral presenta, en algunos casos, una aureola blanca de alteración de naturaleza anglesítica debido a sus estrictas condiciones de estabilidad. Según los trabajos experimentales de TRAKAHASHI (en KOSTOV, 1968), el minio es estable a un pH ligeramente básico y un potencial redox algo reductor, presentando la anglesita unas condiciones de estabilidad mucho más amplias y más adecuadas a las condiciones meteóricas (Fig. 8).

Como óxido de plomo el minio es la única sustancia existente en el yacimiento, no apareciendo Litargita y Masicot.

En cuanto al análisis químico y en comparación con los datos de otros autores (HAWKINS en PALACHE y otros 1966), el minio de Santa Marta posee mayor riqueza en plomo, siendo la impureza más abundante el hierro, aunque en proporción que conside-

ramos normal dentro de este tipo de minerales. En cuanto a la cantidad de Zn detectada es muy pequeña y el vanadio está ausente.

Es de destacar el aspecto masivo del mineral algo más transparente y más anaranjado al microscopio que los óxidos de hierro situados siempre alrededor del óxido de plomo, lo que indica una posterior deposición del minio con respecto a los óxidos de Fe, y las fuertes y abundantes reflexiones internas observadas con luz reflejada.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a D. Angel de la Iglesia su colaboración en el estudio difractométrico.

BIBLIOGRAFIA

- GALAN y MIRETE (1979).— *Introducción a los minerales de España*. IGME, Madrid.
- GRAFENAUER, S. (1960).— Seltene Natürliche Bleioxide von Mezica (Mies), Jugoslavien. *Neves Jahrb. Miner.*, **94**, 1187–1190.
- KOSTOV, I. (1968).— *Mineralogy*. Oliver and Boyd. Edinburgh and London. pp. 159.
- MUELAS PEÑAS, A., SOUBRIER GONZALEZ, J., y GARCIA DE FIGUEROLA (1977).— *Memoria y Hoja Geológica, Plan Magna, núm. 828 Barcarrota*. IGME. Madrid.
- PALACHE, C., BERMAN, H., FRONDEL, C. (1966).— *The System of Mineralogy*. Vol. I. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- PROSKE, O., BLUMENTAL, H. (1953).— *Análisis de Metales. Métodos de Arbitraje*. Aguilar. Madrid. pág. 439.
- SKINNER, B.J. and Mc BRIAR E.M. (1958).— Minium from Broken Hill, N.S.W. *Mineral Mag.* **31**, 947–950.

PARTE III
YACIMIENTOS

FACTORES QUE CONTROLAN LA LOCALIZACION DE LAS MINERALIZACIONES EN EMBID DE ARIZA Y PARDOS (ZARAGOZA—ESPAÑA)

Por

A. Gutiérrez Maroto y G. Monseur

Departamento de Geología y Geoquímica,
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma
de Madrid, Canto Blanco, Madrid 34 (España)

RESUMEN

En primer lugar se precisan en las regiones de Embid de Ariza (Zaragoza) y Pardos (Zaragoza), las características generales, las paragénesis minerales, la existencia de horizontes portadores y los tipos de metalotectos que han favorecido la génesis de los indicios minerales.

Luego, durante el establecimiento de las analogías y diferencias con los contextos geológico-metalogénico de La Alameda (Soria) y La Pedraza (Zaragoza) que han sido objeto ya de estudios publicados, se subraya que en toda la región de la rama occidental del zócalo de la Cordillera Ibérica que va desde La Alameda a Pardos, sólo en las dos antiguas explotaciones de La Alameda y La Pedraza únicas con una cierta importancia económica que se localizan en el nivel estratigráfico D del Tremadociense— se da, precisamente, la superposición de tres metalotectos (litoestratigráfico, paleogeográfico y tectónico). Al revés, en Embid de Ariza y Pardos —donde falta la superposición del metalotecto paleogeográfico— la concentración mineral queda empobrecida o ausente.

ABSTRACT

Firstly, in the regions of Embid de Ariza (Zaragoza) and Pardos (Zaragoza), it is specified: the main features, the paragenesis, the existence of ore horizons and the types of metallotects which have contributed to the formation of this mineral occurrences.

During the establishing of analogies and differences with the metallogenic-geologic regional frames of La Alameda (Soria) and La Pedraza (Zaragoza), which have been the subject of former researches, it is emphasized that in the basement of the Occidental Iberian Cordillera which runs from La Alameda to Pardos, only in the old mines of La Alameda and La Pedraza which present some economic importance and which are locate in the member D of the Tremadoc (SCHMITZ, 1971; JOSOPAIT, 1972), it has been precisely observed the superposition of three metallotects (lithostratigraphic, paleogeographical and tectonic). On the contrary, in Embid de Ariza and Pardos —where there is the paleogeographical metallotect missing— the mineral concentration is impoverished or wanting.

1.— INTRODUCCION

En Metalogenia, todos los depósitos minerales se encuentran bajo la dependencia de "metalotectos" (LAFFITTE, PERMINGEAT y ROUTHIER, PERMINGEAT y ROUTHIER, 1965).

Intentaremos pues precisar, en el presente trabajo, los tipos de metalotectos que han

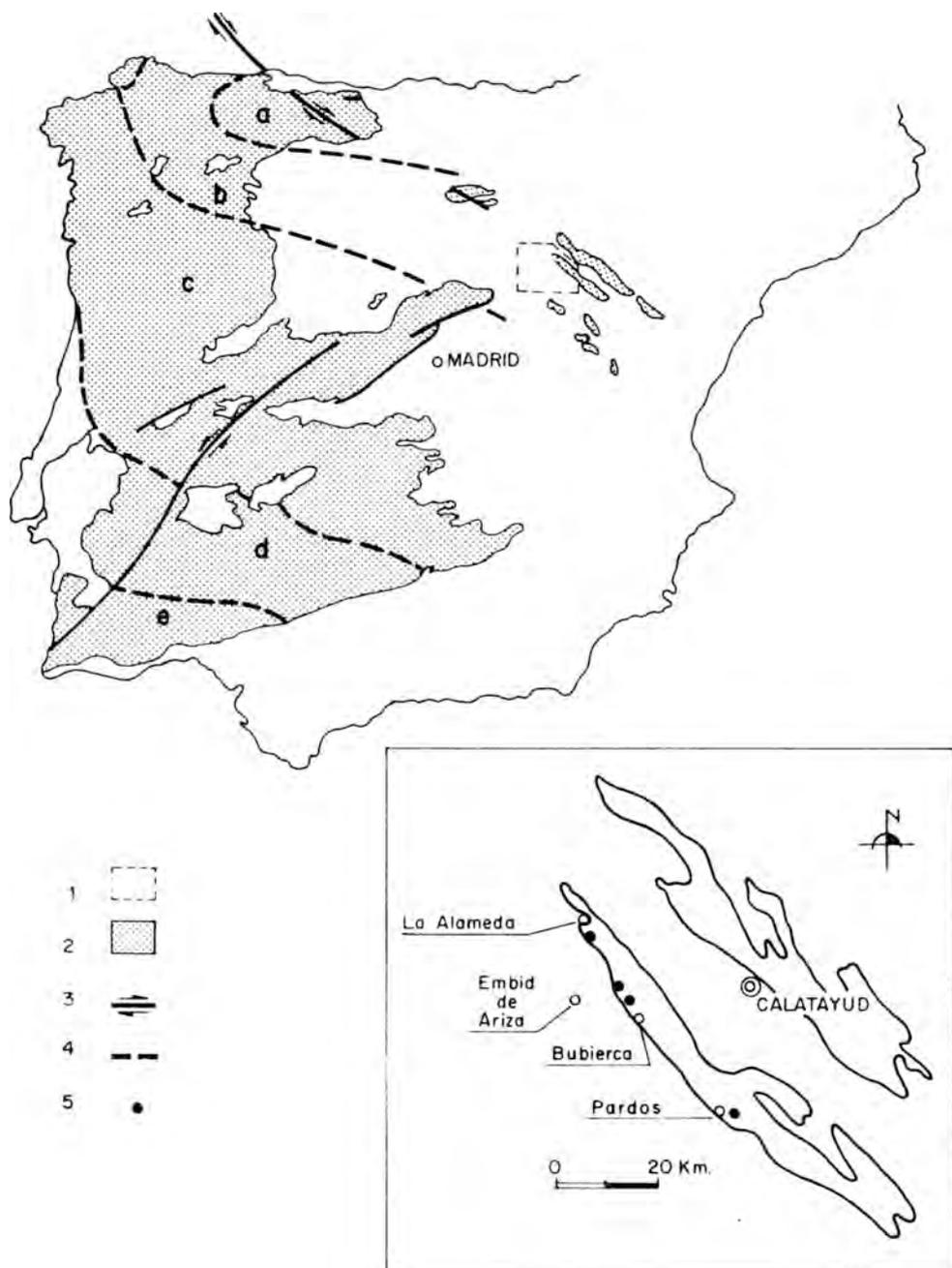


Fig. 1.— Mapa de situación, 1: Región examinada en la Cordillera Iberica — 2: Macizo hesperico — 3: Fallas — 4: Límites entre las zonas alargadas paralelamente a la dirección de las estructuras hercínicas: a) zona cantábrica; b) zona asturoccidental-leonesa; c) zona centro-ibérica; d) zona de Ossa-Morena; e) zona sur-portuguesa, (según la nomenclatura usada por JULIVERT, FONTBOTE, RIBEIRO y CONDE, 1974). — 5: Indicios minerales (Embid de Ariza y Pardos) y antiguas minas (La Alameda y La Pedraza—Bubierca).

favorecido la génesis de los indicios minerales de Embid de Ariza y Pardos (Zaragoza) situados en el zócalo de la Cordillera Ibérica Occidental (fig. 1).

Se establecerán luego las analogías y diferencias con los contextos geológico-metalogénicos de las antiguas minas de La Alameda-Peñalcázar (Soria) y La Pedraza-Bubierca (Zaragoza) (fig. 1), que han sido ya objeto de estudios publicados (MONSEUR, MORCILLO LOPEZ, GUTIERREZ MAROTO y GUIJARRO GALIANO, 1975; MONSEUR, GUTIERREZ MAROTO, MORCILLO LOPEZ y GUIJARRO GALIANO, 1978; MONSEUR y GUTIERREZ MAROTO, 1980, MORCILLO LOPEZ, GUIJARRO GALIANO y MORENO GUTIERREZ, 1980).

Recordamos que, según SCHMITZ (1971), las diferentes regiones examinadas aquí, se localizan todas estratigráficamente en el Tremadociense, y de una manera más precisa (Tabla 1):

TABLA 1: Escala estratigráfica regional

Sistema	Serie	Piso	Formaciones	Schmitz (1971)	Josopait (1972)
O R D O V I C I C O		T R E M A D O C I E N S E	Pizarras de Espino	E	D5-6 D4
			Serie alternante de Dere	D3	D3
				D2	D2
				D1	Da
			Pizarras de Corzas	C	C
C A M B R I C O	Superior	Superior	B2	B2
				B1	B1
	Medio	Medio	Capas de Acon	A3	A2-5
				A2	A1
				A1	
				Inferior	Inferior
	- Cuarcita de Daroca				
	- Pizarra de Huérmeda				
	- Dolomia de Ribota				
	- Capas abigarradas del Jalón				
- Capas de Embid					

- En el subnivel D₂ o en la zona de transición de los subniveles D₂/D₃: La Pedraza.
- En el nivel D indiferenciado: La Alameda, Embid de Ariza y Pardos.

Por otra parte, se pueden distinguir en afloramientos, dos tipos de mineralización (GUITERREZ MAROTO, 1978):

- Con exudación de cuarzo escasa: La Alameda.
- Con exudación de cuarzo abundante: Embid de Ariza, La Pedraza y Pardos.

En las regiones de Embid de Ariza y Pardos examinaremos: las características generales, los datos geoquímicos y las paragénesis minerales.

En cuanto a los datos geoquímicos —al saber, por los trabajos anteriores, que en La Alameda y La Pedraza las pizarras negras juegan un papel importante en la concentración mineral— hemos implantado también perfiles en Embid de Ariza y Pardos, para hallar el fondo geoquímico de estas pizarras y poner de relieve la existencia de horizontes portadores.

2.— REGION DE EMBID DE ARIZA

2.1.— Generalidades

En la margen derecha del río Monegrillo, frente al pueblo de Embid de Ariza, los vestigios de explotación minera se limitan a (fig. 2):

- Tres antiguos pozos cuya profundidad máxima alcanza los 7 metros, con escombreras medianamente importantes.
- Seis indicios mineralizados, generalmente acompañados de escombreras, de medianas a escasas.

En esta región sobre una extensión de unos 2 Km. de longitud por 0,7 Km de anchura, se ha podido comprobar el fenómeno de exudación del cuarzo en una facies de pizarra negra.

El cuarzo de exudación es abundante en toda la zona, alcanzando a veces potencias de más de un metro, pero careciendo en estos casos de mineralización.

No es raro que junto a un "filón", relativamente potente y estéril, se encuentre en uno de sus flancos, otro de unos 10–15 cm con lajas finas de pizarra carbonosa y con indicios minerales en su interior. De esto se puede deducir, que la región considerada ha sido afectada, en una época geológica determinada, al menos, por dos movimientos tectónicos importantes, que se distinguen por el relleno de dos generaciones de cuarzo: una de cuarzo homogéneo estéril y otra de cuarzo heterogéneo mineralizado.

En realidad, en las muestras del heterogéneo observadas al microscopio, se aprecian hasta tres generaciones de cuarzo, aunque no se encuentren las tres siempre juntas en la misma preparación (GUTIERREZ MAROTO, 1978).

2.2.— Datos Geoquímicos

2.2.1.— Perfil I y datos geoquímicos locales (I')

El perfil I consta de 12 estaciones y se ha implantado casi a techo del nivel estratigráfico D indiferenciado (SCHMITZ, 1971) y más o menos perpendicularmente a la estratificación (fig. 2); la distancia media entre estaciones es de unos 20 m excepto en las proximidades del "filón" donde se ha hecho más densa la recogida.

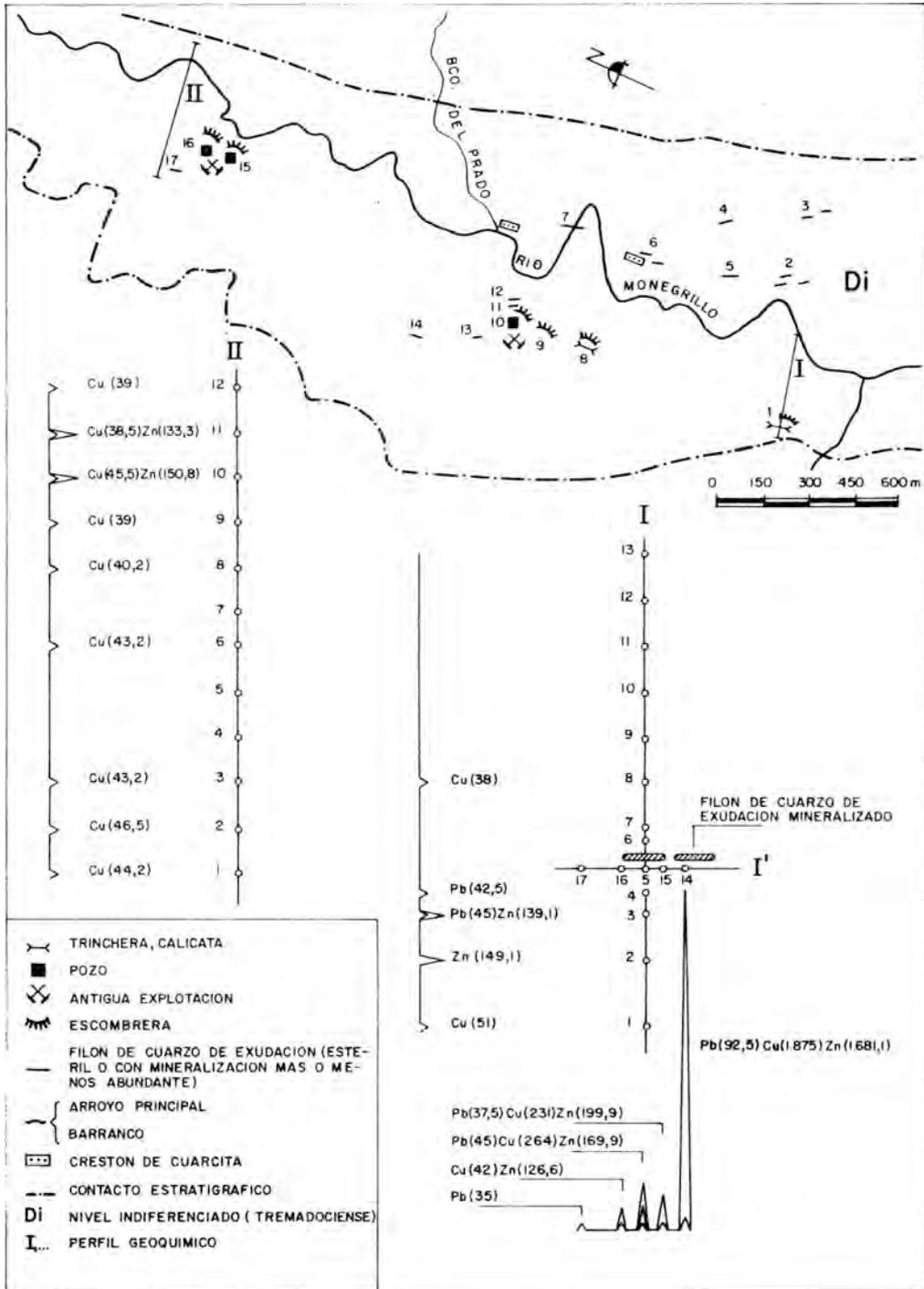


Fig. 2.— Localización de los dos perfiles geoquímicos en el cuadro geológico-metalogénico de Embid de Ariza (datos geológicos: SCHMITZ (1971), datos metalogénicos: nuestras observaciones).

Sobre este perfil, y próximo a un "filón" mineralizado, se han tomado otras 5 muestras (14, 15, 5, 16 y 17) (fig. 2), en este caso prácticamente paralelas a él (datos geoquímicos locales I').

El conjunto de los datos geoquímicos quedan recogidos en la Tabla 2.

TABLA 2: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Embid de Ariza (Perfil I y datos geoquímicos locales I': 5, 14, 15, 16 y 17, fig. 2).

Muestra	Datos Geoquímicos				
	Pb	Cu	Zn	Ag	Sb
1	10,5	51,0	82,5	0,9	9
2	10,0	31,0	149,1	0,6	14
3	45,0	25,5	139,1	0,6	12
4	42,5	27,0	65,8	0,4	13
5	45,0	264,0	169,9	0,5	11
6	17,5	31,5	139,1	0,7	15
7	15,0	20,0	87,5	0,5	7
8	22,5	38,0	135,8	0,7	11
9	7,5	18,7	45,8	0,5	12
10	27,5	27,5	84,9	0,7	12
11	10,0	30,5	94,1	0,6	9
12	15,0	32,2	110,0	0,7	10
13	17,5	26,7	76,6	0,6	10
14	92,5	1875,0	1678,1	0,5	8
15	37,5	231,0	199,9	0,8	10
16	15,0	42,0	126,6	0,7	14
17	35,0	21,2	85,0	0,5	8

Como se puede apreciar, el perfil I nos refleja unos fondos de valor medio obtenidos en p.p.m. de: (Tabla 4).

Pb: 15,3 – Ag: 0,6 – Cu: 27,1 – Zn: 80,9 – Sb: 11,2

Ante estos datos es de resaltar los valores significativos que expresamos como anomalías:

Para el Cu: 38 y 51 p.p.m.; para el Pb: 42,5 y 45 p.p.m.; para el Zn: de 135,8 a 149,1 p.p.m.

Como es lógico, los valores mayores respecto al Pb, Zn, Cu, se dan junto al "filón" (datos geoquímicos locales I') en particular en las estaciones 14^a (Pb: 92,5 p.p.m. – Cu: 1875 p.p.m. Zn: 1678 p.p.m.) 15^a (Pb: 37,5 p.p.m. – Cu: 231 p.p.m. – Zn: 199,9 p.p.m.) y 5^a (Pb: 45 p.p.m. – Cu: 264 p.p.m. – Zn: 169,9 p.p.m.).

Sin embargo estos valores disminuyen bastante rápidamente desde la 14^a hasta la 17^a estación, confirmando así la débil extensión longitudinal de los horizontes portadores.

2.2.2.— Perfil II

Este perfil, que se encuentra a unos 2 Km al Norte del anterior, y que se ha instalado hacia la base del horizonte estratigráfico D indiferenciado (SCHMITZ, 1971), consta de 12 estaciones. Se ha implantado cerca de antiguas labores con pozos de escasa profundidad y que se sitúan en la misma cuenca del río, margen derecha.

La distancia media entre estaciones es también de unos 20 m.

El conjunto de los datos geoquímicos quedan igualmente recogidos en la Tabla 3.

TABLA 3: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Embid de Ariza. (Perfil II, fig. 2).

Muestra	Datos Geoquímicos				
	Pb	Cu	Zn	Ag	Sb
1	22,5	44,2	99,1	0,6	13
2	10,0	46,5	100,5	0,9	10
3	17,5	43,2	112,4	0,9	13
4	15,0	37,2	100,8	0,7	12
5	12,5	29,7	55,8	0,7	8
6	30,0	43,2	88,3	0,8	12
7	27,5	32,4	116,6	0,6	10
8	12,5	40,2	114,9	0,6	9
9	17,5	39,0	116,6	0,7	13
10	20,0	45,5	150,8	0,6	12
11	25,0	38,5	133,3	0,7	13
12	17,5	39,0	113,3	0,7	15

Los valores medios obtenidos en p.p.m. para los diferentes elementos, son del orden de (Tabla 4):

Pb: 20,2 —Ag: 0,7 — Cu: 35,6 — Zn: 101,5 — Sb: 11,4

En este perfil se aprecian únicamente pequeñas anomalías para el Cu y el Zn (fig. 2), pero sin valores significativos.

Así pues —respecto al perfil anterior, que presenta algunos horizontes portadores (1) discontinuos y localizados hacia el techo del horizonte estratigráfico D indiferenciado— este perfil II implantado estratigráficamente hacia la base del mismo horizonte, corresponde a una zona todavía más pobre en minerales. Se deduce pues, la importancia de las nociones de facies y de horizontes portadores (o anomalías geoquímicas significativas) como elementos preconcentradores de la mineralización.

2.3.— Estudio de la mineralización asociada al cuarzo de exudación

El estudio con el microscopio mineralográfico, nos ha permitido establecer la paragénesis

(1) Estos horizontes pueden repetirse debido a la existencia de pliegues en la región.

de minerales que van asociados al cuarzo de exudación, así como el orden de cristalización.

TABLA 4: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Embid de Ariza – Documento de síntesis (Perfiles I y II y Datos geoquímicos locales I').

Elementos		Perfil I	Datos geoquímicos locales I	Perfil II
Pb	Valor medio	15,3	15	20,2
	Límites inferior y superior	7,5–27,5	–	10–32,5
	Anomalías	42,5–45	35–37,5–45 92,5	–
Ag	Valor medio	0,6	0,6	0,7
	Límites inferior y superior	0,4–0,9	0,5–0,8	0,6–0,9
	Anomalías	–	–	–
Cu	Valor medio	27,1	21,2	35,6
	Límites inferior y superior	18,7–32,2	–	29,2–39
	Anomalías	38–51	42–231–264 1875	40,2–43,2–43,2 44,2–45,5–46,5
Zn	Valor medio	80,9	85	101,5
	Límites inferior y superior	45,8–110	–	55,8–116,6
	Anomalías	135,8–139,1 139,1–149,1	126,6–169,9 199,9–1678,1	133,3–134,9 150,8
Sb	Valor medio	11,2	10,2	11,4
	Límites inferior y superior	7–15	8–14	7–15
	Anomalías	–	–	–

CALCOPIRITA

Se encuentra en todos los puntos mineralizados, unas veces sola, y otras junto con cantidades mayores de blenda y galena.

Microscópicamente, se presenta aislada en manchas relativamente grandes, enmarcada con frecuencia por óxidos –hidróxidos de hierro (limonita, ...) y otras veces, en huecos dentro del cuarzo.

Se da muy abundante la exsolución en la blenda; es reemplazada por la galena y en ocasiones, aunque escasas, por la blenda.

La calcopirita aparece también en pequeñas manchas, dentro de la galena, en fisuras de la blenda y reemplazando a ésta última. Su abundancia en las preparaciones estudiadas es del 22 por ciento respecto a la mena.

BLENDAS

Macroscópicamente se ha encontrado diseminada en el cuarzo de exudación y en relación con calcopirita-galena.

Microscópicamente, se asocia con la calcopirita y con la galena, pero menos frecuentemente con esta última, donde aparece en su interior, algunas veces, bajo la forma de pequeñas manchas irregulares.

Es reemplazada por la galena en alguna ocasión y reemplaza raramente a la galena, o aparece en los huecos situados en esta última. Su abundancia en las secciones estudiadas es del 38 por ciento respecto a la mineralización.

GALENA

Entre las muestras de cuarzo de exudación estudiadas se ha observado: en unas que va en relación con calcopirita y blenda; en otras, su ausencia total respecto a los mismos.

Microscópicamente, se presenta: en “grandes” manchas, a veces con contornos “ameboides”, aislada en el cuarzo o dispuesta intergranularmente en pequeños granos en el interior de la blenda y de la calcopirita; en fisuras en la pirita.

Su distribución porcentual es muy desigual, desde la ausencia total en muchos puntos, a su presencia como mineral casi exclusivo en otros. Como valor medio podemos adoptar un 35 por ciento respecto a la mena.

PIRITA

Al microscopio, la identificamos aislada, en cubos perfectos, muy pequeños y escasos dentro del cuarzo de exudación; o bien en cubos perfectos de tamaño mayor y alterados frecuentemente en óxidos-hidróxidos de hierro en el interior de la calcopirita.

Su abundancia en las preparaciones estudiadas es del 3 por ciento respecto a la mena.

CALCOSINA, COVELLINA, ÓXIDOS–HIDROXIDOS DE HIERRO

Como alteración supergénica se ha apreciado la calcosina (0,3 por ciento) y la covellina (0,7 por ciento) a partir de la calcopirita; y los óxidos-hidróxidos de hierro (1 por ciento) a partir de los sulfuros.

De estos datos podemos concluir que el orden de cristalización de la mineralización se ha dado según el diagrama de la fig. 4.

3.— REGION DE PARDOS

3.1.— Generalidades

En toda esta región, también localizada estratigráficamente en el nivel D indiferenciados del Tremadociense (JOSOPAIT, 1972), el cuarzo de exudación es muy abundante en la forma de "filones" con potencias variables (10–15 y hasta 50–100 cm).

La facies predominante es pizarroso-areniscosa y los bancos cuarcítico-areniscosos no se dan con la potencia y frecuencia de las otras regiones (La Alameda, Embid de Ariza y La Pedraza); sin embargo las intercalaciones de arenisca de 5–10 cm son mucho más frecuentes.

Se caracteriza por una mayor tendencia a la homogeneidad y la presencia de clorita se hace mucho más patente.

Respecto a los indicios minerales podemos decir lo siguiente:

- En el área situada al S–SE se han observado (fig. 3):

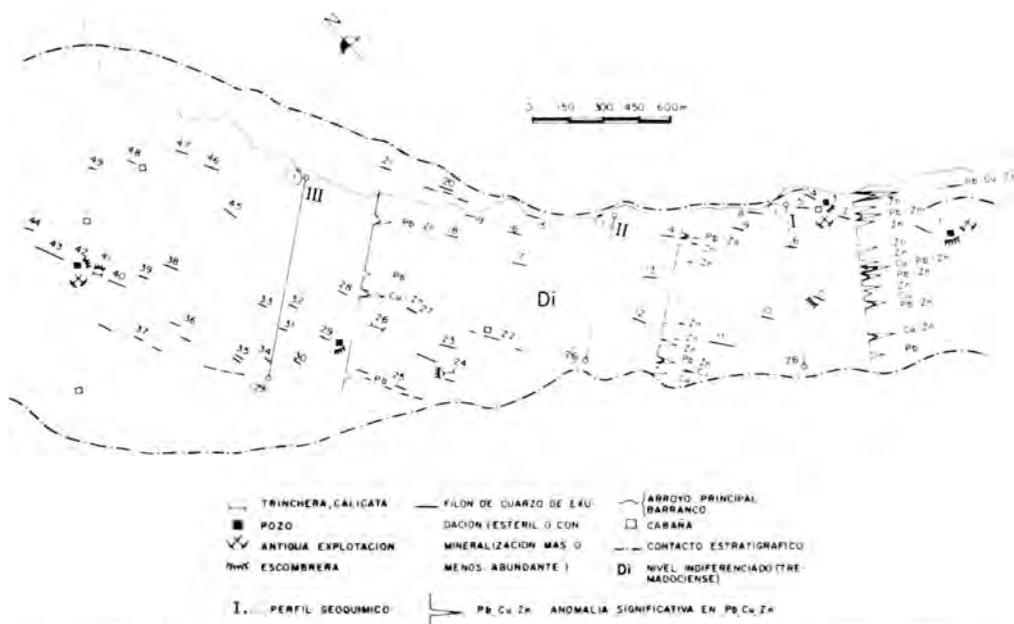


Fig. 3.— Localización de los tres perfiles geoquímicos en el cuadro geológico – metalogénico de Pardos (datos geológicos: Josopait (1972); datos metalogénicos: nuestras observaciones).

- dos antiguos pozos de explotación (puntos 1 y 3) de los que el 3 tiene una profundidad de 11 m.
- tres indicios muy débilmente mineralizados (puntos 2, 7 y 11) con escombreras escasas.

— En el área localizada al N–NO se puede destacar (fig. 3):

- un antiguo pozo de explotación (punto 43) de 23 m de profundidad y con escombreras medianamente representadas.

– cuatro indicios muy débilmente mineralizados (puntos 24, 25, 29, 41 y 43) con escomberas escasas.

Salvo en las escomberas de los puntos 3 y 33 –donde la calcopirita presenta una ley buena a escala de la muestra– los otros indicios son poco importantes.

3.2.– Datos geoquímicos

Se han implantado tres perfiles de 26, 26 y 29 estaciones respectivamente (fig. 3) para hallar el fondo y ciertas anomalías geoquímicas significativas en esta zona.

3.2.1.– Perfil I

Se encuentra en la parte más meridional de la región estudiada y no lejos de un antiguo pozo de explotación (fig. 3). Las estaciones, en número de 26, se encuentran a unos 20–25 m de distancia entre sí.

El conjunto de los datos geoquímicos en p.p.m. queda recogido en la tabla 5.

TABLA 5: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Pardos (Perfil I, Fig. 3).

Muestra	Datos Geoquímicos				
	Pb	Cu	Zn	Ag	Sb
1	183	321	781	0,8	
2	44	63	161	0,3	
3	62	53	191	0,5	
4	41	41	136	0,4	i
5	30	38	121	0,3	n
6	39	45	121,	0,3	f
7	39	52	123	0,2	e
8	42	47	147	0,3	r
9	31	38	125	0,1	i
10	26	46	143	0,4	o
11	123	60	209	0,4	r
12	50	40	145	0,3	
13	26	40	99	0,3	a
14	33	42	128	0,3	
15	38	59	64	0,3	10
16	19	26	106	0,1	
17	59	41	152	0,3	p.
18	24	38	119	0,1	p.
19	21	44	75	0,3	m.
20	17	29	92	0,4	
21	17	34	81	0,3	
22	33	56	205	0,4	
23	16	39	88	0,3	
24	14	6	35	0,4	
25	101	21	106	0,4	
26	17	41	40	0,3	

Como se puede apreciar con este corte abarcamos todo el horizonte D indiferenciado y los valores medios obtenidos, en p.p.m., son: Pb: 28,4—ag: 0,3—Cu: 29,9 — Zn: 93 —Sb: < 10 (tabla 8).

Las anomalías se recogen en la tabla 8, siendo significativas respecto al:

- Pb: cinco estaciones con valores entre 59 y 183 p.p.m.
- Cu: cinco, no coincidentes exactamente con las anteriores, que van desde 56 a 321 p.p.m.
- Zn: cuatro estaciones con valores de 191, 205, 209 y 781 p.p.m.
- Ag: una con 0,8 p.p.m.

De estos datos cuatro estaciones presentan la anomalía en los cuatro o en tres elementos, lo que nos induce a la existencia de algunos horizontes portadores, pudiendo repetirse alguno de ellos debido al plegamiento de las capas.

3.2.2.— Perfil II

Está implantado a unos 700 m. al Norte del anterior, con 26 estaciones, a una distancia aproximada de unos 20 m cada una.

TABLA 6: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Pardos (Perfil II, fig. 3).

Muestra	Datos Geoquímicos				
	Pb	Cu	Zn	Ag	Sb
1	25	42	102	0,7	32
2	105	36	140	0,7	20
3	51	36	138	0,7	16
4	33	26	112	0,6	16
5	24	41	103	0,7	16
6	20	36	130	0,7	16
7	19	47	103	0,7	14
8	24	44	106	0,8	16
9	20	47	110	0,8	16
10	19	51	109	1,0	18
11	24	33	83	0,7	16
12	26	32	103	0,8	16
13	22	37	89	0,7	14
14	24	47	114	0,8	16
15	19	40	87	0,7	14
16	18	48	154	0,7	16
17	17	37	117	0,8	12
18	19	40	122	0,8	12
19	26	42	141	0,8	14
20	24	20	131	0,8	18
21	16	30	73	0,6	14
22	21	39	112	0,6	16
23	38	41	141	0,7	16
24	8	2332	68	1,1	18
25	6	105	30	0,5	12
26	6	11	33	0,5	10

El conjunto de los datos geoquímicos aparecen en la tabla 6 y los valores medios obtenidos (tabla 8) son: –Pb: 20,1 –Ag: 0,7 –Cu: 31,5 –Zn: 93,1 –Sb: 15,1.

Algunos valores significativos han sido observados, recogiéndose, respecto al:

- Pb: tres estaciones con valores de 38, 51 y 105 p.p.m.
- Cu: dos estaciones de 105 y 2332 p.p.m.
- Sb: una estación con 32 p.p.m.
- Ag: dos estaciones con 1,0 y 1,1 p.p.m.

El Zn se mantiene algo más elevado sobre el fondo pero sin valores significativos.

Del mismo modo que en el anterior podemos inducir la existencia de algunos horizontes portadores que pueden repetirse debido al plegamiento.

3.2.3. – Perfil III

Está implantado a unos 800 m al Norte del segundo, con 29 estaciones situadas a unos 25 m cada una.

TABLA 7: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Pardos (Perfil III, fig. 3).

Muestra	Datos Geoquímicos				
	Pb	Cu	Zn	Ag	Sb
1	22	42	100	0,6	12
2	30	37	118	0,7	16
3	21	37	107	0,8	14
4	27	36	92	0,7	16
5	42	51	135	0,8	20
6	27	40	120	0,7	18
7	25	39	101	0,7	16
8	34	35	92	0,7	14
9	21	42	106	0,8	16
10	19	42	126	0,7	16
11	34	32	103	0,7	14
12	40	38	104	0,7	14
13	31	39	105	0,7	14
14	16	23	87	0,6	12
15	17	67	157	0,9	16
16	18	37	105	0,6	12
17	14	38	104	0,7	10
18	25	40	101	0,7	18
19	15	58	99	0,7	18
20	21	39	104	0,7	16
21	10	32	58	0,7	16
22	7	27	47	0,6	12
23	7	3	34	0,6	14
24	27	51	100	0,8	18
25	17	41	101	0,7	18
26	29	34	96	0,6	16
27	34	38	106	0,6	12
28	13	37	96	0,5	12
29	18	34	98	0,6	12

Los fondos geoquímicos vienen dados en la tabla 7 y los valores medios en p.p.m. en la tabla 8 son:

— Pb: 19,9 —Ag: 0,7 —Cu: 33,7 —Zn: 95,5 —Sb: 14,7.

Las anomalías algo significativas pueden concretarse en:

— Pb: dos estaciones de 40 y 42 p.p.m.
— Cu: una estación de 67 p.p.m.

Manteniéndose en el resto del perfil pequeños picos en estaciones diferentes para elementos distintos.

Como en los perfiles I y II existe también algún horizonte portador, pudiendo repetirse debido al plegamiento de las capas.

Considerando el conjunto de los tres perfiles, se pueden destacar las conclusiones siguientes:

— Al N.O. del punto 3 (fig. 3) es donde se observan las anomalías geoquímicas más "elevadas" para el Pb (183 p.p.m.) y para el Zn (781 p.p.m.), no solamente en el perfil I, sino en toda la zona.

— Los indicios minerales 2 y 3 (fig. 3) parecen integrarse al Norte en una estrecha franja algo discontinua, que presenta un cierto contenido en:

Zn: 120 —191 (781) p.p.m. entre los perfiles I y III.

Pb: 42 —105 (183) p.p.m. entre los perfiles I y III.

Cu: 40 — 51 p.p.m. en el perfil III y 41—63 (321) p.p.m. en el perfil I.

— Los indicios minerales 7 y 11 (fig. 3) parecen estar más o menos relacionados con dos estrechas franjas discontinuas indicando una cierta ley en cobre, cinc y plomo.

— La franja localizada al N.E. se caracteriza por:

Cu: 41—67 p.p.m. entre los perfiles I y III

Zn: 152—157 p.p.m. entre los perfiles I y III.

— En la franja situada al S.O. aparecen los valores siguientes:

Cu: 41 — 105 (2332) p.p.m. entre los perfiles I y III.

Zn: 141 — 205 p.p.m. entre los perfiles I y III.

Pb: 34 — 101 p.p.m. entre los perfiles I y III.

3.3.— Estudio de la mineralización asociada al cuarzo de exudación

La utilización del microscopio mineralográfico, nos ha permitido establecer la paragénesis de minerales asociados al cuarzo de exudación, así como su orden de cristalización (fig. 4).

CALCOPIRITA

Se encuentra con frecuencia sola en el cuarzo de exudación, presentándose en pequeñas y numerosas manchas intergranulares o bien localizada en fisuras, donde puede alcanzar un tamaño algo mayor. Además, la calcopirita.

— Aparece en pequeñas manchas en el seno de la galena y en vetas que se introducen en la blenda.

TABLA 8: Distribución de los elementos Pb, Cu, Zn, Ag y Sb (en p.p.m.) en las pizarras de la región de Pardos—Documento de síntesis (Perfiles I, II y III).

Elementos		PERFILES		
		I	II	III
Pb	Valor medio	28,4	20,1	19,9
	Límites inferior y superior	14–44	6–33	7–31
	Anomalías	50–59–62–101 123–183	38–51–105	34–34–34– 40–42
Ag	Valor medio	0,3	0,7	0,7
	Límites inferior y superior	0,1–0,5	0,5–0,8	0,5–0,9
	Anomalías	0,8	1–1,1	–
Cu	Valor medio	29,9	31,5	33,7
	Límites inferior y Superior	6–39	11–39	3–39,5
	Anomalías	40-40-41-41-41- 42-44-45-46-47 52-53-56-59-60 63-321	40-40-41-41- 42-42-44-47- 47-47-48-51 105-2332	40-40-41-42- 42-42-51-51 67
Zn	Valor medio	93	93,1	95,5
	Límites inferior y superior	35–125	30–122	34–120
	Anomalías	128-136-143-145 147-152-161-191 205-209-781	130–131–138 140–141–141 154	126–135–157
Sb	Valor medio	–	15,1	14,7
	Límites inferior y superior	< 10	10–18	10–18
	Anomalías	–	20–32	20

– Engloba cubos perfectos de pirita o rellena las fisuras de este sulfuro.

– Rodea y reemplaza a la blenda y no es raro observar el fenómeno de exsolución de calcopirita en blenda.

Su abundancia en las preparaciones estudiadas es del 47,6 por ciento respecto a la mineralización.

BLENDA

Se presenta, generalmente, en manchas bien desarrolladas o, a veces, en pequeños glóbulos en el seno de la galena. Es reemplazada por calcopirita-galena y su abundancia en las preparaciones estudiadas es del 42 por ciento respecto a la mena.

GALENA

Atenaza y reemplaza a la blenda y a la calcopirita; también se encuentra en manchas de

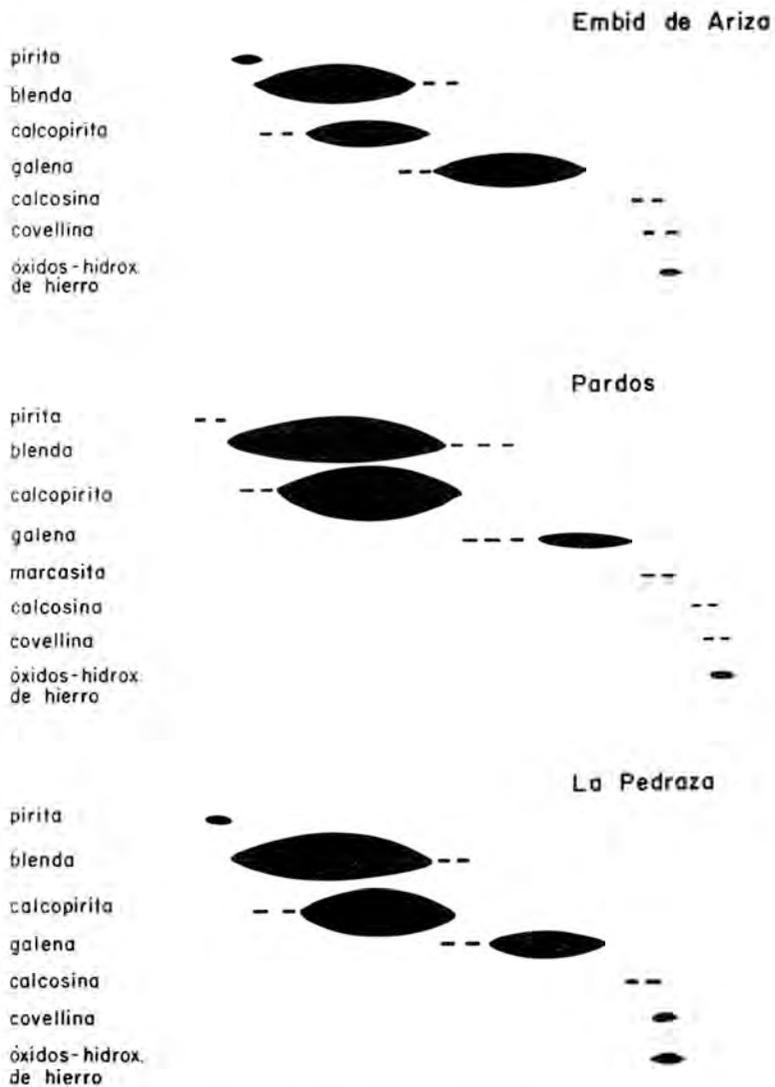


Fig. 4.— Paragenesis comparativas.

diferentes tamaños, con textura "ameboide" en el seno de ambas. La exfoliación según (111) suele estar bien representada. Su abundancia en las preparaciones estudiadas es del 8,1 por ciento.

PIRITA

Se presenta en el cuarzo de exudación en cubos perfectos, pequeños y escasos, o con aspecto "filiforme" en torno a los granos o rellenando fisuras.

Aparece también con formas alargadas y bien desarrolladas por los bordes de la calcopirita, y más frecuentemente como pequeños cubos perfectos o granos irregulares, más o menos limonitizados en su interior. Su abundancia en las preparaciones estudiadas se reduce al 0,1 por ciento respecto a la mena.

4.— ANALOGÍAS Y DIFERENCIAS CON LOS CONTEXTOS GEOLOGICO-METALOGÉNICOS EN LAS ANTIGUAS MINAS DE LA ALAMEDA (SORIA) Y LA PEDRAZA (ZARAGOZA)

4.1.— Aspectos litoestratigráficos

Las micropsammofilitas del nivel estratigráfico D del Tremadociense —cargadas de materia orgánica y observadas en nuestras cuatro regiones de estudio— ofrecen condiciones particularmente favorables a la génesis de yacimiento estratiformes y a la formación de sulfuros de Cu, Pb, Zn, etc... por vía diagenética.

Los fenómenos sin-genéticos y sin-diagenéticos son muy importantes durante el proceso de concentración o de preconcentración mineral y los hemos expuesto de una manera detallada en la antigua mina de La Alameda (MONSEUR, GUTIERREZ, MORCILLO y GUIJARRO, 1978).

4.2.— Aspectos paleogeográficos

Se ha puesto de manifiesto la existencia de un alta-fondo y de un bisel de condensación de La Alameda (MONSEUR y GUTIERREZ 1980, en imprenta). Análogas estructuras paleogeográficas, subrayadas por potentes psammocuarzitas, aparecen también entre Embid de Ariza — La Pedraza y en la Pedraza misma (GUTIERREZ y MONSEUR, 1980, en imprenta).

La facies de las micropsammofilitas, cargada de materia orgánica, que se ha desarrollado en pequeñas cuencas en los alrededores de alta-fondos y que contiene ciertos horizontes portadores, ha permitido el desarrollo de un medio reductor favorable a la preconcentración de sulfuros. Sin embargo, las variaciones laterales de facies compolican la continuidad de estos horizontes que:

— En La Alameda se sitúan a techo o en la zona de transición techo-base de pseudorritmos localizados en un bisel de condensación; en las otras regiones (Embid de Ariza, La Pedraza, Pardos) la tectónica compleja hace que sea difícil observar la pseudorritmicidad.

4.3.— Aspectos geoquímicos

De nuestros estudios geoquímicos, resumimos los siguientes puntos:

1º) Los horizontes portadores de potencia relativamente reducida, discontinuos lateralmente y caracterizados por anomalías geoquímicas significativas, son poco numerosos:

- Dos en La Alameda, en un bisel de condensación (nivel D indiferenciado*).
- Dos en La Pedraza, en un bisel de condensación (límite estratigráfico D_2/D_3 *).
- Dos en La Pedraza hacia la base del horizonte D_2 .

Además en Pardos (nivel D indiferenciado*), los indicios minerales parecen integrarse en tres estrechas franjas discontinuas que presentan un cierto contenido en: Cu, Zn, una de ellas y en Cu-Pb-Zn las otras dos.

De este modo vemos que la geoquímica nos confirma el control litoestratigráfico de la mineralización.

