

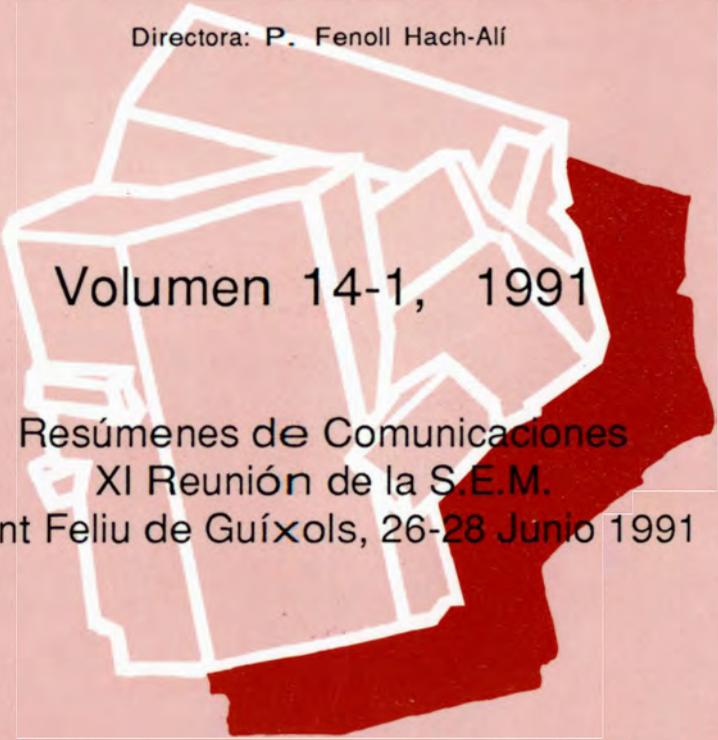
# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 14-1, 1991

Resúmenes de Comunicaciones  
XI Reunión de la S.E.M.

Sant Feliu de Guíxols, 26-28 Junio 1991

# SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

**Junta Directiva bienio 1990-1991**

Presidenta: Purificación Fenoll Hach-Alí  
Vicepresidente: Francisco Velasco Roldán  
Secretario: Jesús Soriano Carrillo  
Vicesecretario: Javier García Guinea  
Tesorero: José Miguel Herrero Rubio

## **Vocales**

José María Amigó Descarrega (Universidad de Valencia)  
Rafael Arana Castillo (Universidad de Murcia)  
Antonio Caballero López-Lendínez (Universidad de Cádiz)  
Benjamín Calvo Pérez (Fundación Gómez Pardo, Madrid)  
Esteban Cardellach López (Universidad Autónoma, Barcelona)  
Manuel Caramés Lorite (Universidad Complutense, Madrid)  
Emilio Galán Huertos (Universidad de Sevilla)  
Manuel González López (Universidad de Zaragoza)  
Francisco López Aguayo (Universidad de Zaragoza)  
Agustín Martín Izard (Universidad de Oviedo)  
José María Martín Pozas (Universidad de Salamanca)  
Jesús Martínez Frías (C.S.I.C., Granada)  
Dámaso B. Moreiras Blanco (Universidad de Oviedo)  
Candelas Moro Benito (Universidad de Salamanca)  
Miguel Ortega Huertas (Universidad de Granada)  
Fernando Rull Pérez (Universidad de Valladolid)  
Gabriel Ruíz de Almodovar y Sel (Universidad de Sevilla)  
Fernando Villegas Herrero (Hullera Vasco Leonesa, León)

Los resúmenes que se publican en este número han sido presentados en la XI Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía celebrada en Sant Feliu de Guíxols durante los días 26 al 28 de Junio de 1991

*Para otra información dirigirse a:  
Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-201), 28003 Madrid  
(Horario de Secretaría: L-X-V de 17 a 20 horas)*

# **Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía**

---

Vol. 14-1

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

---

**XI REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA**

**Sant Feliu de Guíxols, 25-27 de Junio, 1991**

**Volumen 14-1. 1991**

(Resúmenes de Comunicaciones)