2º) Examinando el valor medio del fondo geoquímico y la riqueza relativa de los horizontes portadores en las pizarras de La Alameda respecto a las otras regiones examinadas (trabajos anteriores ya publicados), se puede decir lo siguiente:

a) Pb: el valor medio más alto en Pb (36,7 p.p.m.) aparece en el bisel de condensación de La Alameda; en este mismo bisel, como en el de La Pedraza, se observan también horizontes portadores relativamente ricos en Pb (La Alameda: 1408-174-84 p.p.m.; La Pedraza: 957-96,8 p.p.m.).

b) Ag: aunque el valor medio en Ag sea bajo en el bisel sedimentario de La Alameda, aparecen no obstante, horizontes portadores conteniendo Ag (0,7 p.p.m.). El valor medio más alto en Ag aparece en Embid de Ariza y Pardos (0,7 p.p.m.) y en este último lugar existen también horizontes portadores relativamente ricos (0,8-1-1,1 p.p.m.).

c) Cu: el valor medio más alto en Cu se presenta en Embid de Ariza (35,6 p.p.m.). Aunque el valor medio en Cu no sea bajo en el bisel sedimentario de La Alameda (32,6 p.p.m.), sin embargo no existen horizontes portadores relativamente ricos como los de La Pedraza y Pardos (La Pedraza: 336-69,4-62-44,9 p.p.m.; Pardos: 2332-321 105-67-63 p.p.m.).

d) Zn: el valor medio más alto en Zn aparece en el bisel sedimentario de La Alameda (102,8 p.p.m.) mientras que horizontes portadores relativamente ricos, se observan no solamente en este bisel, sino también en La Pedraza y Pardos (La Alameda: 191 p.p.m.; La Pedraza: 202-190,3 p.p.m.; Pardos: 209-205-191 p.p.m.).

e) Sb: el valor medio más alto en Sb se presenta en Pardos (15,1 p.p.m.), y los horizontes portadores relativamente ricos se observan en el bisel sedimentario de La Alameda y en Pardos (La Alameda: 17 p.p.m.; Pardos: 32-20 p.p.m.).

En resumen, podemos concluir que:

1º) En La Alameda, los horizontes portadores relativamente ricos en Pb-Ag-Cu-Zn-Sb están todos localizados en el bisel de condensación de los alrededores del alfafondo. En cuanto al alfafondo, propiamente dicho, no contiene prácticamente horizontes portadores.

2º) En La Pedraza, los dos horizontes portadores señalados en el límite D_2/D_3 , se localizan también en el bisel de condensación en la parte meridional del alfafondo, donde se han dado los valores más altos.

(*) Del Tremadociense.

4.4.— Aspectos tectónicos

En nuestra zona de estudio — que se sitúa en la epizona superior (facies de sericita-clorita) — las acciones tectónicas hercínicas no se han manifestado del mismo modo ni con la misma intensidad en todos los puntos del zócalo; lo hemos indicado anteriormente en Embid de Ariza.

En el cuarzo de exudación de los filones de las regiones de Embid de Ariza, La Pedraza y Pardos, se aprecian microscópicamente hasta tres generaciones de cuarzo que corresponden a los tres movimientos tectónicos hercínicos importantes que han afectado a la región, o a tres fases de un solo movimiento.

4.5.— Aspectos mineralógicos y genéticos

Al comparar las paragénesis y el proceso de secreción lateral en La Alameda, Embid de Ariza, La Pedraza y Pardos, podemos concluir que:

— En las cuatro regiones, se ha observado pirita framboideal, que pone de manifiesto una actividad de las bacterias anaerobias generadoras de sulfuros.

— En Embid de Ariza, La Pedraza y Pardos, las asociaciones minerales (blenda, galena, calcopirita, pirita), los fenómenos genéticos que presentan y el orden de cristalización son idénticos; además, en estos tres sitios, el fenómeno de exudación de cuarzo está bien desarrollado.

— En La Alameda, la paragénesis es más compleja que en las otras tres regiones e incluye, además de los minerales mencionados; tetraedrita argentífera (freibergita), bournonita y boulangerita.

Además, aquí, el fenómeno de exudación casi no existe en superficie. Sin embargo, a pesar de estas diferencias, admitimos un mismo modo de formación para el conjunto de estas mineralizaciones, a saber:

— Preconcentración sin-diagenética bajo control litoestratigráfico-paleogeográfico durante el Tremadociense.

— Concentración epigenética bajo control tectónico durante el ciclo orogénico hercínico.

Hay que admitir sin embargo que en las pequeñas cuencas localizadas en los alrededores de alfafondos, con un medio reductor favorable, la distribución de los elementos metálicos no fue homogénea; así, en los "black shales" originales, confinados en el bisel de condensación de La Alameda, la ley en Pb y Zn era en principio más elevada que en los otros lugares, y el quimismo del medio condicionó la presencia o ausencia de un mineral.

5.— CONCLUSION

Al término de este trabajo queremos resaltar la importancia de algunos metalotectos en Metalogenia tanto desde un punto de vista genético como estratégico, siendo este último el que puede facilitar la búsqueda y conducirnos al descubrimiento de mineralizaciones económicamente explotables.

Así pues, es interesante subrayar que en la región de la rama sur del zócalo de la Cordillera Ibérica, que va desde La Alameda (Soria) hasta Pardos (Zaragoza), sólo en las dos antiguas explotaciones de La Alameda y La Pedraza —únicas con una cierta importancia económica— que se localizan en el horizonte estratigráfico D del Tremadociense, se da, precisamente, la superposición de tres metalotectos (paleogeográfico, litoestratigráfico y tectónico).

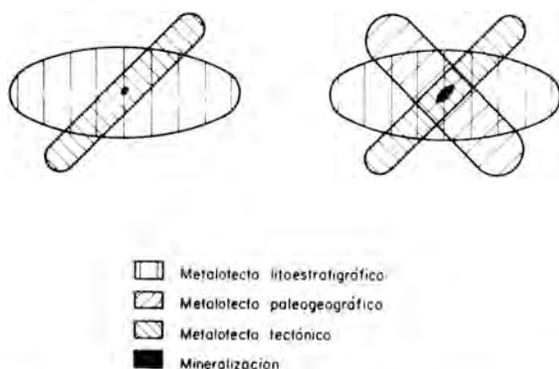


Fig. 5.— Interferencia de metalotectos y justificación de la localización de los indicios (en Embid de Ariza y Pardos) y concentraciones minerales (en las antiguas minas de La Alameda y La Pedraza).

Estos metalotectos —sólo cuando coinciden los tres en estos puntos— nos justifican las concentraciones minerales de estos lugares, mientras que, la ausencia de uno de ellos —el paleogeográfico— en Embid de Ariza y Pardos nos conduce a una concentración mineral pobre o ausente totalmente, a pesar de que en estas dos regiones se nota un fondo geoquímico en Pb, Zn, Cu y Ag igual y a veces superior al de las dos otras zonas.

Es, así pues, el estudio comparativo de estos tres metalotectos en cada una de las zonas, el que nos lleva a subrayar en nuestra conclusión su importancia en el papel de la localización de mineralizaciones en esta provincia metalogénica.

REFERENCIAS

- GUTIERREZ MAROTO, A. (1978).— *Estudio metalogénico en la rama occidental del zócalo de la Cordillera Ibérica (Prov. Soria—Zaragoza)*. Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Autónoma, Madrid, 257 p.
- GUTIERREZ MAROTO, A. y MONSEUR, G. (1980).— *Altafondo de La Pedraza y mineralización asociada (Bubierca, Zaragoza)* (en prensa).
- JOSAPAIT, V. (1972).— *Das Kambrium und das Tremadoc von Ateca (Westliche Iberische Ketten, NE—Spanien)* Münster. *Forsch. Geol. Paläont. Münster*, **23**, 121 p.
- 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.
- LAFFITTE, P., PERMINGEAT, F. y ROUTHIER, P. (1965).— *Cartographie métallogénique, metallotecte et Géochimie régionale*. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristall.*, **88**, 3—6, París.
- MONSEUR, G., MORCILLO LOPEZ, E. GUTIERREZ MAROTO, A. y GUIJARRO GALIANO, J. (1975).— *Interés de las guías litoestratigráficas en prospección*. *II Congreso Ibero—Americano de Geología Económica, Buenos Aires*, **11**, 497—518.
- MONSEUR, G., GUTIERREZ MAROTO, A., MORCILLO LOPEZ, E. y GUIJARRO GALIANO, J. (1978).— *Control litoestratigráfico y tectónico de la mineralización plomo—argentífera de Peñalcázar (Soria—España)*. *Rev. Iberoam. Crist. Miner. Metalogen.*, **1**, 77—99, Madrid.

- MONSEUR, G.; GUTIERREZ MAROTO, A., MORCILLO LOPEZ, E.; GUIJARRO GALIANO, J. y MORENO GUTIERREZ, A. (1980).— Reflexiones sobre algunos tipos de yacimientos metalíferos españoles. *Volumen editado por UAM con motivo del 10^o Aniversario de su fundación*. (en prensa).
- MONSEUR, G. y GUTIERREZ MAROTO, A. (1980).— Interferencia de metalotectos y mineralización plomo-argentífera de Peñalcázar (Soria—España) (en prensa).
- SCHMITZ, V. (1971).— Stratigraphie un sedimentologie im Kambrium und Tremadoc der Westlichen Iberischen Ketten nördlich Ateca (Zaragoza, NE—Spanien). *Münster Forsch. Geol. Paläont.*, **22**, 123 p.

NOTA GEOQUIMICA SOBRE "MINA MARGALIDA", VALL D'ARAN (LERIDA)

Por

A. Alvarez-Pérez

Dto. Cristalografía, Mineralogía y Mineralotecnia
Universidad Autónoma, Barcelona

RESUMEN

Establecido en recientes trabajos el carácter sinsedimentario de las mineralizaciones de Pb-Zn de la zona axial del Pirineo oriental, mediante la aportación de datos geoquímicos, se pretende determinar las condiciones que, dentro de la cuenca de sedimentación, determinaron la concentración del mineral.

ABSTRACT

Having been established, in recent works, the synsedimentary origin of the Pb-Zn mineralizations of the Pyrenean axial zone, in the present paper we try, by means of geochemical data, to determine the conditions within the sedimentary basin which lead to the concentration of the ore deposits.

INTRODUCCION

El yacimiento de Pb-Zn de "Mina Margalida" forma parte de las mineralizaciones existentes en la zona axial pirenaica. Estudios realizados en la zona española en Bossost (ALVAREZ A. 1975) y en Liat (CARDELLACH E. 1977) y los realizados en la zona francesa en Carboire (BOIS y otros 1972) y en Pierrefite (BESSON 1971, BOIS y POUIT 1976) han conducido a establecer una serie de yacimientos estratigórmes controlados por los mismos niveles estratigráficos del ordovícico superior y extendidos en una longitud de unos 120 km.

El yacimiento ha sido afectado por los movimientos tectónicos del hercínico y por el metamorfismo regional de la zona axial, que ha producido una cierta removilización y recristalización. El metamorfismo de contacto, desarrollado por el domo granítico de Bossost, no ha afectado a Mina Margalida (MONTORIOL y otros 1974).

Los datos geoquímicos son de gran importancia para la comprensión de los fenómenos de mineralización, sobre todo en un medio extenso, donde es difícil determinar sus límites geométricos. La mineralización de Pb-Zn de la zona axial del Pirineo oriental ha sido detectada en ambas vertientes del macizo montañoso y todos los yacimientos estudiados han sido relacionados genéticamente. La concordancia de especies minerales mayoritarias es bastante notable. Sin embargo son pocos los datos que se han publicado sobre elementos minoritarios. Pretendemos aportar algunos datos que ayuden a un mejor conocimiento de la zona mineralizada. Para ello hemos escogido Mina Margalida, donde el carácter sinsedimentario de las mineralizaciones está claramente manifiesto y donde, a pesar de la situación casi vertical de las capas mineralizadas, no se han perdido los rasgos estructurales de su origen.

Con todo algunas fallas rompen la continuidad de la serie estratigráfica muy cerca de la zona mineralizada y el muestreo realizado ha sido reducido. Se han recogido 12 muestras de roca encajante, de las que se han preparado láminas delgadas, y 5 muestras de la mineralización, que se han preparado para su estudio por microscopía de luz reflejada. Se ha realizado de cada muestra un análisis por fluorescencia de rayos X. De las muestras de roca encajante se han hecho análisis químicos cuantitativos de los elementos relacionados con la mineralización.

El yacimiento

La esfalerita y la galena se hallan localizadas en materiales del Ordovícico superior, que se hallan actualmente en "Mina Margalida" en posición subvertical e isoclinal. La serie muestreada abarca unos nueve metros de calizas marmorizadas ricas en sílice. Se hallan limitadas al este por los esquistos del Silúrico inferior y al oeste se hallan en contacto discordante con una potente intrusión de pegmatitas.

En el seno de estas calizas marmorizadas se distinguen cinco capas mineralizadas de amplitud variable no superior a los 10 cm y en posición concordante con la roca de caja.

Existe una diseminación de mineral dentro de la roca encajante, debida a removilización mecánica, tal como puede observarse perfectamente al microscopio. Esta diseminación está controlada por la orientación de los granos de caliza marmorizada y por la disposición del sistema de fracturas.

La roca de caja

Está compuesta por calizas muy poco metamorizadas. En ellas se observa, a causa del metamorfismo de deformación que actuó en la zona, una orientación preferente de los granos recristalizados que, a veces, aparecen uniformemente alargados. Es común en todas ellas la alternancia de bandas de grano pequeño y bandas de grano mayor, dando lugar a una estructura que conserva relictas condiciones de la primitiva sedimentación.

Es frecuente que los cristales mayores presenten maclas y líneas de exfoliación muy deformadas. En la matriz se forman líneas de flujo de los cristales pequeños alrededor de los grandes. Los cristales presentan orientaciones muy diversas lo cual queda patente en la diversa orientación entre las maclas de los diversos granos. Existen sombras de presión alrededor de cristales de esfalerita introducidos mecánicamente en la matriz calcárea.

Existen granos pequeños de cuarzo orientados paralelamente a los granos de calcita. Ello indica una presencia y una deformación sincrónica dentro de la roca. Algunas intercalaciones de ciertos minerales forman un bandeado de finísimas capas entre los granos de la matriz, tales como la moscovita, la clorita, la sericita y el grafito. En las muestras se observa una mayor densidad de sulfuro en las partes de roca cercanas a la mineralización, desapareciendo a medida que nos alejamos de ella.

La mineralización

La galena y la esfalerita son los principales componentes de la mineralización. Van acompañados de pirita y de que los esquistos son según GOLDSCHMIDT (1954) rocas que fijan el Nb con preferencia a otro tipo de rocas.

En las rocas de caja, de naturaleza calcárea se ha procedido a la valoración del Ca y del

Mg. Los porcentajes de Ca oscilan entre 46,412 y 58,625 por ciento. Teniendo en cuenta que la calcita pura contiene 60 por ciento de Ca, podemos afirmar que nos hallamos ante una serie de mármoles calizas. Esto concuerda perfectamente con las condiciones ambientales de sedimentación de los sulfuros en la zona axial pirenaica (Fig. 1).

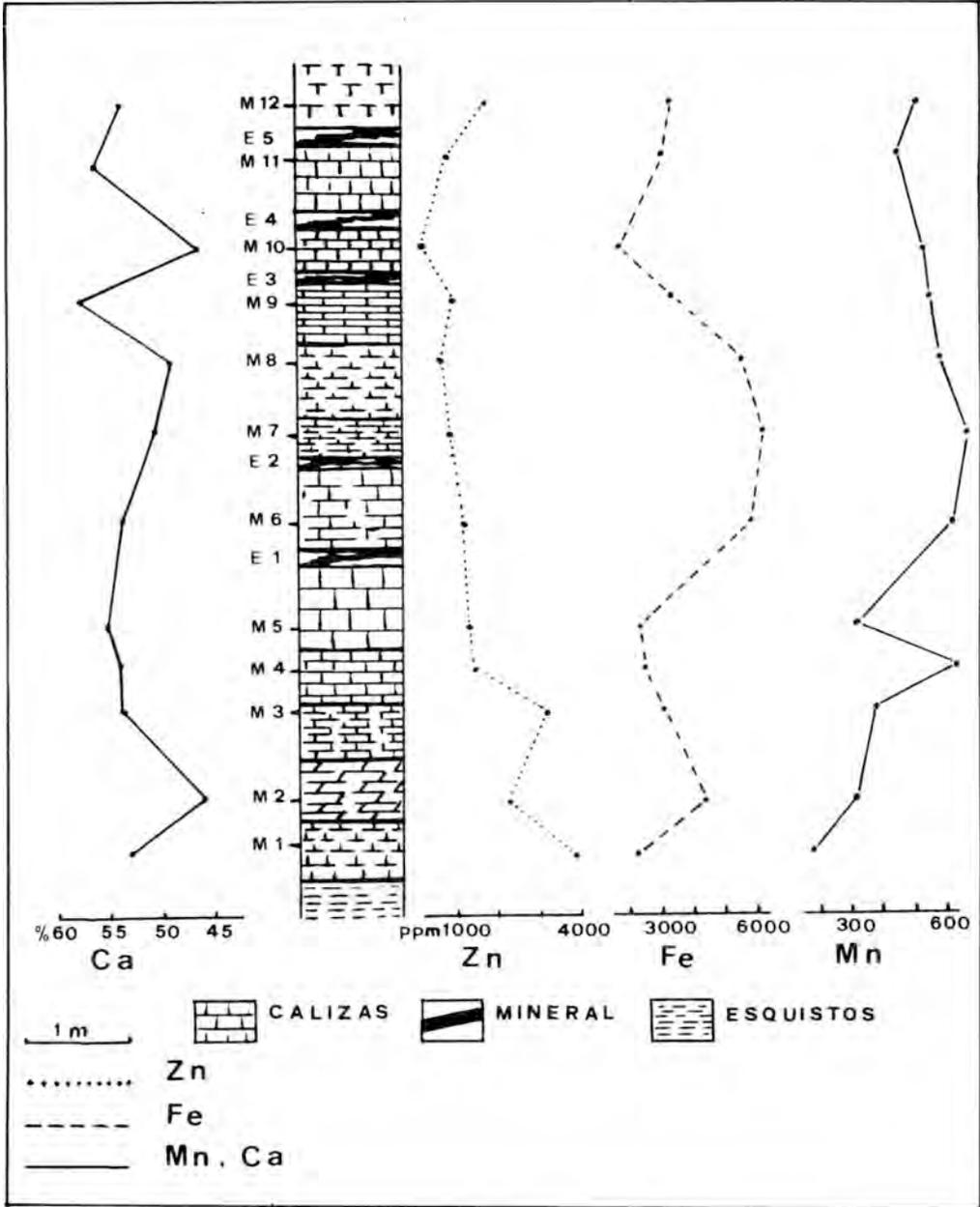


Fig. 1.— Evolución de Ca, Zn, Fe y Mn alrededor de la mineralización "Mina Margalida".

En la muestra M₁₀, donde se han eliminado las inclusiones de esfalerita, el Zn aparece con un clark de 62 ppm, situado dentro de la norma dada por los autores (WEDEPOHL 1969) para las calizas paleozoicas europeas de origen marino y situado en los 57 ppm. Las demás muestras presentan valores realmente elevados que deben atribuirse a la intrusión de esfalerita en la roca de caja. La observación microscópica de estas intrusiones señala que son de origen mecánico y su distribución depende de la fracturación y de la redisolución de la roca.

El Fe está por debajo de los 6.500 ppm, que equivalen a 0,67 por ciento de Fe₂O₃ (o bien a 0,90 de FeO), considerando cada uno de los dos estados de oxidación del hierro. En las rocas sedimentarias de naturaleza calcárea se dan como valores normales 0,98 por ciento de Fe₂O₃ (o 1,3 por ciento de FeO). Sólo en algunos puntos guarda simetría con los valores obtenidos para el Zn, por lo que el aporte en Fe que pueda significar la intrusión de esfalerita ferrífera en la roca de caja es insignificante y no guarda relación con los valores obtenidos.

El Mn sigue en principio una distribución muy parecida a la del Fe. Los porcentajes se hallan por debajo de los 680 ppm, equivalentes al 0,085 por ciento de MnO. Este valor está acorde con los que se dan para rocas calcáreas: 0,08 por ciento. Por tanto no representan ninguna anomalía positiva. La relación Mn/Fe se mantiene un valor medio de 0,143.

Conclusiones

Considerando la serie de observaciones realizadas y los resultados analíticos obtenidos podemos afirmar:

— Los mármoles que forman la roca de caja son esencialmente calcáreos y presentan una diseminación de granos de cuarzo. Ello representa una silificación del medio que da origen a una especie de sedimentos mixtos con elementos químicos (caliza) y detríticos (sílice) que son los sedimentos donde suelen encontrarse las mineralizaciones de Pb—Zn (NICOLINI 1970). El aumento de concentración de Pb—Zn se da en este tipo de rocas cristalinas que son intermedias entre la acidez y la basicidad límites.

— La presencia mecánica de la esfalerita en la roca de caja da lugar a una anomalía positiva para el Zn, la cual no se da para el Pb, que se halla en la roca en porcentajes muy bajos. Ello se explica puesto que en la roca de caja apenas se han observado inclusiones de galena, lo cual indica que en el momento de la removilización hubo una actividad selectiva sobre la esfalerita que era el sulfuro predominante en la mineralización.

— Tanto el Fe como el Mn se mantienen en porcentajes normales en el tipo de roca que forma la caja. El proceso sedimentario fue, pues, normal para ellos y los procesos de mineralización del Pb—Zn no interfirieron en su deposición. El Fe de la esfalerita no fue substraído del medio sedimentado sino que fue aportado simultáneamente con el Zn.

— El Cu fue sedimentado juntamente con el Zn, si bien en la zona estudiada en pequeñas cantidades. Después se ha desmezclado en forma de calcopirita, como ha podido verse en otros puntos de lamineralización, donde aparecen formas de desmezcla de calcopirita en el seno de la esfalerita.

Por todo ello no han aparecido datos en contra de un posible origen sinsedimentario del yacimiento ni en contra de la existencia de una amplia cuenca de sedimentación en la cual tuviera lugar la concentración de Pb—Zn que constituye el yacimiento de Mina Margalida. Para dar afirmaciones categóricas reconocemos la necesidad de obtener nuevos datos e irlos interpretando de un modo global en toda la extensión de la zona mineralizada.

Reconocimientos

Agradecemos a Joan Genescà Llongueras y a Eduard de Bru de Sala i Castells su colaboración en la obtención e interpretación de los análisis químicos cuantitativos.

BIBLIOGRAFIA

- ALVAREZ-PEREZ, A. (1975).— *“Estudio de los yacimientos de galena y esfalerita del área de Bossost (Vall d’Aran, Lérida)”*. Tesis. Secretaría de publicaciones, Universidad de Barcelona.
- BESSON M.; PERMINGEAT F. y PICOT P. (1971).— *“Etude micrographique des mineralisations de Pierrefite (Hautes Pyrénées). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 94, 55–63.*
- BOIS J.P.; BERTRANEU J.; BOULADON J.; GUIRAUDIE Ch. y PROUHET J.P. (1972).— *“Carboire: un nouveau type de minéralisation stratiforme en zinc-plomb dans les Pyrénées françaises”. XXIV International Geological Congress Se. 4, 363–372.*
- BOIS J.P. y POUIT G. (1976).— *“Les minéralisations de Zn (Pb) de l’anticlinorium de Pierrefite: un exemple de gisements hydrothermaux et sédimentaires associés au volcanisme dans le Paléozoïque des Pyrénées centrales”. Bull. B.R.G.M. (2), 6, 543–567.*
- CARDELLACH E. (1977).— *“Estudio de los sulfuros metálicos procedentes del valle del río Unyola (Vall d’Aran, Lérida). Tesis doctoral, Universidad de Barcelona.*
- GOLDSCHMIDT V.M. (1954).— *“Geochemistry”*. Claredon Press. Oxford.
- MONTORIOL-POUS J.; CAMPA-VIÑETA J.A. y ALVAREZ-PEREZ A. (1974).— *“Sobre el origen sedimentario-diagenético de la mineralización del yacimiento “Margalida” (Bossost, Vall d’Aran). Estudios Geol. XXX, 481–484.*
- NICOLINI P. (1970).— *“Gîtologie des concentrations minérales stratiformes”*. Paris.
- WEDEPOHL K. H. (1969).— *“Handbook of geochemistry”*. Springer-Verlag.

MINERALOGIA Y ZONACION DE LOS YACIMIENTOS FILONIANOS DE LA VALL DE RIBES (PIRINEOS ORIENTALES)

Por

C. Ayora y E. Cardellach

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad Autónoma de Barcelona

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la mineralogía al orden de deposición y zonación de la mena metálica de los yacimientos filonianos de la vall de Ribes (Pirineos orientales).

La vall de Ribes está situada en la zona axial pirenaica, distante unos 130 km al N de Barcelona, dentro de la provincia de Gerona.

La geología está compuesta esencialmente por una potente masa de esquistos y filitas de grado metamórfico bajo con intercalaciones calcáreas atribuidas al Cámbrico y Ordovícico inferior; al NE de la zona aparece una intrusión granítica tardihercínica (macizo del Costabona).

En las series esquistosas y carbonatadas se emplaza una sistema de filones que muestran una zonación de sus minerales metálicos con respecto a la intrusión granítica citada. Así se encuentran, desde filones con arsenopirita-pirita-pirrotina, en las zonas más próximas a la intrusión, filones de arsenopirita-pirita-oro nativo calcopirita-sulfosales de Pb-Bi-Sb en las zonas intermedias hasta filones de sulfosales de Pb-Sb y estibina en las zonas más distales. Se han detectado un total de 22 especies minerales, las cuales han sido analizadas cuantitativamente mediante microsonda electrónica.

Mediante estos análisis se han establecido algunas relaciones geoquímicas entre determinados elementos mayoritarios de la mena. Asimismo dichos minerales pueden ser agrupados en tres zonas sucesivas según la predominancia o ausencia determinados elementos: zona del As, zona del Bi-Sb y zona del Sb.

ABSTRACT

The present work deals with the mineralogy, depositional sequence and zoning of the Ribes valley sulphide vein system, (Oriental Pyrenees).

The Ribes Valley is placed on the pyrenean axial zone, at 130 km to the N of Barcelona, within the province of Gerona. The geology is composed essentially by a thick series of schists and shales of low metamorphic grade with calcareous intercalations, of probably cambrian-lower ordovician age; at the NE of the area there is the late-hercynian granitic intrusion of Costabona.

In the schistosed and carbonated series a system of ore veins is found. The ore minerals are distributed according to a zoning pattern with respect to the granitic intrusion cited above. Thus, there have been found from arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite veins through arsenopyrite-pyrite-native gold-chalcopyrite-Pb-Bi-Sb sulphosalts in the intermediate zone to veins composed by Pb-Sb sulphosalts and stibnite. Twenty two different mineral species have been detected, which have been quantitatively analysed by electron microprobe.

Quantitative analysis have shown that ore minerals can be grouped in three successive zones, according to the predominance or lacking of some elements: As zone, Bi-Sb zone and the Sb zone.

1.— INTRODUCCION

1.1.— Situación geológica

El valle de Ribes está situado en la zona axial de los Pirineos Orientales, al NW de la provincia de Gerona, a unos 130 km al N de Barcelona. Esta zona fue un distrito minero importante a comienzos del presente siglo, explotándose sobre todo arsénico y en menor cantidad antimonio, plomo, cobre y plata. El tipo de concentraciones, muy dispersas, irregulares y de pequeña entidad, obligó al cierre ante la competencia de yacimientos de mayor entidad, aunque de leyes inferiores.

La mayor parte de los materiales de la zona lo constituyen una masa potente de esquistos de grado metamórfico bajo con intercalaciones calcáreas y dolomíticas conocidas como formación Canavelles (CAVET, 1957). Esta serie posee, en la base, un nivel de metagneises procedentes de rocas volcánicas ácidas y volcano-detriticas, descrito por GUITARD (1970) como formación Carançà. Todos los materiales anteriores reposan discordantemente sobre ortogneises de edad precámbrica atribuida (Fig. 1).

Los esquistos y rocas calcáreas de la formación Canavelles, se hallan cubiertos, con tránsito progresivo por una potente serie de filitas negras y una alternancia monótona de niveles milimétricos de lutitas, limolitas y arenitas, conocida como formación Jujols (CAVET 1957). La dos formaciones, Canavelles y Jujols son azoicas y han sido atribuidas al cámbrico-ordevícico inferior por comparación con materiales fosilíferos semejantes de la Montaña Negra (Macizo Central, Francia).

Los materiales de las formaciones anteriores se hallan cubiertos discordantemente por materiales detriticos fosilíferos de edad caradociense. En las proximidades de Ribes de Freser, estos materiales aumentan de potencia y pasan a tener una clara asociación volcánica, quedando compuestos por esquistos y areniscas feldespáticas tobas e intercalaciones irregulares de lentes de una roca microdiorítica en la base y de cuarzo-queratófidos. Estos materiales terminan en un nivel constante de areniscas negras con estratificación cruzada, sobre el que se deposita una potente serie de esquistos cuarzosos con intercalaciones calcáreas con fauna del Caradoc superior-Ashgill inferior, sobre los que continúa la serie paleozoica.

Además de la discordancia precaradociense citada y atribuida presumiblemente a movimientos verticales de bloques, caledonianos, los materiales citados han sido afectados intensamente por la orogenia Herciniana (ver SANTANACH, 1972). Con posterioridad a las fases de plegamiento hercínico ha tenido lugar la intrusión de un granito calcoalcalino circunscrito en Costabona. Otra roca intrusiva característica de la zona es el granófico de Ribes de Freser. Esta intrusión puede atribuirse al período tardiherciniano, pero no existen criterios suficientemente claros para descartar una posible relación con el volcanismo caradociense que la rodea. La tectónica de fractura ha tenido un papel muy relevante, no sólo en la deformación tardihercínica, sino también en la alpina.

1.2.— Tipos de yacimientos

Las mineralizaciones se hallan emplazadas en los esquistos y dolomías de la formación Canavelles, en las filitas y alternancias de la formación Jujols, en los materiales detriticos y volcano-detriticos de edad caradociense y en el granófico de Ribes de Freser. Geográficamente, se han clasificado las mineralizaciones de más internas a más distales según su posición relativa con respecto al granito de Costabona. Ello corresponde, efectivamente, a una distribución zonal alrededor de dicho intrusivo, como veremos más adelante.

Distinguiremos tres tipos de concentraciones:

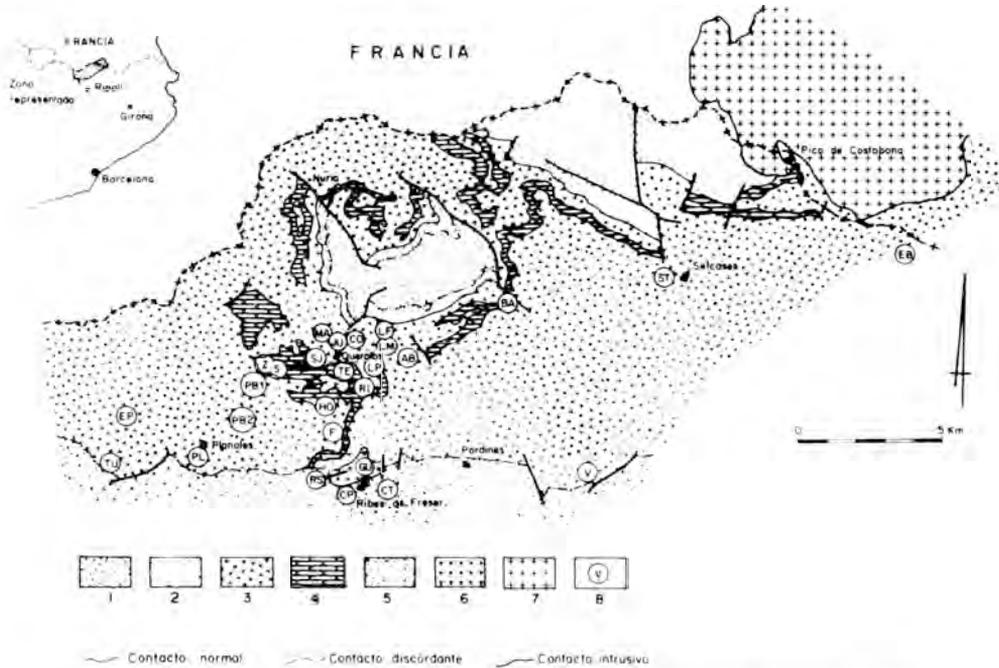


Fig. 1.— Esquema geológico de la cuenta alta de los ríos Ter y Freser, simplificado y modificado a partir de cartografías de GUITARD (1970), SANTANACH (1972) y AYORA (1980). Leyenda: 1) Ortogneises, de probable edad precámbrica; 2) Paragneises arcósicos y volcánicos, de posible edad cámbrica; 3) Esquistos pelíticos y semipelíticos, filitas negras y alternancia monótoma de niveles centí a milimétricos de lutitas, limolitas y arenitas, azoicos, de edad cámbrica—ordovícica inferior atribuida; 4) Intercalaciones calcáreas y dolomíticas en los esquistos anteriores; 5) Formación detrítica, volcánica y volcano—detrítica de edad caradociense; 6) Roca ácida intrusiva con textura granofídica; 7) Granito calcoalcalino tardiherciniano; 8) Afloramiento de mineralización.

a) Filones internos e intermedios: son filones más o menos irregulares sin ninguna dirección predominante y de potencia variable hasta 1 m, con pequeños filones laterales asociados. La ganga está compuesta por cuarzo, acompañado de siderita en algunas localidades. Los minerales metálicos predominantes son: arsenopirita, pirita, calcopirita y pirrotina. Comprenden los afloramientos señalados en la figura 1 como: EB, ST, BA, AB, LM, LP, LF, CO, JU, MA, DL, TE, F, HO, S, PB1 y EP.

b) Filones pequeños, distales: se trata de pequeñas vetas muy irregulares de menos de 0,5 m de espesor. La ganga es abundante y compuesta mayoritariamente por cuarzo. En algunos casos se trata de verdaderas brechas de fractura con fragmentos de roca en una pasta microcristalina de cuarzo y mena metálica. La mena está compuesta fundamentalmente por sulfoantimoniuros de plomo y estibina. Comprenden los afloramientos señalados en la figura 1 como PB2, PL, RS, CP, CT, V y TU.

3.— MINERALOGIA

Las concentraciones del valle de Ribes, presentan, una mineralogía de la mena muy

variada, habiéndose detectado un total de 22 especies minerales. Agruparemos estos minerales en tres apartados fundamentales: sulfuros, sulfosales y metales nativos. Todas las fases han sido analizadas mediante microsonda electrónica.

3.1.— Sulfuros

En orden a su abundancia, se han observado los siguientes sulfuros metálicos: arsenopirita, pirita, calcopirita, galena, estibina, pirrotina, esfalerita y gersdorfita.

3.1.1.— Arsenopirita

Es el mineral mayoritario de los filones de zonas internas e intermedias, disminuyendo su abundancia hacia zonas más externas (ver figura 2). En los pequeños filones distales y reemplazamientos se encuentran únicamente cristales aislados.

Los análisis químicos muestran las siguientes particularidades:

- a) Un empobrecimiento relativo de As respecto a S y Fe en todos los análisis (figura 3).
- b) La relación As/S disminuye al pasar de las zonas más internas a las más externas (ver figura 3). Esta variación coincide con los datos experimentales de CLARK (1960) en el sentido de una disminución de la relación As/S con la temperatura a presión constante.
- c) Únicamente en los pequeños filones distales se observa una sustitución de As por el Sb (hasta un 3,5 por ciento en peso de este último).
- d) El Ni, Cu, Mn, son prácticamente despreciables, mientras el Co se halla en cantidades constantes inferiores al 0,5 por ciento.

3.1.2.— Pirita

Está presente en toda la zona, siendo más abundante en los filones profundos e intermedios, acompañando a la arsenopirita. De los análisis químicos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- a) La relación Fe/S es aproximadamente 1:2. Las pequeñas oscilaciones de este valor no guardan relación con la localidad de origen de la muestra.
- b) El As se halla presente en todos los análisis (entre 1—2 por ciento en peso). Probablemente este contenido en Sb es el responsable de la anisotropía de muchas de las piritas analizadas.
- c) Las cantidades de Ni, Cu, Mn son prácticamente despreciables. Las de Co, aun siendo irregulares, son siempre superiores a las de Ni, por lo que la relación $Co/Ni > 1$ observada en piritas de origen hidrotermal (FLEISCHER 1955) se cumple en todos los análisis.
- d) No se han detectado trazas de Au en ningún análisis de pirita ni de arsenopirita.

3.1.2.1.— Marcasita

Es muy poco abundante y se halla asociada a la pirita en los filones distales. Aunque la relación pirita-marcasita es todavía un enigma, los datos experimentales más recientes de KISSIN (1974, en CRAIG y SCOTT, 1974) parecen sugerir una inestabilidad de la marcasita respecto a la pirita por encima de los 157°C e incluso por debajo de esta temperatura.

	ST	EB	BA	AB	LM	LP	LF	FO	CO	JU	MA	DL	TE	F	HO	S	PBI	EP	GU	SJ	Z	RI	PB2	PL	RS	CP	CP3	V	CT	TU	AN CE	
ARSENOPIRITA	⊙		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙		⊙		⊙	⊙											
PIRITA	⊙	⊙		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○			⊙	
PIRROTINA	⊙	○		○	○	○	○	○	○	○		○		⊙		○		⊙	⊙	○	○											
CALCOPIRITA	○	⊙			○	○	○	○	○	○					○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○									
GALENA		⊙							○	○		○						○	⊙	⊙	⊙	⊙	○									
TINTINAITA												○	○			○		○	⊙	⊙	⊙	⊙					○					
KOBELLITA													○			○		○	○	○	○	○										
GALENOBISMUTITA														○	○																	
BISMUTINITA														○	○																	
ORO NATIVO					○		○						○		○	○																
TETRAEDRITA														⊙																		
ESFALERITA		○														○			⊙	⊙		⊙		○							○	
GERSDORFITA																			⊙	⊙		⊙					⊙					
BOURNONITA																					⊙	⊙					⊙					
MENEGHINITA																					⊙	⊙					⊙					
BOULANGERITA																					⊙	⊙					○	○				
JAMESONITA																						⊙	⊙									
ROBINSONITA																			○				⊙	⊙								
ZINKENITA																											○	○				
BERTHIERITA																											○	○				
ESTIBINA																									⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	
CUARZO	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	
SIDERITA																○							○	○			○	○				
SCHEELITA													○														○	○				
OBSERVACIONES																					★	★	★									

Fig. 2.— Distribución de los diferentes minerales filonianos (metálicos y no metálicos) en los diferentes afloramientos del área estudiada: (○) mineral mayoritario; (◐) mineral subordinado; (◑) mineral en cantidades muy minoritarias; (★) reemplazamiento de la roca encajante, sin otra ganga.

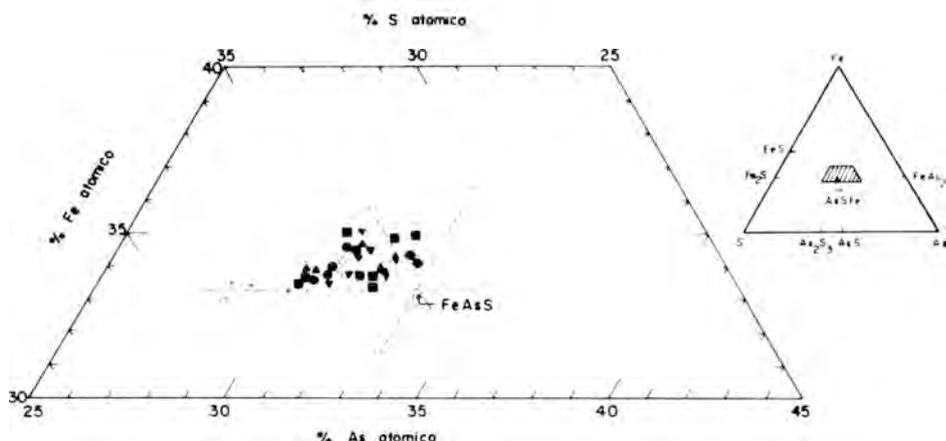


Fig. 3.— Representación de los análisis químicos de arsenopiritas en un fragmento del sistema Fe-S-As. Procedencia de las muestras analizadas: (●) ST; (■) LF, CO, AB, LM, BA; (◆) TE; (▼) HO, F; (▲) S; (△) Z; (●) EP; (+) CP, V.

Los análisis cuantitativos reflejan unos contenidos anómalamente elevados en Sb y As y quizás estos iones fuesen los responsables de su estabilización. En cualquier caso, sus texturas parecen indicar una formación debida a fenómenos tardíos y residuales de mineralización.

3.1.3.— Calcopirita

Es un mineral muy abundante en los filones de la zona interna e intermedia y en las concentraciones de reemplazamiento. Se halla reemplazando a la arsenopirita y porita (foto 2). En la localidad EB se ha observado como exsolución en esfalerita, fenómeno no utilizable como geotermómetro, aunque indica genéricamente alta temperatura. De los análisis puede deducirse:

a) Las proporciones de S, Cu, y Fe se ajustan a la fórmula teórica $CuFeS_2$ con un exceso relativo en Fe y un defecto relativo en S siempre inferiores al 1 por ciento atómico. Las proporciones de estos tres elementos no varían significativamente en toda el área estudiada.

b) Las cantidades de Ni y Mn son prácticamente despreciables, mientras que las de Co no superan el 0,2 por ciento en peso. La variación de estos elementos no guarda relación con la localidad de origen.

c) La presencia de As es constante e inferior al 1 por ciento en peso.

3.1.4.— Galena

Se han diferenciado dos tipos distintos de galena según su contenido en Bi-Ag y su modo de ocurrencia:

3.1.4.1.— Galenas ricas en Bi-Ag

Se encuentran, en cantidades poco importantes, en los filones de la zona interna e intermedia, asociada a calcopirita y sulfosales de Pb-Sb-Bi, reemplazando a arsenopirita y piritita (foto 4). De los análisis químicos podemos destacar:

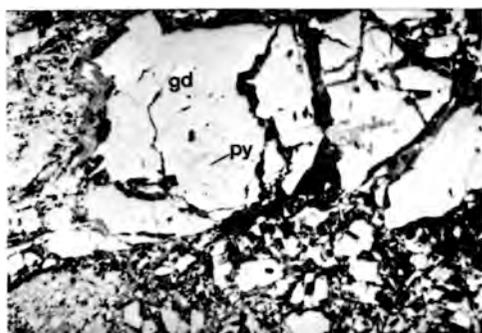


Foto 1.— Restos de pirita (py) englobados en gersdorffita (gd). (Muestra GU-13, sección pulida, nicoles paralelos; x 130).

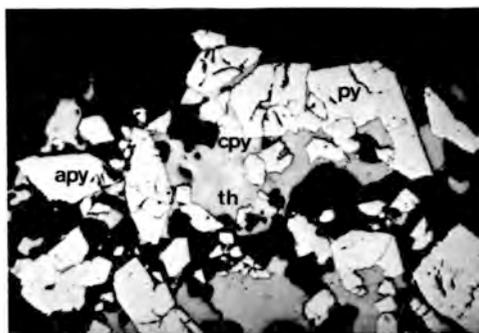


Foto 2.— Fragmentos de cristales de arsenopirita (apy) y pirita (py) reemplazadas por calcopirita (cpy) y tetraedrita (th). (Muestra S1-03, sección pulida, nicoles paralelos x 130).

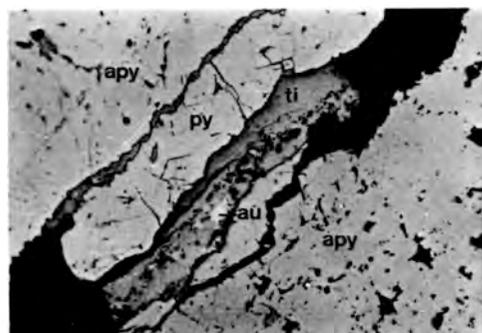


Foto 3.— Pirita (py) en una fractura de arsenopirita (apy) ambos reemplazados posteriormente por tintinaíta (ti) y oro nativo (au). (Muestra TE-04, sección pulida, nicoles paralelos, x 260).

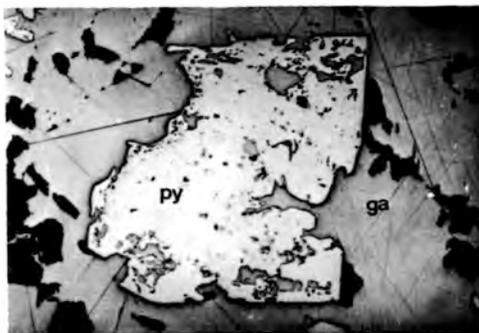


Foto 4.— Cristal de pirita (py) reemplazados por galena (ga) dando la típica "textura en caries". La galena reemplaza también fragmentos de dolomita (más oscuros) de la roca encajante. (Muestra Z-5, sección pulida, nicoles paralelos, x 130).

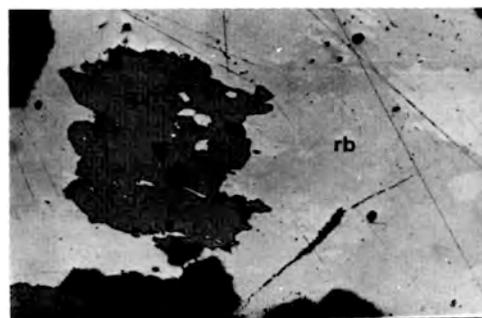


Foto 5.— Robinsonita (rb) reemplazando a esferita (sph). (Muestra V3-03, sección pulida, nicoles paralelos, x 130).

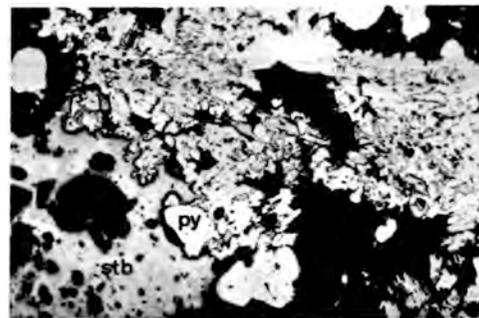


Foto 6.— Estibina (stb) reemplazando cristales de pirita (py). (Muestra V2-05, sección pulida, nicoles paralelos, x 130).

a) Tal y como se observa en la figura 4, los contenidos en Bi y Ag muestran una relación directa, atribuible a proporciones sucesivas de una solución sólida de matildita (AgBiS_2) en galena (PbS), llegando en algún análisis hasta el 12 por ciento molecular de AgBiS_2 en PbS .

A $195 \pm 5^\circ\text{C}$ se produce la inversión de matildita (cúbica) a matildita (menor simetría), produciéndose una exsolución, a pesar de que una pequeña parte de AgBiS_2 puede permanecer en la galena en solución sólida (CRAIG, 1967). De la ausencia de exsoluciones y de la solubilidad de hasta un 12 por ciento molecular de AgBiS_2 en PbS en algunos análisis, (localidad TE de la figura 1), parece deducirse un enfriamiento rápido desde una temperatura de formación superior a $195 \pm 5^\circ\text{C}$, para las muestras de dicha localidad. Esta temperatura mínima de formación concuerda perfectamente con los resultados obtenidos a partir del estudio de inclusiones fluidas del cuarzo y scheelita procedentes de la misma localidad, (AYORA, 1980).

b) Las cantidades de Cu, Fe, Zn, As y Sb son irregulares y despreciables en general. Solamente se han detectado Se (hasta un 1,7 por ciento en peso) en las galenas de la localidad más próxima a la intrusión del Costabona (localidad EB de la figura 1).

3.1.4.2.— Galenas pobres en Bi-Ag

Es el mineral predominante en las concentraciones de reemplazamiento de rocas dolomíticas y de la concentración filoniana de la localidad GU de la figura 1. Se halla asociada a calcopirita esfalerita y tetraedrita, reemplazándolas en algunos casos. Es muy poco abundante en los filones distales.

La cantidad de Bi es normalmente inferior al 0,5 por ciento en peso. Las proporciones de los demás elementos, Ag, Cu, Zn, Fe, son irregulares y en general, despreciables.

3.1.5.— Estibina

Se encuentra únicamente en los pequeños filones distales, aislada, o reemplazando a los demás minerales metálicos presentes. (Fogo 6).

Se trata de una fase mineral químicamente muy pura, destacando la ausencia total de Bi y As respecto a otros minerales de la zona.

3.1.6.— Pirrotina

Este sulfuro se encuentra únicamente en los filones de las zonas más profundas (localidad ST de la figura 1), asociado a la calcopirita y reemplazando a la pirita y arsenopirita.

Presenta evidencias de alteración a una pirita impura (texturas en "bird-eyes") o totalmente alterada dando como resultado una pirita secundaria de composición química similar a la pirita primaria pero de pulido y textura diferentes. De los análisis químicos cabe destacar:

a) La mayoría de análisis presentan una relación Fe/S entre las composiciones Fe_7S_8 y Fe_9S_{10} .

b) El contenido en elementos menores es prácticamente despreciable, siendo el Co el único que sustituye al Fe en todos los análisis, en proporciones casi siempre inferiores al 0,2 por ciento en peso.

c) El As se encuentra presente en todos los análisis (entre el 1,5 y 2 por ciento en peso) como en el caso de las piritas y calcopiritas.

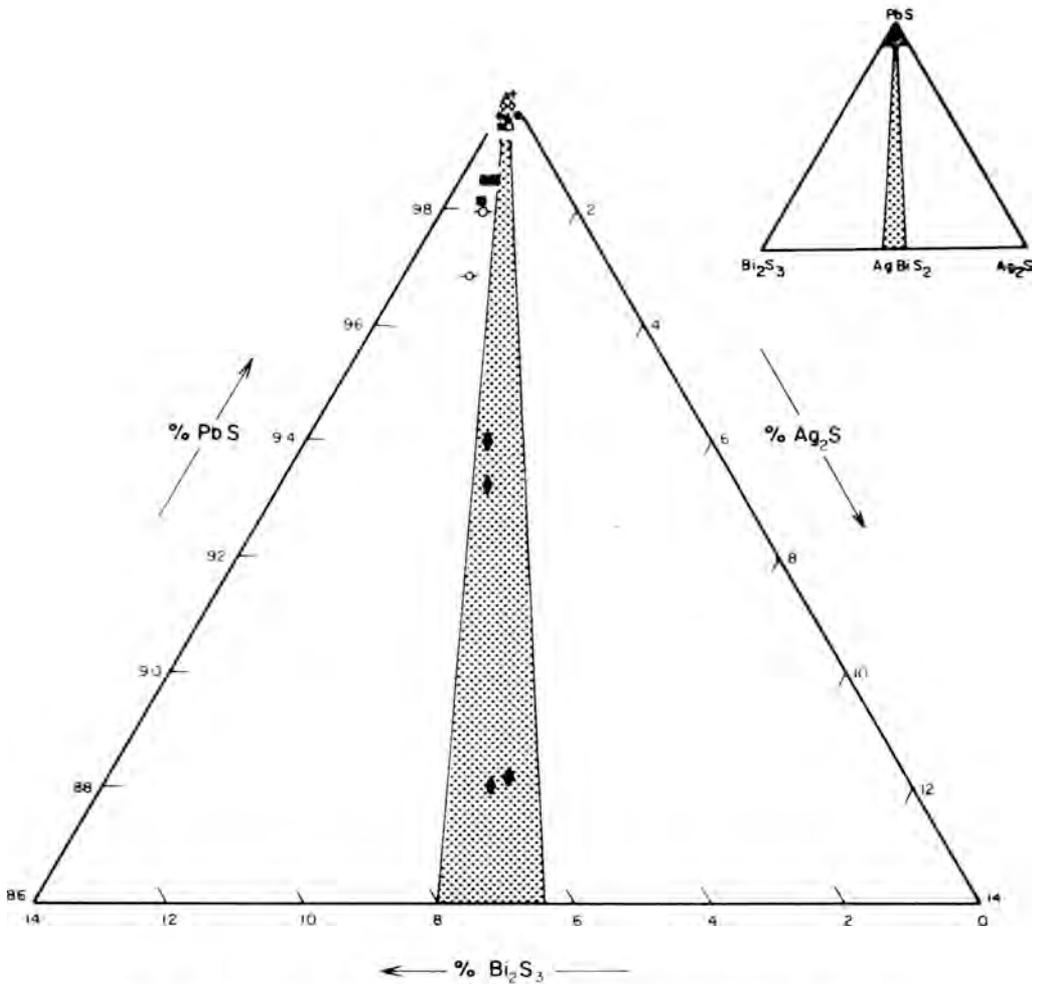


Fig. 4.— Representación de análisis químicos de galenas en la fracción del diagrama ternario $PbS-Bi_2S_3-Ag_2S$ próxima a la composición de la galena. El área punteada indica la zona de solución sólida experimental de $AgBiS_2$ en PbS (a partir de datos de HODA y CHANG, 1972). Procedencia de las muestras analizadas: (○) EB; (■) DL, JU; (◆) TE; (△) Z; (●) FP; (*) GU; (+) CP.

3.1.7.— Esfalerita

Se encuentra en casi todas las localidades estudiadas, siendo siempre un sulfuro cuantitativamente subordinado. De los análisis químicos podemos destacar:

a) Como se observa en la figura 5, el contenido en Fe sustituyendo al Zn, disminuye desde las localidades más internas a las más distales, de acuerdo con un descenso general de la temperatura. La relación entre la temperatura de formación y el contenido en Fe no es utilizable como geotermómetro (TOULMIN y BARTON, 1964). En este caso tampoco se ha podido utilizar como geobarómetro, debido a la falta de evidencias de equilibrio entre esfalerita y pirita o pirrotina.

b) El contenido en Cd es irregular, inferior al 0,4 por ciento en peso y no guarda relación

con la localidad de origen de las muestras. Solamente se ha detectado Hg (menos del 0,2 por ciento en peso) en las muestras de los filones más distales.

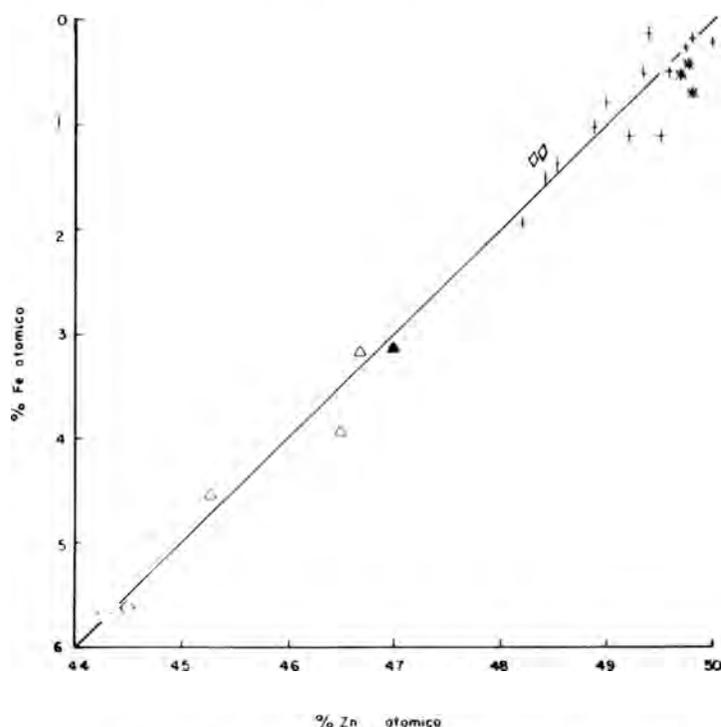


Fig. 5.— Representación de la sustitución atómica Fe—Zn en las esfaleritas analizadas. Procedencia de las muestras; (○) EB; (▲) S; (△) Z; (◇) RI; (*) GU; (+) TU, RS, V, CP.

3.1.8. — Gersdorfita

Solamente se ha encontrado en la localidad GU de la figura 1. Se presenta de forma masiva en un filoncillo de unos 5 cm de potencia. No tiene relación textural con ningún otro mineral metálico, a excepción de restos de pirita a los que engloba (ver foto 1). Destacan algunas características de su composición química:

a) Los análisis cumplen, en conjunto, la fórmula $NiAsS$ teórica, con un ligero empobrecimiento en S respecto al As.

b) El Ni de la fórmula teórica se halla sustituido en parte por Fe (menos del 4,5 por ciento) y Co (menos del 2,5 por ciento), siendo esta sustitución quizás la responsable de la disminución del parámetro de su celda cúbica (5.673 Å) respecto al teórico del compuesto puro (5.692 Å).

La presencia de este mineral de Ni representa una anomalía aislada en una zona donde este elemento es prácticamente inexistente. Asimismo, la presencia de este mineral de As en un filón distal, donde predomina el Sb, con ausencia de arsenopirita, representa también otra anomalía que se discutirá más adelante.

3.2.— Sulfosales

La mayoría de las fases de los cuatro primeros sistemas de sulfosales descritos se hallan en otro trabajo, (AYORA y PHILIPS, en prensa). Solamente nos referimos aquí a las especies minerales encontradas y a algunas de sus características importantes a la hora de establecer la zonación.

3.2.1.— Sulfosales del sistema $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$

Se encuentran en los filones internos e intermedios, reemplazando a la arsenopirita y pirita. Las fases detectadas han sido: kobellita ($2PbS.1(Bi, Sb)_2S_3$); tintinaíta ($5PbS.4(Bi, Sb)_2S_3$); galenobismutita ($PbS.(Bi, Sb)_2S_3$). Se ha considerado también dentro de este sistema la serie isomorfa de la bismutinita ($(Bi, Sb)_2S_3$).

En cuanto a su composición química cabe destacar:

- a) Las fases de este sistema analizadas, no poseen As en su composición química.
- b) A medida que aumenta la distancia respecto a la intrusión de Costabona, el Bi va siendo sustituido por Sb, en la tintinaíta y bismutinita.
- c) El contenido en Ag va estrechamente ligado al Bi, como en el caso de la galena, pero la relación entre ambos no es lineal.

3.1.2.— Sulfosales del sistema $PbS-Sb_2S_3$

Se encuentran en pequeños filones distales, reemplazando a los demás minerales (foto 5), excepto a la estibina. Las fases encontradas han sido: boulangerita ($5PbS.2Sb_2S_3$), robinsonita, ($4PbS.3Sb_2S_3$) y zinkenita ($6PbS.7Sb_2S_3$). De su composición química destacamos:

- a) Las fases analizadas de este sistema, no poseen As ni tampoco Bi ni Ag en su composición.
- b) A medida que aumenta la distancia al Costabona, la proporción de PbS va disminuyendo respecto a la de Sb_2S_3 (compnente más volátil).

3.2.3.— Sulfosales del sistema $PbS-Sb_2S_3-Cu_2S$

Se encuentran asociadas a la calcopirita y galena en las concentraciones de reemplazamiento, y también en algunos filones pequeños, distales. Se han encontrado dos fases: magneshinita ($27PbS.7Sb_2S_3.1Cu_2S$), bournonita ($2PbS.1Sb_2S_3.1Cu_2S$).

3.2.4.— Sulfosales del sistema $PbS-Sb_2S_3-FeS$

Se han encontrado dos fases: jamesonita ($4PbS.3Sb_2S_3.1FeS$) la cual se presenta en algunos filones distales y como última fase en los intermedios, y berthierita ($Sb_2S_3.FeS$) que se presenta asociada a la estibina en algunos filones más distales.

3.2.5.— Sulfosales del sistema $Cu_2S-Sb_2S_3-As_2S_3$

Las fases de este sistema estudiadas, comprenden términos de la serie isomorfa tetraedrita-tenantita, no considerados en el trabajo citado anteriormente. Se encuentran en los filones

intermedios, sustituyendo a la pirita y arsenopirita (foto 2) y en algunas concentraciones de reemplazamiento de dolomías. De sus composiciones químicas destacamos lo siguiente:

a) Las fases analizadas cumplen, en general, la fórmula propuesta: $(\text{Cu, Ag})_{10} (\text{Fe, Zn})_2 (\text{As, Sb})_4 \text{S}_{14}$, pero las sustituciones entre pares de elementos diadócicos no guardan ninguna relación aparente entre sí, al contrario de lo observado en términos de esta serie procedentes de otros lugares (fig. 6).

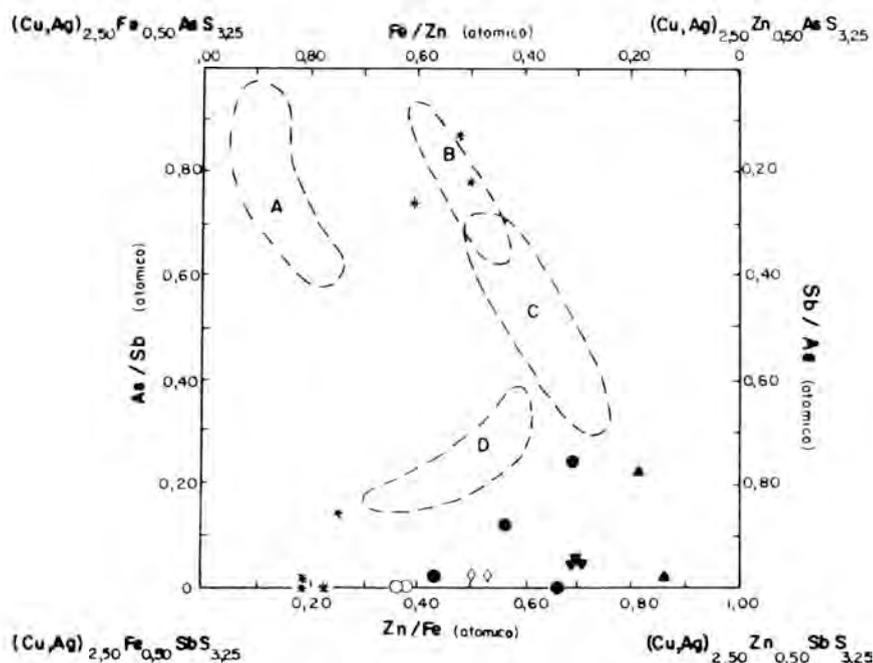


Fig. 6.— Variación mútua de las relaciones zn/Fe y As/Sb en los términos de la serie tetraedrita—tenantita analizados. Las líneas discontinúas circunscriben análisis de tetraedritas—tenantitas de las localizaciones siguientes (según SPRINGER, 1969); (A) Gorxheimer Tal, Alemania F.; (B) Monte Romero, Huelva, España; (C) Stegerland, Alemania F.; (D) Kamadorf, Alemania F. Procedencia de las muestras analizadas: (◇) RI; (▲) S; (▼) F; (●) EP; (□) PL; (*) GU.

b) En la misma figura se observa una disminución de la relación Fe/Zn a medida que aumenta la distancia al Costabona, variación semejante a la descrita para la esfalerita.

c) Como en los casos anteriores los análisis de estas fases no contienen Bi. El contenido en As es también bajo, excepto en algunos análisis de muestras de la localidad GU, donde se revela una anomalía en As (tenantita, gersdorfita) junto a fases ricas en Sb sin As.

d) El contenido en Ag no muestra relación aparente con la localidad de procedencia, llegando a alcanzar el 12 por ciento en peso.

3.3.— Oro nativo

Se presenta en pequeños granos, de tamaño inferior a 5 micras, asociado a calcopirita y sulfosales del sistema $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ reemplazando a arsenopirita y porita en los filones profundos e intermedios, (foto 3). De su composición química cabe destacar:

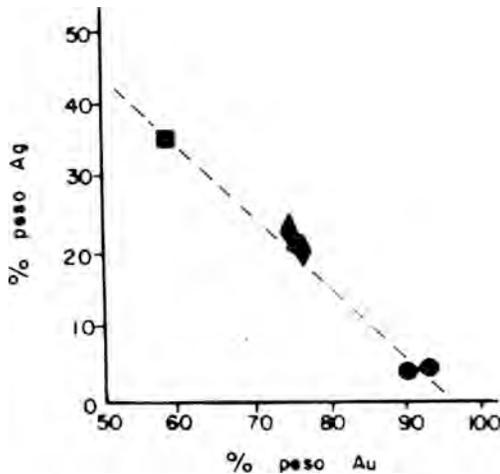


Fig. 7.— Variación de la relación Ag/Au en los análisis de oro nativo según la localidad de procedencia: (■) LF; (◆) TE; (●) EP.

a) El contenido constante de Bi (0,5 por ciento de peso aproximadamente) que confirma la asociación petrográfica de este mineral y las sulfosales citadas. Además la ausencia de estas sulfosales coincide también con la ausencia de oro nativo.

b) Tal y como se observa en la figura 7, la cantidad de Ag en aleación disminuye a medida que aumenta la distancia a Costabona (como en el caso de la galena y de las sulfosales citadas). El Hg también está presente en todos los análisis (2-3,5 por ciento en peso) pero no muestra una variación significativa.

4.— ZONACION

Del estudio microscópico de las texturas de los minerales metálicos se ha podido establecer el orden deposicional reflejado en la figura 8. Comparando este orden con la distribución de los minerales metálicos en los diferentes afloramientos (ver fig. 2) y teniendo en cuenta la localización de los mismos respecto al granito del Costabona, se observa un paralelismo entre la zonación geográfica y el orden de deposición: los minerales formados en las fases precoces, son más abundantes en los filones internos y viceversa.

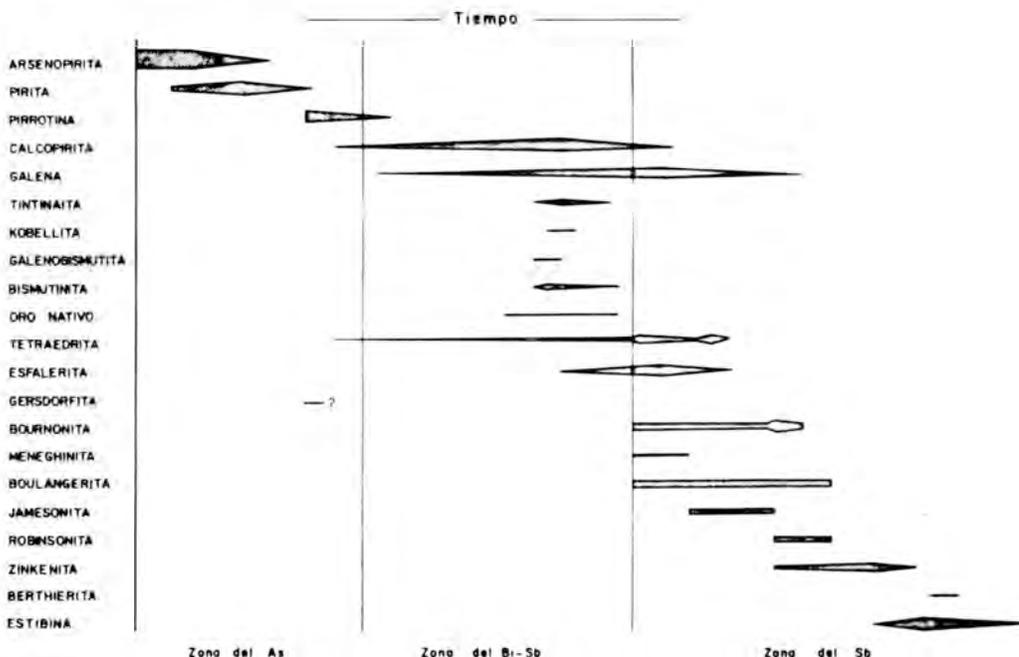


Fig. 8.— Orden de deposición de los minerales metálicos.

Además de la zonación mineral citada, se ha podido establecer, a partir de los análisis de las fases minerales, una zonación química que pone de manifiesto variaciones químicas dentro del mismo mineral, serie isomorfa o dentro de un mismo grupo. Esta variación química ha permitido dividir el área estudiada en tres zonas diferenciadas y sucesivas en el tiempo: zona del As, zona del Bi-Sb y zona del Sb.

4.1.— Zona del As

Caracterizada por la presencia de arsenopirita como mineral dominante y por la ausencia de minerales de Bi y/o Sb. Las paragénesis presentes son: arsenopirita-pirita y calcopirita-pirrotina. Todos estos minerales contienen As en su composición química. Anteriormente ya hemos visto que a medida que nos separamos de la intrusión de Costabona, disminuye la cantidad de arsenopirita en las paragénesis y paralelamente también lo hace su relación As/S. En los filones distales una parte de As es ya sustituido por Sb.

4.2.— Zona del Bi-Sb

Caracterizada por la presencia de minerales de Bi-Sb sin As. La paragénesis de esta zona está compuesta por: calcopirita tetraedrita, minerales del sistema $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$ (galenas ricas en Bi, sulfosales de Pb-Bi-Sb, bismutinita) y oro nativo. Estos minerales se encuentran en los filones de zonas intermedias, solapándose en el espacio a una parte de la zona del As (ver fig. 2), pero no en el tiempo, pues reemplazan a los minerales de esta zona (ver fig. 8).

Dentro de esta zona de Bi-Sb, al aumentar la distancia respecto al Costabona, se observa, tanto en las galenas como en las sulfosales y bismutinitas una progresiva disminución de Bi, el cual es sustituido por Sb, y una disminución paralela de Ag en el caso de los dos primeros grupos de minerales citados. Debe destacarse asimismo la estrecha relación entre el oro nativo y los minerales del sistema $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$, basada tanto en criterios petrográficos como químicos (todos los análisis de Au nativo contienen alrededor del 0,5 por ciento en peso de Bi).

4.3.— Zona del Sb

Caracterizada por la presencia dominante de minerales del sistema $PbS-Sb_2S_3$ (galena pobre en Bi, sulfoantimoniuros de Pb y estibina), sin As ni Bi, ni tampoco Ag, acompañados de los minerales siguientes: calcopirita, tetraedrita, bournonita, esfalerita y berthierita. Se encuentran en las concentraciones de reemplazamiento de dolomías y en los filones pequeños distales.

En algunos casos forman parte de filones intermedios (localidad EP de la figura 2), reemplazando a las fases de las zonas del As y Bi-Sb).

Dentro de esta zona del Sb, al aumentar la distancia respecto a Costabona se observa una disminución progresiva de la relación PbS/Sb_2S_3 en las fases de dicho sistema: la galena desaparece, las sulfosales pasan a contener una mayor proporción de Sb_2S_3 respecto a PbS (meneghinita-boulangerita-jamesonita-robinsonita-zinkenita), pasando los pequeños filones más alejados a estar constituidos por estibina como único mineral metálico.

5.— CONCLUSIONES

Las mineralizaciones estudiadas presentan una mineralogía muy compleja y variada, habiéndose descrito por primera vez en los Pirineos la presencia de minerales tales como las sulfosales de los sistemas $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$ y $PbS-Sb_2S_3$.

TABLA 1: Análisis cuantitativos de arsenopirita (ST-6, EP2-04 y V1-01); piritas (LM-01, GU-03A); marcasita (GU-03A) calcopirita (S-05A); pirrotina (ST-10); gersdorfitita (GU-13, GU-07). Resultados expresados en % en peso. n.d. = no detectado.

Muestra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb	Total
ST-6	19,56	0,08	34,75	0,21	0,17	0,26	45,72	n.d.	100,75
Ep2-04	20,74	n.d.	35,35	0,06	n.d.	0,08	43,02	0,05	99,30
V1-01	21,57	0,03	34,29	0,13	n.d.	n.d.	40,37	3,57	99,96
LM-01	52,29	n.d.	46,44	n.d.	n.d.	n.d.	1,29	n.d.	100,02
GU-03A	50,16	n.d.	44,56	0,08	0,05	n.d.	3,27	1,66	99,78
GU-03A	52,05	n.d.	45,58	0,17	0,03	n.d.	0,94	n.d.	98,77
S-05A	33,21	n.d.	30,97	0,09	n.d.	34,27	0,74	n.d.	99,28
ST-10	37,56	0,01	60,79	0,17	n.d.	0,03	1,58	n.d.	100,14
GU-13	18,07	n.d.	2,72	1,07	32,33	0,11	46,22	n.d.	100,52
GU-07	17,36	n.d.	4,39	2,27	29,43	0,13	54,77	0,07	99,42

TABLA 2: Análisis cuantitativos de galenas (TE-03, TE-02, EB-3, Z-6, GU-08); estibina (V3-04); tetraedrita-tenantita (S-10, RI-2, GU-08, GU-10); bournonita (SJ-3, CP-03) y berthierita (V3-06). n.d. = no detectado.

Muestra	S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Se	Sb	Bi	Total
TE-03	13,64	0,62	n.d.	n.d.	4,75	70,61	0,07	n.d.	n.d.	9,64	99,33
TE-02	13,20	0,36	0,29	0,31	2,24	76,44	0,44	n.d.	n.d.	5,62	98,90
EB-3	12,76	n.d.	n.d.	n.d.	0,83	81,43	n.d.	1,73	n.d.	3,61	100,36
Z-6	13,31	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	85,85	n.d.	n.d.	0,13	0,28	99,67
GU-08	13,51	n.d.	n.d.	0,18	n.d.	85,59	n.d.	n.d.	0,09	0,65	100,02
V3-04	27,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	72,18	n.d.	99,35
S-10	24,44	6,67	31,43	0,27	6,41	n.d.	5,95	n.d.	25,16	n.d.	100,33
RI-2	22,98	3,24	29,57	3,7	11,58	0,24	0,30	n.d.	28,07	0,11	99,87
GU-08	23,97	1,18	37,27	5,96	1,92	n.d.	0,26	n.d.	29,89	0,24	100,69
GU-10	27,50	2,87	41,82	5,21	0,20	0,32	15,27	n.d.	7,14	0,08	100,41
SJ-3	17,85	0,14	13,24	0,07	n.d.	43,75	n.d.	n.d.	24,13	n.d.	99,18
CP-03	18,58	0,67	3,13	0,59	n.d.	42,70	n.d.	n.d.	23,61	n.d.	99,28
V-3	28,45	12,55	n.d.	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	57,97	n.d.	99,11

TABLA 3: Algunos análisis cuantitativos de esfaleritas. n.d. = no detectado.

Muestra	S	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Hg	Total
EB1	33,07	6,55	0,13	59,95	0,22	n.d.	n.d.	99,92
Z-12	33,36	3,72	n.d.	63,32	0,20	n.d.	n.d.	100,60
TU1-01	33,03	0,16	n.d.	65,91	n.d.	n.d.	0,25	99,35

TABLA 4: Análisis cuantitativos de oro nativo. n.d. = no detectado.

Muestra	Fe	Cu	Zn	Ag	Au	Hg	Pb	Bi	Total
LF-08B	0,57	0,42	n.d.	35,11	60,27	2,18	n.d.	0,51	99,06
TE-04	0,68	n.d.	n.d.	20,47	75,26	3,21	n.d.	0,46	100,67
EP-05C	0,27	0,24	n.d.	4,43	93,00	2,20	n.d.	0,53	100,67

Los minerales metálicos presentan una zonación desarrollada alrededor del granito calcoalcalino de Costabona. Esta relación se manifiesta también, por la presencia en la localidad TE, de scheelita, mineral abundante en los depósitos de skarn desarrollados alrededor de dicha intrusión.

Suponiendo un transporte de los metales en forma de iones complejos, sobre todo sulfurados, en disolución, observamos que el orden de solubilidad de los mismos corresponde en general con la zonación metálica encontrada en el valle de Ribes. Así, según PARK y McDIARMID (1975) este orden de deposición es, de menos a más soluble (de más a menos cercano al foco mineralizador): Sn, W, Bi, As, Au, Cu, Zn, Pb, Ag, Sb, Hg. Agrupando Bi-Ag-Au a continuación del As, el modelo teórico coincide con el propuesto en este trabajo.

A este modelo de zonación deben hacerse algunas precisiones:

a) La presencia de un elemento en un determinado lugar no depende únicamente de la solubilidad de los complejos, sino que debe considerarse también:

– La abundancia de este elemento en las disoluciones mineralizantes, lo cual explicaría, por ejemplo, la ausencia de minerales de Sn y la abundancia de arsenopirita.

– Reacciones locales de las disoluciones con la roca encajante que pueden provocar cambios en las constantes físico-químicas de las disoluciones, precipitando algunos compuestos insolubles. Tal es el caso del W, que precipita como scheelita (CaWO_4) en contacto con rocas calcáreas.

b) La ausencia de sulfatos en la ganga de las concentraciones estudiadas, incluso en las más distales, sugiere que el emplazamiento se realizó en condiciones de profundidad suficiente como para evitar la oxidación de los complejos sulfurados.

c) La inversión de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas (localidad ST: 150°C; localidad TE: 200°C; AYORA 1980), la presencia de W (muy poco móvil) en esta última localidad y la misma existencia de una zona con Bi (menos móvil que el As), más externa que la del As puede hacer pensar en la posible existencia de un ápice subterráneo de la misma intrusión granítica más cercano a la zona de la localidad TE (ver fig. 1) que a otras geográficamente más próximas al afloramiento de la intrusión en Costabona.

d) Un modelo semejante podría ser el responsable de la presencia de minerales de As (gersdorffita, tenantita) en la localidad GU, dentro de la zona del Sb. El aporte local de un calor suplementario podría permitir el aumento local de la solubilidad de ciertos elementos provocándose distorsiones e inversiones en la zonación ("telescoping").

A partir de las paragénesis encontradas, de la existencia de ciertas asociaciones minerales (solución sólida de matildita en galena) y del estudio de inclusiones fluidas (AYORA, 1980), puede adscribirse una temperatura de formación algo superior a 200°C para los filones internos y presumiblemente inferior para las paragénesis más alejadas. Se trata pues, de concentraciones meso-epitermales relacionadas probablemente con la intrusión tardihercínica de Costabona.

Estas concentraciones tienen una fuerte semejanza con las descritas en Salsigne, Lozere y Brioude-Massiac (Macizo Central, Francia) y en parte con las del distrito minero de Cornualles (Inglaterra), también relacionadas con intrusiones graníticas tardihercínicas.

BIBLIOGRAFIA

- AYORA, C. (1980).— *Les concentrations métalliques de la Vall de Ribes*. Tesis Doctoral. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona.
- AYORA, C. and PHILLIPS, R. (1980).— Natural occurrences in the systems $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$ and $PbS-Sb_2S_3$ from Vall de Ribes, Eastern Pyrenees, Spain. En prensa.
- CAVET, P. (1957).— Le Paleozoïque de la zone axiale des Pyrénées orientales françaises entre la Roussillon et l'Andorre. *Bull. Serv. Carte Géol. France*, LV, n° 254 y 255.
- CLARK, L.L. (1960).— The Fe-As-S system: phase relations and applications. *Econ. Geol.*, 55, 1345–1381 y 1631–1652.
- GRAIG, J.R. (1967).— Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Min. Dep.*, 1, 278–306.
- CRAIG, J.R. and SCOT, S.D. (1974).— Sulphide phase equilibria (Ed. P.H. Ribbe), Cap. 5, cs1-cs104. *Min. Soc. Am.*, Blacksburg, Virginia.
- FLEISCHER, M. (1965).— Minor elements in some sulphide minerals. *Econ. Geol.*, 50th anniversary vol. 980–1024.
- GUIARD, G. (1970).— *Le métamorphisme hercynien mésozonal et les gneiss ocellés du massif du Caigou (Pyrénées Orientales): pétrologie et structure*. Thèse. Mem. B.R.G.M., France n. 63.
- HODA, S.N. and CHANG, L.L.Y. (1972).— Phase relations in the systems $Ag_2S-PbS-Sb_2S_3$ and $Ag_2S-PbS-Bi_2S_3$. *Geol. Soc. Amer. Program. Abstr.* 4, 540.
- PARK, C.F. and McDIARMID, R.A. (1975).— *Ore deposits* (3rd edition). W.H. Freeman and Co., San Francisco.
- SANTANACH, P. (1972).— *Estudio tectónico del Paleozoico inferior del Pirineo entre la Cerdanya y el río Ter*. Tesis Doctoral. Departamento de Geomorfología y Tectónica. Universidad de Barcelona.
- SPRINGER, G. (1969).— Electprobe analyses of tetrahedrite. *Neues Jahrb. Mineral Monatsh.*, 1, 24–32.
- TOULMIN, P. and BARTON, P.B.Jr. (1964).— A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 28, 641–671.

EL YACIMIENTO Zn–Pb DE OLANDIETA (OYARZUN, GUIPUZCOA)

Por

J.M. Herrero, F. Velasco y A. Pequera

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad del País Vasco — Apdo. 644 - BILBAO

RESUMEN

El yacimiento Zn-Pb de Olandieta comprende dos filones de dirección NS, encajados en una serie Carbonífera, junto al stock granítico de Peñas de Haya, en el sector más occidental de los Pirineos. La mineralización presenta una tectonización intensa, originándose una brecha con cantos de siderita, cuarzo, esfalerita y fluorita; matriz de calcita, pirita y calcopirita y cemento de esfalerita, cuarzo, calcopirita y galena. El conjunto aparece distribuido zonalmente en la vertical y en la horizontal y con relación a la distancia al granito. Su mineralización principal es de tipo hidrotermal mesotermal, ligada al final de la orogenia hercínica.

ABSTRACT

The Zn-Pb ore deposit at Olandieta (Oyarzun, Guipúzcoa) comprises two veins, striking approximately NS and cutting across slate beds of the Carboniferous formation, near to Peñas de Haya granitic stock, situated in the western part of Pyrenees. Mineralization shows a cataclastic deformation, arising a breccia with clasts of siderite, quartz, sphalerite and fluorite; matrix of calcite, quartz, pyrite and calcopyrite and cementing material constituted of quartz, sphalerite, galene and chalcopyrite. The ore body displays a vertical and horizontal zonal distribution as well with rapport to granite distance. The main mineralization is of hydrothermal mesothermal origin, related to late hercynian orogeny.

INTRODUCCION

En el macizo de La Rhune-Haya, al Este de la localidad guipuzcoana de Oyarzun, y próximo a la línea divisoria entre las provincias de Guipúzcoa y Navarra, se encuentra el complejo minero de Arditurri, donde ya horadaron los romanos en su búsqueda tenaz de oro y plata. Queda testificado esto por las referencias de Plinio y los restos de galerías de aquella época, que aún persisten en esta región (GASCUE, 1915). En la actualidad, las empresas RCAM y CEMIMSA prosiguen la explotación de todo este conjunto.

El complejo minero de Arditurri (Fig. 1) abarca varios yacimientos Pb-Zn, cualitativamente semejantes respecto a su mineralogía y cuya toponimia responde a factores geográficos y mineros. En su parte más oriental y en contacto con el flanco Oeste del granito de Peñas de Haya, se ubica el yacimiento de Olandieta en el cual centramos nuestro estudio.

La mineralización encaja en materiales pertenecientes al dominio occidental del Paleozoico Vasco, los cuales constituyen una serie litológicamente muy monótona y pobre en fósiles, que corresponde a la facies Culm del Paleozoico superior. Consta, principalmente de esquistos gris azulados a negros, con intercalaciones más o menos potentes de areniscas, conglomerados y calizas, de muy bajo metamorfismo. A pesar de que existe cierta incertidumbre cronológica,

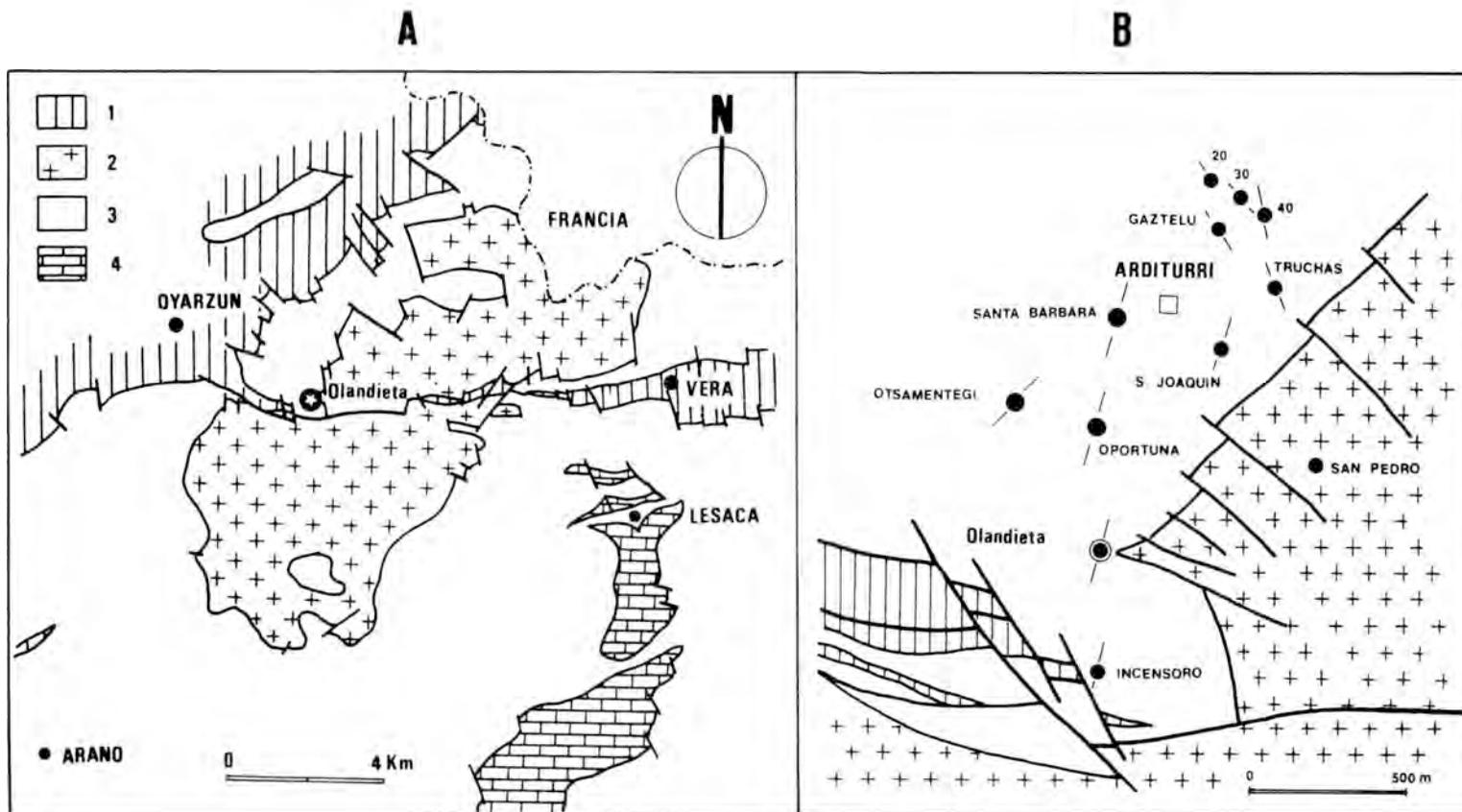


Fig. 1.— Esquema geológico del macizo de Peñas de Haya. A. Localización del yacimiento de Olandieta al SE de Oyarzun (Guipúzcoa). B. Situación de algunos filones en el campo minero de Arditurri. de: 1 = Mesozoico (Trias y Cretácico); 2 = Granito de Peñas de Haya; 3 = Pizarras y esquistos (carbonífero); 4 = Calizas de Aranz (Carbonífero).

esta serie ha sido datada por HEDDEBAUT (1970) como Devónico superior — Carbonífero y posteriormente por CAMPOS (1979) como Westphaliense.

La estructura regional del Paleozoico vasco adopta una forma en Z, obedeciendo a la tectónica hercínica con dos fases de deformación, responsables de importantes cabalgamientos y a la tectónica pirenaica, que de acuerdo con HEDDEBAUT (1973) daría lugar a la formación del arco tectónico vasco.

El granito de Peñas de Haya es un stock hercínico, tardi- o postcinemático, cuya envolvente en superficie posee forma elíptica, con su eje mayor NE—SW y está afectado por numerosas fallas que originan zonas de brechificación importantes, entre las que destaca la falla de Aritxulegi que lo corta transversalmente y marca el límite geográfico de los macizos de Haya y Cinco Villas. Atendiendo al color que presenta la roca, se pueden distinguir tres tipos de facies:

— Facies clara, de tamaño de grano medio a grueso, poco importante y localizada en puntos aislados del stock. Está caracterizada fundamentalmente por leucogranitos cuya composición global es la siguiente: cuarzo, feldespato-K perfitico, plagioclasa, biotita, clorita, mica blanca, circón, apatito, esfena, carbonatos, fluorita, minerales opacos y arcillosos.

— Facies media, de tamaño medio a grueso, a veces con textura porfídica y predominante en extensión sobre las otras. Comprende a granitos con una composición global semejante a la anterior pero con una mayor proporción de biotita y clorita. A esta facies pertenece el granito de la zona de Olandieta.

— Facies oscura, de tamaño fino a medio por regla general, pero que también puede presentar una textura porfídica marcada. La fracción melanocrática es considerable y está definida por biotita, hornblenda y en menor cantidad piroxenos. Se trata, en suma, de granodioritas y cuarzodioritas. Esta facies se diferencia notablemente de las anteriores por el carácter zonal de las plagioclasas, aunque este rasgo puede aparecer en la facies media.

La presencia en los dos primeros tipos de facies de albita intergranular, albita "chess-board" y ciertas disposiciones de los intercrecimientos granofídicos entre el cuarzo y el feldespato, hacen entrever dos estadios de cristalización magmáticos, de acuerdo con las interpretaciones que ofrecen algunos autores: (MEHNERT, 1971; SMITH, 1974): 1) formación de minerales principales y 2) cristalización postmagmática caracterizada por su autometasomatismo sódico.

La aureola metamórfica desarrollada por la intrusión muestra una secuencia de zonas progresivas, que en rocas metapelíticas queda definida como sigue: 1) Zona de pizarras moteadas, 2) Zona de biotita-clorita-(almandino) y 3) Zona de andalucita-biotita-almandino. La existencia de la paragénesis cordierita+andalucita citada por CAMPOS (1979) pertenecería a esta zona. Esta distribución no es uniforme en todos los puntos circundantes del stock, esto es, en los flancos la aureola se muestra muy adelgazada, con rocas correspondientes a la primera zona, por lo general; sin embargo, la parte meridional es mucho más extensa, mostrándose claramente toda la secuencia zona.

Además de las rocas típicas del metamorfismo de contacto se pueden observar también formaciones metasomáticas restringidas a pequeños niveles carbonatados, filones de cuarzo, aplitas y pegmatitas simples. Son muy abundantes los diques de diabasas que atraviesan las pizarras carboníferas y el granito. Para HEUSCHMIDT (1977) la edad de estas diabasas es hercínica y posterior a la intrusión.

ESTRUCTURA Y PETROGRAFIA DEL YACIMIENTO

Las labores de la mina Olandieta afectan principalmente a dos filones que siguen una

dirección aproximada NS, buzando unos 30° a 50° al E, explotados en varias galerías. El espesor de los filones varía de unos niveles a otros, oscilando entre 2 y 4 metros. En general las mineralizaciones son discordantes con la esquistosidad (la s_1 es 52/258), apareciendo en las rocas encajantes una serie de fracturas aproximadamente perpendiculares a los filones, rellenas de cuarzo. Es frecuente una esquistosidad de fractura que se desarrolla paralela a las salbandas. La mineralización se encuentra afectada por numerosos sistemas de fractura transversales (de dirección aproximada EW).

Hacia el N, y en profundidad, los filones se ponen en contacto con las rocas graníticas, mostrando una predominancia de la siderita y el cuarzo sobre el resto de los minerales, mientras que el granito exhibe numerosas fisuras rellenas de carbonatos, que a veces están acompañados de sulfuros.

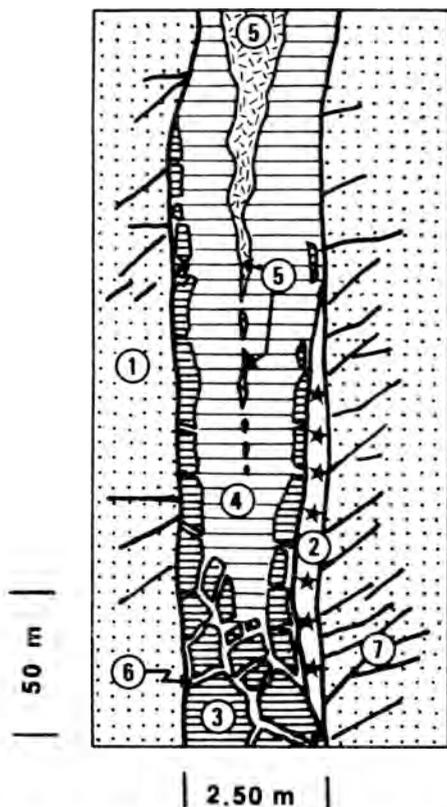


Fig. 2.— Esquema idealizado mostrando la distribución de los minerales que aparecen en el yacimiento de Olandieta 1 = Pizarras y conglomerados (Carbonífero); 2 = Diabasas; 3 = Siderita, cuarzo, calcita y esfalerita; 4 = Cuarzo y esfalerita ("jasperoide"); 5 = Fluorita; 6 = Esfalerita y galena. 7 = Fracturas rellenas de cuarzo.

El esquema de la distribución volumétrica de los minerales en la caja filoniana (Fig. 2) es el siguiente: en profundidad, y en las proximidades del granito, dominan la siderita y el cuarzo, en las zonas intermedias cuarzo y esfalerita de grano muy fino (textura jasperoide), disminuyendo el porcentaje de siderita, que queda reducido a las salbandas y finalmente, en las zonas más externas de los filones y más alejadas del granito hay un mayor predominio de la fluorita con esfalerita, galena y barítina.

Es característica la presencia de una pronunciada brechificación, especialmente en la proximidad a los contactos con el encajante (conglomerados, pizarras, diabasas). En esta brecha, muy heterométrica, los cantos angulosos son de siderita (bloques de hasta medio metro), esfalerita oscura, fluorita y calcita; la matriz es de calcita, cuarzo y sulfuros y el cemento es de esfalerita clara y cuarzo de grano muy fino, con otros sulfuros (Fig. 3).

La composición mineral del yacimiento puede dividirse entonces en:

- 1) Composición de los fragmentos de la brecha mineral.
- 2) Composición del cemento.

LOS FRAGMENTOS DE LA BRECHA

Están constituidos mayoritariamente por carbonatos (la siderita da los bloques más grandes) y cuarzo, así como sulfuros y fluorita. Se han producido en una primera etapa generadora del depósito.