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía,  
con la colaboración de la Universidad de Barcelona, Universidad Autónoma  
de Barcelona y la Secretaría de Estado para Universidades e Investigación**

---

**Sociedad Española de Mineralogía  
Alenza, 1 - 28003 MADRID**

# XI REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

## **Comité Organizador**

Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona.  
Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals,  
Universitat de Barcelona.  
Institut de Ciències de la Terra, C.S.I.C., Barcelona

Carlos Ayora Ibáñez  
Esteve Cardellach López  
Joan-Carles Melgarejo Draper  
Albert Soler i Gil  
Aureli Alvarez Pérez  
David Arcos Bosch  
Jordi Delgado Martín  
Javier García Veigas  
Jordi Tritlla Cambra

## **Comité Científico**

Purificación Fenoll Hach-Alí  
Carlos Ayora Ibáñez  
Esteve Cardellach López  
Francisco Velasco Roldán

**Sant Feliu de Guíxols 25-27 de Junio, 1991**

## INDICE

AÑORBE, M.; SUAREZ, M.; DIEZ TORRES, J.A.; NAVARRETE, J.; MARTIN POZAS, J.M.- Patologías de la roca monumental de la ciudad de Zamora.....	1
DE LA TORRE LOPEZ, M.J.; RODRIGUEZ GORDILLO, J.; SEBASTIAN PARDO, E.- Presencia de yeso en morteros y hormigones nazaries en la Alhambra.....	3
PRENDES RUBIERA, N.; BLANCO FERNANDEZ, M.; RODRIGUEZ DE SANCHO, I.- Clasificación de pizarras, por análisis digital de imágenes, para su utilización como protección de materiales bituminosos.....	5
ALVAREZ, A.; MARCOS, J.G.; OBELIC, B.; PLANA, F.; PUIG, A.; QUERALT, I.- Estudio mineralógico de cerámicas neolíticas de la Cultura Valdivia, procedentes de Real Alto, Peninsula de Santa Elena (Ecuador).....	7
ESTEVE, V.; AGRAMUNT, M.J.; BASTIDA, J.; AMIGO, J.M.- Mineralogía aplicada de arcillas cerámicas del Cretácico inferior terminal del area de Almansa (Albacete).....	8
SUAREZ, M.; FLORES, L.; DIEZ TORRES, J.A.; NAVARRETE LOPEZ-COZAR, J.- Propiedades de superficie de una paligorskita. Influencia de la temperatura de desgasificación.....	10
SUAREZ, M.; ELSSAS, F.; AÑORBE, M.; MARTIN-POZAS, J.M.- Identificación por TEM de un interestrauficado illita-esmectita como precursor de paligorskita.....	12
PRIETO, A.C.; CASADO, J.M.; LOBON, J.M.; HERRERO, F.; VIEIRA, M.H.; AYRES, N.; RULL, F.- Análisis y distribución de Fe en cloritas trioctaédricas naturales.....	13
AROSTEGUI, J.; URIARTE, J.A.- Influencia del tiempo de residencia sobre la evolucion diagenética del sistema esmectita-illita, en el Cretácico superior del Surco Alavés (Cuenca vasco-cantábrica).....	15