Los carbonatos están asociados a cuarzo y clorita. Los grandes fragmentos de siderita muestran una transición a ankerita en los bordes en contacto con la matriz y se asocia a pequeñas cantidades de pirita, calcopirita y esfalerita. Los pequeños fragmentos de calcita,

inicialmente romboedros, muestran una deformación con alargamiento y redisolución.

Los fragmentos de cuarzo, de tamaño centimétrico, a menudo se asocian con fragmentos de la roca encajante (pizarra y diabasa).



Fig. 3.— Brecha con fragmentos de siderita (sid), fluorita (Fl) y calcita (matriz), cementadas por una asociación de esfalerita y cuarzo (Esf + Qtz).

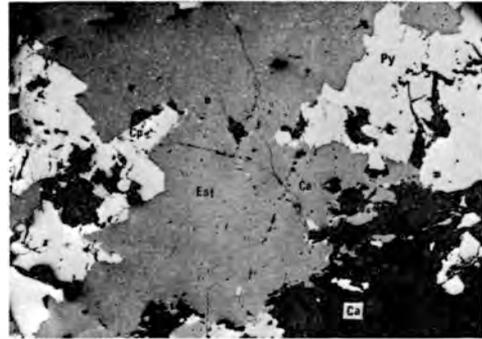


Fig. 4.— Esfalerita - 1 (Esf) con exsoluciones de calcopirita y pirrotina orientadas, asociada a pirita (Py), calcopirita (Cp) y calcita (Ca). Luz reflejada: 200 x.

Entre los sulfuros de la brecha destacan los fragmentos de esfalerita, de un color marrón oscuro, asociados a cristales de calcita. Aunque se conserva bastante mal y en general aparece redisuelta como cemento, en zonas localizadas de los filones pueden observarse fragmentos de esfalerita de hasta 5 cm. La característica más importante de esta esfalerita es la presencia de exsoluciones de pirrotina y calcopirita, orientadas según direcciones cristalográficas (Fig. 4). Así mismo hay inclusiones, con hábitos a veces hipidiomorfos de pirita y calcopirita y raras inclusiones microscópicas de magnetita.

La fluorita, abundante en la parte alta de los filones, se presenta igualmente brechificada y cementada por esfalerita y galena. Comienza a aparecer en las zonas intermedias del filón, asociada a la esfalerita y más raramente a la siderita. Son fragmentos del orden del centímetro, ordenados en hileras en el centro del filón y que van desarrollándose hacia arriba aumentando de tamaño. Esta fluorita, de color blanco a veces con tintes azulados, contiene numerosas inclusiones fluidas primarias, de unos 7 a 15 μm , y secundarias de unos 0.75 μm , orientadas según los planos de exfoliación (111). Los datos decrepitométricos indican temperaturas de homogeneización próximas a los 300°C.

EL CEMENTO DE LA BRECHA

Los minerales que cementan los fragmentos constituyen la segunda etapa de depósito de la fase hidrotermal. Hay que diferenciar el cemento de las partes más internas de los filones, del de las más exteriores. En el primer caso está constituido por una asociación de esfalerita y cuarzo de grano muy fino (Fig. 5), volumétricamente importante a escala del yacimiento, y que confiere a la mena un color muy claro (tonos crema a marrón claro). En algunos puntos el cuarzo ha sufrido una nueva recristalización y desarrolla hábitos idiomorfos. La esfalerita y a veces contiene inclusiones de calcopirita o pirrotina, pero sin ninguna orientación.

En las zonas más apicales de los filones y alejadas de los bordes del granito, el cemento es más oscuro, ya no hay casi cuarzo y predomina la esfalerita con textura

fluidal asociada a pequeñas cantidades de calcopirita, pirita y especialmente galena (Fig. 6). La calcopirita exhibe una alteración a covellina y calcocita en sus bordes y la galena presenta numerosas inclusiones de sulfosales: ullmanita (Ni, Co, Fe) AsS , kobellita $Pb_6Fe-Bi_4Sb_2S_{16}$, bournonita $CuPbSbS_3$, boulangerita $Pb_5Sb_4S_{11}$, freibergita $(Cu, Ag)_8Sb_2S_7$ y cobres grises.

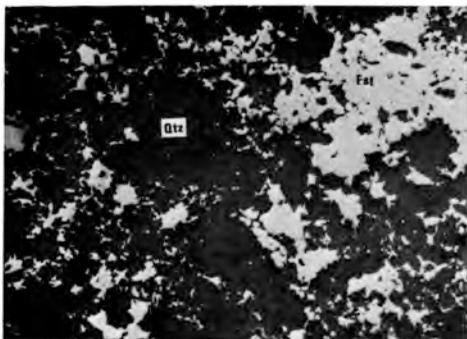


Fig. 5.— Asociación de cuarzo (Qtz) y esfalerita (Esf) generalmente intersticial y con escasas inclusiones de sulfuros. Luz reflejada; 200 x.

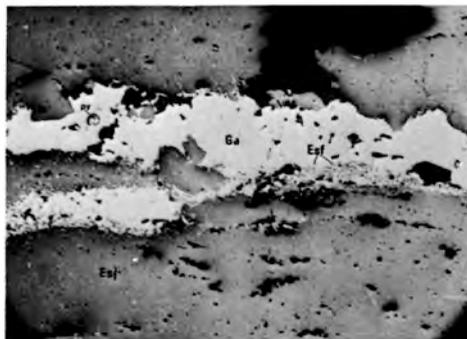


Fig. 6.— Esfalerita — 2 (Esf) con inclusiones de calcopirita, asociada a galena (Ga) con intrusiones de pirita. Luz reflejada; 200 x.

SUCESION PARAGENETICA

Hemos determinado la existencia de cuatro etapas de formación de menas: I, II, III en la fase hidrotermal y IV en la fase supergénica (Figura 7), utilizando la terminología de SMIRNOV (1976).

Los minerales que componen los cantos y la matriz constituyen la etapa I, el cemento corresponde a la etapa II y los minerales que rellenan algunas fracturas pertenecen a la etapa III. La primera etapa se caracteriza por un desarrollo de los carbonatos, cuarzo, esfalerita y fluorita. En las partes apicales de los filones hay baritina masiva, asociada a hematites y goethita. No hemos podido establecer con certeza su posición paragenética. Los sulfuros de hierro son minoritarios.

En la segunda etapa, parte de la siderita ha sido removilizada y se ha transformado parcialmente a ankerita y calcita al perder el hierro. Se ha producido una tectonización intensa que da lugar a la brecha. Se desarrollan fundamentalmente cuarzo y esfalerita de grano muy fino, se producen exsoluciones de calcopirita y pirrotina en la esfalerita y en las partes altas de los filones se desarrolla galena en pequeñas concentraciones con inclusiones de sulfosales.

La tercera generación representa una paragénesis de poca importancia, tanto por el exiguo número de especies minerales como por la cantidad de las mismas respecto al resto de la mineralización. Rellenan pequeñas fracturas (carbonatos, sulfuros, clorita) o recristalizan algunos de los minerales del cemento (cuarzo).

La fase supergénica se desarrolla en las partes de los filones expuestas a la alteración meteórica, en las proximidades de la superficie y en las galerías. La respuesta a las condiciones fisicoquímicas ambientales es la clásica: formación de sulfuros (pirita, calcocita, covellina), sulfatos (yeso, serpierita), carbonatos (hidrocincita, auricalcíta), óxidos e hidróxidos (hematites, goethita, lepidocrocita) y silicatos (hemimorfita).

MINERALOGIA	FASE HIDROTHERMAL			FASE SUPERGENICA
	I	II	III	
Cuarzo	—————			—————
Clorita	---		---	
Siderita	—————			
Ankerita	---	—————	—————	
Calcita	—————			—————
Baritina		—————		
Pirita	—————	—————	---	Supergénica
Esfalerita	—————	—————	---	
Pirrotina	---	---		
Calcopirita	—————	—————	---	Alteración
Marcasita	---	---		---
Fluorita	—————			
Galena	---	---	—————	
Sulfosales			—————	
Min. superg.				—————
ETAPAS DE FORMACION	I	II	III	IV

Fig. 7.— Diagrama paragenético de sucesión para las fases hidrotermal y supergénica en el yacimiento de Olandieta.

DISCUSION

Para deducir un modelo genético válido es preciso comparar los datos observables de las relaciones entre mineralización y roca encajante, con los datos genéticos que nos facilita el estudio mineralógico de las asociaciones encontradas.

El estudio morfológico del yacimiento Zn-Pb de Olandieta nos permite poner de manifiesto tres aspectos fundamentales del mismo: la naturaleza filoniana de las mineralizaciones, la tectónica de fracturación intensa con que han sido afectadas y la zonalidad mineralógica presente.

La naturaleza filoniana de la mineralización es evidente según hemos expuesto en el anterior apartado. Los filones de Olandieta pueden relacionarse al norte con los de Oportuna y Santa Bárbara y al sur con el filón Incensoro (Fig. 1B). En general las mineralizaciones siguen paralelas al contacto granítico, posteriores a la intrusión del magma y a la inyección de los diques de diabasa. Así mismo se ven afectadas por diversos juegos de fracturas y fallas responsables de la intensa brechificación sin- y post-mineral, tal como se desprende de las texturas y estructuras estudiadas.

Respecto a la distribución de los minerales, se observa por una parte una zonación vertical a la escala del filón ya comentada, además de una polaridad lateral (VELASCO et al., 1980). Esto queda constatado en el interior de los filones por la siguiente sucesión: pizarras → diabasa → siderita → cuarzo + esfalerita → fluorita (establecida en las partes medias del filón de Olandieta) con tendencia a adoptar una disposición simétrica con respecto al plano medio del filón, ocupado por fluorita. Estos elementos de zonación corroboran la hipótesis más sencilla de que el depósito mineral se ha realizado a partir de una solución hidrotermal ascendente a lo largo de fracturas.

Así mismo se observa una zonalidad lateral, a la escala del campo minero de Artiturri en función a la distancia al borde de contacto con el granito. Concretamente, en el interior del granito, fuera de esta área, hay filones de siderita-cuarzo (mineralizaciones de San Pedro); en la proximidad inmediata al contacto, los filones son principalmente de siderita-esfalerita (mina Olandieta) y al alejarnos del granito los yacimientos son fundamentalmente de esfalerita-fluorita-galena (mina de Otsamentegi).

Respecto al control de la mineralización, no parece residir únicamente en la existencia de bancos de conglomerados intercalados en la serie de pizarras, ya que éstos pueden estar o no resentes como roca encajante. Sin embargo sí podemos respetar la hipótesis de que son antiguas fracturas ocupadas por diabasa las que con más frecuencia se han mostrado como superficies de debilidad ante la continuidad de esfuerzos tectónicos, permitiendo el paso a las soluciones hidrotermales y actuando de este modo como control de la mineralización. Esta hipótesis está de acuerdo con el hecho de que se encuentre la diabasa en muchos puntos como roca encajante y haya permitido a los mineros utilizarlas como guía en la prospección.

De lo anteriormente expuesto y los datos resumidos en la Fig. 7, podemos distinguir en la historia del yacimiento Zn-Pb de Olandieta una fase hidrotermal principal, ligada al hidrotermalismo post-intrusivo, desarrollada en dos etapas mineralógicas bajo control tectónico. Ni la tercera etapa, también hidrotermal, ni la fase final de alteración supergénica, tienen interés económico por su carácter minoritario.

Los estudios mineralógicos de la fase hidrotermal principal nos revelan temperaturas de formación del orden de 250^o–300^oC aplicando el sistema de equilibrio Fe–Zn–S (KULLERUD, 1953, 1964; ARNOLD, 1969; BARTON & TOULMIN, 1966; SCOT & BARNES, 1971) y los resultados decrepitométricos de la fluorita. En estos cálculos hemos supuesto que el depósito de la primera etapa se desarrolló en un régimen de presiones débiles, inferiores a los 500 bares (PESQUERA, 1976; HERRERO, 1978), compatible con el desarrollo de la alteración propilítica de las diabasas encajantes. Clasificamos, por tanto, el yacimiento de Olandieta como mesotermal y de acuerdo con su posición respecto de la roca magnética, apomagnético y acrobatolítico, siguiendo la nomenclatura de SMIRNOV (1976).

En relación al origen de los elementos metálicos de las soluciones no hemos resuelto la disyuntiva clásica de las teorías relativas al origen de los yacimientos (AMSTUTZ, 1964; ROUTHIER, 1963): ¿origen endo o exo? Por una parte la zonalidad vertical y horizontal (lateral) a escala local y de distrito parecen indicar un estrecho parentesco con la historia de la intrusión magnética, que en un extremo sería el foco generador de la mineralización. Por otra parte, algunos análisis efectuados en pizarras próximas al granito, en el área estudiada, manifiestan altos contenidos en plomo y cinc. Es por esto que queda para futuras investigaciones la resolución del problema que determine el carácter familiar o extraño de estas mineralizaciones epigenéticas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos las facilidades y ayuda prestadas por IMINSA y en particular a los colegas Fermín Aionso, Francisco Ruiz y Amalio Llanos. También queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr. Fortunè, de la Universidade Toulouse por su colaboración y discusión crítica de algunos aspectos de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- AMSTUTZ, G.C. (1964).— Proceeding of the VI International Sedimentological Congress. Delf, 1963. En *Sedimentology and Ore Genesis*. Elsevier Pub. Co. 184 p.
- ARNOLD, R.G. (1969).— Pyrrhotite phase relations below $304 \pm 6^{\circ}\text{C}$ at < 1 atm. total pressure. *Econ. Geol.* **64**, 405–419.
- BARTON, P.B. Jr. & TOULMIN, P. III (1966).— Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.* **61**, 815–849.
- CAMPOS, J., GARCIA-DUEÑAS, V., SOLE, J. y VILLALOBOS, L. (1975).— *Memoria de la Hoja núm. 65 (Vera de Bidasoa)*. Mapa Geol. de España 1:50.000. IGME. Madrid.
- CAMPOS, J. (1979).— Estudio geológico del Pirineo Vasco al W del río Bidasoa. *Munibe. Soc. Ciencias Aranzadi*. San Sebastián. Año **31**, núm. 1–2, 3–139.
- GASCUE, F. (1915).— Los trabajos mineros romanos de Arditurri (Oyarzun). *Boletín del IGME*, **36**, 219–229.
- HEDDEBAUT, C. (1970).— Sur l'âge des formations paléozoïques du massif des Cinco Villas (Pays basque espagnol). *C.R. Somm. Séances Soc. Géol. France*, **6**, 205–207.
- HEDDEBAUT, C. (1973).— *Etudes géologiques dans les massifs paléozoïques basques*. Thèse Univ. Sc. Techn. Lille, Francia.
- HERRERO, J.M. (1978).— *Estudio mineralógico y metalogénico del yacimiento plombo-cincífero de Olandieta (Oyarzun, Guipúzcoa)*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Bilbao.
- HEUSCHMIDT, B. (1977).— *Le gîte plombo-zincifère de Modesta (Navarre, Espagne) et ses controles tectoniques*. Thèse doct. ing. Univ. Claude Bernard, Lyon, Francia.
- KULLERUD, G. (1953).— The FeS-ZnS system. A geological thermometer. *Norsk. Geol. Tds.* **32**, 61–148.
- KULLERUD, G. (1964).— Review and evaluation of recent research on geological significant sulfide-type systems. *Forsch. Miner.* **41**, 221–270.
- MEHNERT, K.R. (1971).— *Migmatites and the origin of granitic rocks*. Elsevier Pub. Co. 405 p.
- PESQUERA, A. (1976).— *Estudio mineralógico y metalogénico de los yacimientos Pb-Zn de Vera de Bidasoa y Sumbilla*. Tesis de Licenciatura. Univ. de Bilbao.
- PESQUERA, A. y VELASCO, F. (1979).— Estudio metalogénico del yacimiento Pb-Zn de Vera de Bidasoa (Navarra): Mina Modesta. *Soc. Esp. Mineralogía*. Vol. **1** (Extra), 43–50.
- ROUTHIER, P. (1963).— *Les gisements métallifères. Géologie et principes de recherche*. 2 Vol. Masson et Cie. París.

- SCOTT, S.D. & BARNES, H.L. (1971).— Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.* **66**, 653–669.
- SMIRNOV, V.I. (1976).— *Geology of mineral deposits*. Mir Pub. Moscú.
- SMITH, J.V. (1974).— *Feldspar minerals*. 3 Vol. Springer-Verlag.
- VELASCO, F., HERRERO, J.M. y PESQUERA, A. (1980).— Contribución al estudio de las mineralizaciones Pb–Zn en el entorno del macizo granítico de Peñas de Haya (Guipúzcoa – Navarra). *Libro Homenaje a Solé Sabaris*. (en prensa).

MINERALOGIA DE LOS YACIMIENTOS DE BUEN CONSEJO Y LOS BLANCOS. SIERRA DE CARTAGENA. MURCIA.

Por

J.A. López García y R. Lunar Hernández

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Geología,
Universidad Complutense de Madrid

RESUMEN

En el presente trabajo se describen la paragénesis que aparecen en los yacimientos de Buen Consejo y Los blancos, dentro de la Sierra de Cartagena, en la provincia de Murcia.

La paragénesis de ambos yacimientos es muy similar, estando formada por pirita, marcasita, esfalerita, goethita y lepidocrocita como minerales principales, y calcopirita, pirrotina, arsenopirita, boulangerita, tetraedrita y covellina como minerales accesorios.

Se estudian las texturas que presentan estos yacimientos, por la incidencia que tienen en el tratamiento industrial, así como los minerales portadores de la plata.

ABSTRACT

The paragénesis, wich appear in "Buen Consejo" and "Los Blancos" ore deposits both situated inside the Cartagena hills, in Murcia province, are described in the present paper. The paragénesis of both ore deposits is very similar and it's formed by pyrite, marcasite, sphalerite, goethite and lepidocrocite as principal minerals and by chalcopyrite, pyrrhotite, arsenopyrite, boulangerite, tetrahedrite and covellite as accessory ones.

The textures of these ore deposits have also been studied because of the incidence they've in the industrial treatment and the minerals bearing silver.

1.- INTRODUCCION

En este trabajo se han estudiado los yacimientos situados en el borde NE. de la zona minera de La Unión. Cartagena (Murcia).

Desde el punto de vista geológico, estas mineralizaciones se encuentran dentro de la Sierra de Cartagena, en el dominio interno de las Cordilleras Béticas. Este dominio se caracteriza por un apilamiento de mantos de corrimiento, debidos a la orogenia Alpina.

En la zona de Cartagena se reconocen dos unidades. La unidad Nevado-Filábride y la unidad Alpujarride. Dentro de estas unidades aparecen las mineralizaciones más importantes en forma de mantos, que son concordantes o peneconcordantes con las rocas adyacentes.

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio mineralógico y textural de estos yacimientos, así como la determinación de los minerales portadores de plata.

Estas mineralizaciones de la Sierra de Cartagena han sido explotadas desde tiempos de fenicios y romanos por lo que los trabajos existentes son muy numerosos. Refiriéndonos a aquellos de la última década, merecen destacarse los trabajos de M^a JOSE PAVILLON (1969) (1973). Así mismo los de OEN, FERNANDEZ y MANTECA (1975) en el que se estudian las condiciones físico-químicas de formación de los yacimientos; y el de OVEJERO, JACQUINS y SERVAJEAN (1977) en el que se estudian las mineralizaciones, englobadas en el contexto geológico.

2.- ESTUDIO DE LA MINERALIZACION

Dentro de la Sierra de Cartagena, se encuentran dos tipos de paragénesis, que presentan una zonación tanto en horizontal como en vertical (OEN et al. 1975).

– Una paragénesis óxidos – hidróxidos – sulfuros – carbonatos – sílice, que aparece en la zona central de la Sierra y que no ha sido estudiada en este trabajo.

– Una paragénesis sulfuros – carbonatos – sílice que aparece en las zonas más externas de la Sierra. Dentro de esta paragénesis se han estudiado los yacimientos de Buen Consejo y Los Blancos.

Paragénesis de Buen Consejo y Los Blancos

Las mineralizaciones de Los Blancos y Buen Consejo presentan unas paragénesis muy similares aunque su posición estratigráfica es diferente, por lo cual se describen conjuntamente.

La paragénesis está formada por pirita, marcasita, esfalerita y galena como minerales principales y como minerales accesorios pirrotina, calcopirita, arsenopirita, tetraedrita, boulangerita y covellina.

En Buen Consejo aparecen además lepidocrocita y goethita como minerales principales.

A continuación se describen los minerales que aparecen como resultado de las observaciones microscópicas realizadas sobre diferentes secciones pulidas:

Pirita

Es el mineral más abundante, se presenta en granos idiomorfos o subidiomorfos, o bien en forma masiva.

La pirita presenta a menudo inclusiones de pirrotina de pequeño tamaño y menos frecuentemente lleva inclusiones de arsenopirita. A veces la galena aparece rellenando fracturas y huecos en este mineral. También aparece la pirita con intercrecimientos de esfalerita (fig. 1) y con minerales de la ganga.

Es muy frecuente la transformación de pirita en marcasita a favor de fracturas y bordes de granos (fig. 2) y en las zonas más superficiales de Buen Consejo la pirita aparece transformándose en lepidocrocita y goethita.

También se han observado en algunas secciones pulidas granos de pirita coloidal o melnikovita (fig. 3).

Marcasita

Procede de la alteración de pirita, y en menor proporción de pirrotina. Se presenta en forma masiva y a veces en cristales pseudomorfos de pirita. Aparece frecuentemente intercrecida con esfalerita y a veces también con galena.

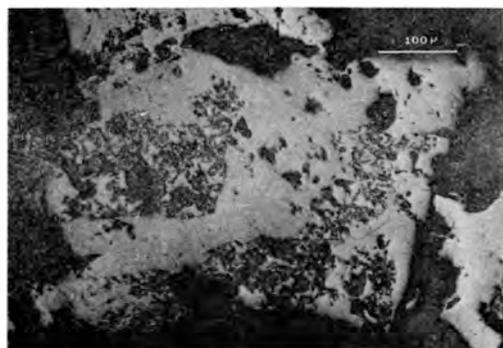


Fig. 1.— Intercrecimiento de esfalerita (gris claro) en pirita. Yacimiento Buen Consejo. NP x 50.

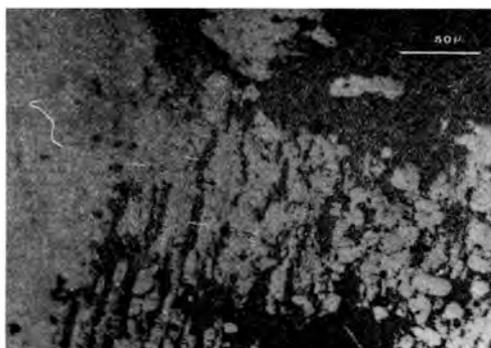


Fig. 2.— Transformación de pirita en marcasita. Yacimiento Los Blancos. NP x 100.

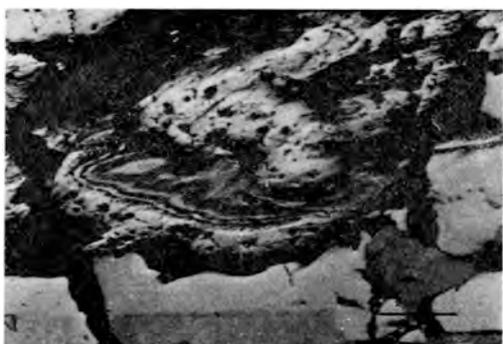


Fig. 3.— Melnicovita con textura coloidal, pirita (blanco) y esfalerita (gris medio). Yacimiento Los Blancos. NP x 25.

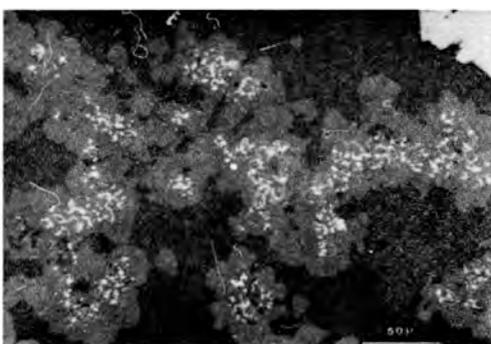


Fig. 4.— Emulsiones de calcopirita en esfalerita. Yacimiento Los Blancos. NP x 100.



Fig. 5.— Galena relleno huecos en pirrotina. Yacimiento Los Blancos. NP x 50.

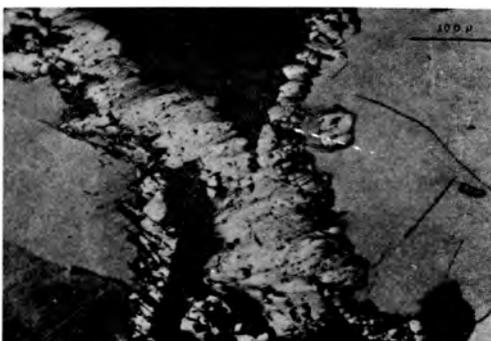


Fig. 6.— Transformación de pirrotina (gris medio) marcasita (gris claro). Yacimiento Los Blancos. NP x 50.

Esfalerita

Mineral principal, más escaso que pirita y marcasita. Se presenta en granos de tamaño variado, subidiomorfos o alotriomorfos. Contiene la esfalerita inclusiones de pirita, pirrotina, galena, calcopirita y tetraedrita. Con marcasita forma intercrecimientos fuertes. También es muy frecuente la asociación esfalerita-calcopirita, este último mineral se presenta en desmezclas dentro de los granos de esfalerita (fig. 4).

Galena

Es el mineral más escaso de los minerales principales. Aparece en forma de cristales de tamaño variado a veces idiomorfos.

Presenta inclusiones de pirrotina, esfalerita y calcopirita. También aparece rellenando huecos y fracturas en pirita y pirrotina (fig. 5), así como en los bordes de esfalerita, formando mixtos periféricos. En algunos casos los bordes de galena aparecen alterados a carbonatos.

Goethita y Lepidocrocita

Aparecen como minerales principales en Buen Consejo. Se forman a partir de pirita, a favor de bordes de grano y fracturas y su proporción disminuye al aumentar la profundidad en el yacimiento.

Minerales accesorios

Dentro de los minerales accesorios, la pirrotina se presenta con mayor abundancia, llegando a ser mineral principal en alguna ocasión; en estos casos presenta huecos rellenos de galena y alteración en los bordes a marcasita (fig. 6). Lo más frecuente es que la pirrotina aparezca en inclusiones dentro de pirita.

La calcopirita aparece muy relacionada siempre con la esfalerita, en desmezclas e inclusiones dentro de ésta. Se altera a covellina. La arsenopirita es muy escasa, y aparece relacionada con la pirita. Boulangerita y tetraedrita son muy escasas. La primera aparece generalmente en inclusiones en galena, mientras que la tetraedrita aparece asociada a blenda y calcopirita y a veces en inclusiones en galena. La covellina aparece muy aisladamente como producto de la alteración de la calcopirita.

3.— INCIDENCIA DE LAS TEXTURAS EN EL GRADO DE LIBERACION DEL MINERAL

Para estudiar la influencia de las texturas que presentan estas menas, en el proceso de tratamiento por flotación, se han recogido muestras de concentrados, que en el proceso de concentración tuvieron mala diferenciación, con objeto de determinar sus causas.

Las muestras estudiadas se caracterizan por la presencia de numerosos mixtos, de éstos, los más importantes por su cantidad se describen a continuación:

— Mixtos esfalerita — Marcasita y esfalerita — pirita

Los mixtos esfalerita — marcasita son más abundantes, ya que en general el grado de intercrecimiento con la esfalerita es mayor que el de la pirita, por lo que su liberación es más difícil.

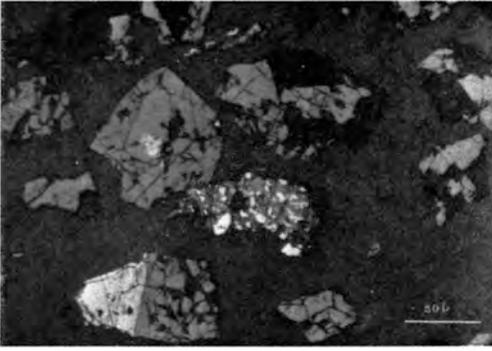


Fig. 7.— Mixtos de calcopirita (cp) y esfalerita (sl). Marcasita (Mc) y esfalerita, y esfalerita con ganga (negro). Muestras de concentrados. NP x 100.

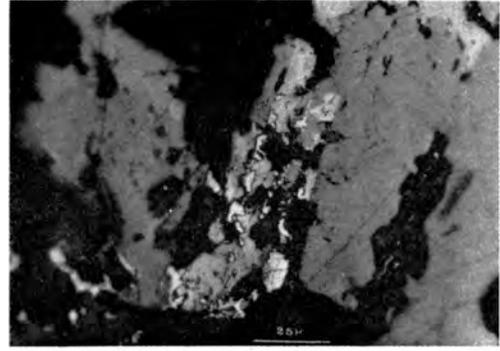


Fig. 8.— Tetraedrita (T) en contacto con calcopirita (cp) y esfalerita (sl). La zona marcada corresponde aproximadamente a la zona en que se hizo barrido para distribución de la plata en la planta de la figura 10. NP x 200.

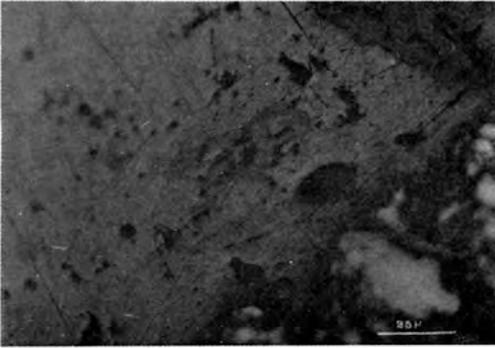


Fig. 9.— Inclusión de tetraedrita en galena. La zona marcada corresponde a la zona en que se hizo el barrido para distribución de la plata en la figura 11. NP x 200.



Fig. 10.— Barrido de distribución de plata en tetraedrita. La distribución no es homogénea, y el contenido es pequeño.

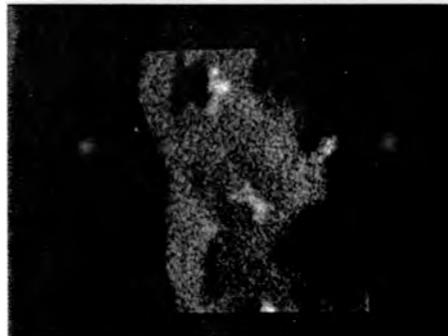


Fig. 11.— Barrido de distribución de plata en freibergita. Se observa la distribución no homogénea de la plata dentro del cristal.

– Mixtos esfalerita – calcopirita

Su presencia es relativamente abundante. Son granos de esfalerita con exoluciones de calcopirita en su interior, cuya separación es difícil por el método de flotación.

– Mixtos esfalerita – galena

En este tipo de mixtos, la galena se sitúa con frecuencia en los bordes de la esfalerita, formando los llamados mixtos periféricos.

– Mixtos esfalerita –marcasita – galena

Son granos de esfalerita, con marcasita y galena en su interior; con un tamaño de grano bastante pequeño, y un grado de intercrecimiento variable (fig. 7).

De las muestras estudiadas se deducen como factores texturales que dificultan el proceso de separación mineral por flotación los siguientes:

– Presencia de minerales de la ganga, intercrecidos con minerales de la mena, o su presencia en los bordes de los granos.

– Presencia de marcasita sustituyendo a pirita. La marcasita en general presenta un grado de intercrecimiento mayor con los restantes minerales de la paragénesis, que la pirita.

– Exoluciones de calcopirita en esfalerita. Su separación es importante por el método de flotación ya que el tamaño de molienda es mayor que el de los granos por lo que la esfalerita en sus concentrados presentará impurezas.

– La presencia de galena en los bordes de esfalerita cuando forma mixtos periféricos, puede dar lugar a una concentración de esfalerita en los concentrados de galena.

4.– MINERALES PORTADORES DE PLATA

Dada la importancia económica de la plata y al observarse en los análisis químicos un exceso de este elemento en la relación Ag/Pb si la plata estuviera solamente contenida en la galena, se ha tratado de identificar otros minerales portadores de plata. Para ello se han estudiado diversas muestras de concentrados, y otras del yacimiento de Los Blancos, por medio de luz reflejada y microsonda electrónica.

Además de la galena, los únicos minerales portadores de plata encontrados en estas muestras han sido los de la serie isomorfa tetraedrita – tenantita.

En las muestras de concentrados, se han encontrado tetraedritas con un tamaño de grano pequeño, relacionadas con esfalerita y generalmente en incursiones en este mineral.

El contenido en plata determinado en la microsonda electrónica varía entre el 0,5 por ciento y el 3 por ciento. Así mismo en estas muestras de concentrados se han encontrado galenas con un contenido en plata de hasta un 3 por ciento.

La tetraedrita en las muestras del yacimiento de Los Blancos aparece asociada a esfalerita y calcopirita (fig. 8) o en inclusiones dentro de la galena (fig. 9).

Por microsonda electrónica se ha determinado que la tetraedrita asociada a esfalerita tiene un contenido en plata entre el 0,5 por ciento y el 1 por ciento. Un barrido mediante esta técnica, en este mineral para determinar la distribución de la plata, puso de manifiesto que este elemento no tiene una distribución uniforme (fig. 10).

En la tetraedrita incluida en galena se determinó un contenido en plata del 20 por ciento aproximadamente. Correspondiendo por tanto este mineral al término freibergita de la serie tetraedrita – tenantita.

En el barrido de distribución de la plata se observa que tampoco es completamente homogénea esa distribución, y que la galena que la rodea no está enriquecida en este elemento (fig. 11).

Aunque la presencia de tetraedrita en la mineralización es escasa, sus contenidos en plata pueden justificar el desfase de la relación Ag/Pb que se manifiesta en los análisis químicos.

5.– BIBLIOGRAFIA

- OEN I.S.; FERNANDEZ J.C.; MANTECA, J.I. (1975).— The Lead Zinc and Associated Ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geol.* 70, 1259–1278.
- OVEJERO G.; JACQUIN J.P.; SERVAJEAN G. (1976).— Les minéralisations et leur contexte géologique dans la Sierra de Cartagena (Sud-Est de L'Espagne). *Bull. Soc. Geol. France* XVIII núm. 3, 619–633.
- PAVILLON M.J. (1969).— Les minéralisations plombo-zincifères de Cartaghène (Cordillères bétiques, Espagne): *Mineralium Deposita* 4, 368–385.
- PAVILLON M.J. (1972).— *Paleogeographies, volcanismes, structures, minéralisations plombo-zincifères et héritafes dans L'Est des Cordillères Bétiques (Zones internes)*: These, Université de Paris. 623 p.

CAOLINIZACIONES ASOCIADAS A LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS METÁLICOS DEL SUROESTE DE ESPAÑA: I. MINAS DE THARSIS Y LA ZARZA

Por

J. Poyato⁽¹⁾, J.L. Pérez-Rodríguez⁽¹⁾, G.K. Strauss⁽²⁾,
E. Lopera⁽²⁾ y F. González-García⁽¹⁾

(1) Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas,
Universidad de Sevilla y Centro de Edafología
del C.S.I.C. (Sevilla).

(2) Compañía de Azufre y Cobre de Tharsis.
Tharsis (Huelva).

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la caolinización de las rocas asociadas a los yacimientos de sulfuros metálicos de Minas de Tharsis y Mina de La Zarza, pertenecientes a la Faja Pirítica Hispano-Portuguesa.

La caolinización se ha efectuado sobre rocas pertenecientes al Conjunto Volcánico Sedimentario (Minas de Tharsis) y sobre pizarras del Culm (Mina de La Zarza). La caolinita aparece acompañada de illita, metahalosita, clorita, alunita, jarosita, goethita, cuarzo, etc., en diversas proporciones, según la zona de toma de muestras. La caolinización se atribuye, fundamentalmente, a la acción de las soluciones ácidas procedentes de la hidrólisis de los sulfuros, si bien, también es de tener en cuenta la acción de las aguas de infiltración y las de agentes hidrotermales, que pudieron encontrar fáciles vías de acceso a través de importantes fallas existentes en algunas zonas de toma de muestras.

ABSTRACT

Kaolinisation of rocks associated to the metallic sulphide deposits of the Tharsis and the Zarza mines in the Spanish-Portuguese pyrite belt has been studied.

The kaolinisation has been formed on rocks belonging to the volcanic-sedimentary complex (Tharsis mines) and to the Culm slates (Zarza mine). Kaolinite are accompanied with illite, metahalloysite, chlorite, alunite, jarosite, goethite, quartz, etc., in different proportions depending of the sample localization. The kaolinisation is mainly due to the hydrogen supplied by the sulphuric leaching acid, although the effect of percolated water and of hydrothermal actions, through faults located in the surroundings can not be ruled out.

1.— INTRODUCCION

El estudio de la alteración de las rocas asociadas a los yacimientos de sulfuros metálicos es de una gran importancia, tanto a la hora de dilucidar la naturaleza de los agentes implicados en el proceso de alteración, como por su utilidad en la prospección minera.

Estudios de alteraciones hidrotermales asociados a venas metalíferas (GONZALEZ BONORINO, 1959) han permitido el establecimiento de diversos esquemas de alteración, cuyo origen se explica en términos de frentes químicos que se desarrollaron a medida que los fluidos

se alejaban lateralmente del conducto. En otros casos (POYATO et al., 1979), las especies características estructurales de los yacimientos desempeñan una función primordial en el proceso de alteración, estando éste no tan estrechamente relacionado con el origen de las masas metálicas, y si con la hidrólisis posterior de los sulfuros.

Los yacimientos de sulfuros metálicos de Tharsis y La Zarza (Huelva) ofrecen un excelente campo de estudio de estas alteraciones, dado que se dispone de un detallado estudio geológico de esta área, fruto del trabajo de varios investigadores (STRAUSS et al., 1974; STRAUSS, 1970).

En el presente trabajo se estudia la composición mineralógica de los materiales alterados tomados en distintas zonas de ambas explotaciones mineras y se establecen diversas hipótesis acerca del origen de la caolinización.

2.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1.- DESCRIPCION GEOLOGICA

Los yacimientos de Minas de Tharsis y La Zarza se sitúan dentro de la Faja Pirítica Hispano-Portuguesa (Fig. 1), que constituye la parte central del Geosinclinal Devónico-Carbonífero y representa la unidad tectónica meridional del Macizo Hesperico Hercínico.



Fig. 1.— Situación y extensión de la Faja Pirítica (rayado) y de sus minas más importantes (Según STRAUSS et al., 1974).

Las rocas de la Faja Pirítica pueden agruparse en tres grandes grupos litoestratigráficos, que de muro a techo son:

- El grupo de pizarras y cuarcitas, de edad Devónico Superior, en su parte alta.
- El Complejo Volcánico Sedimentario, del Tornai-Visense Inferior.
- El grupo "Culm", compuesto por pizarras y grauwas del Visense Superior y pisos superiores del Carbonífero.

Es en el Complejo Volcánico Sedimentario (C.V.S.) donde se encuentran todas las mineralizaciones de sulfuros piríticos masivos y de manganeso.

En Tharsis el C.V.S., al que pertenecen las muestras estudiadas, alcanza potencias de hasta 400 m y se compone principalmente, de volcanitas ácidas y básicas submarinas, sedimentos arcillosos y limolíticos acompañados por cherts, radiolaritas y escasas calizas, aparte de las importantes mineralizaciones de sulfuros sinsedimentarios.

En La Zarza se presentan las mismas unidades litoestratigráficas que en la zona de Tharsis, si bien las muestras se tomaron en pizarras del Culm.

2.2.— DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

2.2.1.— Minas de Tharsis

En esta explotación minera se tomaron muestras de tres puntos distintos: Filón Norte, Sierra de Bullones y Filón Sur (Fig. 2).

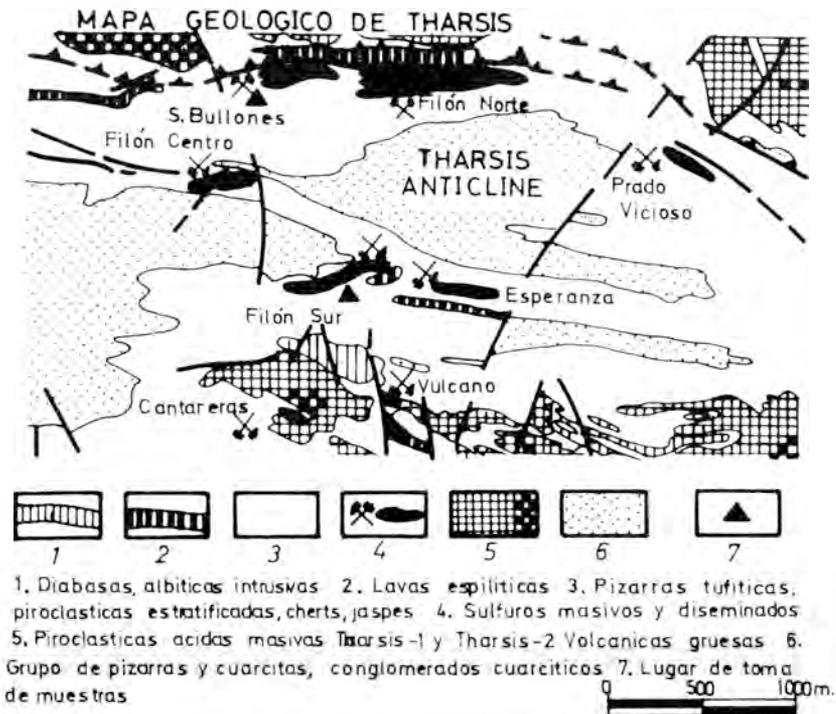


Fig. 2.— Mapa geológico de Tharsis.

En el Filón Norte se tomaron tres muestras (FN-1, FN-2 y FN-3), en distinto grado de alteración, sobre tobas cineríticas pertenecientes al primer volcanismo ácido de Tharsis, en una zona donde convergen dos importantes fallas de direcciones N90E y N40E. (Fig. 3).

En la corta de Sierra Bullones se recogieron dos series de muestras de pizarras, en parte tufíticas: una en el vértice W de la corta y otra en el flanco S (Fig. 3). En el vértice W de la corta se tomaron cuatro muestras: una (SB-6) en la masa de gossan, dos (SB-4 y SB-5) a su izquierda y una (SB-7) a su derecha. En el flanco S de la corta, en una zona de falla, se tomaron tres muestras: la SB-9 en el hastial N de la falla, la SB-10 en el hastial S y próxima a una masa de gossan, y la SB-8 en el relleno de la falla.

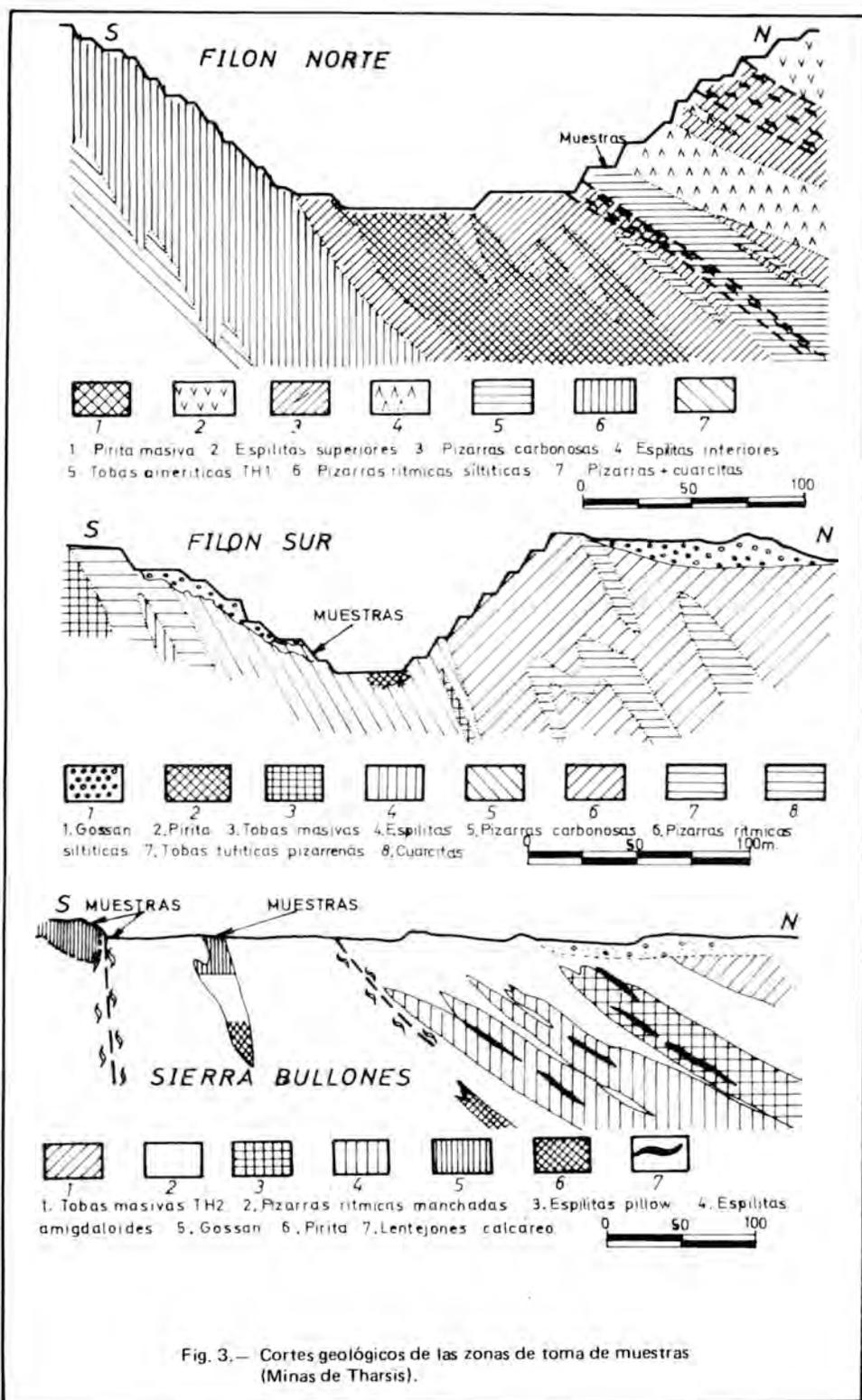


Fig. 3.— Cortes geológicos de las zonas de toma de muestras (Minas de Tharsis).

En la corta del Filón Sur se tomaron tres muestras (FS-11, FS-12 y FS-13) sobre pizarras carbonosas y en la zona inferior de la montera gossonizada (Fig. 3). La muestra FS-11 es muy arenosa, mientras que la FS-12 y FS-13 son más arcillosas, habiéndose tomado estas dos en la misma vertical a 100 m al W de la FS-11.

2.2.2.— Mina de la Zarza

En esta explotación minera se tomaron muestras de dos puntos distintos: uno situado al W de la antigua corta y otro en el lugar conocido como La Cantera, encima de la mina actualmente en explotación (Figs. 4 y 5).

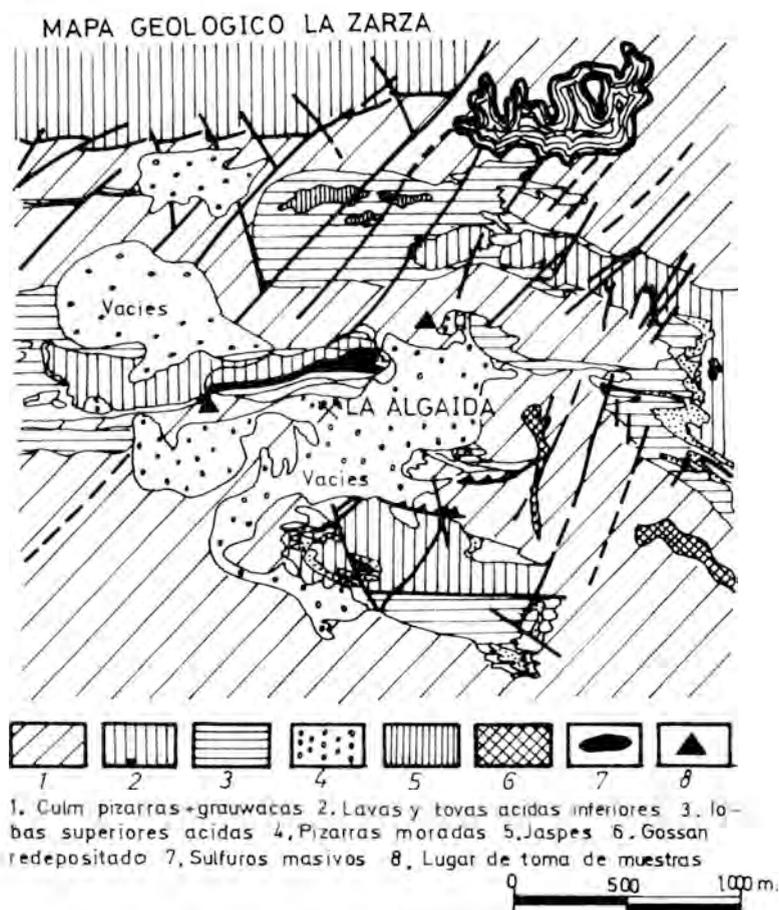
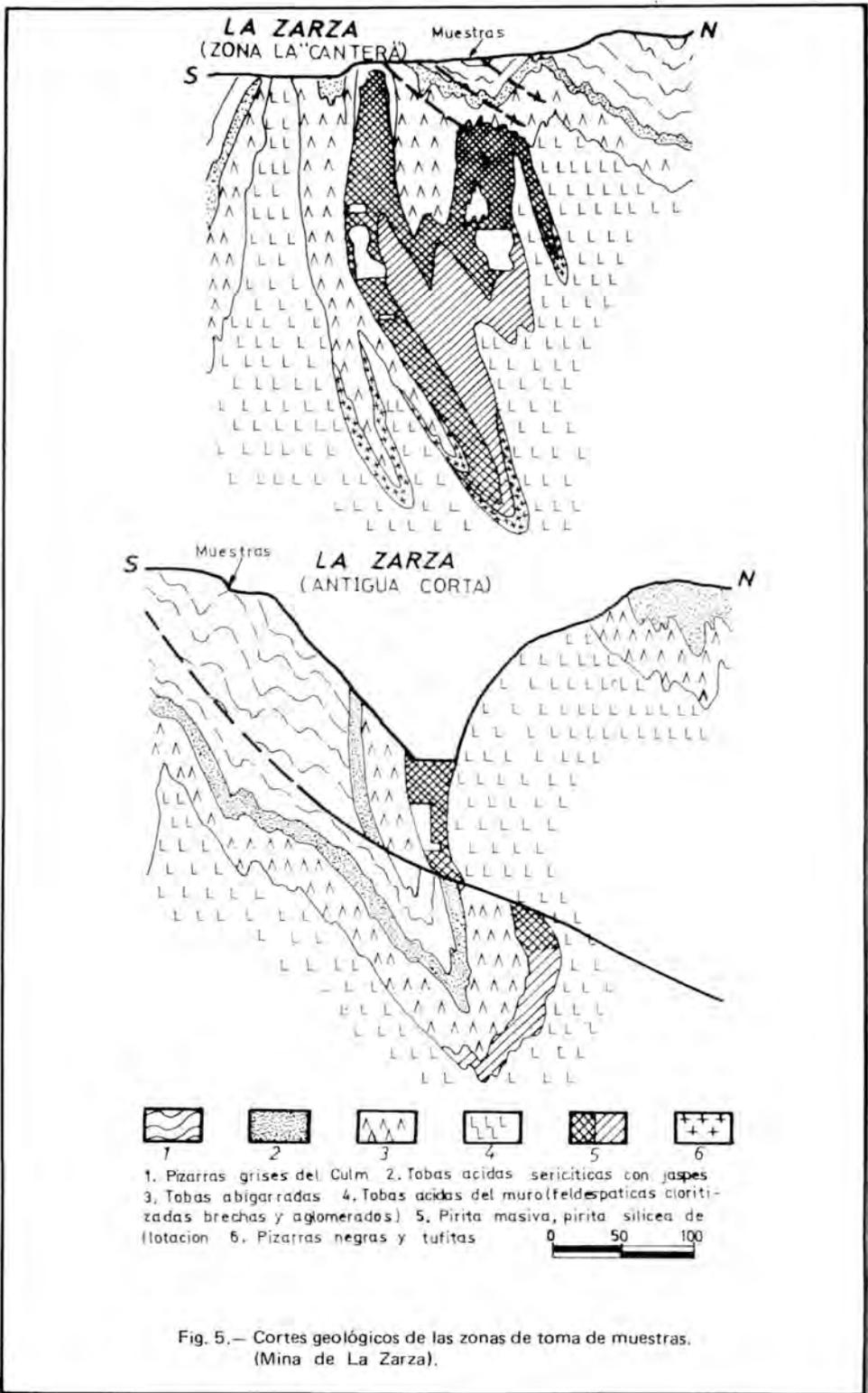


Fig. 4.— Mapa geológico de la Zarza.

Al W de la antigua corta se tomó la muestra ZAC-14, una pizarra alterada de color blanzuzco y en La Cantera se tomaron las muestras ZC-15 y ZC-16, también pizarras alteradas, pero de color amarillento.

2.3.— METODOS EXPERIMENTALES

Se han usado las siguientes técnicas experimentales: difracción de rayos X, análisis químico y microscopía electrónica.



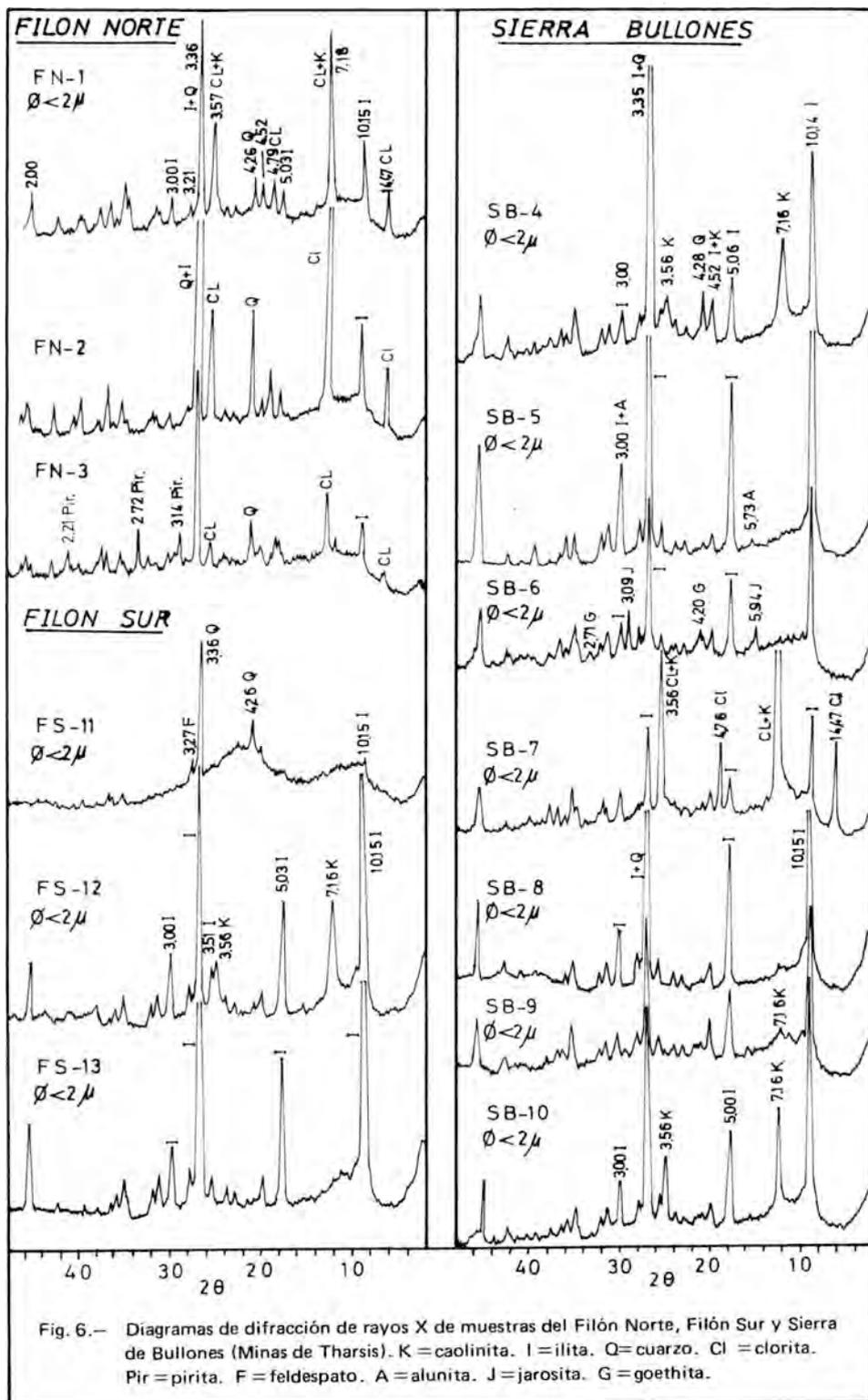


Fig. 6.— Diagramas de difracción de rayos X de muestras del Filón Norte, Filón Sur y Sierra de Bullones (Minas de Tharsis). K = caolinita. I = ilita. Q = cuarzo. Cl = clorita. Pir = pirita. F = feldespato. A = alunita. J = jarosita. G = goethita.

3.— RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.— DIFRACCION DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRONICA

3.1.1.— Minas de Tharsis

Filón Norte

En la Fig. 6 se dan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras FN-2, FN-3 y de la fracción de $\phi < 2\mu$ extraída de la FN-1. Las tres muestras presentan difracciones características de cuarzo (3,33, 5,26A, etc.), illita (10,15, 5,00A, etc.) y otras a 7,16 y 14,47 A que, en el caso de las muestras FN-2 y FN-3 desaparecen por tratamiento ácido, lo que prueba su pertenencia a cloritas. La desaparición de la difracción a 14,47 A y la disminución de la intensidad relativa de la de 7,16 A en la muestra FN-1 tras el tratamiento ácido confirma, además, la presencia de caolín en esta muestra.

Hay que hacer notar, también, la presencia de difracciones de pirita (3.14, 2.72, 2.21 A) en el diagrama de la muestra FN-3.

Sierra de Bullones

La composición mineralógica de las muestras SB-4, SB-5, SB-6 y SB-7, tomadas al W de la corta, se indica en la Fig. 6 en la que se presentan los diagramas de rayos X de la fracción de $\phi < 2\mu$ extraída de las mismas.

La muestra SB-5 es ilítica, detectándose también en la misma indicios de alunita (3,00 y 5,83 A) y cuarzo. La muestra SB-6 es también ilítica, si bien contiene, además, jarosita (3,09 y 5,94 A) y goethita (4,20 y 2,71 A). La muestra SB-4 es ilítico-caolinítica, con pequeña proporción de cuarzo y la SB-7 consta de illita, clorita y calonita.

Se observa, pues, un enriquecimiento en caolín a ambos lados de la masa de gossan (Fig. 7).

<u>Masa de gossan</u>			
<u>Muestra</u> SB-4	<u>Muestra</u> SB-5	<u>Muestra</u> SB-6	<u>Muestra</u> SB-7
Caolín, ← Illita.	← Illita, Alunita	Illita, → Goethita, Jarosita.	Caolín Illita, Clorita

Fig. 7.— Secuencia de alteración de las muestras tomadas en el vértice W de la Corta de Sierra Bullones.

El estudio por microscopía electrónica confirma las conclusiones obtenidas en el estudio por difracción de rayos X, en cuanto a la naturaleza de los minerales de la arcilla presentes. En la Fig. 8, correspondiente a la muestra SB-6, se observan láminas de caolinita y un cristal de goethita, y en la Fig. 9, correspondiente a la muestra SB-7, se observan paquetes de caolinitas y tubos de metahalosita, si bien estos últimos parecen en proporción muy pequeña.

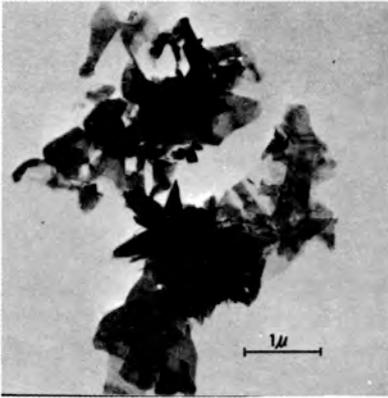


Fig. 8.— Muestra SB-6 ($\phi < 2\mu$). Cristales de goethita y láminas de mica.

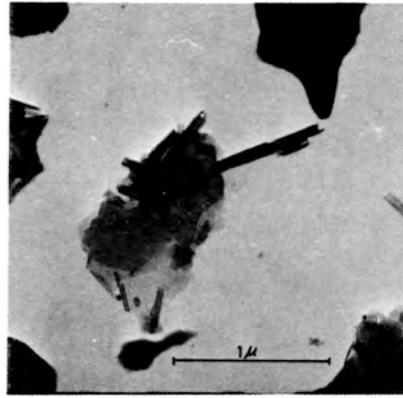


Fig. 9.— Muestra SB-7 ($\phi < 2\mu$). Cristales de caolinita, tubos de metahalosita y láminas de mica.

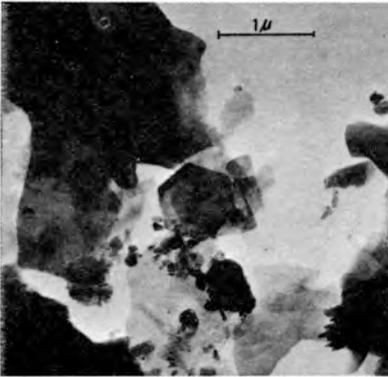


Fig. 10.— Muestra SB-9 ($\phi < 2\mu$). Cristal hexagonal de caolinita. Láminas de mica.

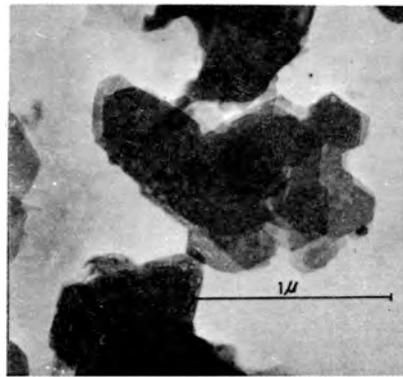


Fig. 11.— Muestra SB-10 ($\phi < 2\mu$). Paquetes de caolinitas de marcada morfología hexagonal.

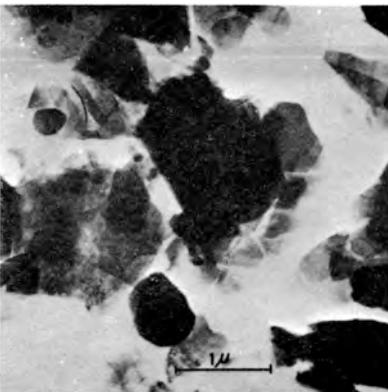


Fig. 12.— Muestra FS-12 ($\phi < 2\mu$). Láminas de mica y paquetes de caolinitas.

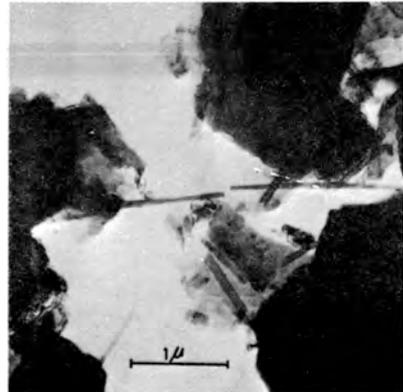


Fig. 14.— Muestra ZC-15 ($\phi < 2\mu$). Láminas de mica y caolinita y tubos de metahalosita.

En la Fig. 6 se indica la composición mineralógica de las muestras SB-8, SB-9 y SB-10, tomadas en el flanco S de la corta, en la zona de falla. Las muestras SB-8 y SB-9 tienen una composición mineralógica muy similar; son fundamentalmente ílíticas, con impurezas de cuarzo, si bien, la muestra SB-9 presenta una difracción más visible a 7,16 Å, correspondiente a material caolínítico. La muestra SB-10 es ílítico-caolínítica. Se observan, pues, una mayor caolinización en el hastial S de la falla, que se encuentra en las proximidades de una masa de gossan.

El estudio al microscopio electrónico de la muestra SB-9 permite la observación de una gran profusión de láminas micáceas y de algunos cristales de caolinita (Fig. 10). En la muestra SB-10 se observa una mayor abundancia de caolinita y algunos tubos aislados de metahaloisita; las calinitas muestran una morfología hexagonal muy marcada (Fig. 11).

Filón Sur

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras FS-11, FS-12 y FS-13, tomadas en la zona inferior de la montera gossanizada, se dan en la Fig. 6.

La muestra FS-11 se compone, casi exclusivamente, de cuarzo, al que acompañan indicios de feldespato-K (Difracción a 3,217 Å) e illita. La muestra FS-13 es ílítica y la FS-12 es ílítico-caolínítica.

En la microfotografía al microscopio electrónico de la muestra FS-12 (Fig. 12) pueden observarse láminas micáceas junto a placas hexagonales de caolinita.

3.1.2.— Mina de la Zarza

En la Fig. 13 se dan los diagramas de rayos X de la muestra ZAC-14, tomada al W de la antigua corta, y de las muestras ZC-15 y ZC-16, tomadas en La Cantera.

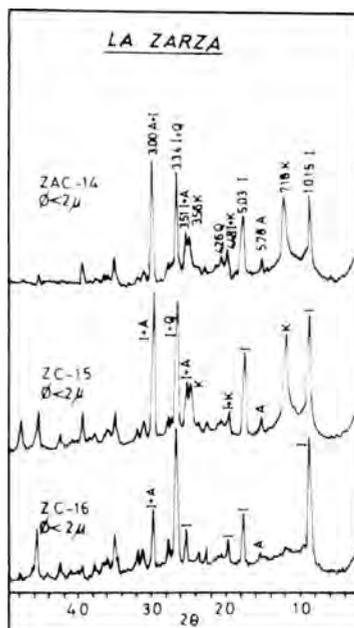


Fig. 13.— Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ZAC-14, ZC-15 y ZC-16. (Mina de la Zarza).

La muestra ZAC-14 está compuesta de illita, caolinita y alunita, junto con una pequeña proporción de cuarzo. La muestra ZC-15 presenta una composición análoga a la anterior, mientras que en la ZC-16 el material caolinítico está prácticamente ausente, estando constituida por illita con indicios de alunita.

En la microfotografía al microscopio electrónico de la muestra ZC-15 (Fig. 14) pueden observarse láminas micáceas junto a láminas de caolinita y tubos de metahaloisita.

3.2.— ANALISIS QUIMICO

Algunos datos de análisis químico de las fracciones de $\phi < 2\mu$ extraídas de las diversas muestras estudiadas se dan en la tabla I.

TABLA I.— Datos de análisis químico de las fracciones de $\phi < 2\mu$

Muestra	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
FN-1	5,75	0,07	3,17	3,87	0,14
SB-4	1,35	0,14	0,70	0,70	0,67
SB-5	1,48	0,08	0,34	7,74	0,27
SB-6	10,88	0,08	0,33	6,80	0,27
SB-7	9,30	0,07	5,01	3,28	0,24
SB-8	1,67	0,14	0,03	7,64	0,27
SB-9	8,22	0,11	0,50	6,19	0,27
SB-10	1,80	0,14	0,33	6,36	0,27
FS-11	0,75	0,26	0,02	0,68	0,07
FS-12	0,88	0,09	0,34	5,91	0,41
FS-13	1,16	0,06	0,33	6,05	0,43
ZAC-14	1,88	0,18	0,60	6,68	1,05
ZC-15	1,04	0,07	0,33	5,70	0,20
ZC-16	5,04	0,19	0,78	6,80	0,76

En la muestra FN-1, tomada en el Filón Norte, el elevado contenido de MgO se atribuye a la presencia de clorita. Los datos de difracción de rayos X están también de acuerdo con la presencia de una clorita rica en hierro, por lo que la mayor parte del contenido de Fe₂O₃ que arroja el análisis se atribuye a la clorita, sin desechar la contribución de óxidos de hierro libres presentes en el medio. El porcentaje de K₂O se atribuye a su contenido en illita.

De las muestras tomadas en el vértice W de la corta de Sierra Bullones, los mayores contenidos de Fe₂O₃ los presentan la SB-6 y SB-7, debido, principalmente, en el caso de la SB-6 a la presencia de óxidos de hierro libres y jarosita, y en el caso de la SB-7 a su contenido en clorita. Los porcentajes de MgO de la muestra SB-7 se adscriben a la clorita presente, y los de K₂O de todas estas muestras de Sierra Bullones a los minerales micáceos existentes.

Las muestras tomadas en el flanco S de la corta de Sierra Bullones presentan altos contenidos en K₂O, como se deduce de su alto contenido en minerales micáceos. El mayor contenido en Fe₂O₃ de la muestra SB-9 se atribuye a una mayor presencia de óxidos de hierro libres en la misma.

Las muestras FS-12 y FS-13, tomadas en el Filón Sur, presentan unas características

similares en cuanto a los componentes analizados, atribuyéndose el contenido en K_2O , a su elevada proporción de minerales micáceos.

En las muestras ZAC-14 y ZC-16, tomadas en la mina de La Zarza, el dato de análisis más característico respecto a los anteriormente comentados en las demás muestras, es su mayor porcentaje en Na_2O . Este hecho unido al mayor contenido en alunita de estas dos muestras induce a considerar que el sodio sustituye, en parte, al potasio en la estructura de la misma. Los porcentajes de K_2O se atribuyen a la illita y alunita presentes. El mayor contenido en Fe_2O_3 de la muestra ZC-16 se adscribe a su mayor contenido en óxidos de hierro.

4.— CONSIDERACIONES GENÉTICAS

De los datos suministrados por las técnicas experimentales empleadas y del estudio de las características geológicas de las distintas zonas de toma de muestras, cabe establecer las siguientes consideraciones respecto al origen de la caolinización.

En la masa alterada del Filón Norte la caolinización se debe, fundamentalmente, a los siguientes factores:

- Acción hidrotermal producida por los fluidos que ascendieron por las importantes fallas, ya señaladas, que cortan a estos materiales. Apoya esta hipótesis la presencia de cuarzo ligado a las fracturas.

- Acción de lavado producida por las aguas de infiltración que percolan a favor de las fallas antes citadas.

- Posible lixiviación producida por las aguas cargadas de soluciones minerales procedentes de la masa metálica próxima, también afectada por las fallas, y que por percolación ascendente podrían alcanzar estos materiales.

- Hidrólisis de las impregnaciones de pirita que contienen algunas rocas, lo que origina un ataque ácido a las mismas.

En la masa alterada del vértice W de la corta de Sierra Bullones la alteración se debe al ataque de las soluciones sulfúricas procedentes de la hidrólisis de los sulfuros metálicos. La presencia de jarosita en la muestra SB-6, tomada en la masa de gossan, y de indicios de alunita en la muestra SB-5, tomada a la izquierda, confirma que el pH va aumentando a medida que el frente ácido se aleja del gossan, ya que, según se deduce de datos de estabilidad (LOPEZ AGUAYO et al, 1977), la jarosita se forma a un pH más ácido que la alunita. El ataque ácido va causando la destrucción de las cloritas presentes, y a una cierta distancia de la masa de gossan se van alcanzando las condiciones de acidez adecuadas para originar la caolinización de las pizarras.

Las muestras caolinizadas tomadas en el flanco S de la corta de Sierra Bullones, en la zona de falla, deben su alteración a la acción de las aguas meteóricas que se infiltraron por la falla, unida a fluidos hidrotermales que ascendieron por la misma. Apoya esta segunda hipótesis de presencia de cuarzo ligado a las fracturas. La mayor caolinización observada en el hastial S de la falla (Muestra SB-10) se debe a que a la acción de los dos factores descritos se superpone la de hidrólisis de la masa de sulfuros próxima.

La caolinización de las muestras tomadas en el Filón Sur se debe a la intensa lixiviación de las aguas meteóricas que se acidifican al actuar sobre la masa de sulfuros que las cubrían. El ataque ácido ha sido tan intenso en algunas zonas, que ha conducido a una silicificación casi total (caso de la muestra FS-11).

En las muestras tomadas en la zona denominada La Cantera, en la mina de La Zarza, la caolinización se atribuye al efecto combinado de las dos siguientes posibilidades:

— Acción de las soluciones ácidas procedentes de la hidrólisis de la masa de sulfuros que afloran al S del punto de la toma de muestras.

— Acción de los fluidos hidrotermales que pudieron ascender por las fallas existentes de dirección N40E.

En las muestras tomadas al W de la antigua corta de la mina de La Zarza la caolinización se atribuye a la acción de las soluciones ácidas procedentes de la hidrólisis de la masa de sulfuros metálicos próximos.

En todos los casos parece ser que el material caolinítico se ha originado a partir de la illita presente en las muestras, ya que tan sólo en algunas se han observado impurezas de feldespatos, cuya contribución a la formación del caolín sería, por tanto, prácticamente despreciable.

La alunita aparece en algunas de las muestras (sobre todo en las de La Zarza) asociada con caolinita e illita, pudiendo proceder de ambas, como se deduce de los datos de estabilidad de la alunita en función de las actividades de H_2SO_4 y K_2SO_4 (SCHOEN et al., 1973), pues, dependiendo de la concentración de H^+ , la alunita puede formarse a partir de las micas a concentraciones altas de K^+ , o de la caolinita o concentraciones de K^+ relativamente bajas.

5.— BIBLIOGRAFIA

- GONZALEZ BONORINO, F. (1959).— Hydrothermal alteration in the Front Range mineral belt, Colorado. *Bull. Geol. Soc. of America*, **70**, 53–90.
- LOPEZ AGUAYO, F., LA IGLESIA, A. y DOVAL, M. (1977).— New data on stability relations of alunite and jarosite. *Proc. VIII Int. Kaolin Symp. Madrid-Rome*.
- POYATO, J., GONZALEZ GARCIA, F., GARCIA RAMOS, G. y PEREZ RODRIGUEZ, J.L. (1979).— Propiedades y proceso de génesis de caolines de Cerro Colorado (Riotinto, Huelva). *Anal. Edaf. y Agrob.*, **38**, (5–6), 779–794.
- SCHOEN, R., WHITE, D.E. y HEMLEY, J.J. (1973).— Argillization by descending acid at Steamboat Springs, Nevada. *Clays and Clay Min.*, **22**, 1–22.
- STRAUSS, G.K. (1970).— Sobre la Geología de la Provincia Piritífera del Suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal). *Mem. I.G.M.E.* **77** Madrid.
- STRAUSS, G.K., FERNANDEZ ALONSO, F. y MADEL, J. (1974).— La Faja Piritica Hispano-Portuguesa y el papel de la Geología en su investigación minera. *Industria Minera*, **149**, 3–12.

PARTE IV
MINERALOGIA DE ARCILLAS

MINERALOGIA DE LOS SEDIMENTOS PLIOCENO–PLEISTOCENOS DE LA DEPRESION DE GUADI–BAZA (GRANADA). I ORIGEN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA

Por

E. Sebastián Pardo, M. Rodríguez Gallego y F. López Aguayo

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Granada

RESUMEN

Los sedimentos de edad Plioceno–Pleistocenos de esta cuenca están constituidos en parte por rocas de precipitación química depositadas en un medio acuoso y en parte por materiales detriticos y cuyo medio de depósito fue claramente fluvial s.l.

Los minerales de la arcilla que aparecen son: illita, paragonita, clorita, caolinita, montmorillonita y paligorskita. Del análisis cuantitativo, así como de su distribución, unido a consideraciones derivadas del análisis de diferentes parámetros cristalquímicos (eje b_0 , cristalinidad, tamaño de cristalito, incremento angular entre las reflexiones $d(0,0,10)$ de illita-paragonita, índice de Biscaye, etc.) se concluye que la illita, paragonita, caolinita, clorita y una parte de la montmorillonita son heredados, mientras que la paligorskita y parcialmente la montmorillonita son de neoformación.

Así mismo, estos estudios han permitido determinar que el área fuente primordial se sitúa al sur de la depresión, y está constituida esencialmente por los materiales del Complejo Alpujárride y con menor entidad los correspondientes al Complejo de Sierra Nevada.

ABSTRACT

The Pliocene–Pleistocene sediments of this basin are builded by rocks of chemical precipitation and detrital materials deposited in fluviale environments.

Clay minerals present are: Illite, paragonite, chlorite, kaolinite, montmorillonite and paligorskite. From the semiquantitative analysis, mineralogical distribution and considerations on some crystalchemical parameters (b_0 , crystallinity, crystalline size, angular increment between the d_{0010} reflections of illite-paragonite, Biscaye index, etc.), we think that the illite, paragonite, kaolinite, chlorite and partially montmorillonite are inherited, while palygorskite and other part of montmorillonite are neoformed.

These studies have permitted also to determinate that main source area is located towards south of the basin, and it is mainly constituted by the Alpujárride Complex materials and with lesser importance by those of the Sierra Nevada Complex.

1.– INTRODUCCION

La publicación de los resultados sobre la mineralogía de los materiales de edad Plioceno–Pleistoceno que afloran en la Depresión de Guadix–Baza se aborda en una serie de tres trabajos. En este primero se discute el origen de los minerales de la arcilla, su posible procedencia y áreas fuentes.

Los dos trabajos siguientes recogerán los resultados obtenidos sobre la mineralogía global y de las fracciones finas de los dos sectores en que se puede dividir esta depresión.

2.- LOCALIZACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

La Depresión de Guadix-Baza se sitúa en la parte oriental de la provincia de Granada; entre las Hojas topográficas 5-10 (Jaén), 6-10 (Baza), 5-11 (Granada) y 6-11 (Almería) a escala 1:200.000 editadas por el Servicio Geográfico del Ejército.

Se pueden considerar como límites relativos los relieves que la rodean. Se diferencian dos sectores, que quedan separados, parcialmente, por las sierras de Baza y el Jabalcón: Sector Occidental (o de Guadix) y Sector Oriental (o de Baza-Huércar).

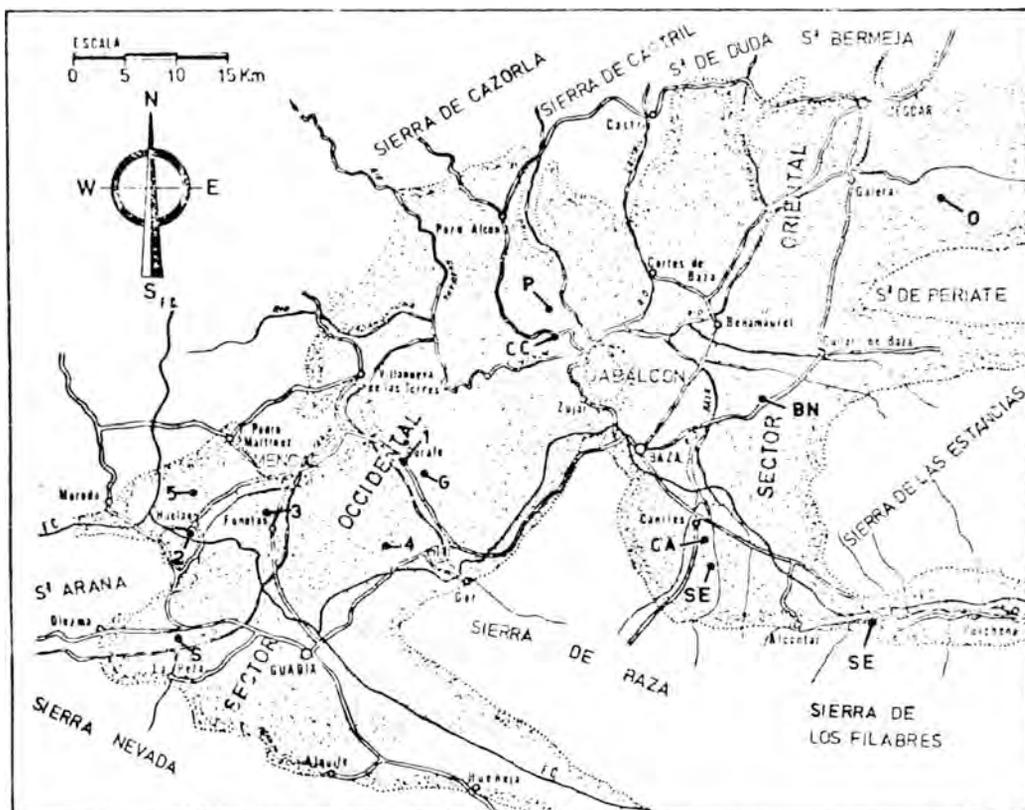


Fig. 1.- Esquema de situación, comunicaciones y división en sectores de la Depresión de Guadix-Baza.
Localización de las columnas litográficas.
Formación de Guadix: (6) Columna de "Gorafe"; (5) "Río Fardes".
Formación Lacustre: (1) Columna de "Campillo"; (2) "Estación de Huelago"; (3) "Cerro de los Pinos"; (4) "Solana del Zamborino"; (5) "Solana de los Pedrosches".
Formación de Baza: (P) "El Puntal"; (CC) "Cuevas del Campo"; (BN) "Baza Norte"; (O) "Orce".
Formación de Serón-Caniles: (CA) "Caniles"; (SE) "Serón".

La figura 1 corresponde al mapa de situación, comunicaciones, principales poblaciones y sectores de esta depresión, en el que se presentan las columnas litológicas estudiadas.

Desde el punto de vista geológico, esta depresión se desarrolla sobre el contacto entre las zonas Bética y Subbética. Su borde Sur lo constituyen los relieves béticos de Sierra Nevada,

Sierra de Baza y Sierra de Filabres; los bordes E, W, y parte del N. materiales subbéticos. En esta depresión se depositaron sedimentos neógenos—cuaternarios con grandes potencias y variaciones de facies, tanto en sentido vertical como lateral, que descansan discordantemente sobre los materiales plegados y erosionados de las zonas Bética, Subbética y Prebética (VERA, 1969). Los materiales de estas tres zonas aparecen localmente representados y de modo especial en los dos macizos que emergen dentro de la depresión Mencal y Jabalcón.

3.— ANTECEDENTES

No existe en la bibliografía ningún trabajo sobre la mineralogía de esta región, a excepción del estudio que, sobre una zona restringida del Sector Occidental, realizó uno de nosotros (E.S.P.) como Tesis de licenciatura.

En cambio el conocimiento estratigráfico, sedimentológico y paleontológico es bastante completo y está siendo constantemente revisado en los últimos años por diferentes autores.

A continuación se mencionan algunos de los trabajos más interesantes. Los primeros antecedentes se remontan al siglo pasado y se deben a SILVERTOP (1834) y VON DRASCHE (1879). Desde entonces hasta el año 1970 diversos autores estudiaron algunos sectores restringidos de esta cuenca, destacando los trabajos de FALLOT, et al. (1960 y 1967) y MALDONADO (1969).

La aportación de mayor interés respecto a los materiales que rellenan la Depresión de Guadix—Baza se debe a VERA (1970a y 1970b). Este autor diferenció dos grupos de materiales:

- a) *Mioceno*, constituido por margas, areniscas y limos marinos.
- b) *Plioceno—Cuaternario antiguo*, discordantes sobre los miocenos.

En el Plioceno definió cuatro formaciones diferentes, de acuerdo con sus características litoestratigráficas:

1.— Formación de Guadix (previamente definida por VON DRASCHE), constituida por materiales detríticos, que ocupa casi todo el sector occidental de la depresión.

2.— Formación de Gorafe—Huélago rodeada completamente por la formación de Guadix, y en la que dominan las rocas de precipitación química.

3.— Formación de Baza, constituida, en su mayor parte, por calcilitas, aflora en el sector oriental de la depresión.

4.— Formación de Serón—Caniles, constituida por conglomerados, arenas y, localmente, lutitas y calizas arrecifales; ocupa el sector meridional de la parte oriental de la Depresión.

PEÑA (1974), diferenció además la formación, “Solana del Zamborino”, esencialmente lacustre, y que consta de un solo miembro formado fundamentalmente por calizas alternando con materiales detríticos. La edad de esta nueva formación es Pleistoceno medio—Riss Wurn, correspondiendo el conjunto de los materiales al Plioceno—Pleistoceno.

Finalmente PEÑA (1979) propone una nueva nomenclatura en las que las formaciones las eleva al rango de grupo y establece unas conclusiones coherentes con las obtenidas en esta serie de trabajos.

Los antecedentes mineralógicos se deben a SEBASTIAN PARDO (1974), quien estudió los materiales de la formación de Gorafe—Huélago. Entre sus resultados más importantes destacan la descripción de la paligorskita y su significado en el medio sedimentario, así como la evolución general de estos materiales.

4.— RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados acerca de la composición mineralógica de las muestras consideradas (muestra total y fracciones menores de 2 y 20 micras) se obtuvieron utilizando la difracción de rayos X, método de polvo. Los parámetros cristaloquímicos usados, así como los valores de los poderes reflectantes de los distintos minerales, están recogidos en la Tesis Doctoral de SEBASTIAN PARDO (1979).

La asociación mineralógica encontrada en los materiales de la Depresión varía según la formación considerada. Así, en las formaciones de Guadix y Serón—Caniles aparecen: illita, paragonita, clorita, caolinita y montmorillonita; mientras que en las de Baza y Lacustre hay además paligorskita.

Por otra parte, se pueden destacar dos hechos:

a) La razón illita/montmorillonita es muy variable, y b) La paligorskita se encuentra en zonas restringidas de la depresión que corresponden a medios con una importante actividad química; por tanto, cabe pensar en la existencia de, al menos, dos tipos de procesos en el depósito de los materiales de la depresión: herencia y neoformación.

El estudio de un elevado número de muestras obliga a reflejar los resultados de una manera resumida sin que por ello se pierda una visión global de conjunto de la zona estudiada. Por dicha razón, se han utilizado gráficos y tablas-resúmenes con los valores medios de cada columna.

4.1.— Minerales Heredados

4.1.1.— Illita

Es el mineral más abundante en los niveles de marcado carácter detrítico. En la fracción limo supera constantemente el 75 por ciento del contenido en filosilicatos.

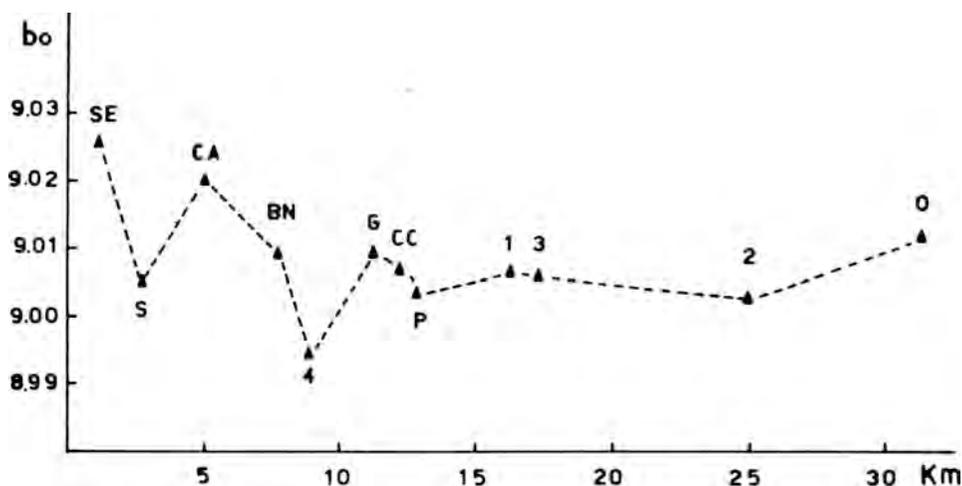


Fig. 2.— Relación entre el eje b_0 de las illitas y la distancia al área fuente.

El análisis sistemático de diversos parámetros cristaloquímicos de este mineral, tales como tamaño medio de cristalito, b_0 y espaciado basal y su comparación con los correspondientes a los materiales de los relieves circundantes de la Depresión, permite suponer que el área fuente básica lo constituyen los micaesquistos y filitas de los complejos Nevado-Filábride y Alpujarride. No obstante, no se puede descartar que los materiales Subbéticos puedan tener importancia local como área fuente de algunas ilitas.

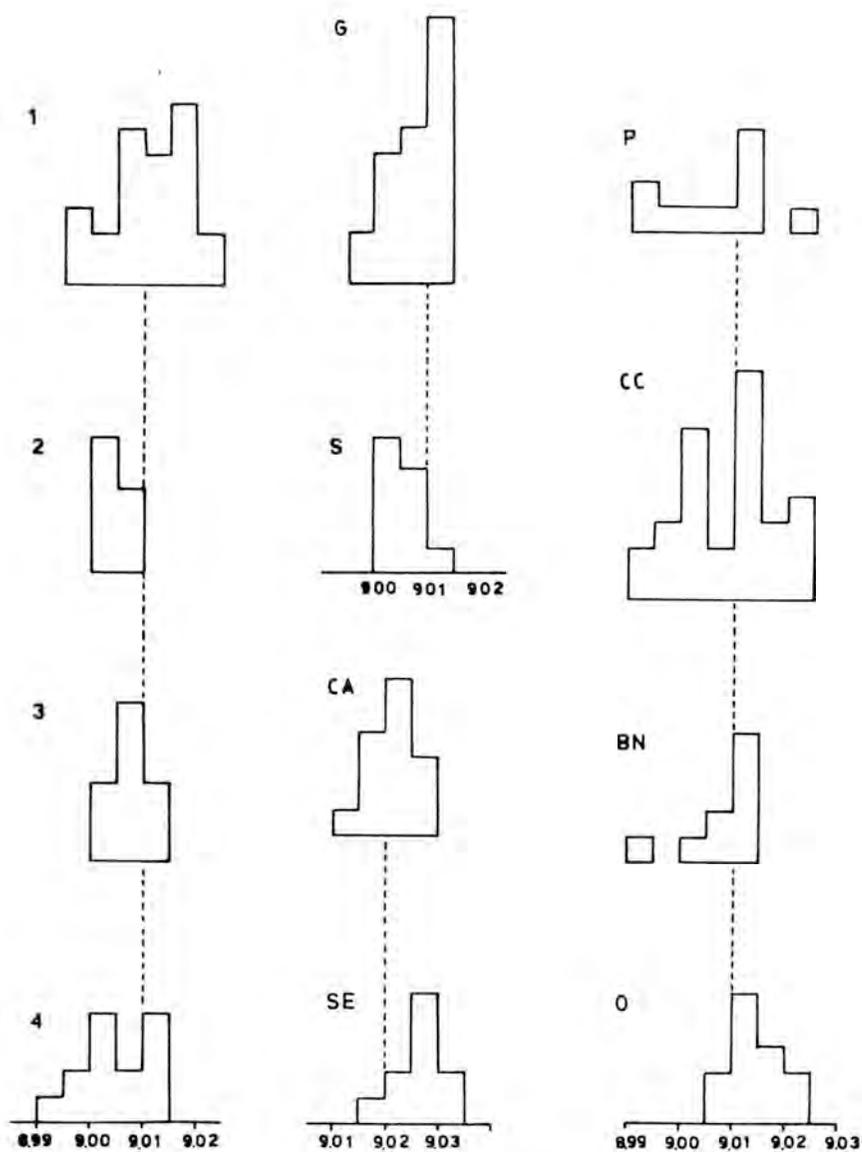


Fig. 3.— Histogramas de frecuencias de los valores del parámetro b_0 en ilitas.

Teniendo en cuenta estos datos, la variación del parámetro b_0 se ha representado, figura 2, en función de la distancia a los materiales del Complejo Alpujarride considerados como área fuente principal; pues tales materiales son los más próximos a la mayoría de las columnas. Otros hechos observados, que se discutirán más adelante, apoyan esta idea. Por otra parte, el intento de correlacionar la variación de b_0 con la distancia a otros relieves de la Depresión no es significativo.

La distancia (en Km) se ha medido en relación al contacto de los materiales alpujarrides más cercanos a cada columna, siguiendo la dirección de la red hidrográfica actual, por consiguiendo los datos se dan por defecto. No obstante, como lo que interesa es la variación relativa con la distancia los posibles errores quedarán amortiguados.

En la figura 2 se observa que existe una ligera disminución de las dimensiones del parámetro b_0 a medida que es mayor la distancia al área fuente. La disminución de b_0 con el transporte se podía interpretar como un efecto de hidratación, semejante al encontrado por WHITE (1960) cuando sustituye, en las moscovitas, iones potasio por hidronio. ORTEGA HUERTAS (1978), observa el mismo efecto en las ilitas de la "Block Formation".

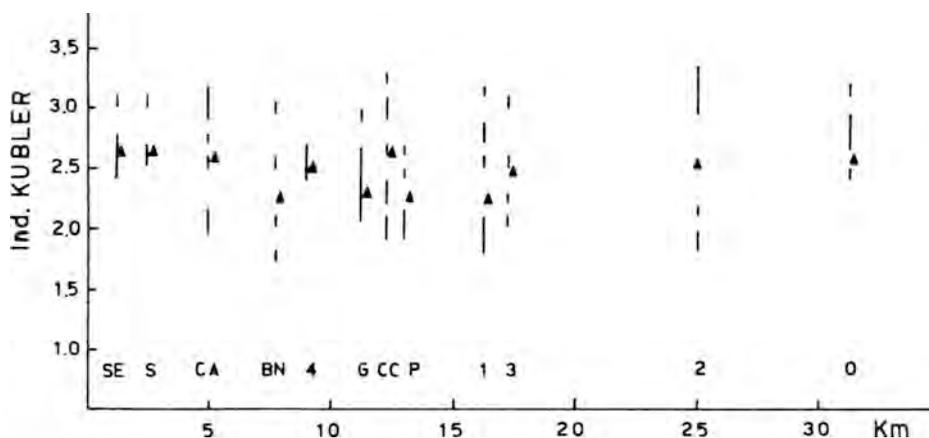


Fig. 4.— Valores de cristalinidad (índice de Kubler) y media aritmética en cada columna litológica.