GERVILLA, F.; MAKOVICKY, E.; MAKOVICKY, M.; ROSE-HANSEN, J.- Los arseniuros de níquel como portadores de elementos del grupo del platino. Resultados experimentales en el sistema Ni-As-Pd a 790°C y 450°C.....	17
MOREIRAS, D.B.; MARCOS, C.; PANIAGUA, A.; GARCIA GRANDA, S.; DIAZ, M.R.- Estructura y simetría de la villamaninita, (Cu,Ni,Co,Fe)(S,Se) <sub>2</sub> y vaesita, NiS <sub>2</sub> .....	19
ALIA, J.M.; CRESPO, A.; DIAZ DE MERA, Y.; GARCIA NAVARRO, F.; RULL, F.- Espectroscopia vibracional (IR, RAMAN) aplicada a óxidos de manganeso (IV) tipo criptomelana.....	21
RULL, F.; SOBRON, F.- Estudio del perfil de banda en DRX, IR y RAMAN mediante el uso de la transformada de Fourier.....	23
RODRIGUEZ NAVARRO, C.; SEBASTIAN PARDO, E.; ZEZZA, U.; DE LA TORRE LOPEZ, M.J.; CARDELL FERNANDEZ, C.- Caracterización mineralógica y petrofísica de los materiales biocalcarenticos, utilizados en la construcción de monumentos históricos de Granada.....	25
AÑORBE, M.; DIEZ TORRES, J.A.; SUAREZ, M.; NAVARRETE, J.; MARTIN POZAS, J.M.- Caracterización petrográfica y mineralógica de la roca monumental de la ciudad de Zamora.....	27
ALVAREZ PEREZ, A.; PLANA LLEVAT, F.- La piedra de Espejón (Soria) y su utilización en la antigüedad.....	29
BALLBE LLONCH, E. ; DE LA FUENTE CULLELL, C.- Estudio mineralógico de los mármoles verdes de Connemara (Irlanda).....	30
DE ANDRES, A.; MUÑOZ, I.; GARCIA RAMOS, G.- Estudio mineralógico de cerámicas romanas de Salobreña (Granada).....	32
VENDRELL-SAZ, M.; PRADELL-CARA, T.- Caracterización química y mineralógica de la cerámica sigillata tardía producida en Clunia (s.IV al VII).....	34
VENDRELL-SAZ, M.; MOLERA, J.; GARCIA-VALLES, M.- La producción de ánforas romanas del taller de Can Feu (Barcelona): caracterización química y mineralógica.....	36
QUERALT, I.; BATTLE, A.; DE LA FUENTE, C.; BALLBE, E.; BOIX, A.; SANFELIU, T.- A mineralogical study of urban and rural air particulates.....	38
LOPEZ GOMEZ, F.A.; FORMOSO PREGO, A.; BALCAZAR NAVARRO, N.; CADAHIA, C.- Utilización de escoria cristalizada de horno alto como sustrato de cultivo.....	39
PARDINI, G.; CAPURRO, M.; QUERALT, I.; PLANA, F.; ARINGHIERI, R.- Hydrolysis and decomposition of Na-clays in distilled water.....	41
CUEVAS, J.; LEGUEY, S.- Reactividad hidrotermal de la saponita del Cerro del Aguila (Villaluenga de La Sagra, Toledo).....	43
RUIZ PEREZ, C.; RODRIGUEZ, V.; SOLANS HUGUET, X.- Caracterización estructural de una analcima de Auckland.....	45