En la figura 3 se presentan los histogramas de distribución de frecuencias del parámetro b_0 en las columnas estudiadas. Las diferencias que se observan entre formaciones son muy escasas.

Un criterio adicional que apoya el origen detrítico de las ilitas es la presencia dominante del politipo $2M_1$, característico de moscovitas de alta temperatura (VELDE, 1965a y DUNOYER DE SEGONZAC, 1969).

La "cristalinidad" de las ilitas es otro parámetro que permite deducir el origen de estos minerales y su área de procedencia. Por lo que se discuten a continuación dos criterios. El primero, índice de Kubler y el segundo "tamaño de cristalito".

La figura 4 recoge la gama de valores relativos a la "cristalinidad" de la ilita (índice de Kubler) encontrados para cada columna.

Se observa que el índice de Kubler oscila entre límites muy amplios (desde 1,70 hasta 3,40 mm.). Las columnas pertenecientes a las formaciones de Guadix y de Serón-Caniles (S, G,

CA y SE), son las que presentan menor variación. En el caso de la serie de caniles (CA) se debe tener en cuenta que los valores próximos a 2 mm corresponden a niveles pertenecientes a una indentación de la Formación de Baza.

En la figura 4 también se representan los valores medios de la "cristalinidad" de la ilita para cada columna. Se observa que en las series correspondientes a las formaciones de Guadix y de Serón-Caniles, las medias presentan valores superiores a 2,5 mm, mientras que en el resto de las columnas, en general, se sitúan por debajo de dicho valor.

La excepción, a esta tendencia general, la constituyen las series de Cuevas del Campo (CC), Orce (O) y Gorafe (G). En los dos primeros casos influyen la presencia de niveles

TABLA 1: Valores medios de tamaño de cristalito, grado de paragonitización y sustituciones tetraédricas y octaédricas de las ilitas en cada columna.

	Tamaño Cristalito (Å)	Na/Na + K	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe + Mg
Campillo (1)	352	0,04	12,64	3,36	6,97	1,03
Estación de Huelago (2)	299	0,00	12,56	3,44	7,12	0,87
Cerro Pinos (3)	293	0,00	12,58	3,42	7,08	0,92
Solana del Zamborino (4)	288	0,00	12,23	3,77	7,54	0,46
Rio Fardes (S)	270	0,00	12,55	3,45	7,13	0,87
Gorafe (G)	331	0,01	12,61	3,39	7,02	0,98
El Puntal (P)	358	0,00	12,54	3,46	7,15	0,85
Cuevas Campo (CC)	279	0,01	12,64	3,36	6,98	1,02
Baza Norte (BN)	363	0,12	12,69	3,31	6,89	1,11
Orce (O)	258	0,01	12,77	3,23	6,74	1,26
Caniles (CA)	298	0,17	12,97	3,02	6,37	1,63
Seron (SE)	274	0,00	13,18	2,82	6,01	1,99

detríticos y cercanía de relieves subbéticos respectivamente. En el último caso la anomalía puede deberse a tres factores:

1) Presencia masiva de niveles detríticos relativamente groseros, lo cual implicaría una cristalinidad más elevada.

2) La relativa proximidad de esta columna respecto a la Unidad de Hernán Valle. Las rocas de esta Unidad presentan un grado de metamorfismo más alto que el resto de las unidades alpujarrides de la Sierra de Baza, con el consiguiente aumento de la cristalinidad de las micas de esta unidad.

3) En los niveles más bajos aparece paligorskita, lo que parece indicar que durante este período existía una importante actividad química que actuaría en el sentido de agrandar las redes tipo mica.

A partir de la fórmula de SCHERRER (1918) modificada por WEBER et al (1976), se ha calculado el tamaño medio de cristalito de las ilitas. En la tabla 1 se presentan los valores medios de este parámetro para cada columna. En la mayor parte de los casos los valores se corresponden con un metamorfismo de epizona lo que confirma el origen detrítico de la ilita a partir de los materiales de los Complejos metamórficos que rodean la depresión.

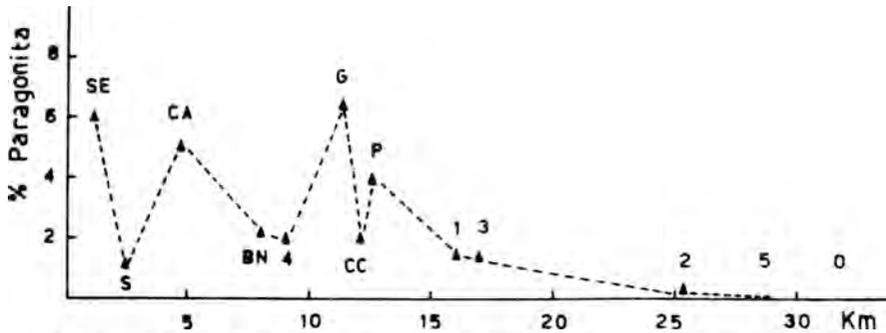


Fig. 5.— Variación del contenido medio en paragonita de cada columna en función de la distancia al área fuente (fracción menor de dos micras).

En esta misma tabla se exponen los valores medios del grado de paragonitización y los contenidos en Si, Al, Fe y Mg, obtenidos mediante las ecuaciones propuestas por MARTIN RAMOS y RODRIGUEZ GALLEGO (1976). Los resultados obtenidos, en todas las columnas, son muy parecidos. A destacar que en Serón (SE) se aprecia una razón Si/Al, muy alta, comparada con las restantes series.

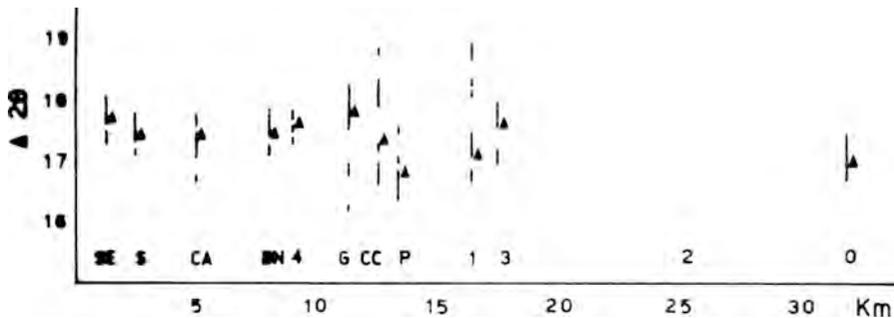


Fig. 6.— Variación de la media 2 0 y su media aritmética en cada columna.

Esta columna, por otra parte, es la única en la que se observa una correlación positiva entre las variaciones del parámetro b_{00} , del espaciado basal de las ilitas. Ambos hechos hacen suponer que en este caso las micas han sufrido transformaciones diferentes al resto de los materiales estudiados.

4.1.2.— Paragonita

Este mineral aparece en la cuenca de forma sistemática, pero en proporciones relativamente bajas. Son muy numerosas las citas que mencionan su presencia en los materiales béticos s.str.; sin embargo, no se ha identificado en los materiales subbéticos.

La figura 5, representa la variación en los contenidos medios de este mineral para cada columna con la distancia a los materiales alpujarrídes. Se observa como existe una tendencia general a disminuir las proporciones de paragonita al aumentar las distancias. Tres columnas —Río Fardes (S), Gorafe (G) y El Puntal (P)— no siguen el esquema propuesto. Para justificar estas anomalías se puede invocar su situación dentro de la cuenca. Así, por ejemplo, río Fardes se localiza muy cerca de materiales subbéticos y maláguides que no contienen paragonita y, por otra parte, los materiales alpujarrídes más próximos a esta serie han sufrido según NAVARRO VILA (1976) un metamorfismo relativamente alto (andalucita-biotita-estaurilita), en el que la paragonita es inestable.

El parámetro variación del incremento angular ($\Delta 2\theta$) entre las reflexiones 0,0,10 de ilita y paragonita, usado como medida de la evolución relativa de ambos filosilicatos se presenta en la figura 6. Si se compara con el parámetro "cristalinidad" de la ilita, se observa un comportamiento semejante, que incluye los márgenes de variación y la posición relativa de las medidas aritméticas de ambos parámetros.

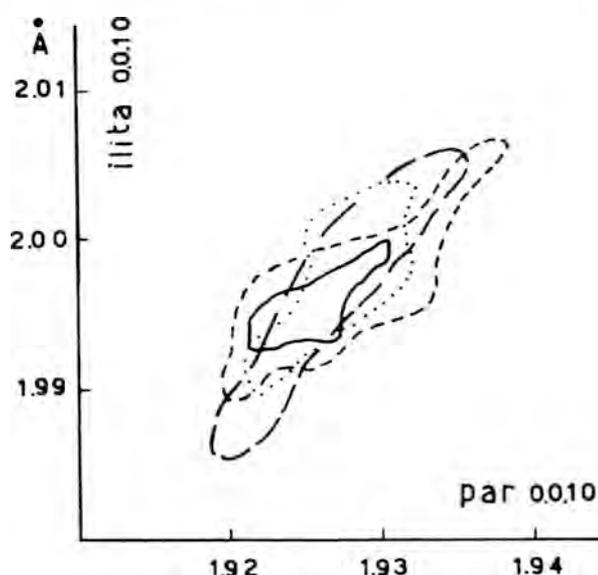


Fig. 7.— Relación entre el conjunto de valores de los espaciados basales de ilita y paragonita para cada Formación.

— Formación de Guadix --- Formación de Baza.
— Formación de Serón-Caniles... Formación Lacustre.

positiva existente entre los espaciados basales $d_{(0,0,10)}$ de paragonita e ilita (figuras 7 y 8), que se pueden interpretar como que ambas micas han sufrido procesos similares, posiblemente el comienzo de una hidratación, concordante con el incremento del espaciado basal. De este análisis, parece deducirse también que la variación del espaciado basal en ambas micas en consecuencia de la distancia al área fuente, aunque en las formaciones de Gorafe—Huélago y Baza pueden influir además otros factores.

De las consideraciones de MARTIN RAMOS (1976) sobre el significado de la medida del incremento angular en las rocas metamórficas Béticas, cabría pensar que este parámetro es independiente de las fluctuaciones químicas en la cuenca sedimentaria. Sin embargo, se observa que los menores valores medios de dicho parámetro se presentan en los sedimentos con mayor actividad iónica, frente a los típicamente detríticos.

No obstante, es posible comparar los resultados de este trabajo con los obtenidos por MARTIN RAMOS (1976) para las rocas del área fuente, ya que las diferencias del incremento angular entre unos y otros materiales son muy pequeñas. De esta comparación se deduce que la mayoría de los materiales proceden de las filitas alpujarrídes.

Finalmente, otro de los resultados considerados es la correlación

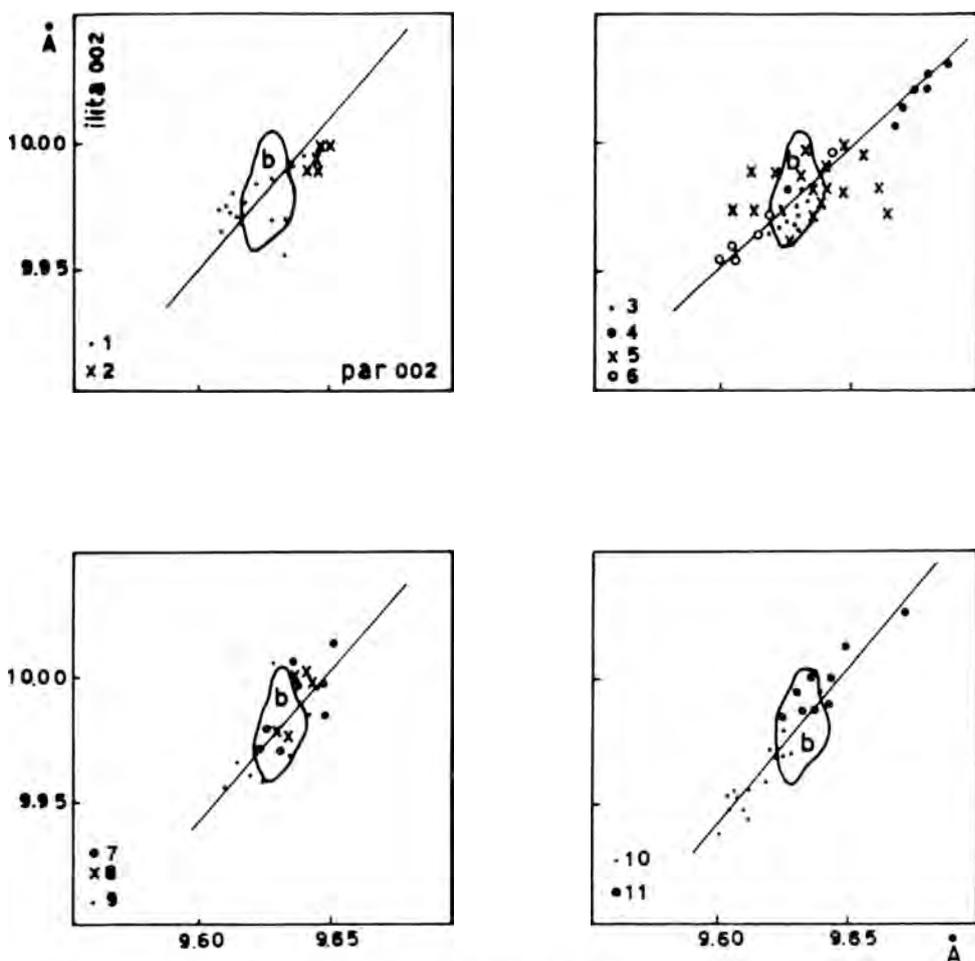


Fig. 8.— Relación entre los espaciados basales de illita y paragonita: 1.- Gorafe; 2.- Río Fardes; 3.— Orce; 4.— El Puntal; 5.— Cuevas del Campo; 6.- Baza Norte; 7.- Cerro de los Pinos; 8.- Solana del Zamborino; 9.- Campillo; 10.- Caniles; 11.- Serón. El área bajo la curva corresponde a los valores obtenidos por MARTIN RAMOS (1976), para filitas alpujárrides. *b*, baricentro.

4.1.3.— Clorita y Caolinita.

Ambos minerales se encuentran sistemáticamente en las distintas formaciones en cantidades inferiores al 10 por ciento en la fracción limo, por lo que difícilmente pueden analizarse de forma adecuada. No obstante, y teniendo en cuenta las consideraciones acerca de la posible área fuente deducidas de las micas, es lógico pensar que, fundamentalmente, estos minerales también proceden de los relieves situados al sur de la depresión.

En relación con las cloritas, los análisis por difracción de Rayos X aplicando el método de NIETO et al. (1979), demuestran que corresponden fundamentalmente a ripidolitas y sheridanita, resultados concordantes con los obtenidos por GOMEZ PUGNAIRE (1979) para cloritas de la Sierra de Charches.

La caolinita, por su parte, no aporta datos de interés ya que no ha sido posible realizar ninguna medida de parámetros cristaloquímicos. En relación con su posible origen habría que considerarla como producto de la edafización de los materiales del área fuente.

4.2.— Minerales de Neoformación

Paligorskita.— La presencia de este mineral en diferentes columnas de la Depresión de Guadix—Baza indica que, al menos, en determinadas zonas de la misma se ha debido producir un importante proceso de precipitación química, lo que implica la existencia de medios acuosos estables en el tiempo, con una concentración iónica importante.

Los modelos de precipitación de paligorskita propuestos por diferentes autores varían según el tipo de cuenca que se considere. Así, a los ya clásicos de MILLOT (1964, revisado en 1970) y HUERTAS et al. (1970) se debe unir el de WEABER y BECK (1977) quienes indican que la precipitación de paligorskita parece estar ligada a condiciones algo diferentes de las típicamente marinas, con valores de pH comprendidos entre 8 y 9, que corresponden a cuencas con ambientes algo restringidos, y sugieren que no se produce precipitación directa de la paligorskita, sino que su presencia es el resultado de las transformaciones de un mineral previo, posiblemente la montmorillonita.

Los trabajos de LA IGLESIA (1978) sobre síntesis de sepiolita y paligorskita parecen invalidar parcialmente esta teoría en el sentido de que hay precipitación directa de paligorskita en los márgenes de pH indicados (8 a 9).

De estos hechos parece deducirse que la actividad del ión Al en solución frente a la del Si y Mg es la determinante de la precipitación de paligorskita frente a otros minerales.

La presencia de este mineral en formaciones de la Depresión de Guadix—Baza permite indicar, por todo lo expuesto anteriormente, que los valores de pH alcanzados no debieron, inicialmente, ser superiores a 9, y que las condiciones de salinidad fueron superiores a las correspondientes a medios marinos abiertos.

4.3.— Minerales de doble origen

Montmorillonita.— Este mineral se detecta en todas las columnas. Es sistemáticamente más abundante en las formaciones de Gorafe—Huélago y Baza, en las que hay una clara actividad iónica (paligorskita, carbonatos y sulfatos). Se supone por ello que puede tener un doble origen: de una parte, puede ser considerada como mineral heredado, sobre todo en aquellas columnas de marcado carácter detrítico, mientras que en otros casos puede ser de neoformación.

La procedencia de la montmorillonita de herencia, siguiendo el criterio ya deducido para las micas, sería en su mayor parte de los suelos desarrollados en los materiales de los Complejos Alpujárride y Nevadofilábride. De todas formas no se puede excluir la posible influencia de los relieves Subbéticos y Prebéticos.

En las figuras 9 y 10 se han representado la relación entre el índice de Biscaye y el grado de hinchamiento de este mineral con la distancia a posible área fuente.

El índice de Biscaye, disminuye con la distancia en las columnas pertenecientes a aquellas formaciones de mayor carácter detrítico, lo que podría ser un dato a favor del origen heredado para la montmorillonita; mientras que en los restantes casos parece independiente de la posición de la columna respecto al área fuente, su valor medio —en cada serie— parece estar más ligado a

sú situación con respecto a los sectores con mayor o menor actividad química; este hecho parece un indicio de que también existe montmorillonita de neoformación.

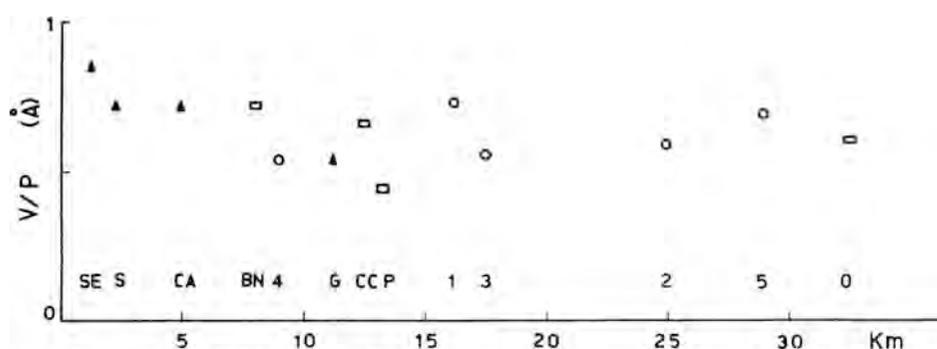


Fig. 9.— Variación de cristalinidad de la montmorillonita con la distancia al área fuente.

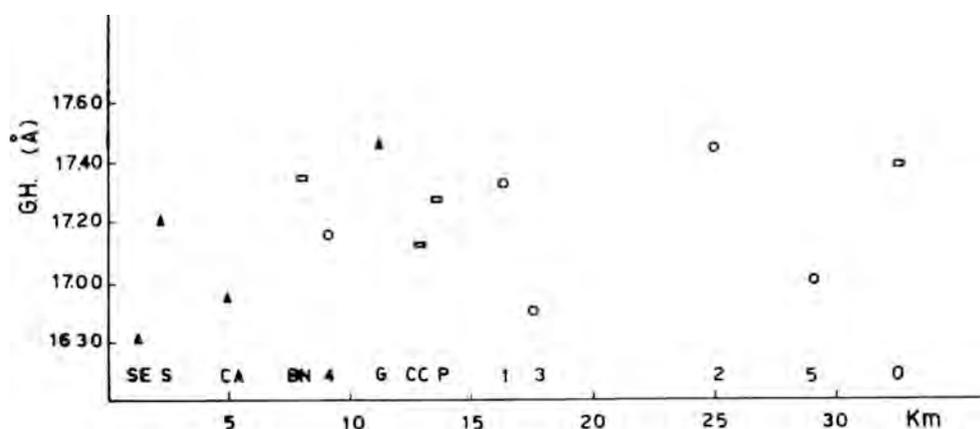


Fig. 10.— Relación entre el grado de hinchamiento (G. H.) y la distancia al área fuente.

En cuanto al comportamiento del grado de hinchamiento de la montmorillonita con la distancia al área fuente, las consideraciones son semejantes pero de signo contrario a las anteriores; así, podemos observar que en las columnas de las formaciones de Guadix y de Serón—Caniles hay un aumento de este grado de hinchamiento con la distancia. Una excepción a esta tendencia está representada por la montmorillonita de la columna de Río Fardes (S), esta anomalía podría explicarse por la cercanía que existe entre este punto de la cuenca y los materiales maláguides y subbéticos de Sierra Arana, que pudieron actuar como posibles áreas fuentes de este mineral, con un comportamiento, en consecuencia, diferente. En las columnas de las Formaciones Lacustre y de Baza, la variación del G.H. es aleatoria en relación con la distancia al área fuente.

En resumen, se puede indicar claramente que, en una proporción importante la montmorillonita es de neoformación en gran parte de las series de las formaciones Lacustre y Baza. Apoya esta afirmación el hecho de que es en estos sectores la montmorillonita presenta los porcentajes relativos más altos.

Las condiciones del depósito que se pueden establecer de la presencia de la montmorillonita han sido analizados —entre otros— por HUERTAS et al. (1970) y WEAVER y BECK (1977). De acuerdo con ellos se puede indicar que el proceso de precipitación de este mineral se realiza en medios alcalinos en los que el pH debe situarse en valores inferiores a 8.

Teniendo en cuenta que la secuencia de depósito encontrada en esta cuenca comienza por la montmorillonita para concluir en el depósitos de paligorskita podemos suponer que se trata de montmorillonita en sentido estricto. Apoya esta hipótesis el grado de hinchamiento, relativamente alto, que se observa en la mayoría de los casos.

BIBLIOGRAFIA

- DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1969).— Les minéraux argileux dans la diagenèse: passage au métamorphisme. *Mem. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine*, **29**, p. 320.
- FALLOT, P.; FAURE—MURET, A.; y FONTBOTE, J.M. (1960).— Observaciones geológicas sobre el macizo del Mencil y sus alrededores (provincia de Granada). *Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp.* **60**, 372.
- FALLOT, P.; FAURE—MURET, A.; Y FONTBOTE, J.M. (1967).— Observations sur la partie occidentale de la formation de Guadix. *Bol. Inst. Geol. Min. Esp.*, **LXXVIII**, 1—48.
- GOMEZ PUGNAIRE, M.T. (1979).— *Evolución del metamorfismo alpino en el Complejo Nevado—Filábride de la Sierra de Baza (Cordilleras Béticas, España)*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada.
- HUERTAS, F.; LINARES, J. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1970).— Clay minerals geochemistry in basic sedimentary environments. *R. Hispano—Belga Min. Arcilla*. Madrid, 211—214.
- LA IGLESIA, A. (1978).— Precipitación por disolución homogénea de silicatos de aluminio y magnesio a temperatura ambiente. Síntesis de la paligorskita. *Estudios Geol.* **33** 535—544.
- MALDONADO, A. (1969).— *Estudio geológico del sector Serón—Caniles*. Tesis de Licenciatura. Univ. de Granada. (Memoria inédita).
- MARTIN RAMOS, J.D. (1976).— *Las micas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada, 244 p.
- MARTIN RAMOS, J.D.; y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1976).— Barometría y termometría geológica mediante parámetros cristalográficos de micas. *R. Geodinámica de la Cordillera Bética y mar de Alborán*. Granada. 115—124.
- MILLOT, G. (1967).— Signification des études récents sur les roches argileuses dans l'interprétation des facies sédimentaires. *Sedimentology*, **8**, 259—280.
- NAVARRO VILA, F. (1976).— *Los mantos alpujárrides y maláguides al Norte de Sierra Nevada*. Tesis Doctoral. Univ. Bilbao, 288 pp.
- NIETO, F.; MARTIN RAMOS, J.D.; LOPEZ AGUAYO, F. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1980).— Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas (*Lay Minerals*. En prensa).
- ORTEGA HUERTAS, M. (1978).— *Mineralogía de la Block Formation Depresión de Granada*. Tesis Doctoral. Secret. Publ. Univ. de Granada, 497 pp.
- PEÑA, J.A. (1974).— Estratigrafía del Plioceno-Pleistoceno del sector occidental de la Depresión de Guadix. *Cuad. Geol.* **6**, 31—54.

- PEÑA, J.A. (1979).— *La Depresión de Guadix—Baza: Estratigrafía del Plioceno—Pleistoceno*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada, 169 pp.
- SEBASTIAN PARDO, E.M. (1974).— *Estudio mineralogénico de la Formación de Gorafe—Huélago (Granada)*. Tesis de Licenciatura. Univ. de Granada (Memoria inédita).
- SEBASTIAN PARDO, E.M. (1979).— *Mineralogía de los materiales Plioceno—Pleistocenos de la Depresión de Guadix—Baza*. Granada. Tesis Doctoral. Secret. Publ. Univ. de Granada. 311 pp.
- VELDE, B. (1977).— *Clays and clay minerals in natural and synthetic systems*. Elsevier. Amsterdam, 218 pp.
- VERA, J.A. (1970).— Facies del Plioceno de la Depresión de Guadix—Baza. *Cuad. Geol.* **1**, núm. 1. p. 23-25.
- VERA, J.A. (1970).— Estudio estratigráfico de la Depresión de Guadix—Baza. *Bol. I.G.M.E.* LXXX—V, 429—462.
- WEAVER, C.E. y BECK, K.C. (1977).— Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a peri-marine environments. *Sedimentary. Geol.* 1—234.
- WEBER, F.; DUNOYER, G. y ECONOMOU, C. (1976).— Une nouvelle expression de la "cristallinité" de l'illite et de micas. Notion d'épaisseur apparente des cristallites. *C.K. Journ. Soc. Géol. Fr.* **5**, 225—227.
- WHITE, J.L. (1960).— Influence of potassium content on intensities of basal reflections and b—dimansion of dioctahedral micas. *Journ. Paper. Univ. of Indiana.* núm. **3581**, 35—44.

CONTENIDOS DE ELEMENTOS-TRAZA EN FRACCIONES ARCILLA Y LIMO DE SUELOS ANDALUCES

Por

C. Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez y
A. Justo-Erbez

Centro de Edafología y Biología Aplicada
del Cuarto, Sevilla

RESUMEN

Se estudian los contenidos y distribución de los elementos-traza Ba, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y y Zr de las fracciones arcilla y limo de diversos suelos, así como su relación con la composición mineralógica de éstas. Los suelos se han clasificado como Alfisoles (perfiles I, II y III) y dos Vertisoles (perfiles IV y V).

Las fracciones arcilla de los perfiles I, II, III y V está constituida por illita como componente principal, acompañada por montmorillonita y caolinita. En el perfil IV la illita y la montmorillonita están en proporciones semejantes, siendo éste el único perfil en que no existe caolinita. Las fracciones limo presentan una composición semejante a las fracciones arcilla, pero con mayor contenido en mica. El cuarzo está presente en ambas fracciones y el feldespato en el limo.

Los elementos Ba y Sr, que pueden estar en coordinación 8 o 12 sustituyendo al K están muy relacionados con la illita. El Sr además lo está con el carbonato y yeso. El Ba presenta un incremento en el horizonte superficial.

En general la concentración de Mn, Cr, Co, Ga, Ni, V y Li que pueden estar en coordinación 6, incrementan en la fracción arcilla.

El Pb se acumula en los horizontes superficiales. Los contenidos de La están generalmente muy cerca del límite de sensibilidad del método. El Y presenta una distribución homogénea; en general Y y La están más concentrados en la fracción limo.

ABSTRACT

The distribution of the trace-elements Ba, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y and Zr between clay and silt fractions from various soils, and also its relationship with the mineralogical composition of these fractions have been studied. The soils have been classified as alfisols (profiles I, II and III) and two vertisols (profiles IV and V).

The clay fractions of profiles I, II, III and V are composed by illite as the principal component, accompanied by montmorillonite and kaolinite. In profile IV the illite and montmorillonite are in similar proportions and also is the only profile without kaolinite. Silt fractions show a similar composition to clay fractions, but with higher mica minerals. Quartz is present in both fractions and feldspars in silt.

Ba and Sr elements, that may be 8 or 12 coordination substituting for K, are related with illite. Sr are also related with carbonate and gypsum. Ba present an increase in the upper horizon. In general the concentration of Mn, Cr, Co, Ga, Ni, V and Li, which may be 6-coordinated increases in the clay fraction.

Pb is accumulated in the upper horizons. La contents are generally very close to the sensitivity limit. Y has a homogeneous distribution. La and Y have a higher proportion in silt fraction.

1.— INTRODUCCION

Dentro de las diversas fracciones del suelo, la arcilla y limo son las que presentan mayor interés en relación con la geoquímica de los elementos-traza. La presencia de éstos en dichas fracciones depende de las propiedades fisicoquímicas, génesis e historia de los suelos, estando ligados por adsorción física, química, capacidad de cambio y formando parte de la estructura de los minerales.

Aparte de los elementos-traza presentes en las fracciones arcilla y limo heredados de la roca madre, es interesante considerar la forma en que los elementos-traza, liberados de los constituyentes minerales, pueden ser retenidos en los suelos. Si pasan a formar parte de estructuras cristalinas de los minerales de la arcilla y limo, se convierten en elementos no asimilables, pero si son adsorbidos en sitios de cambio pueden quedar en forma extractable. Asimismo, los elementos-traza pueden ser co-precipitados o adsorbidos por óxidos hidratados de sílice, hierro y aluminio que también pueden estar presentes en las fracciones finas de los suelos.

Para un mejor conocimiento de la distribución de estos elementos en las fracciones arcilla y limo del suelo es necesario estudiarlo en relación con la composición mineralógica, los componentes que acompañan a ésta y la evolución sufrida por el suelo.

Existen diversos trabajos realizados acerca de la distribución de elementos-traza en minerales de la arcilla y fracción arcilla de diversos tipos de suelos (MAQUEDA et al., 1978, LINARES et al., 1972; MITCHELL, 1964; GONZALEZ y MAZUELOS, 1960; ATAMAN, 1964).

En el presente trabajo se estudia el contenido de los elementos-traza: Ba, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y y Zr en las fracciones arcilla y limo en suelos de Andalucía y su relación con la composición mineralógica.

2.— MATERIALES Y METODOS

En este trabajo se han empleado tres alfisoles (perfiles I, II y III), y dos vertisoles (perfiles IV y V).

En cada horizonte de los perfiles se separaron los tamaños de partícula de $\phi < 2\mu$ y $2-10\mu$ por sedimentación.

En las fracciones arcilla y limo se determinaron los elementos-traza, siguiendo el método espectrográfico de MITCHELL (1964). Para ello se utilizó un espectrógrafo grande HIELGER E. 492 equipado con prisma de Cuarzo.

El análisis mineralógico de las fracciones arcilla y limo se realizó por difracción de rayos X. Se obtuvieron diagramas de polvo y agregados orientados, sometiendo, previamente, las muestras a solvatación con etilenglicol, tratamiento ácido, calentamiento y/o saturación con Potasio. La estimación semicuantitativa de los minerales presentes en las fracciones arcilla y limo, a partir de los diagramas de difracción de rayos X, se ha realizado siguiendo el método descrito por MARTIN POZAS (1968).

3.— RESULTADOS Y DISCUSION

Perfiles I y II (alfisoles)

En la tabla I se dan los datos químicos y porcentajes de las fracciones de $\phi < 2\mu$ y $2-10\mu$.

TABLA I: Datos analíticos de los perfiles I y II (Alfisoles), y porcentajes de las fracciones < 2 μ y 2–10 μ.

Perfil	Horizonte	pH	Mat. Org. ‰	Carbonato ‰ CO ₂	< 2 μ ‰	2–10 μ ‰
I	Ap	6,5	0,68	0	20,30	8,00
	B ₂	7,5	0,22	0,17	60,70	12,30
II	Ap	7,5	0,50	4,16	17,80	3,20
	B	7,3	0,66	16,30	30,00	3,20
	C	7,4	0,50	27,60	17,60	7,50

Como puede deducirse de los datos analíticos expuestos en la tabla I, el perfil I se trata de un suelo que tiene un pH ligeramente ácido en el horizonte superior y alcalino en el inferior. En la superficie el contenido en carbonatos es nulo habiendo una ligerísima cantidad de éstos en el inferior. La proporción de materia orgánica es muy pequeña, disminuyendo con la profundidad. En cuanto a los porcentajes de arcilla presenta una enorme diferencia en ambos horizontes, pues en el superficial sólo existe un 20 por ciento, mientras que en el B₂ alcanza un 60 por ciento.

En cuanto al perfil II se trata de un suelo de relativamente alto pH y muy bajo contenido en materia orgánica. El porcentaje de carbonato es elevado en el horizonte inferior, medio en el B y bajo en el superior. En cuanto al contenido en arcilla se trata de un suelo con bajo contenido en ésta en los horizontes superficial y más profundo, alcanzando valores de casi el doble en el horizonte intermedio.

La estimación semicuantitativa de los minerales de la fracción arcilla de estos perfiles se da en la tabla II.

TABLA 2: Estimación semicuantitativa en ‰ de los minerales de la fracción arcilla de los perfiles I y II.

Perfil	Horizonte	Ilita	Caolinita	Montmorillonita
I	Ap	90	6	< 5
	B ₂	90	6	< 5
II	Ap	81	13	6
	B	76	12	12
	C	70	10	20

En el perfil I la ilita es el componente principal (90 por ciento), estando presente, también, caolinita (6 por ciento) y montmorillonita (< 5 por ciento), como mineral accesorio

existe cuarzo; la fracción limo presenta características similares a la arcilla salvo que es más micáceo y que, como minerales accesorios, existe cuarzo abundante y algo de feldespatos. En cuanto al horizonte B₂ presenta una composición mineralógica muy semejante al anterior, tanto en la fracción arcilla como limo.

En el perfil II la ilita es el componente principal, disminuyendo su proporción al descender en el perfil, mientras que la montmorillonita incrementa, permaneciendo la caolinita casi constante. En la fracción limo se observa la no presencia de mineral montmorillonítico, siendo la ilita muy abundante y existiendo algo de caolinita, asimismo, se han encontrado interestratificaciones a 10 y 14A por apariciones de difracciones a 8 y 12A que no se modifican con el tratamiento con glicerol. Existe abundancia de cuarzo y algo de feldespatos.

En la tabla III se dan los contenidos de elementos-traza de las fracciones arcilla y limo de los perfiles I y II.

TABLA 3: Contenido de elementos de las fracciones arcilla y limo (p.p.m.) de los perfiles I y II.

		Elementos															
Per- fil.	Hori- zonte	Fracción	Rb	Ba	Pb	Sr	La	Y	Zr	Mn	Cu	Co	Ni	Li	V	Cr	Ga
	Ap	Arcilla	350	2500	30	400	40	30	400	3000	3	20	35	200	150	600	25
		Limo	300	1500	30	300	200	100	1000	300	2	10	30	60	150	150	30
I	B ₂	Arcilla	400	1500	10	400	30	30	600	3500	1	10	60	60	200	200	40
		Limo	300	2000	15	300	100	100	600	1000	1	10	30	60	150	150	30
II	AP	Arcilla	100	200	200	60	<30	30	200	200	1	10	30	25	100	80	20
		Limo	100	200	200	150	<30	60	300	200	3	10	20	20	80	60	30
	B	Arcilla	300	600	100	150	<30	60	350	1000	3	20	80	40	200	150	100
		Limo	100	2000	25	200	30	60	300	600	1	10	30	60	100	100	20
	C	Arcilla	80	200	15	200	<30	20	100	400	40	—	20	15	100	150	15
		Limo	60	150	<3	250	<30	10	80	200	1	—	—	10	100	30	—

En el perfil I, los elementos Rb, Ba, Pb y Sr (considerados en conjunto) que pueden ocupar coordinación 8–12, formando predominantemente enlace iónico sustituyendo al potasio, presentan los valores más elevados de todos los perfiles estudiados en este trabajo, lo que indica un material geológico de partida rico en ellos. Las concentraciones de Estroncio y Rubidio se mantienen prácticamente constantes a lo largo del perfil, y dada la similaridad en cuanto a composición mineralógica de sus horizontes y fracciones, es lógica una estrecha relación con la ilita presente. El Plomo, siguiendo la tónica general de todos los perfiles, presenta un enriquecimiento en el horizonte superficial, tal como ha sido observado por otros investigadores (NORRISH, 1975).

En el perfil II hay aumento de Rubidio y Bario en el horizonte de acumulación, tal como era de esperar, mientras que el Estroncio presenta su máxima acumulación en el horizonte C, lo que está unido a la mayor abundancia de Carbonato Cálcico dado la relación de este elemento con el Calcio; también se observa la mayor abundancia de este último elemento en la fracción limo.

El grupo de elementos Mn, Cr, Co, Ga, Ni, V y Li con posibilidades de ocupar posiciones hexacoordinadas, se encuentran muy frecuentemente presentes en los minerales de la arcilla, es de señalar, asimismo, la presencia en estos suelos de geles de hierro y aluminio en los cuales se pueden encontrar estos elementos.

El perfil I es el que presenta, en general, una mayor abundancia de estos elementos, al igual que se indicó en el caso del Rb, Ba, Sr y Pb. Dadas las características del perfil sería de esperar un aumento de todos los elementos en el horizonte B₂, cosa que ocurre para Mn, Ga, Ni, y V, pero no para Li, Co y Cr. Para los dos últimos elementos citados puede deberse a una mayor concentración en las fracciones más gruesas del horizonte inferior, tal como se puede observar en la tabla IV. El aumento de la concentración de Li en el horizonte superficial debe ser motivada por una estrecha relación con la ilita y posiblemente con la materia orgánica con la que este elemento está muy relacionado. En el perfil II existe una acumulación de todos estos elementos en el horizonte B, debido al intenso arrastre y lavado que han sufrido estos suelos.

TABLA 4: Contenidos de Cobalto y cromo (p.p.m.) en las distintas fracciones del Perfil I.

Horizonte	Elemento.	Fracciones (micras)							
		< 2	2-10	10-20	20-48	48-100	100-200	200-390	> 390
Ap	Co	20	10	—	—	—	—	—	—
B ₂	Co	10	10	—	—	—	—	—	—
Ap	Cr	600	150	40	30	20	30	30	30
B ₂	Cr	600	150	30	30	25	60	80	40

Perfil III (alfisol)

En la tabla V se dan los datos analíticos del perfil III. De su observación se deduce que se trata de un suelo de pH ligeramente ácido, nulo contenido en carbonatos y con un horizonte de acumulación en arcilla en el horizonte B. Los valores de materia orgánica en el horizonte superficial son los más altos de los suelos estudiados en este trabajo.

En cuanto a la fracción arcilla de este perfil, cuya estimación semicuantitativa se da en la tabla VI, está constituida por ilita como componente principal, además, de caolinita y montmorillonita, se presenta cuarzo en pequeña proporción. Los diagramas de rayos X correspondientes a la fracción limo, indican una composición mineralógica bastante semejante a las arcillas, salvo que posee menos montmorillonita y se hace más patente la presencia de cuarzo, existiendo, además, feldspatos.

TABLA 5: Datos analíticos del perfil III (Alfisol) y porcentajes de las fracciones <math> < 2 \mu </math> y $2-10 \mu$.

Horizonte	pH	Mat. org. %o	Carbonatos % CO ₂	<math> < 2 \mu </math> %o	$2-10 \mu$ %o
Ap	6,8	1,90	0	21,00	13,20
B	6,4	0,43	0	45,70	9,30

TABLA 6: Estimación semicuantitativa en %o de los minerales de la fracción arcilla del perfil III.

Horizonte	Ilita	Caolinita	Montmorillonita
Ap	82	12	6
B	80	12	8

TABLA 7: Contenido de elementos—traza de las fracciones arcilla y limo (p.p.m.) del perfil III.

		Elementos														
Horizonte	Fracción	Rb	Ba	Pb	Sr	La	Y	Zr	Mn	Cu	Co	Ni	Li	V	Cr	Ga
Ap	Arcilla	100	1000	40	200	30	20	400	1000	3	10	30	60	200	30	30
	Limo	200	1000	10	150	60	80	600	200	2	10	20	60	200	80	15
B	Arcilla	200	900	30	150	—	30	200	150	3	10	25	60	200	150	100
	Limo	300	900	2	125	60	60	600	200	3	—	15	100	250	150	25

En la tabla VII se dan los contenidos de elementos-traza de las fracciones arcilla y limo del perfil III. De su observación se deduce:

Los elementos Ba, Sr y Pb disminuyen ligeramente al descender en el perfil, lo que podría deberse, teniendo en cuenta que ambos horizontes presentan una composición mineralógica similar, a una mayor facilidad en el lavado de estos elementos del horizonte B debido a su pH algo más ácido. En cuanto al Rb se comporta de forma inversa a los elementos citados, lo que puede ser debido a que esté más estrechamente unido a la ilita, tal como era de esperar, siendo más difícil de lavar del medio.

Los elementos con posibilidad de hexacoordinación tienen una distribución muy similar

en ambos horizontes, se exceptúa el Cr y Ga que deben estar muy relacionados con el aumento que se ha observado en los geles de hierro y aluminio en el horizonte B. Según esto, hay que esperar una estrecha relación de los elementos con los minerales de la arcilla, ya que de no ser así y teniendo en cuenta la estrecha relación de éstos con los geles, sería de esperar un aumento también en el horizonte B.

Perfiles IV y V (vertisoles)

En la tabla VIII se dan los datos analíticos de los perfiles IV y V, así como los porcentajes de las fracciones de $\phi < 2\mu$ y $2-10\mu$. Se observa que estos suelos tienen un pH alcalino y bajo

TABLA 8: Datos analíticos de los perfiles IV y V (vertisoles) y porcentajes de las fracciones $< 2\mu$ y $2-10\mu$.

Perfil	Horizonte	pH	Mat. org. ‰	Carbonato ‰	$< 2\mu$ ‰	$2-10\mu$ ‰
IV	Ap	7,0	0,85	30,93	47,00	32,40
	Ap/C	7,3	0,64	32,76	47,60	29,50
	C	7,1	0,70	29,60	46,50	26,80
V	Ap	7,1	1,08	22,12	44,50	24,00
	Ap/C	7,4	1,08	20,29	49,50	23,50
	C	7,1	0,95	21,78	41,50	25,30

contenido en materia orgánica. Los porcentajes de carbonatos y fracciones finas son altos, presentando una gran uniformidad en el perfil. La fracción arcilla del perfil IV, cuya estimación semicuantitativa se da en la tabla IX, está constituida por montmorillonita e illita en proporciones bastante semejantes, disminuyendo ligeramente el primero de dichos minerales e incrementando la illita con la profundidad; los diagramas de rayos X de las fracciones limo presentan características similares a las arcillas en cuanto a los minerales presentes, pero variando algo en

TABLA 9: Estimación semicuantitativa en ‰ de los minerales de la fracción arcilla del perfil IV.

Horizonte	Illita	Montmorillonita
Ap	50	50
Ap/C	55	45
C	65	35

cuando a la proporción de ellos, siendo la mica (lita, moscovita) la más abundante, se presenta gran proporción de cuarzo y algo de feldespatos como minerales accesorios.

En la tabla X se dan los contenidos de elementos-traza de las fracciones arcilla y limo del perfil IV. De su observación se deduce:

TABLA 10: Contenido de elementos—traza de las fracciones arcilla y limo (p.p.m.) del perfil IV.

		Elementos														
Horizonte	Fracción	Rb	Ba	Pb	Sr	La	Y	Zr	Mn	Cu	Co	Ni	Li	V	Cr	Ga
Ap	Arcilla	60	150	15	200	<30	60	80	125	10	—	20	15	100	30	10
	Limo	—	150	3	300	<30	60	30	125	10	—	—	15	150	15	<1
Ap/C	Arcilla	30	100	4	250	—	80	100	150	6	—	20	10	200	20	8
	Limo	—	30	<3	200	—	40	25	100	1	—	—	<1	100	6	—
C	Arcilla	30	200	3	400	—	25	600	200	20	—	25	10	150	25	3
	Limo	—	40	4	600	—	25	—	200	1	—	—	3	200	15	<1

Los elementos Ba y Sr con posibilidad de coordinación 8 o 12 sustituyendo al potasio, presentan sus mayores concentraciones en el horizonte C, lo que debe estar muy relacionado con el material de partida, sobre todo en el caso del Sr. La mayor concentración en Rb del horizonte superficial debe ser motivada por la mayor concentración en illita, cuya proporción disminuye al descender en el perfil.

En general, los elementos con posibilidad de hexacoordinación no sufren grandes variaciones a lo largo del perfil, aunque son dignos de señalarse los siguientes: Ga y Cr disminuyen con la profundidad, lo que puede estar unido a una variación en la concentración en Aluminio como óxido libre o como constituyente de los minerales de la arcilla. El Li aumenta en el horizonte C lo que indica una estrecha relación con el material geológico de partida.

En la tabla XI se dan las estimaciones semicuantitativas de los minerales presentes en las fracciones arcilla y limo. La fracción arcilla está constituida por illita predominantemente, seguida por caolinita y montmorillonita, aumentando la proporción de esta última en el horizonte C. En las fracciones limo se presencia de minerales cloríticos; existe cuarzo y algo de feldespato. Esta mineralogía es constante a lo largo del perfil.

En la tabla XII se da el contenido de elementos-traza de las fracciones arcillas y limo del perfil V.

Los elementos Rb, Ba y Sr, exceptuando el Rb del horizonte Ap, presentan sus mayores concentraciones en el horizonte C, lo que debe estar muy relacionado con el material de partida, sobre todo en el caso de Sr en especial por la presencia de yeso en este suelo.

TABLA 11: Estimación semicuantitativa en % de las fracciones arcilla y limo del perfil V.

Fracción	Horizonte	Ilita	Caolinita	Montmorillonita	Clorita
< 2 μ	Ap	76	14	10	—
	Ap/C	76	14	10	—
	C	70	14	16	—
2–10 μ	Ap	80	10	< 5	6

TABLA 12: Contenido de elementos-traza de las fracciones arcilla y limo (p.p.m.) del perfil V.

		Elementos														
Horizonte	Fracción	Rb	Ba	Pb	Sr	La	Y	Zr	Mn	Cu	Co	Ni	Li	V	Cr	Ga
Ap	Arcilla	200	800	30	2000	—	25	100	1000	3	20	40	40	200	150	15
	Limo	200	300	3	1000	—	—	150	400	3	—	10	20	250	40	2
Ap/C	Arcilla	200	400	40	3000	—	30	200	2500	10	20	30	40	250	150	25
	Limo	40	150	3	2500	—	—	40	300	1	—	10	15	100	30	3
C	Arcilla	600	600	30	3500	—	20	100	2500	3	20	40	60	150	150	20
	Limo	80	200	30	2000	—	30	150	2000	3	—	20	20	400	100	4

Este perfil es bastante rico en elementos hexacoordinados. En las fracciones limo aumenta Mn, Ni, V, Cr y Ga en el horizonte C. En cuanto a la arcilla es de señalar el aumento de Mn en los horizontes inferiores y de Li en el C.

A continuación se discute el comportamiento de los elementos Lantano, Itrio y Zirconio.

El La presenta unos valores que están muy próximos al límite de sensibilidad del método utilizado (30 ppm), salvo en las fracciones limo de los perfiles I y III que tienen valores elevados. Esto puede estar muy relacionado con que en las fracciones limo existe moscovita, que puede portar inclusiones de otros minerales, tales como apatito, donde frecuentemente se encuentran elementos de las tierras raras.

El Y se acumula en el horizonte B del perfil II tal como ocurre en los demás elementos, ya que se trata de un horizonte de acumulación. En el resto de los perfiles hay una distribución muy homogénea. En cuanto a la distribución entre fracciones tiene un comportamiento semejante al La.

En general, el Zr se encuentra en mayor concentración en las fracciones limo, salvo en el perfil IV. Dado que la fuente de este elemento en los suelos es el Circón, su mineral más estable, no debería encontrarse en las fracciones arcilla, sin embargo se encuentra en algunas en concentraciones bastante apreciables, lo que hace pensar, de acuerdo con PEREZ MATEOS (1965), que las fuertes oclusiones que presenta el mencionado mineral lo hacen bastante erosionable, esto mismo hace que su distribución en los suelos sea irregular.

De todo lo expuesto anteriormente se puede deducir de forma general:

En todos los suelos estudiados existe un mineral común, la illita que domina sobre el resto de los minerales presentes, excepto en el perfil IV en el que ésta va acompañada de proporciones semejantes de montmorillonita. En este perfil no existe caolinita, la cual está presente en proporciones bajas en todos los demás perfiles.

En general, el suelo más rico en elementos-traza es el perfil I. Siendo el perfil II el que presenta un horizonte de acumulación de elementos. En cuanto al resto de los perfiles, se observa en relación con los elementos Ba, Rb y Sr con posibilidad de encontrarse en coordinación 8 o 12, que el Ba se acumula en una gran mayoría de perfiles en el horizonte superior estando muy relacionado con la illita. El Sr está además muy unido a la presencia de carbonatados y yeso.

En cuanto a los elementos con posibilidad de hexacoordinación en los minerales de la arcilla, hay que tener en cuenta la presencia de geles de hierro y aluminio en los que, asimismo, están presentes estos elementos, así como los fenómenos edafogénicos en particular para cada perfil. Los perfiles I y II presentan acumulación en el horizonte B. En los demás perfiles se presenta, en general, una distribución homogénea, aunque con bastantes excepciones, así en el perfil III el Ga y Cr están muy relacionados con el Al, en los perfiles IV y V el manganeso aumenta al descender en el perfil.

Los elementos con posibilidad de bhexacoordinación se presentan en cuantía mayor o igual en la fracción arcilla respecto al limo, teniendo un comportamiento diferente en el horizonte B del perfil III.

El Pb se acumula en el horizonte superficial de todos los perfiles exceptuando el V en que casi se mantiene constante.

4.— BIBLIOGRAFIA

- ATAMAN, G. (1964).— Oligoéléments dans les Argiles. *Rev. Inst. Frans. Petr. Ann. Comb. Liq.* 19, (9). 958–959.
- GONZALEZ GARCIA, F. y MAZUELOS VELA, C. (1960).— Geoquímica, Formas y Ciclo del Manganeso en Suelos Calizos: Relación del contenido total del Manganeso con la composición granulométrica de los suelos del Valle del Guadalquivir. *An. Edaf. Fis. Veg.* XIX, 683–697.
- LINARES, J., HUERTAS, F., LACHICA, M. y REYES, E. (1972).— Geochemistry of trace elements during the genesis of coloured Bentonites. *Proc. Int. Clay Conf.* 351–360. Ed. Serratosa. C.S.I.C. Madrid.
- MAQUEDA, C., PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y LACHICA, M. (1978).— Mineralogical constitution and oligoelements content of clay fraction from Andalusian soils. *Int. Symp. Soil Fert. Improv. and Clay Min.* 461–468. Praha.
- MARTIN POZAS, J. (1968).— *Análisis cuantitativo por difracción de rayos X de filosilicatos de la arcilla.* Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

- MITCHELL, R. L. (1964).— The spectrochemical analysis of soil, plants and related materials. *Technical Communication nº 44*, Commonwealth Agriculture Bureaux Farnham Royal, Bucks, England.
- NORRISH, K. (1975).— *Trace elements in soil-plant-animal systems*. 55–81. Ed. Nicholas and Egan. Acad. Press. Inc. London.
- PEREZ MATEOS, J. (1965).— *Análisis mineralógico de arenas*. M.C.A. Ed. C.S.I.C. Madrid.

ASPECTOS MINERALOGICOS DE LA CERAMICIDAD DE LAS ARCILLAS DEL BAIX EMPORDA (GERONA)

Por

C. de la Fuente Cullell y S. Martínez Manent

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Geología. Universidad de Barcelona

RESUMEN

El objeto del trabajo reside en la caracterización de las propiedades mineralógicas del material en bruto utilizado por la industria cerámica. Con el fin de mejorar la calidad del producto final y disminuir el consumo de energía.

Muestras procedentes de los depósitos arcillosos del Baix Empordá (Gerona, España) se han estudiado mediante definición de rayos-X, ATD, con el objeto de optimizar su tratamiento.

ABSTRACT

The present paper deals with the mineralogical properties of the raw material employed in the ceramic industry, in order to improve the quality of the final product, and decrease the energy consumption.

Samples from the clay deposits of the Baix Empoda (Girona, SPAIN) are analyzed by means of X-rays diffraction, TDA, etc, in order to apply the optimizing technical procedures, to the ceramic catalonian industry.

INTRODUCCION

La necesidad de mejorar la calidad de los materiales y al propio tiempo aumentar el rendimiento de las industrias cerámicas con el máximo ahorro energético posible, hoy en día más necesario que nunca, lleva consigo la necesidad de un mejoramiento y optimización en las técnicas de producción de dichos materiales. Y en toda esta problemática, la naturaleza mineral de la materia prima empleada tiene que ser tenida muy en cuenta a la hora de evaluar factores que lleven a esa deseada optimización. No se puede utilizar en la industria cerámica cualquier tipo de arcilla sin conocer previamente sus características fisicoquímicas y sus comportamientos y posibles cambios mineralógicos. Este es un planteamiento que cada vez pertenecerá más al pasado, dado que cada vez es más necesario un profundo conocimiento, por una parte de la materia prima empleada, y por otro, de cuáles son los procesos físico-químicos y mineralógicos que tienen lugar durante la elaboración de las piezas.

Así por ejemplo, en la industria azulejera o de revestimientos se tiende cada vez más a una sustitución de los métodos tradicionales de cocción en un horno túnel de vagonetas por el moderno sistema de cocción rápida en monocapa. Mediante dicha técnica, el proceso de cocción que, mediante el sistema tradicional tenía una duración de unas 30 horas, desde la entrada hasta la salida del horno, ha quedado reducido a unas 2 horas, e incluso algo menos, con el consiguiente aumento de la producción y disminución del consumo energético.

Pero este avance tecnológico tiene un precio, y este precio es que la técnica de cocción rápida exige, de entrada, una meticulosa selección de las materias primas. Y es aquí, donde la mineralogía de este componente imprescindible, la arcilla, tiene un importante papel a desempeñar.

Por desgracia, no todas las pastas, y por ende las arcillas, son susceptibles de ser tratadas de esta manera. Así las arcillas ricas en cuarzo, deben ser en lo posible, eliminadas, o ante la imposibilidad de ello, es preciso lograr modificar la geometría del producto. Es evidente, que la

propia concepción de un horno de cocción rápida obliga a una altura de techo limitada con lo que, de manera automática, se soslayan muchos de estos aspectos.

El presente trabajo no pretende aboradar la multiplicidad de factores implicados en cualquier modificación tecnológica que se aplique a un recurso natural no renovable como es la arcilla, sino que trata únicamente de esbozar algunos aspectos de los condicionantes mineralógicos que gravitan sobre la utilización por la industria cerámica de las arcillas de una cuenca sedimentaria catalana, El Baix Emporda.

UBICACION Y GEOLOGIA DE LA ZONA ESTUDIADA

Para la localización de las muestras y su extracción de los yacimientos estudiados nos hemos servido de la cartografía previa levantada sobre la hoja núm. 334 "GERONA" del Mapa topográfico Nacional, publicado por el Instituto Geográfico y Catastral a escala 1:50.000, que para el trabajo a fin de obtener un mayor detalle, fue ampliado a escala 1:10.000.

La localización exacta de los yacimientos es la correspondiente de modo aproximado al triángulo formado por la unión de los ríos Daró y Rissec, el Km. 15 de la carretera de La Bisbal a Palamós y el caserío de "El Padró" al NW de Sant Sadurní, en el Baix Emporda.

La zona estudiada se halla en su mayor parte, en los terrenos pliocénicos de la cuenca del Baix Emporda, al Norte de la sierra de Las Gabarres perteneciente a la Cordillera Costero-Catalana a partir de donde desaparece bajo la depresión del Emporda, bajo un sistema de fallas escalonadas. El sustrato de la depresión está constituido esencialmente por un conjunto de bloques eocénicos fallados y desnivelados cortados en el flysch eocénico.

El Plioceno del Baix Emporda está constituido principalmente por:

- En la base arcillas azuladas marinas.
- Por encima, arenas y arcillas amarillentas de facies salobre.
- Por último, una sedimentación continental de pudingas y arcillas atribuibles al Villafrañense.

Al hundirse el bloque del Emporda, los materiales eocénicos que quedaron sobre el labio paleozoico levantado, fueron erosionados y depositados en la cuenca. Estos sedimentos se extienden durante varios kilómetros hacia el centro de la cuenca.

La distribución y potencia de las capas de arcillas es bastante irregular debido a la plasticidad de los materiales, lo cual origina cierta dificultad en la ubicación de los yacimientos de arcillas que se explotan en esta zona para la obtención de materia prima para la industria cerámica.

RECOGIDA DE MUESTRAS Y DESCRIPCION DE LOS YACIMIENTOS

Se han estudiado muestras de cinco yacimientos de la zona descrita anteriormente, todos ellos en explotación en la actualidad. En ellos se han obtenido las muestras en el escarpe recientemente abierto, eliminando previamente la parte superficial más alterada.

El método seguido para la recogida de las muestras se ha basado en criterios geológicos, intentándose determinar posibles variaciones de la composición mineralógica y obteniéndose al mismo tiempo una idea bastante exacta de la composición mineralógica global de los distintos yacimientos.

A continuación pasamos a describir y enumerar las muestras recogidas y las localidades a que pertenecen:

Localidad	Situación	Muestras	Descripción
La Bisbal (Baix Emporda)	Carretera de La Bisbal-Cruilles	N1, 6 y 13	Arcillas pardo-amarillentas, masivas.
La Bisbal	Carretera de La Bisbal-Cruilles	L4, 11 y 15	Arcillas pardas con lentejones de gravas y arenas.
La Bisbal	Carretera de La Bisbal-Cruilles	M4, 9, 12 y 16	Arcillas masivas pardas y azuladas.
Cruilles	Cruilles	C4, 7, 9 y 11	Arcillas pardo-rojizas, masivas con lentejones de gravas.
La Bisbal	Carretera de La Bisbal-Cruilles	A2, 4 y 4'	Arcillas pardas con algunos niveles rosados. Presentan intercalaciones más detriticas.

ANALISIS GRANULOMETRICO

Para el estudio granulométrico se ha empleado el método de sedimentación, para las fracciones de arcilla y limo, determinándose la fracción arena por diferencia del total.

Se determinarán tres fracciones:

arena 0.02 mm. – 2 mm.

limo 0.02 mm. – 0.002 mm.

arcilla 0.002 mm

Los resultados obtenidos son los siguientes:

LOCALIDAD	MUESTRA	TOTAL ARENA		LIMO		ARCILLA	
		%	P	%	P	%	P
La Bisbal	N-1	50	25	32	16	18	9
	N-6	29	14,5	41	20,5	30	15
	N-13	26	13	55	27,5	19	9,5
La Bisbal	L-4	42	21	43	21,5	15	7,5
	L-11	38	19	37	18,5	25	12,5
	L-15	26	13	45	22,5	29	14,5
La Bisbal	M-4	33	16,5	52	26	15	7,5
	M-9	28	14	42	21	30	15
	M-12	46	23	39	19,5	15	7,5
Cruilles	C-4	22	11	48	24	30	15
	C-7	12	6	52	26	36	18
	C-9	12	6	48	24	40	20
	C-11	26	13	48	24	26	13
La Bisbal	A-2	40	20	36	18	24	12
	A-4	38	19	42	21	20	10
	A-4'	32	16	38	19	30	15

ANALISIS MINERALOGICO DE LAS MUESTRAS POR DIFRACTOMETRIA DE RX

Para el estudio mineralógico por difracción de Rx de las muestras se han preparado agregados orientados de las mismas y se les ha sometido a los tratamientos tradicionales, a saber:

- Agregado orientado sin tratar.
- Agregado orientado calentado durante 2 horas a 550°C.
- Agregado orientado tratado con Etilen-glicol.

En ninguna de ellas aparece clorita, por lo que no ha sido necesario realizar un ataque ácido.

Para la determinación de los minerales no arcillosos se han realizado los diagramas de polvo.

Los resultados obtenidos se expresan en el siguiente cuadro:

Muestra Mineral	N ₁	N ₆	N ₁₃	L ₄	L ₁₁	L ₁₅	M ₄	M ₉	M ₁₂	M ₁₆	C ₄	C ₇	C ₉	C ₁₁	A ₂	A ₄	A ₄
Caolinita	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ilita	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Montmorillonita.				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Calcita							X		X	X				X			
Cuarzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

ANALISIS SEMICUANTITATIVO DE LOS MINERALES DE ARCILLA

A fin de obtener una estimación semicuantitativa de los minerales de arcilla presentes en las muestras se ha empleado el método propuesto por MARTIN POZAS (1968) a partir de los poderes reflectantes de los minerales existentes a partir de la siguiente ecuación:

$$P_x \text{ } \%/o = \frac{I_x/P_x \cdot 100}{I_a/P_a + I_b/P_b + \dots + I_n/P_n}$$

siendo:

- $P_x \text{ } \%/o$ = tanto por ciento del mineral x.
- I_x = intensidad de la reflexión (001) mineral x.
- P_x = poder reflectante del mineral x para la línea (001).
- I_n = intensidad del mineral n.
- P_n = poder reflectante del mineral n para la línea (001).

Hay que tener en cuenta que los porcentajes son relativos entre los distintos minerales de arcilla, no se refieren al total de la muestra.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	N ₁	N ₆	N ₁₃	L ₄	L ₁₁	L ₁₅	M ₄	M ₉	M ₁₂	M ₁₆	C ₄	C ₇	C ₉	C ₁₁	A ₄	A ₄
SiO ₂	66,7	61,3	59,1	63,9	63,0	61,4	47,3	57,8	58,1	61,8	61,0	55,9	56,2	53,8	52,8	61,3
Al ₂ O ₃	16,75	19,25	18,7	15,95	16,05	17,15	14,5	18,25	17,90	15,50	19,15	29,55	20,10	16,55	19,75	17,65
Fe ₂ O ₃	5,88	7,13	6,83	6,37	6,33	7,31	4,53	7,93	5,34	5,83	7,03	7,65	8,28	6,42	9,41	6,37
MgO	0,95	1,10	1,19	1,16	1,18	1,03	1,67	1,38	1,21	1,01	1,13	1,34	1,33	0,90	1,18	1,26
CaO	0,39	0,60	0,93	0,62	0,83	0,65	12,49	0,81	3,62	2,58	0,72	0,61	0,72	5,62	1,77	0,93
Na ₂ O	0,56	0,52	0,53	0,42	0,43	0,28	0,33	0,38	0,51	0,77	0,43	0,35	0,35	0,36	0,52	0,59
K ₂ O	3,24	3,80	3,55	3,43	3,33	3,49	2,82	3,48	3,39	3,12	3,76	3,88	3,66	3,49	2,08	3,73
P.F.	6,2	7,1	8,6	7,3	7,8	8,5	16,3	9,6	10,3	8,9	7,1	9,0	9,3	10,9	12,7	8,2
Total	100,67	100,8	99,43	99,13	98,95	99,81	99,94	99,63	100,37	99,51	100,32	99,28	99,94	98,04	100,21	99,88
CO ₂		0,2	2,0	0,3	0,7	0,6	10,2	0,3	2,5	1,5		0,3	0,2	3,7	0,7	0,5
SiO ₂	3,92	3,18	3,16	4,01	3,92	3,58	3,26	3,17	3,25	3,99	3,18	2,72	2,80	3,25	2,67	3,47
Al ₂ O ₃																

Muestra Mineral	N ₁	N ₆	N ₁₃	L ₄	L ₁₁	L ₁₅	M ₄	M ₉	M ₁₂	M ₁₆	C ₄	C ₇	C ₉	C ₁₁	A ₂	A ₄	A ₄
Calonita	45	28	33	25	16	21	21	22	31	22	34	26	31	31	18	19	19
Ilita	55	72	67	64	70	72	69	60	49	59	60	70	61	64	66	43	74
Montmorillonita				11	14	7	10	18	20	20	6	4	8	4	16	38	7

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Se ha realizado el análisis térmico diferencial de la totalidad de las muestras estudiadas. Para ello se ha empleado un microanalizador térmico diferencial de la firma francesa SETARAM, modelo M-4H.

Las condiciones empleadas en este caso han sido:

Velocidad de calentamiento	17,5° C/min.
Velocidad de registro papel	5 mm/min.
Termopar	Platinel
Peso muestra	30 mg.
Atmósfera	Helio

Los resultados obtenidos han permitido corroborar a los hallados mediante difracción de rayos X.

ANÁLISIS QUÍMICO

Se ha realizado el análisis químico de las muestras, determinándose los siguientes elementos: Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, CO₂.

Los resultados obtenidos se pueden observar en las siguientes tablas:

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RX DE LAS MUESTRAS COCIDAS

A fin de determinar las fases minerales que aparecen al someter las piezas cerámicas construidas con las distintas arcillas a procesos de cocción, se han construido pequeñas probetas con las muestras recogidas de los distintos yacimientos previa molturación y han sido sometidas a un proceso de cocción hasta alcanzar la temperatura de 1050°C, con velocidad de calentamiento entre 5 y 10°C/min y un período de maduración de 15 minutos.

Como es sabido la ciencia cerámica es la ciencia de las reacciones incompletas, si a este hecho añadimos el que el tratar con materiales naturales, como son las arcillas, no están constituidas por especies minerales puras, sino al contrario, que generalmente están formadas por tres o cuatro especies minerales de arcilla y en algunos casos por interestratificados, nos puede, lo anterior, dar una idea de la complejidad de los sistemas con que nos enfrentamos.

En el cuadro siguiente podemos observar las fases minerales determinadas:

	N ₁	N ₆	L ₄	L ₁₅	M ₉	M ₁₂	C ₄	C ₇	C ₁₁	A ₄
Cuarzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Espinela	X		X		X	X	X	X	X	X
Galenita	X					X			X	
Hematites	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Mullita	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Feldespato	X	X		X	X	X	X	X	X	X

CONCLUSIONES

A la vista de los análisis químicos y mineralógicos efectuados, podemos constatar que en general la composición química de estas muestras es bastante homogénea en cuanto al contenido en MgO, Na₂O y K₂O, variando entre los siguientes límites:

- El MgO varía entre 0,9 por ciento para la muestra C-11 y 1,67 por ciento para la M-4.
- El K₂O nos varía entre 2,08 por ciento para la muestra A-4 y 3,88 por ciento para la C-7.
- El Na₂O nos varía entre 0,28 por ciento para la muestra L-15 y 0,77 por ciento para la M-16.

Los valores de CaO obtenidos son también bastante bajos, hallándose en general por debajo del 1 por ciento excepto en las muestras M-4 con un 12,47 por ciento, un 3,62 por ciento en la M-12 y un 2,58 por ciento, 5,62 por ciento, y 1,77 por ciento en las muestras M-16, C-11 y A-4 respectivamente.

Por último, en cuanto al Fe₂O₃ los valores obtenidos oscilan entre un 4,53 por ciento para la muestra M-4 y el 9,41 de la muestra A-4.

Del análisis mineralógico de las muestras en crudo se puede constatar que se tratan de arcillas eminentemente Ilíticas, del orden del 63 por ciento, y con Caolinita y Montmorillonita con porcentajes medios del 24 por ciento y 13 por ciento respectivamente.

La mayoría de ellas presentan cuarzo y algunas calcita como minerales accesorios.

Por otra parte hemos visto que después del tratamiento térmico a 1.050°C de las muestras, las fases minerales que aparecen principalmente son: Cuarzo, que aparece en todas ellas, Mullita (3Al₂O₃·2SiO₂) que también está en todas las muestras, aunque en menor proporción en la muestra C-11. La Espinela (MgO·Al₂O₃) también aparece de forma bastante constante excepto en las muestras N-6 y L-15 en que el contenido de magnesio es bajo. Por otra parte, podemos determinar la presencia de Gehlenita (2 CaO·Al₂O₃·SiO₂) en dos de ellas, y que evidentemente, serán las más cálcicas, la M-12 y en mayor proporción la C-11.

También aparecen en estas dos muestras feldespatos cálcicos. Por último, la Hematites también se encuentra en todas las muestras en mayor o menor proporción.

Por otra parte, se han realizado otra serie de probetas con las muestras N₁ y C₄, y se las ha sometido a las temperaturas de 900, 1000 y 1100°C.

Del estudio de los difractogramas obtenidos con estas probetas, se observa que la Mullita empieza a detectarse a los 1000°, pero no es hasta los 1100°C en que se puede determinar de forma clara.

También se observa que los feldespatos disminuyen al aumentar la temperatura.

En las muestras calentadas a 1100°C se puede observar ya la formación de fase vítrea y la gresificación exterior de la probeta.

La mayoría de los fenómenos detectados en la cocción de productos cerámicos, son reacciones químicas incompletas en donde el equilibrio del sistema no ha sido jamás alcanzado. Los resultados obtenidos dependen de la composición química y mineralógica del material de partida y del proceso de cocción a que se le somete, es decir, de la temperatura máxima alcanzada y del período de maduración o tiempo que está la probeta a la temperatura máxima.

Así, por una parte, la composición química nos marcará hacia dónde tenderán las reacciones para alcanzar el estado de equilibrio a partir del diagrama de fases. Por otra parte, la

composición mineralógica nos dirá, dadas las distintas estructuras que poseen los minerales arcillosos existentes en la materia prima, cuáles son las fases minerales que más fácilmente se obtendrán a partir de determinadas estructuras o fases minerales existentes en la materia prima, o sea cuáles son las fases que requieren menor energía de formación.

Por último, las características del proceso de cocción que hemos seguido para la elaboración de estas probetas nos determinará el mayor o menor grado de equilibrio alcanzado en dicho proceso de cocción, ya sea según el tiempo de maduración o bien por la temperatura máxima alcanzada.

Así, la fuerte viscosidad del feldespato fundido, la velocidad de disolución del cuarzo y la lenta difusión de los constituyentes parcialmente mezclados y parcialmente fundidos, impiden alcanzar un estado de equilibrio en condiciones de una cocción industrial, limitado por factores de tiempo y de economía. De todas formas, la tendencia cada vez más marcada de emplear una trituración cada vez más fina, una mezcla más íntima, temperaturas de cocción elevadas, etc... son factores que favorecen la consecución del estado de equilibrio que se debe considerar como el estado final hacia el cual tienden los productos al final de la cocción.

En nuestro caso y al tratarse de muestras pobres en Ca, presentan a partir de los 1000°C, un incremento en la fase vítrea formada y tendiendo, a medida que aumentamos la temperatura a la formación de Mullita.

El descenso de los feldespatos al aumentar la temperatura, parece estar relacionado con el aumento de fase vítrea al pasar éste a dicha fase.

Por lo tanto, podemos decir que estas arcillas, dada la granulometría y composición mineralógica presentan buenas cualidades para el moldeo. Por otro lado, debería cuidarse la presencia del cuarzo y su granulometría o grado de trituración a fin de prever complicaciones en el proceso de enfriamiento con la transformación β - α del cuarzo.

Las fases minerales que aparecen son interesantes debido a su bajo coeficiente de dilatación térmica que es de $53 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, para la Mullita y de $43 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para la Anortita, que aparece en las muestras más cálcicas.

Evidentemente, habría que hacer algunos replanteamientos en las pastas a fin de mejorarlas, por ejemplo adicionando una chamota mullítica que, aparte de aumentar la conductividad térmica, actuaría como germen de cristalización de Mullita, aunque en definitiva habría que ver con qué esmaltes, proceso, etc... tendría que actuar dicha pasta a fin de conseguir la optimización de los resultados.

BIBLIOGRAFIA

- DE LA FUENTE CULLELL, C. (1972).— *Estudio físico-químico y mineralógico de arcillas cerámicas del Bajo Ampurdán*. Tesis Doctoral. Barcelona.
- DE LA FUENTE CULLELL, C.; MARTINEZ MANENT, S. y TAULER FERRER, E. (1978).— Estudio de algunos condicionantes de la reactividad de las arcillas cerámicas de "El Papiol" (Barcelona). *Publicaciones de la Sección de Ciencia Básica de la Soc. Esp. Ceram. Vidrio*. Valencia.
- HEDGES, P.E. (1961).— Crystalline and Glassy Phases in Commercially Fired Brick. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 40, núm. 6, 371.
- MARTINEZ MANENT y DE LA FUENTE CULLELL, C. (1977).— Estudio mineralógico y ceramidad de las arcillas de Monells (Bajo Ampurdán). *Publicación monográfica del Col. Of. de Aparejadores y Arquitectos Tec. de Cataluña*.

RAVAGLIOLI, A. (1977).— The Field of Ceramics and its interconnections with Crystallographic Molecular Structure. International School of Cristallography. September.

TJERK PETERS AND ROLF IBERG (1978).— Mineralogical Changes During Firing of Calcium— Rich Brick Clays. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **57**, núm. 5, 503.

ESTUDIO MINERALOGICO Y TECNOLOGICO DE UN GRUPO DE ARCILLAS UTILIZADAS EN LA CERAMICA POPULAR DE LA PROVINCIA DE CUENCA

Por

L.M. Herráiz Cantero, J. Poyato Ferrera y G. García Ramos

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas,
Universidad de Sevilla y Centro de Edafología y
Bilología Aplicada del Cuarto, del C.S.I.C.

RESUMEN

Se estudia la composición mineralógica y las propiedades tecnológicas de un grupo de arcillas de las zonas de Cuenca y Valdecabras, utilizadas en la cerámica popular conquense.

El estudio por difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica permite establecer, dos grupos de arcillas bien definidos: a) illítico-caoliníticas y b) caoliníticas, fundamentalmente.

De la composición mineralógica y de los datos tecnológicos se deducen diversas consideraciones conducentes al mejor aprovechamiento de estos materiales.

ABSTRACT

Mineralogical composition and technological properties of a group of clays from the Cuenca and Valdecabras zones, used by a popular ceramic industry in the Cuenca area, have been studied. The X-ray diffraction, DTA, and electronic microscope studies differentiate two groups of clays: a) Kaolinitic-illitic ones, and b) Mainly Kaolinitic.

From the mineralogical composition and technological data, distinct considerations about the best ceramic utility of these materials are concluded.

1.— INTRODUCCION

En la cerámica de la provincia de Cuenca hay que distinguir dos sectores bien diferenciados: por una parte, una tímida industria cerámica basada en el empleo de los materiales caoliníticos abundantes en el N y E de la provincia y por otra, los pequeños talleres-alfareras que, en régimen familiar, siguen empleando métodos ancestrales, proveyendo el escaso mercado de piezas y objetos diversos, ya funcionales ya artísticos.

En cuanto a la cerámica popular conquense, algunos autores (SESEÑA, 1967, 1970. NONELL, 1978. ALBERTOS et al, 1978) la han estudiado en lo referente a su evolución histórica, procedimientos de trabajo y piezas fabricadas. Todos ellos coinciden en la existencia de tres núcleos fundamentales: la capital, Priego y Mota del Cuervo, coincidiendo asimismo en la decadencia experimentada en los últimos años.

En Mota del Cuervo la pieza más típica y que todavía goza de un merecido prestigio es el cántaro para transporte y almacenamiento de líquidos, hecho en diferentes modelos y tamaños. Todavía pueden encontrarse otros objetos característicos en esta típica localidad manchega

tales como tinajas (blancas y blanco-grisáceas, como los cántaros) para guardar el vino y el aceite y macetas con fines ornamentales.

Los productos más característicos de la alfarería de Priego son los pucheros, cántaros y sobre todo los botijos, adornados todos ellos con los rasgos peculiares de la cerámica ibérica, como es el uso del almagre o almagra en la decoración, que le da un color rojo vinoso y el empleo de motivos vegetales y animales como elemento ornamental en platos, jarras, etc. Otra característica de la cerámica de Priego es que la pieza se somete a una sola cocción, aunque vaya decorada y provista de vidriado.

Además de toda clase de utensilios domésticos se fabrican en Cuenca diversos objetos de carácter ornamental, tales son los célebres "toricos", botijos en forma de toro y en diversos tamaños, en los tonos rojo y negro. Entre los artesanos, el más conocido es Pedro Mercedes, que ha introducido importantes modificaciones en la cerámica popular, sin olvidar la labor realizada por otros artesanos tales como Adrián, Hernánsanz, Castillo, etc. Pedro Mercedes, dotado de una gran intuición y calidad, ha creado con sus dibujos unas geniales figuras de animales (caballitos, ciervos, etc.), muy estilizados, así como diversas escenas campestres, dibujadas mediante incisión sobre las piezas originales.

Se conocen, por consiguiente, los hombres y las obras de la cerámica popular de Cuenca así como los problemas que la han llevado a la actual situación de retroceso, entre los que destacan la falta de vocación de las nuevas generaciones y la proximidad de dos de los más importantes y afamados núcleos cerámicos del país, como son Talavera de la Reina y Manises, que dificultan en gran parte una posible expansión.

En el presente trabajo se pretende poner de manifiesto el estudio mineralógico realizado sobre las arcillas utilizadas por la alfarería popular de la provincia de Cuenca, ciudad de origen de uno de los autores, al mismo tiempo que se incluyen los datos tecnológicos de más interés con vistas a un mejor aprovechamiento de sus propiedades cerámicas.

2.— MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Los materiales que se estudian en el presente trabajo se describen en la Tabla 1 y proceden de diversos yacimientos del Cretácico, localizados en los términos municipales de Cuenca y Valdecabras (fig. 1).

Sobre las muestras brutas se han realizado los siguientes ensayos: dilatometría, plasticidad, contracción por secado y por cocción, capacidad de absorción de agua en el material cocido, resistencia a la flexión y caracterización de los colores de cocción.

Se ha realizado asimismo, estudio por difracción de rayos X y por microscopio electrónico, análisis térmico diferencial y análisis químico, en las fracciones de $\phi < 2\mu$, previa eliminación de materia orgánica y carbonatos.

3.— RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1.— CARACTERIZACION MINERALOGICA

En la figura 2 se incluyen algunos diagramas de difracción de rayos X de las fracciones de $\phi < 2\mu$, en los que se señala, además, su composición mineralógica (BROWN, 1966). Con objeto de caracterizar mejor la mineralogía de las muestras se realizaron, además, diagramas de agre-

gados orientados, sometidos a diversos tratamientos. La información complementaria obtenida se refleja en los diagramas de polvo que se adjuntan.

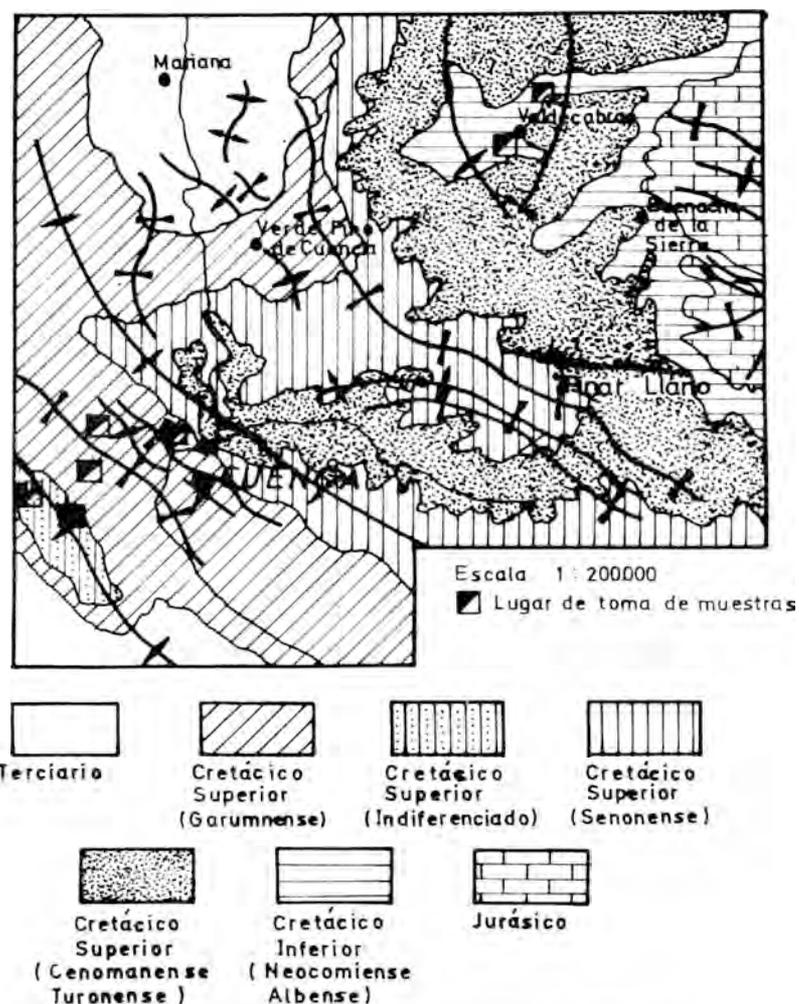


Fig. 1.— Mapa geológico simplificado de la zona Cuenca-Valdecabras. (Mapa Geológico de España. E. 1:200.000. Hoja 46. I.G.M.E. Madrid. 1970).

Del estudio de los diagramas se deduce que las muestras CU-1, CU-2, CU-3 y CU-5 son de naturaleza ílítico-caolinítica, con pequeña proporción de cuarzo y hematitas (difracción a 2,71 Å, más visible en las muestras CU-1 y CU-5). La muestra CU-5 contiene, además, algo de montmorillonita. La señalada con CU-6 presenta unas características de difracción de rayos X idénticas a las de la CU-5, por lo que no se incluye su diagrama.

La muestra CU-4 es de naturaleza caolinítica, con hematitas como impureza. En las muestras CU-8, CU-11 y CU-12 predomina, con mucho, la caolinita sobre la illita y las muestras CU-9 y CU-10 son caolinitas bien cristalizadas, como se comprueba por la buena resolución del triplete de difracciones a 4,19, 4,37 y 4,45 Å. Estas muestras contienen también pequeñas cantidades de illita y de cuarzo.

TABLA 1.— Muestras de arcillas de las zonas de Cuenca y Valdecabras.

Situación	Descripción del yacimiento	Muestras	Aplicaciones
Cuenca, Ribera del río Júcar a 2 Km. de la capital, Finca denominada "El Terminillo".	Yacimiento del Mioceno, en capas subhorizontales. Mayoritariamente se observan arcillas detríticas con elevadas proporción de micas.	CU-1: Arcilla rojiza, abundante en carbonatos y moderadamente plástica.	Alfarería popular conquense: botijos, platos, jarrones.
		CU-2: Tomada en la ladera opuesta del cerro en que se tomó la CU-1, y de análogas características.	Alfarería popular conquense: botijos, platos, jarrones.
Carretera Cuenca-Madrid, Km. 4,5. Entre la carretera y la vía férrea, en un paraje denominado "Viña de Piñango".	Yacimiento del Cretácico Inferior, constituido por masas arcillosas muy compactas, de color oscuro.	CU-3: Arcilla micácea de color gris-azulado, sin materia orgánica y con bajo contenido en carbonatos.	Se ha usado para cubiertas y revestimientos. Actualmente se emplea para la fabricación de tejas.
Carretera Cuenca-Valdecabras, a 800 m. de Valdecabras.	"Terra rossa" originada a partir de las dolomías del Lías Inferior.	CU-4: Material arcilloso, con elevado contenido en óxidos de hierro y moderado en carbonatos.	Alfarería popular conquense: jarrones, especieros, cántaros y figuras diversas.
Carretera Cuenca-Nohales, Km. 1,5. A ambos lados de la carretera.	Zona del Oligoceno. Alternancia de arenisca y arcillas arenosas de color rojo-naranja a ocre claro.	CU-6: Arcilla rojiza, típica de la alfarería, popular conquense. Alto contenido en carbonatos.	Mezclada con las CU-3, y CU-4 se usa como materia prima en la alfarería artística de la provincia.
Cuenca.	Tomada directamente de la alfarería de Pedro Mercedes.	CU-5: Mezcla de las muestras CU-3, CU-4 y CU-6, en la proporción 2:1:3. Arcilla roja, rica en óxidos de hierro y de alto contenido en carbonatos.	Alfarería artística conquense: "torico", caballitos, jarrones, placas y objetos ornamentales diversos.
Valdecabras. A la salida del pueblo en el denominado "Cerro de San Cristóbal".	Yacimiento de Cretácico Inferior. Arcillas arenosas muy abundantes, que alternan con areniscas.	CU-8, CU-9, CU-10, CU-11 y CU-12: Tomadas a distintos niveles. De pequeño contenido en carbonatos, y de colores muy diversos.	Como materia prima para los engobes que se hacen sobre las piezas originales antes de la cocción.

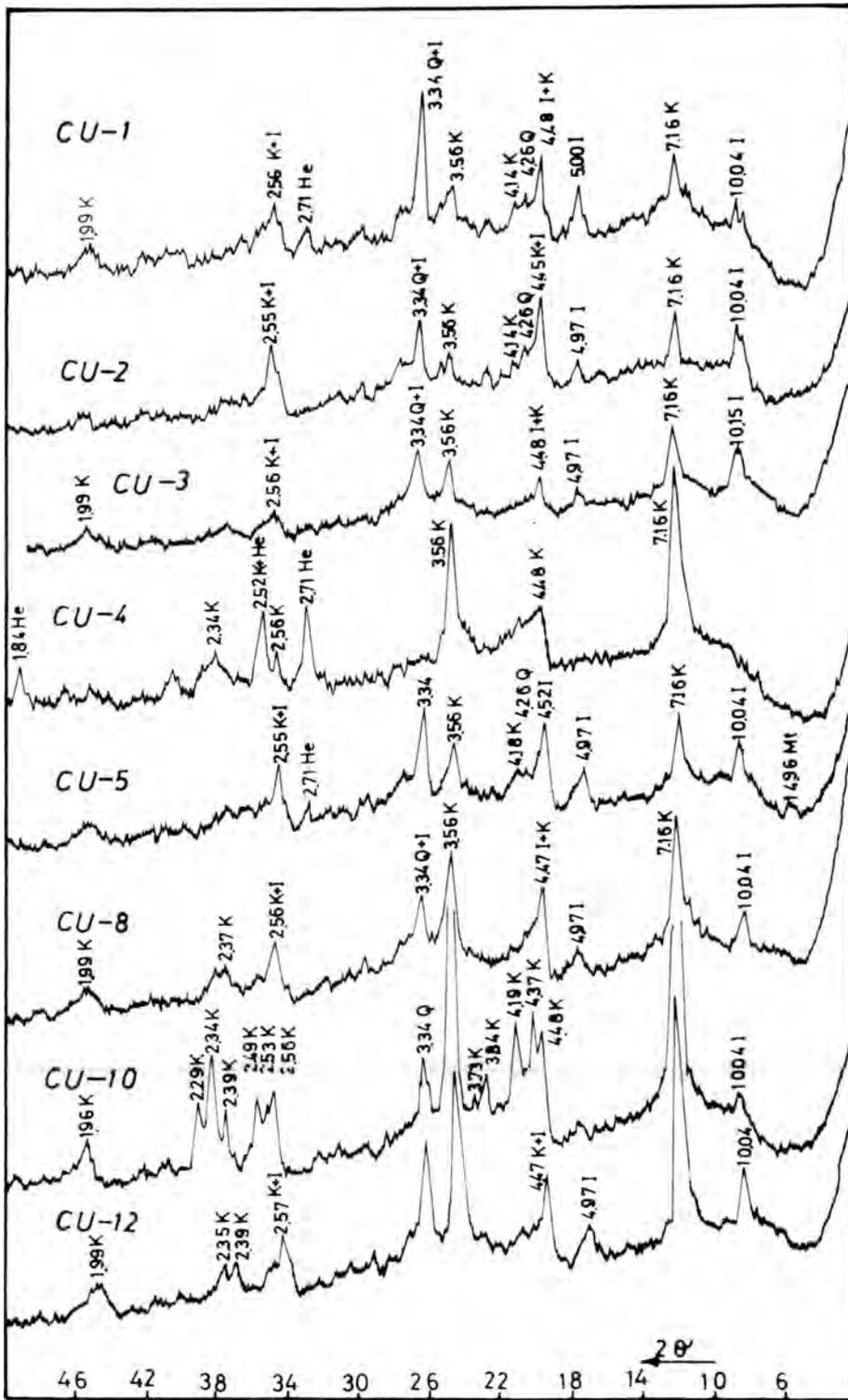


Fig. 2.— Diagramas de difracción de rayos-X de las fracciones de $\phi < 2\mu$. (I = illita, K = caolinita, Q = cuarzo, He = hematites, Mt = montmorillonita).

De la observación de las curvas de ATD (fig. 3) de las fracciones de $\phi < 2\mu$ se deduce la existencia de dos grupos de arcillas bien diferenciados (MACKENZIE, 1970): a) arcillas de naturaleza ilítico-caolinítica (muestras CU-1, CU-2, CU-3, CU-5 y CU-6) y b) arcillas fundamentalmente caoliníticas (muestras CU-4, CU-8, CU-9, CU-10, CU-11 y CU-12), lo que está de acuerdo con los datos obtenidos por rayos X.

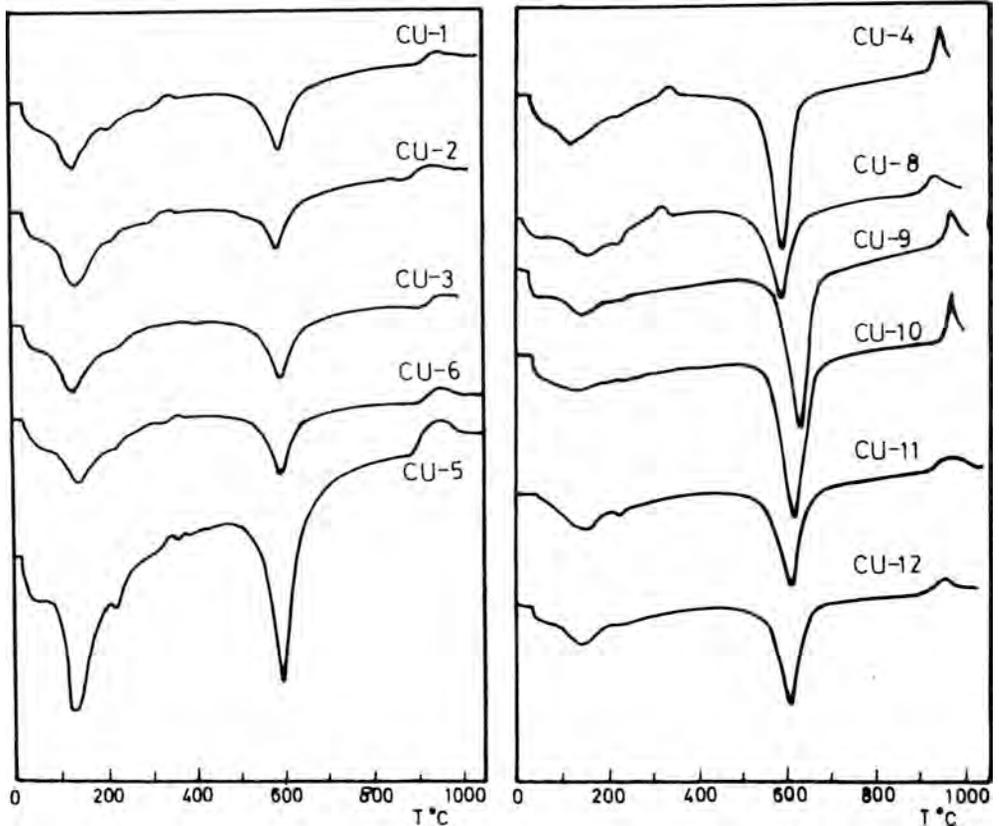


Fig. 3.— Curvas de Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.) de las fracciones de $\phi < 2\mu$

El pequeño efecto endotérmico que aparece a los 220° se atribuye a la pérdida del agua de hidratación de los cationes interlaminares, más visible en la curva de ATD de la muestra CU-5, que presenta un contenido más alto en montmorillonita. El asimismo pequeño efecto que presentan casi todas las muestras a 350° se debe a la presencia de óxido de hierro.

Las fotografías al microscopio electrónico de las arcillas confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X respecto a la naturaleza de los componentes mineralógicos presentes. De las numerosas fotografías obtenidas sólo se incluye una correspondiente a la muestra CU-10 (fig. 4), en la que pueden observarse paquetes de cristales de caolinita con una marcada morfología exagonal.

Las tablas 2 y 3 incluyen los resultados del análisis químico de las fracciones de $\phi < 2\mu$ y el contenido en carbonatos de las muestras brutas.

Los análisis químicos presentan como dato más significativo una elevada proporción de Fe_2O_3 , especialmente en las muestras ilítico-caoliníticas, así como en la CU-4, constituida casi

TABLA 2.— Análisis químico(*) de las fracciones de $\phi < 2\mu$

Muestra	CU-1	CU-2	CU-3	CU-4	CU-5	CU-6	CU-8	CU-9	CU-10	CU-11	CU-12
SiO ₂ %	51,25	55,00	52,50	43,25	52,50	55,00	53,80	52,50	57,00	57,00	53,00
Al ₂ O ₃	21,83	19,63	24,05	26,52	22,50	21,20	25,55	29,45	24,98	23,60	26,53
Fe ₂ O ₃	11,37	8,58	8,58	15,01	9,08	9,12	4,77	2,36	2,94	3,16	5,23
TiO ₂	0,73	0,61	0,71	1,26	0,60	0,51	0,88	0,79	0,47	1,26	0,73
CaO	0,10	0,15	0,10	0,05	0,18	0,26	0,16	0,06	0,05	0,10	0,07
MgO	1,61	2,07	1,36	0,16	1,09	1,36	1,02	0,18	0,17	0,54	0,75
K ₂ O	4,82	4,70	4,82	1,08	4,82	3,27	2,91	1,81	2,05	3,59	3,99
Na ₂ O	0,20	0,23	0,05	0,05	0,16	0,28	0,15	0,07	0,12	0,16	0,08
P. calc.	7,72	8,18	8,56	11,32	8,46	9,29	9,73	11,80	12,08	9,08	9,14
Total	99,63	99,15	100,73	98,70	99,39	100,29	98,97	99,02	99,86	98,49	99,52

(*): Datos referidos a la fracción de $\phi < 2$ micras, después de eliminados carbonatos y materia orgánica.