RULL PEREZ, F.; MEDINA, J.; PRIETO, A.C.; ALIA, J.M.- Caracterización estructural de talcos por DRX, IR y RAMAN mediante análisis de Fourier de los perfiles de banda.....	46
SANTOS, A.; MERLO, M.; GAGO DUPORT, L.- Transiciones polimórficas en soluciones sobreenfriadas. Mecanismos y cinética de transformación.....	47
QUERALT, I.; PLANA, F.; MARTI, J.; COLOMBO, F.- Mineralogical aspects of palagonitization: volcanic tuffs at Golfo Volcano (Lanzarote).....	48
GARCIA-VALLES, M.; MARTINEZ-MANENT, S.; VENDRELL-SAZ, M.- Mineralogía de la fracción inorgánica asociada a los lignitos garumnienses del Berguedà (Barcelona).....	50
SANCHEZ BELLON, A.; SEBASTIAN PARDO, E.- Mineralogía de las secuencias "Los Yesos" y "Los Molinos" de la Cuenca de Sorbas.....	52
GONZALEZ DEL TANAGO, J.- Las pegmatitas graníticas de Sierra Albarrana (Córdoba, España): minerales con boro y fósforo.....	54
ABAD-ORTEGA, M.M.; FENOLL HACH-ALI, P.; MARTIN-RAMOS, J.D.; ORTEGA-HUERTAS, M.- Los feldespatos de las pegmatitas de Sierra Albarrana: cristalquímica, geoquímica y petrogenésis.....	56
DEL VALLE GONZALEZ, A.; GONZALEZ CESTEROS, V.; RULL PEREZ, F.; PRIETO COLORADO, A.C.; ALIA ROBLEDO, J.A.- Caracterización de una litioforita procedente de Zamora.....	58
MARTIN-IZARD, A.; GARCIA IGLESIAS, J.; LOREDO PEREZ, J.- Evidencias y determinación de las condiciones de reequilibrio en cristales de arsenopinita durante fases hidrotermales tardías en las pegmatitas de Vitaxe (Lalín, Galicia).....	60
TORNOS ARROYO, F.; CASQUET MARTIN, C.- Evolución de los fluidos y mineralización en el plutón epizonal de Navalcubilla (Sistema Central Español).....	62
RUIZ DE ALMODOVAR, G.; SAEZ, R.- Zonación de granates de la serie espesartina-grosularia y su relación con la evolución de fluidos hidrotermales en el Bajo Corumbel, Huelva.....	64
SAEZ, R.; RUIZ DE ALMODOVAR, G.- La Mina de los Angeles: un ejemplo de procesos mineralizadores superpuestos, en relación con magmatismo ácido (Zona Surportuguesa, Macizo Ibérico).....	66
TORRES-RUIZ, J.; GERVILLA, F.; LEBLANC, M.- Mineralogía y comportamiento geoquímico del oro en los macizos lherzoliticos bético-rifeños (España y Marruecos).....	68
ARCOS, D.; AYORA, C.; SOLER, A.- Condiciones de formación de las mineralizaciones auríferas del Valle de Content (Pirineo Central).....	70
AYORA, C.; RIBERA, F.; CARDELLACH, E.- Las minas de Can Paloca: discusión sobre el transporte y depósito de oro en los filones tardihercínicos de los Pirineos.....	72
FERNANDEZ, C.J.- Las asociaciones metálicas del skarn aurífero de Carles (Asturias).....	73
FERNANDEZ, J.M.; RODAS, M.; ARCHE, A.- Las mineralizaciones de grafito asociadas a las pizarras silíceas de El Muyo (Segovia).....	74
CANALS, A.; CARDELLACH, E.- Geoquímica isotópica del S y del Sr en las mineralizaciones filonianas de Ba-F de los Catalánides.....	76
SOLER, A.; CARDELLACH, E.; AYORA, C.; DELGADO, J.- La influencia de los fluidos metamórficos en la formación de los skarns mineralizados en As-Au de la Cerdanya (Pirineo Central).....	78
SOLER, A.; AYORA, C.; DELGADO, J.- Los skarns de wollastonita de la Cerdanya (Pirineo Central).....	79
GONZALEZ LOPEZ, J.M.; FERNANDEZ-NIETO, C.; MUÑOZ, A.; LOPEZ-AGUAYO, F.- Evolución mineralógica del Terciario de la Cuenca del Ebro en el sector Tudela-Arnedo.....	80
GARCIA VEIGAS, J.; FERNANDEZ NIETO, C.; ORTI, F.- Nota sobre la mineralogía y petrología de la Formación Zaragoza en el sondeo Purasal.....	82
DE LA FUENTE CULLELL, C.; SANFELIU MONTOLIO, T.- Mineralogía de los Arenales Costeros de Playa Santiago. La Gomera.....	84
ACEVEDO, R.D.- Formación de materia vitrea por mecanismos tectónicos: el caso de la Isla de los Estados.....	86
YOUNIS, M.T.; MELIA, J.; BUENDIA, A.; BASTIDA, J.- Caracterización mineralógica de las unidades litológicas diferenciadas mediante LANDSAT TM en el área de Alcantarilla (Murcia).....	87
FANLO GONZALEZ, I.; SUBIAS PEREZ, I.; FERNANDEZ-NIETO, C.- Mineralogía y geoquímica de la mina de fluorita de Ruego (Bielsa, Huesca).....	89
PUJALS, I.; SOLDEVILA, J.- Relaciones entre la estructura y la mineralización de la Mina Victoria (Valle de Arán, España).....	91
MORALES RUANO, S.; FENOLL HACH-ALI, P.; GERVILLA, F.- Inclusiones fluidas en fluoritas de los yacimientos estratoligados de Sierra de Lújar y Turón (SE de España). Nota preliminar.....	93
TRITLLA, J.; CARDELLACH, E.; PLANA, F.- Primeros datos sobre mineralizaciones de cinabrio en los materiales del Buntsandstein del área de Xovar (Sierra de Espadán, Castellón).....	95
FKIHECH, A.; FENOLL HACH-ALI, P.; GERVILLA, F.- Distribución de las mineralizaciones hidrotermales en las zonas internas del Rif al norte de Tetuan (Marruecos).....	97
GIL AGERO, M.; MORO, M.C.- Las mineralizaciones de Fe sedimentarias asociadas a los metasedimentos silíceos en el sector SW del Sinforme de Alcañices (Zamora).....	99