TABLA 3.— Determinación de carbonatos (sobre muestra bruta, expresados como CaCO₃)

Muestra	CU-1	CU-2	CU-3	CU-4	CU-5	CU-6	CU-8	CU-9	CU-10	CU-11	CU-12
%	14,13	18,10	5,30	7,14	23,21	26,49	3,96	2,23	0,89	2,23	3,53

en su totalidad por caolinita como único filosilicato. La variación en el porcentaje de K_2O está en función del mayor o menor contenido en ilita de las muestras, ya que no se han detectado feldespatos-K. Los bajos contenidos en CaO y Na_2O se corresponden, también, con la ausencia de plagioclasas. Los valores encontrados para la SiO_2 proceden de ilita, caolinita y cuarzo libre, presentes en las distintas muestras en proporción variable.

Las muestras brutas con un mayor contenido en carbonatos son las íltico-caolínificas.

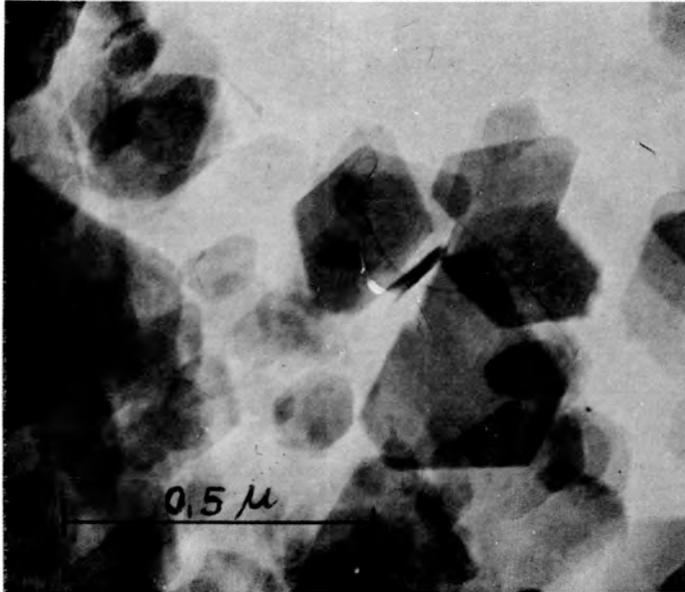


Fig. 4.— Microfotografía al microscopio electrónico de la muestra CU-10 ($\phi < 2\mu$). Paquetes de caolinita de marcada morfología hexagonal.

3.2.— ENSAYOS TECNOLÓGICOS

La tabla 4 contiene los datos referentes a las pruebas tecnológicas realizadas sobre las muestras brutas más representativas desde el punto de vista de su interés industrial. La fig. 5 incluye los dilatogramas correspondientes. Los ensayos en el material cocido se realizaron a las temperaturas de 950° y $1.100^{\circ}C$, por ser este el intervalo más frecuente de temperaturas de cocción en materiales cerámicos.

Puede observarse que todas las muestras contienen una alta proporción de material fino, ya que el rechazo sobre el tamiz de 2.500 mallas/cm² ($\phi < 0,12$ mm) es pequeño.

La plasticidad de las muestras es moderada, con valores desde 6,8 en la muestra CU-3 hasta 11,3 en la CU-12, del índice de Riecke. Estos valores están de acuerdo con el alto contenido en ilita de estas muestras.

La contracción en crudo alcanza valores moderados e incluso bajos, como sucede en la muestra CU-3, que se justifican por la alta proporción de ilita y caolinita de las muestras. Influye también su pequeño contenido en cuarzo libre, que actúa como desgrasante.

La contracción por cocción presenta valores bajos, como era de esperar, dado su contenido en ilita, caolinita y cuarzo libre.

TABLA 4.— Datos tecnológicos^(*) de materiales arcillosos usados en la cerámica popular conguense

	CU-1	CU-2	CU-3	CU-5	CU-12
Análisis mecánico (°/o rechazo $\phi > 0,12$ mm)	2,1	4,6	10,1	4,6	1,9
Límite de adherencia °/o	26,6	27,7	40,1	24,4	23,0
Límite de arrollamiento °/o	18,0	18,4	33,3	16,2	11,7
Plasticidad (ind. de Rieke)	8,6	9,3	6,8	8,2	11,3
Contracción en crudo °/o	5,4	6,0	3,3	5,8	6,0
Contracción por cocción °/o (950°C)	0,6	1,5	1,4	0,6	0,4
Contracción por cocción °/o (1100°C)	0,8	2,2	2,1	1,0	0,6
Pérdida de peso por °/o cocción (950°C)	9,0	11,6	7,8	14,9	4,5
Pérdida de peso por °/o cocción (1100°C)	9,1	11,7	7,8	14,9	4,5
Capacidad de absorción °/o de agua (950°C)	13,5	10,2	14,2	18,6	11,0
Capacidad de absorción °/o de agua (1100°C)	12,5	6,4	12,8	12,3	7,7
Resistencia a la flexión en crudo (Kg/cm ²)	39,4	38,9	37,4	27,3	24,1
Resistencia a la flexión en cocido (1100°C). (Kg/cm ²)	233,6	311,9	388,1	263,2	168,4
Color de cocción (Munsell). (950°C)	10R 6/8 Rojo claro	10R 5/8 Rojo	2,5YR 4/4 Pardo rojizo	2,5YR 6/8 Rojo claro	5YR 6/6 Amarillo rojizo
Color de cocción (Munsell). (1100°C)	2,5YR 4/2 Rojo claro	10R 4/4 Rojo claro	5YR 4/3 Pardo rojizo	10YR 4/5 Amarillo	2,5YR 4/6 Rojo

(*) Referidos a muestra en bruto.

La pérdida de peso por cocción presenta valores comprendidos entre 4,5 y 14,9 por ciento de acuerdo con el contenido variable de carbonatos existentes en dichas muestras.

La capacidad de absorción de agua, índice de la porosidad aparente de las muestras, presenta valores que oscilan entre 10,2 por ciento, en la muestra CU-2 y un 18,6 por ciento en la CU-5, en las cocidas a 950^o. Entre 950^o y 1.100^o se disminuyen los valores reseñados por causa de la vitrificación de las muestras. A estas temperaturas se produce la reacción de la sílice libre con el óxido de calcio producido en la calcinación de los carbonatos. A este efecto se le superponen las propiedades fundentes del óxido potásico procedente de la illita. De todas formas, los valores de la porosidad a 1.100^o permite en estos materiales unas buenas condiciones para el vidriado.

En cuanto a la resistencia a la flexión en crudo las muestras CU-1, CU-2, CU-3 y CU-5 presentan valores medios, en tanto que la CU-12, más caolinítica, tiene un valor más bien bajo (24,1 Kg/cm²), que hace más delicado el manejo de piezas crudas. La resistencia a la flexión en el material cocido presenta valores aptos para la elaboración de piezas cerámicas de este tipo.

El color de las muestras cocidas se atribuye a su contenido en óxidos de hierro. La muestra CU-12, con menor contenido en hierro presenta un color de cocción menos rojizo. La intensidad de color en las piezas cocidas explica el empleo de vidriados oscuros en las piezas cerámicas, una característica de la cerámica popular conquense.

Las curvas dilatométricas de los materiales crudos presentan, en general, el aspecto de los materiales ílticos (MUNIER y MENERET, 1950), con la típica forma de "cabeza de ballena", efecto que se presenta más acusado en las muestras CU-1, CU-5 y CU-12.

La presencia de cuarzo libre se acusa por el cambio brusco que presenta la pendiente de la curva del material cocido a 575^oC, efecto que se destaca más en la muestra CU-12; este mineral se detecta también en la curva diferencial por la aparición de un máximo a 575^o.

La caolinita se pone de manifiesto por el mínimo (poco acusado en todos los casos) que aparece en todas las curvas diferenciales a unos 600-620^o. El pequeño mínimo que se observa en la zona 150-200^o, claramente destacado en la muestra CU-5, se atribuye a la presencia de montmorillonita. Finalmente, el coeficiente de dilatación del material cocido presenta un valor constante, exceptuando la transición $\alpha \rightarrow \beta$ cuarzo, que se detecta por un salto brusco que hay que tener en cuenta al elegir el vidriado.

4.- CONCLUSIONES

El estudio realizado, que se acaba de comentar, permite establecer las conclusiones que a continuación se indican.

Las muestras CU-1, CU-2, CU-3, CU-5 y CU-6 presentan las características propias de las arcillas íltico-caoliníticas, a saber: baja plasticidad, mediana contracción en crudo y en el material cocido a 950^o, así como alta a 1.100^o; alto valor de la capacidad de absorción de agua hasta 1.100^o; mediana y hasta alta resistencia a la flexión en crudo y valores altos en el material cocido a 1.100^o.

Estas propiedades justifican su empleo en la cerámica popular de Cuenca por las técnicas del torno y moldeo a mano, vidriando los productos en tonos muy oscuros.

La muestra CU-5 (una mezcla de las CU-3, CU-4 y CU-6, en la relación 2:1:3), revela una composición equilibrada, fruto de la experiencia. Se ha conseguido con ella un color de cocción a 1.100^o más claro y cuya porosidad permite un amplio margen de temperatura de

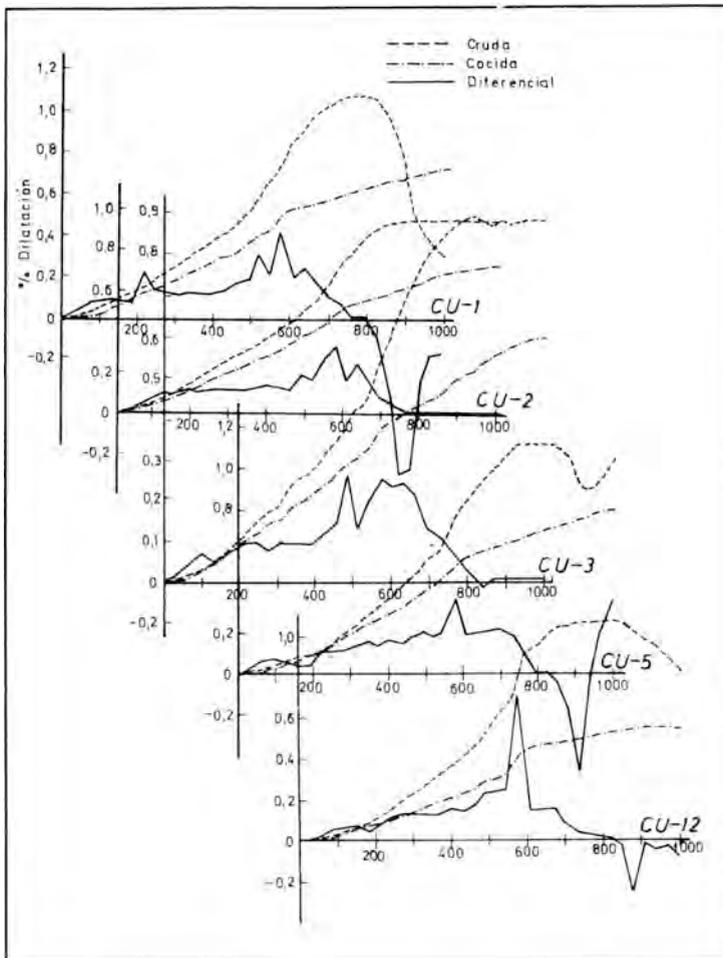


Fig. 5.— Curvas dilatométricas de las muestras CU-1, CU-2, CU-3, CU-5 y CU-12.

esmaltado. Presenta también un coeficiente de dilatación constante en el material cocido y una adecuada curva dilatométrica para esta clase de productos.

La muestra CU-12, representativa del grupo caolinítico, presenta las siguientes propiedades: buena plasticidad (11,3), ligera contracción por cocción a 950° y 1.100° (0,4 y 0,6 por ciento, respectivamente), pequeña pérdida de peso a 950° y alta porosidad a 950° y 1.100° que le permite un amplio margen en el vidriado; con un color de cocción más claro que las restantes muestras.

Estos materiales reúnen buenas condiciones para la fabricación de productos cerámicos por vaciado en moldes de escayola, aunque el color de cocción es bastante rojizo.

Dada la importancia de estos yacimientos de caolín y de otros descubiertos en época muy reciente, como los de Carboneras de Guadazaón y Talayuelas, se podría utilizar la experiencia de los alfareros de Cuenca, para establecer una moderna industria cerámica aprovechando los modelos tradicionales.

5.- BIBLIOGRAFIA

- ALBERTOS SOLERA, M.D.; CARRETERO PEREZ, A. y FERNANDEZ MONTES, M. (1978).— *“Estudio etnográfico de la alfarería conquense”*. Ed. Excma. Diput. Prov. Cuenca.
- BROWN, G. (1972).— *“The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals”*. Min. Soc. London.
- MACKENZIE, R.C. (1970).— *“Differential Thermal Analysis”*. Vol. I. Academic Press. London and New York.
- MUNIER, P. y MENERET, J. (1950).— *“Identification des Argiles Ceramiques par la Dilatometrie en cru”*. *Bull. Soc. Franc. Ceram.* 7, 6—17.
- NONELL, C. (1978).— *“Cerámica y alfarería populares de España”*. Ed. Everest. Madrid.
- SESEÑA DIEZ, N. (1967).— *“Alfarería de Mota del Cuervo”*. *Revista de Dialectología y Tradiciones Populares*, 23.
- SESEÑA DIEZ, N. (1970).— *“La cerámica popular en Castilla la Nueva”*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid.

ESTUDIO MINERALOGICO Y NEONTOLOGICO DE SEDIMENTOS ACTUALES DEL MAR MENOR (MURCIA)

Por

F. López Aguayo⁽¹⁾; E. Molina⁽²⁾;
M. Ortega Huertas⁽¹⁾ y J.A. Pina⁽³⁾

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
Departamento de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C.

(2) Departamento de Paleontología.
Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

(3) Departamento de Geología.
Facultad de Ciencias. Alicante

RESUMEN

La sedimentación actual en el Mar Menor (Murcia) se aborda desde los puntos de vista mineralógico y neontológico, con objeto de conocer algunos de los aspectos fundamentales de los mecanismos de depósito y diagénesis precoz de estos materiales.

Las muestras estudiadas se recogieron con una draga Van Veen y corresponden a la interfase sedimento-líquido; de ellas, cuatro son arenas y las restantes limos ricos en materia orgánica.

El estudio neontológico realizado permite reconocer, en relación con la flora, las siguientes asociaciones: *Ulvetum Lactucae* y *Zoosteretum Nanae*. Por su parte, la fauna está constituida por foraminíferos bentónicos, siendo los más abundantes los Miliólidos; ostrácodos, lamelibranquios y gasterópodos con *Cytheropteron* sp., *Cerastoderma Edule* y *Bittium Reticulatum* respectivamente como las especies mejor representadas.

Los minerales encontrados son: calcita, aragonito, cuarzo, illita, clorita, caolinita, celestina, dolomita, yeso, halita, montmorillonita y paligorskita. Los carbonatos están ligados a la existencia de la fauna indicada; mientras que la celestina, montmorillonita y paligorskita representan la existencia de precipitación química en un medio definido por SIMONNEAU (1973) como hiperhalino.

ABSTRACT

Contemporary sedimentation in the Mar Menor (Murcia), from the mineralogic and neontologic points of view, is considered to know some aspects about the mechanisms of deposit and early diagenesis of these materials.

Samples have been recolected with a Van Veen's dredge and they correspond to sediment-water interphase. Four are sands and the remainder, muds rich in organic matter. The results of the neontologic study are the following:

Flora.— We have found two assemblages, *Ulvetum Lactucae* and *Zoosteretum Nanae*.

Fauna.— Benthonic Foraminifera, with the Miliolids as the most abundant family. Ostracods with *Cytheropteron* sp., mollusks with *Cerastoderma Edule* and gastropods with *Bittium Reticulatum* respectively, as the most frequent sepcies.

The minerals present are: calcite, aragonite, quartz, illite, chlorite, kaolinita, celestite, dolomite, gypsum, halite, montmorillonite and paligorskite. Carbonates are bounded to the faune already described, while celestite, montmorillonite and palygorskite are consequence of the chemical precipitation in an hyperhaline environment according to SIMONNEAU (1973).

1.— INTRODUCCION

El Mar Menor de Murcia es, sin duda, el lagoon más cualificado de todo el litoral español. En la última década ha sido objeto de estudios sistemáticos sobre sedimentación y geoquímica (SIMONNEAU, 1973) y en la actualidad el Laboratorio Oceanográfico del Mar Menor está realizando una campaña que incluye los diferentes aspectos de la sedimentación en este tipo de medios.

En todos estos casos no se han abordado los estudios mineralógicos de tales sedimentos, de manera que no existe ningún antecedente al respecto en toda la bibliografía. Por otra parte, al observar la naturaleza de los sedimentos se hace también evidente la necesidad de estudiar la fauna y flora que aparece. Como consecuencia de estos dos hechos se plantea la conveniencia de aportar datos acerca de estos dos aspectos, para comprender los mecanismos químicos y orgánicos de la sedimentación.

Así pues, como objetivos básicos de este trabajo se plantean los estudios mineralógico y neontológico de sedimentos actuales del Mar Menor.

2.— DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

Las muestras estudiadas corresponden a una recogida seriada realizada por un barco oceanográfico, localizada en la zona sur del lagoon, entre Punta Galán y Los Urrutias, excepto la número 12 que corresponde a la zona norte, cerca de las Salinas de Cotorrillo. En todos los casos se utilizó una draga "Van Been", por lo que se trata de muestras del sedimento superficial. La situación y cota de cada una de ellas se representa en la figura núm. 1. En total se han estudiado doce muestras de las que cuatro corresponden a arenas de las playas —interna y de la barra— y el resto a materiales limosos, de la zona central del lagoon, ricos en materia orgánica.

La descripción de "visu" y con lupa binocular se resume a continuación.

Arenas

MM-1. Arena fina de tamaño medio 0,2 a 0,4 mm. con escasa cementación y granos muy redondeados. Color gris. Gran abundancia de foraminíferos.

MM-8. Arena, de color gris, muy rica en foraminíferos y en restos de serpúlidos, lame-libranquios y ostrácodos.

MM-10. Arena de tamaño fino con granos angulosos a subredondeados, de color blanco. Abundante fauna (braquiópodos, esencialmente).

MM-11. Muestra similar a la MM-10. Escasos restos de fauna.

Limos

El resto de las muestras (MM-2, -3, -4, -5, -6, -7, -9, -12) corresponden a limos de color gris con abundantes pistas de serpúlidos, lame-libranquios y ostrácodos; escasos foraminíferos y una buena representación de algas.

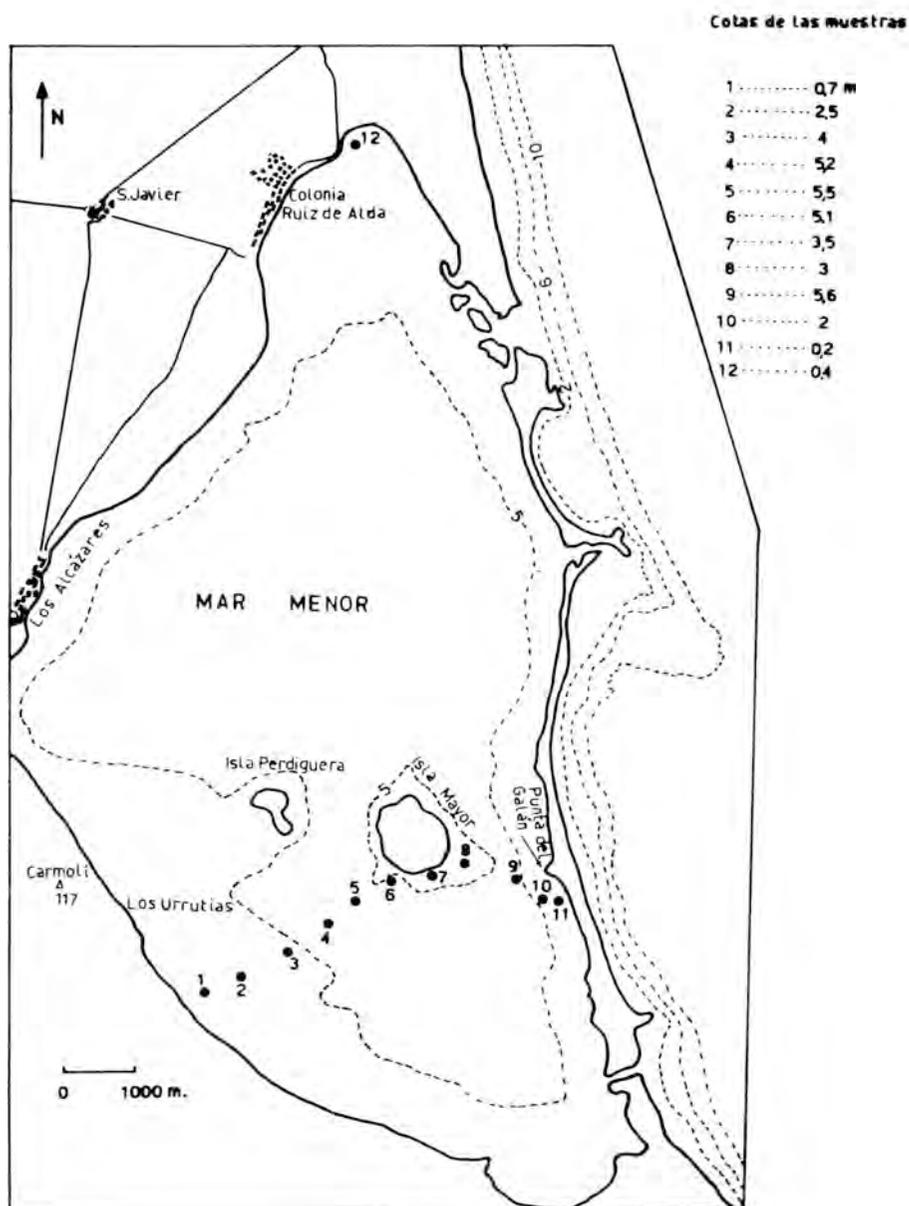


Fig. 1.— Situación geográfica y localización de las muestras estudiadas.

3.— ESTUDIO NEONTOLOGICO

3.1.— Flora

La asociación encontrada es la siguiente:

- MM-2. *Caulerpa prolifera*, *Zoostera marina*
- MM-3. *Caulerpa prolifera*,
- MM-4. *Caulerpa prolifera*, *Zoostera marina*
- MM-5. *Zoostera marina*
- MM-6. *Caulerpa prolifera*,

- MM-7. *Caulerpa prolifera*,
- MM-8. *Caulerpa prolifera*,
- MM-9. *Caulerpa prolifera*,
- MM-11. *Zoostera marina*.

Se reconocen, pues, dos asociaciones: **Ulvetum lactucae** Berner 1939 con la facies diferencial **Caulerpa prolifera** Lamouroux en aquellas muestras que corresponden a depósitos limosos. Esta asociación deriva a la de *Zoosteretum nanae* Molinier 1958 en los casos en que se deposita un limo más rico en materia orgánica.

3.2.— Fauna

3.2.1.— Foraminíferos

Es el grupo de organismos mejor representado (Lámina 1).

Es importante resaltar que los foraminíferos encontrados son bentónicos.

Los más abundantes son los Miliólidos, que presentan un caparazón de tipo carbonático aporcelanado. Se han reconocido: **Spirolina arietina** (BATSH), **Peneroplis pertusus** (FORKAL), **Peneroplis planatus** (FICHEL y MOLL), **Dendritina elegans** D'ORBIGNY, **Ventebalina striata** D'ORBIGNY, **Quinqueloculina (Adelosina) striata** (D'ORBIGNY), **Quinqueloculina seminula** (LINNAEUS), **Quinqueloculina agglutinans** D'ORBIGNY, **Miliolinella sidebottoni** (MARTI-NOTTI), **Triloculina trigonula** (LAMARCK) y **Spirolina eximia** CUSHMAN.

Entre los caracterizados por tener caparazón de tipo carbonático hialino, se encuentran los siguientes: **Elphidium crispum** (LINNAEUS), **Elphidium coplanatum** (D'ORBIGNY), **Ammonia beccarii** (LINNAEUS), **Ammonia beccarii ammoniformis** (D'ORBIGNY), **Ammonia beccarii inflata** (SEGUENZA), **Neonorbina williamsoni** (CHAPMAN y PARR), **Discorbinella globularis** (D'ORBIGNY) y **Planorbulina mediterraneensis** D'ORBIGNY.

Menos frecuentes son los de caparazón de tipo aglutinado "arenáceo": **Tritaxia capitosa** (CUSHMAN), **Tritaxia trilatera** (CUSHMAN) y **Miliammina earlandi** LOEBLICH y TAPPAN.

Esta asociación tan rica en Miliólidos, así como en los géneros **Ammonia** y **Elphidium**, es típica de mares poco profundos y de aguas templadas. La escasa variedad en el número de especies, está ciertamente condicionada por las características particulares de este medio marino restringido.

3.2.2.— Ostrácodos

Este grupo de organismos, tan importante desde el punto de vista ecológico, no es muy frecuente cuantitativamente, aunque presenta una gran variedad. El más abundante de todos es **Cytheropteron sp.**, ostrácodo marino de cualquier profundidad. También aparece **Xestoleberis sp.**, que presenta un amplio espectro ecológico, si bien suele ser más frecuente en medios litorales a epíneríticos

Con menor frecuencia aparecen: **Cytheridea (Cytheridea) sp.** que habita en medios salobres a epíneríticos, **Loxoconcha sp.** que es mesohalino a litoral y **Urocythereis sp.** que es propio de medios epíneríticos, viviendo en profundidades comprendidas entre 1 y 40 m.

Conviene reseñar que se ha encontrado un caparazón de **Physocypria deformis** KLIE, especie nadadora de agua dulce que posiblemente proceda de algún riachuelo que desemboca en el Mar Menor.

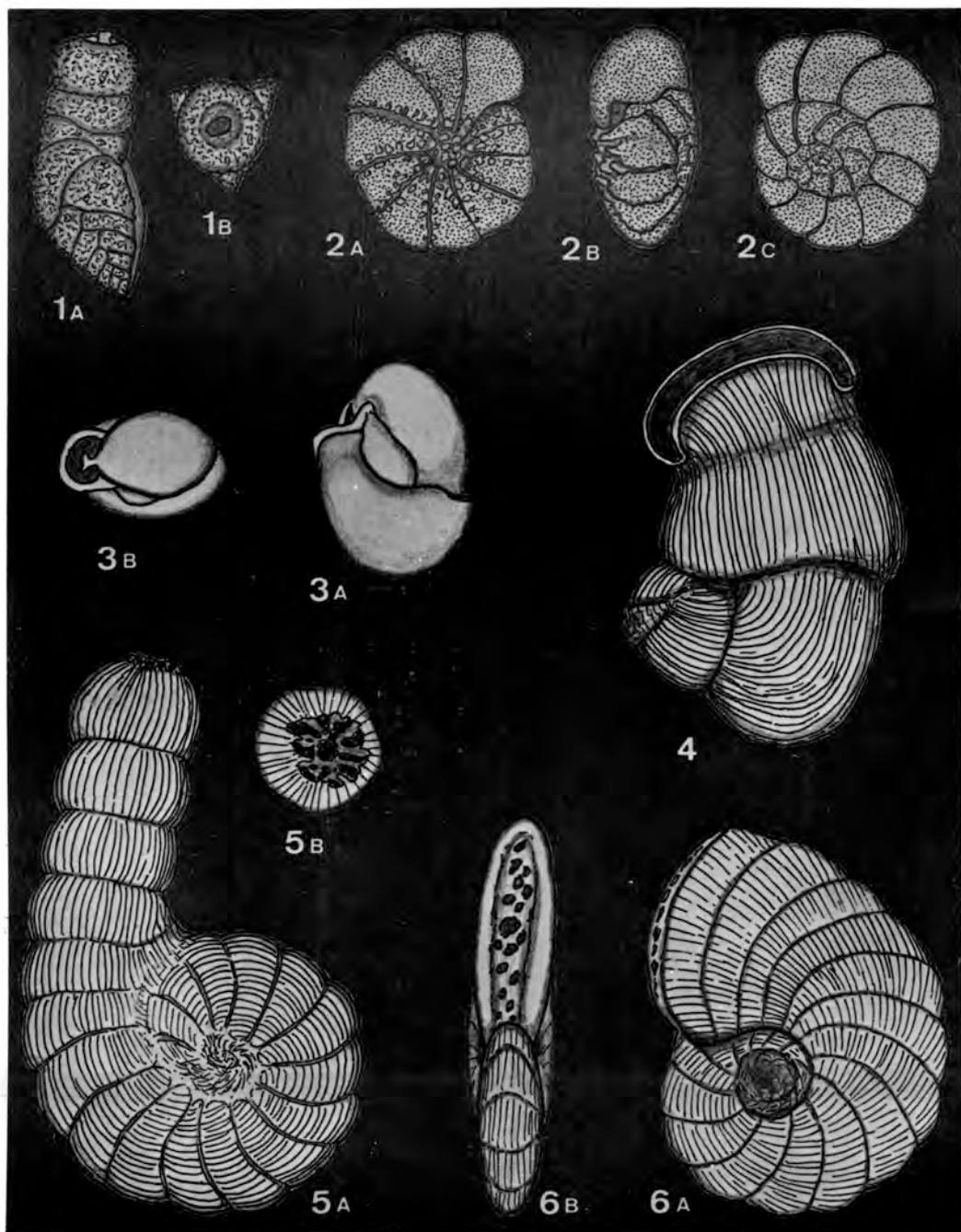


Lámina 1.— Foraminíferos en la muestra MM-8.

- Fig. 1.— *Tritaxia capitosa* (CUSHMAN) x 50
 Fig. 2.— *Ammonia beccarii* (LINNAEUS) x 50
 Fig. 3.— *Miliolinella sidebottoni* (MARTINOTTI) x 50
 Fig. 4.— *Vertebralina striata* D'ORBIGNY x 100
 Fig. 5.— *Spirolina arietina* (BATSCH) x 50
 Fig. 6.— *Peneroplis pertusus* (FORKAL) x 50

3.2.3. – Lamelibranquios

El más abundante de todos los lamelibranquios es **Cerastoderma edule** (LINNE) que vive enterrado en el fondo arenoso de la zona de mareas. Aparece prácticamente en todas las muestras. También son frecuentes **Tapes texturatus** (LAMK.), **Gastrana fragilis** (LINNE) y **Lucinella divaricata** (LINNE). Son especies raras **Tellina (Peronaea) planata** LINNE y **Lucina spinifera** (MONT.).

3.2.4. – Gasterópodos

Las formas que aparecen son de tamaño muy pequeño (casi microscópico), presentando poca variedad en cuanto al número de especies; si bien, algunas están muy bien representadas, como ocurre con **Bittium reticulatum** (DA COSTA).

Los siguientes gasterópodos son menos frecuentes: **Cyclope (Panormella) pellucida** (RISSO), propio de aguas poco profundas, cuyo tamaño no sobrepasa los 8 mm y **Haminoea hydatis** (LINNE) de tamaño próximo al centímetro.

En la Tabla núm. 1 se indica la frecuencia con que aparecen las distintas especies de lamelibranquios y gasterópodos, en las muestras estudiadas.

TABLA Nº 1. Frecuencia de aparición de lamelibranquios y gasterópodos.

	MM-1	MM-3	MM-4	MM-5	MM-6	MM-7	MM-8	MM-9	MM-10	MM-11	MM-12
<i>Cerastoderma edule</i> (LINNE)	A	A	F	A	A	A	A	F	A	A	
<i>Tapes testuratus</i> (LAMK.)	F	A	F	F	F	A	A	F	A	A	
<i>Tellina (P.) planata</i> LINNE	R								F		
<i>Gastrana fragilis</i> (LINNE)	R				F	A	F	F	F		
<i>Lucina spinifera</i> (MONT.)		R				F					
<i>Lucinella divaricata</i> (LINNE)	R					F	F		F		R
<i>Haminoea hydatis</i> (LINNE)		R						R	R		
<i>Bittium reticulatum</i> (Da Costa)		A	A			A	A	F	A	A	F
<i>Cyclope (P.) pellucida</i> (RISSO)						F	A		F	F	

A: abundante

F: Frecuente

R: raro

3.2.5. – Gusanos

Es interesante destacar que aparecen gran cantidad de Serpúlidos también de pequeño tamaño, que —en muchos casos— se encuentran adosados a las conchas de los lamelibranquios y gasterópodos.

4.- ESTUDIO MINERALOGICO

La mineralogía de las muestras se ha establecido mediante Difracción de Rayos X.

En el análisis cuantitativo se han empleado los poderes reflectantes habituales en la bibliografía para este tipo de asociación mineralógica (BARAHONA, 1974):

Cuarzo (1, 5),	Calcita (1)	Dolomita (1)	Feldespatos (1)
Yeso (1, 5)	Minerales laminares (0, 10)		Aragonito (0, 25)
Mica (1)	Caolinita (2)	Clorita (2)	Montmorillonita (4)

El poder reflectante de la **celestina** se ha calculado experimentalmente asignándosele un valor de 0,75.

La tabla núm. 2 resume los análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra global.

**TABLA N^o 2. Resultados del análisis cuantitativo por Difracción de Rayos X.
Muestra total.**

Muestra	Calc.	Q	Celest.	Dol.	Yeso	Fd.	Arag.	Halita	M. La.
MM-1	9	12	5	4	—	—	70	n.c.	t
MM-2	24	6	t	t	4	—	14	n.c.	52
MM-3	33	10	5	2	4	—	9	n.c.	47
MM-4	34	12	6	3	—	3	t	n.c.	42
MM-5	30	8	t	t	—	3	16	n.c.	43
MM-6	32	14	t	—	4	t	t	n.c.	50
MM-7	25	8	6	3	—	t	8	n.c.	50
MM-8	21	24	22	4	—	t	29	n.c.	t
MM-9	34	8	11	3	t	t	t	n.c.	44
MM-10	29	34	10	3	—	—	24	n.c.	t
MM-11	35	32	10	8	—	—	15	n.c.	t
MM-12	34	11	t	8	t	t	9	n.c.	38

Cal.: Calcita

Q: Cuarzo

Celest.: celestina

Dol: dolomita

Fd: feldespatos

Arag. : aragonito

M: Laminas: minerales laminares

n.c.: no cuantizable

f: trazas

En las muestras limosas se ha extraído la fracción menor de 20 micras, cuyo estudio se recoge en la Tabla núm. 3.

TABLA N° 3. Resultados del análisis cuantitativo por Difracción de Rayos X. Fracciones de 20 micras.

Muestra	Mica	Clorita	Caolinita	Montmorillonita	Otros
MM-2	37	33	24	6	Q, paly., I (Cl-Mo)
MM-3	50	44	6	t	Q, paly.
MM-4	34	42	10	14	Q, paly., I (Cl-I)
MM-5	57	23	20	t	Q, paly.
MM-6	64	17	13	6	Q, paly., I (Cl-Mo)
MM-10	77	9	14	t	Q, paly., I (I-Mo)

Q: Cuarzo

Paly: Palygorskita

I(Cl-Mo): interstratificados clorita-montmorillonita

I(Cl-I): interstratificados clorita-ilita

I(I-Mo): interstratificados ilita-montmorillonita

No se han podido cuantizar los interstratificados ni la palygorskita por presentarse ambos en porcentajes muy pequeños.

La existencia de palygorskita se confirmó mediante estudios de Microscopía Electrónica (Lámina núm. 2,).

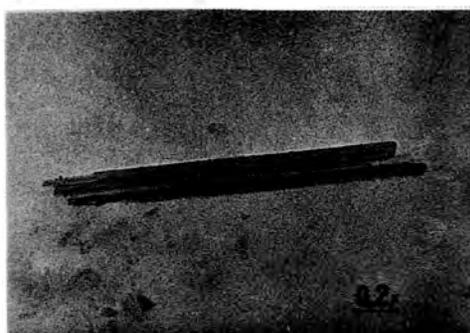


Lámina 2.— Cristales de palygorskita.

Foto izquierda: muestra MM-4

Foto derecha: muestra MM-6

5.— DISCUSION

A partir de los resultados obtenidos se propone la existencia de dos mecanismos de precipitación química. Uno, de carácter orgánico constituido por carbonatos (aragonito, calcita) y representado por la presencia de caparzones de Foraminíferos y otros organismos. El otro, de carácter inorgánico, en el que los minerales fundamentales son celestina, yeso, halita, palygorskita y algo de montmorillonita.

Se constata también la existencia de minerales heredados como son: cuarzo, mica, clorita, caolinita y montmorillonita (en parte).

Adicionalmente la presencia de dolomita, en pequeñas cantidades, indica la existencia del comienzo de un proceso diagenético que es más significativo en aquellas muestras próximas a la barra.

La mayor abundancia de aragonito en las muestras que contienen una proporción más elevada de Foraminíferos parece indicar que las conchas de estos organismos están constituidas básicamente por este mineral. Este hecho se ha puesto de manifiesto mediante Difracción de Rayos X realizada a conchas de *Ammonia beccarii*, *Spirolinta* y *Peneroplis*, constatándose que la razón aragonito/calcita es 6,50; asimismo se pone de manifiesto la existencia de celestina (10 por ciento), (Figura núm. 2).

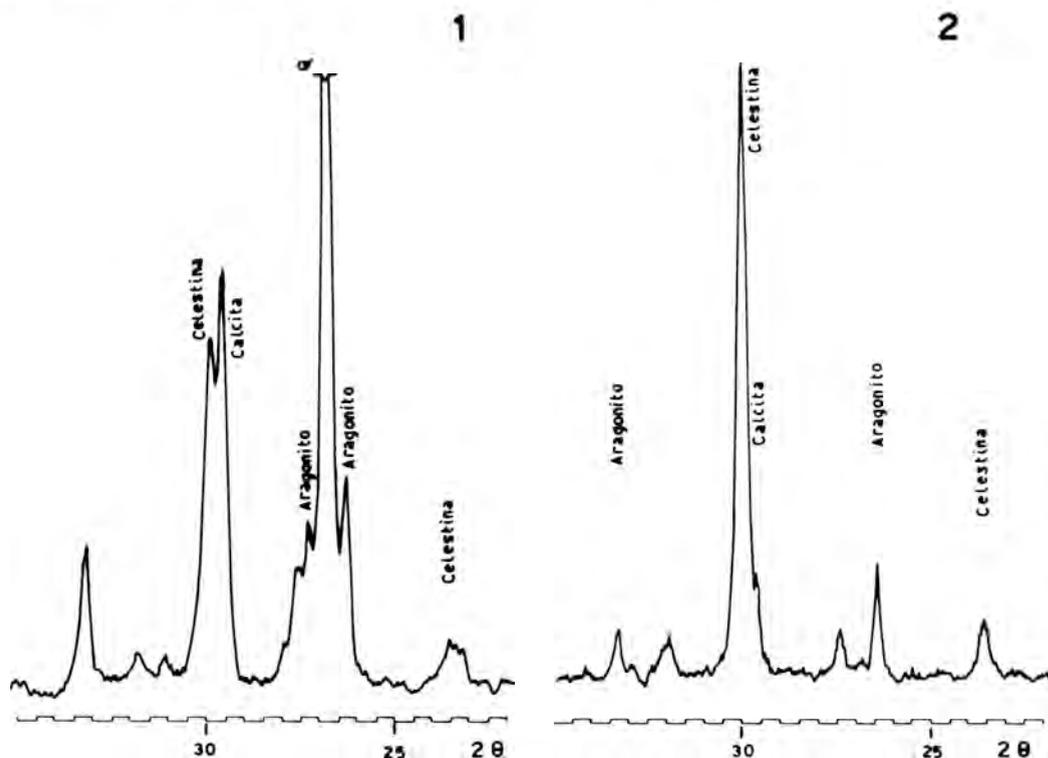


Fig. 2.— Diagramas de difracción de rayos X. (Muestra MM-8)

1. Muestra global
2. Caparazones de Foraminíferos.

La calcita aparece como constituyente primario en conchas de algunos organismos (Lame-libranquios, Gasterópodos, Foraminíferos) y como el resultado de la transformación aragonito-calcita.

La presencia de celestina, ligada a la existencia de aragonito, puede justificarse genéticamente mediante los siguientes mecanismos:

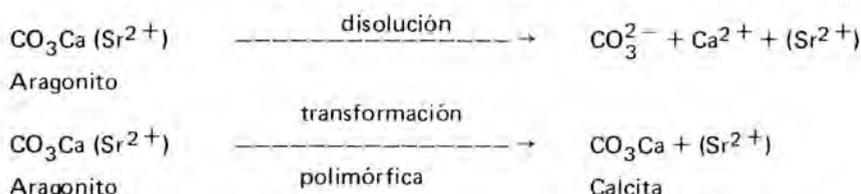
1.— Transformación aragonito-calcita por procesos de disolución que implicarían la ruptura de la red y no por cambios polimórficos (FIGUEIRO GOMES, 1972).

2.— Transformación polimórfica aragonito-calcita con liberación del estroncio de la red del aragonito.

3.— Transformación diagenética del aragonito de los caparazones por acción de aguas circulantes que contienen O_2 , CO_2 y SO_4^{2-} según el siguiente esquema: disolución de los

carbonatos y transporte en forma de $\text{Sr}(\text{CO}_3\text{H})_2$ y $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$. Posterior precipitación de celestina y calcita por reacción del Sr ($\text{CO}_3\text{H})_2$ y SO_4Ca (IMREH e IMREH, 1961).

Se plantean, pues, dos cuestiones a resolver. La primera, sobre la procedencia de los iones estroncio. En este sentido, nuestra opinión es que tales iones proceden —en su mayor parte— de los caparazones aragoníticos de los organismos (Foraminíferos, esencialmente). El proceso por el que dichos iones pasan al medio puede ser el resultado combinado de una disolución parcial y de una posible transformación polimórfica aragonito-calcita:



El segundo interrogante es la aparición de celestina y no de estroncianita, cuyos productos de solubilidad son —respectivamente—: $3,8 \times 10^{-7}$ y $1,6 \times 10^{-9}$.

Según los análisis de SIMONNEAU (1973) en las aguas del Mar Menor, los carbonatos aparecen como fase CO_3H , en una concentración no superior a 2,9 meq/litro. Por su parte, el estroncio está disuelto con valores inferiores a 0,223 meq/litro.

Dado que el producto de solubilidad del $(\text{HCO}_3)\text{Sr}$ es muy elevado ($8,7 \times 10^{-1}$), las concentraciones encontradas no permiten la precipitación de esta fase y —en consecuencia— de la estroncianita.

Por el contrario, las concentraciones de sulfatos y de estroncio sobrepasan el producto de solubilidad de la celestina ($3,8 \times 10^{-7}$) por lo que es el mineral que precipita.

A la vista de los condicionantes químicos del medio, el esquema genético de IMREH e IMREH (1961) resultaría complejo y no aplicable en el proceso final de precipitación de la celestina.

La escasa presencia de yeso, en el conjunto de las muestras, frente a la existencia sistemática de celestina se justifica por la concentración relativa de los diferentes iones constituyentes de ambos minerales. Teniendo en consideración los datos de SIMONNEAU (1973) las concentraciones de calcio, estroncio y sulfatos son las siguientes: $1,4 \times 10^{-2}$; $1,12 \times 10^{-4}$ y $2,8 \times 10^{-2}$, por lo que se alcanza rápidamente el producto de solubilidad de la celestina consumiéndose la mayor parte de iones sulfato con lo que se impide la precipitación sistemática de yeso.

Además, conviene señalar en todo este proceso de precipitación la existencia de palygorskita y —parcialmente— de montmorillonita. El pH (8) encontrado por SIMONNEAU (1973) en el Mar Menor coincide con el valor más idóneo para la precipitación de palygorskita según indica LA IGLESIA (1978). Sin embargo, no debe descartarse la idea de WEAVER y BECK (1977) según la cual en medios perimarineros la aparición de palygorskita es el resultado de la transformación de un mineral previo, posiblemente la montmorillonita. Finalmente, la presencia de interestratificados irregulares y dolomita avalan la idea de un inicio de transformaciones químicas en el sedimento.

6.— BIBLIOGRAFIA

BARAHONA FERNANDEZ, E. (1974).— *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Secret. de Publicaciones. 398 pp.

- COLOM, G. (1974).— Foraminíferos ibéricos. Introducción al estudio de las especies bentónicas recientes. *Inv. Pesque. C.S.I.C.* **38** (1).
- IGLESIA, A. La (1977).— Precipitación por disolución homogénea de silicatos de aluminio y magnesio a temperatura ambiente. Síntesis de la paligorskita. *Estud. Geol.* **33**, 535–544.
- LINDNER, G. (1977).— Muscheln und Schnecken der weltmeere. *BLV Verlagsgesellschaft mbH*, Munich.
- MASSUTI, M. y MARGALEFF, R. (1950).— *Introducción al estudio del plancton marino*. Patronato Juan de la Cierva, C.S.I.C. Sección Biología Marina
- MOORE, R.C. (1959–75).— *Treatise on Invertebrate Paleontology*. Geol. Soc. of Am., Inc. Kansas, New York.
- SANCHEZ ARIZA, M.C. (1979).— *Estudio sistemático-ecológico de los foraminíferos recientes de la zona litoral Motril–Nerja*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada. Núm. 211.
- SEOANE–CAMBA, J. (1965).— Estudio sobre algas bentónicas en la costa Sur de la Península Ibérica (Litoral de Cádiz). *Inv. Pesq.* **29**, 3–216.
- SIMONNEAU, J. (1973).— *Evolution sédimentologique et géochimique récente du remplissage*. These Univ. Paul Sabatier. Toulouse.
- VAN MORKHOVEN, F.P.C.M. (1963).— *Post-Paleozoic Ostracoda*. Elsevier Publishing Company, vol. I y II. Amsterdam.
- WEAVER, CH.E. and BECK, K.C. (1977).— Miocene of the SE United States: a model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. *Sed. Geol.* **17**, p. 1–234.
- WHATLEY, R.C. and MASSON, D.G. (1979).— The Ostracod genus *Cytheropteron* from the Quaternary and Recent for Great Britain. *Rev. Española de Micropaleontología*. **XI**, 2, 223–277.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Alenza, 1
MADRID - 3