MORO, M.C.; GIL AGERO, M.; MONTERO, J.M.; CEMBRANOS, M.L.; PEREZ DEL VILLAR, L.; FERNANDEZ, A.; HERNANDEZ, E.- Las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales volcano-sedimentarios silúricos del Sinforme de Terena, Encinasola (prov. de Huelva).....	101
MURCIEGO MURCIEGO, A.; GONZALO CORRAL, F.J.; MARTIN POZAS J.M.; GARCIA SANCHEZ, A.; PELLITERO PASCUAL, E.; AÑORBE URMENETA, M.- Estudio mineralógico y cristalógico de la mineralización estannífera del área minera de Barquilla (Salamanca).....	103
GONZALEZ DEL TANAGO, J.; PEINADO, M.; BRANDLE, J.L.- Contribución al estudio de las pegmatitas graníticas de Sierra Albarana (Córdoba, España): minerales con elementos raros.....	105
ARRANZ, E.; LAGO, M.; POCOVI, A.- Características petrológicas y geoquímicas de los granitoides, en el sector de Bohi-Lago Negro, del Macizo de la Maladeta (Lérida).....	107
RECHE ESTRADA, J.- Geoquímica de las anfibolitas de Osor (Macizo de Les Guilleries, Cadenas Costero-Catalanas). Caracterización del protolito y paleoambiente geotectónico.....	108
KHADEM ALLAH, B.; KADAR, M.; FONTANT, F.; MONCHOUX, P.- Silicatos de Zr-Ti asociados a pegmatitas del complejo alcalino de Tamazeght (H. Atlas, Midelt, Marruecos).....	110
MURCIEGO MURCIEGO, A.; GONZALO CORRAL, J.F.; BABKINE, J.; DUSAUSOY, Y.; SUAREZ BARRIOS, M.- Primera aparición de Cernyita (Cu,CdSnS <sub>4</sub> ), un análogo cadmífero de la estannina en España.....	112
RODA, E.; VELASCO, F.; PESQUERA, A.- Micas de la serie moscovita-mica de Li-lepidolita asociadas a pegmatitas del área de La Fregeneda (Salamanca).....	114
YUSTA, I.; HERRERO, J.M.; VELASCO, F.- Litogeoquímica de los sedimentos urgonianos en el sector Carranza-Lanestosa (Vizcaya).....	116
MARTINEZ-RUIZ, F.; ODDONE, M.; BARBIERI, M.; MORESI, M.; PALOMO, I.; ORTEGA-HUERTAS, M.- Iridium, Strontium isotopes and trace element patterns in the Cretaceous-Tertiary boundary at Monte Urko (País Vasco, Spain).....	118
ZULUAGA, M.C.; AROSTEGUI, J.; GARCIA-GARMILLA, F.; VELASCO, F.- Mineralogía de arcillas y diagénesis en la sección tipo de la formación de Gordexola (Albiense inferior a medio, flanco sur del Anticlinorio de Bilbao).....	120
GARCIA VEIGAS, J.; ORTI, F.; ROSELL, L.- Mineralogía y petrología de la formación salina del Messiniense de Lorca.....	122
LASCORZ, T.; INGLES, M.; ORTI, F.- Contribución al conocimiento de las sales sódicas del Mioceno de la Cuenca del Tajo en el sector al NE de Esquivias.....	124
MORO, M.C.; CEMBRANOS, M.L.; GIL AGERO, M.; MONTERO, J.M.; PEREZ DELVILLAR, L.; HERNANDEZ, E.; FERNANDEZ, A.- Características mineralógicas y geoquímicas de los chert silúricos encajantes de las mineralizaciones de variscita del Sinforme de Alcañices (Zamora).....	126
JIMENEZ MILLAN, J.; VELILLA, N.- Geoquímica de las rocas ricas en manganeso del Macizo de Aracena (Macizo Ibérico Meridional).....	128
LAGO, M.; POCOVI, A.; OSACAR, M.C.; ARRANZ, E.; ZACHMANN, D.; BESTEIRO, J.; VAQUER, R.; BASTIDA, J.- Mineralogía, petrología y geoquímica de las manifestaciones volcanoclásticas del sector Sauquillo de Alcázar-Reznos-La Quiñonería (Soria).....	130
ASSORGIA, A.; GIMENO, D.- Los basaltos de la playa de Guardia Marina (Fosa de Funtanazza, sector centrooccidental de la Isla de Cerdeña, Italia).....	132
LAGO, M.; ALVARO, J.; POCOVI, A.; ARRANZ, E.; VAQUER, R.; ZACHMANN, D.- Petrología y geoquímica de intrusiones riolíticas, calco-alcalinas y stephaniense-pérmicas, en la Cadena Ibérica	134
MORATA CESPEDES, D.; PUGA RODRIGUEZ, E.- Xenocristales de silicatos de aluminio de las "ofitas" de la zona subbética.....	136
MANGAS, J.; PEREZ TORRADO, F.J.; MASSARE, D.; CLOCCHIANTTI, R.- Estudio de inclusiones vítreas en fenocristales de las ignimbrias Roque Nublo de Gran Canaria (Islas Canarias, España)	137
AYORA, C.; LIESA, M.; DELGADO, J.- Primera descripción de un episodio de metamorfismo de bajo gradiente térmico en el Hercínico de los Pirineos.....	139
VENDRELL SAZ, M.; GARCIA VALLES, M.- Mecanismos de impacto ambiental sobre distintos monumentos de Cataluña.....	140

## INDICE DE AUTORES

ABAD ORTEGA, M.M. ....	56	FONTAN, F. ....	110
ACEVEDO, R.D. ....	86	FORMOSO PREGO, A. ....	39
AGRAMUNT, M.J. ....	8	GAGO DUPORT, L. ....	47
ALIA ROBLEDO, J.M. ....	21,46,58	GARCIA GARMILLA, F. ....	120
ALVAREZ PEREZ, A. ....	7,29	GARCIA GRANDA, S. ....	19
ALVARO, J. ....	134	GARCIA IGLESIAS, J. ....	60
AMIGO, J.M. ....	8	GARCIA NAVARRO, F. ....	21
AÑORBE, M. ....	1,12,27,103	GARCIA RAMOS, G. ....	32
ARCHE, A. ....	74	GARCIA SANCHEZ, A. ....	103
ARCOS BOSCH, D. ....	70	GARCIA VALLES, M. ....	36,50,140
ARINGHIERI, R. ....	41	GARCIA VEIGAS, J. ....	82,122
AROSTEGUI, J. ....	15,120	GERVILLA, F. ....	17,68,93,97
ARRANZ, E. ....	107,130,134	GIL AGERO, M. ....	99,101,126
ASSORGIA, A. ....	132	GIMENO, D. ....	132
AYORA IBÁÑEZ, C. ....	70,72,78,79,139	GONZALEZ CESTEROS, V. ....	58
AYRES, N. ....	13	GONZALEZ DEL TANAGO, J. ....	54,105
BABKINE, J. ....	112	GONZALEZ LOPEZ, J.M. ....	80
BALCAZAR NAVARRO, N. ....	39	GONZALO CORRAL, J. ....	103,112
BALLBE LLONCH, E. ....	30,38	HERNANDEZ, E. ....	101,126
BARBIERI, M. ....	118	HERRERO, F. ....	13
BASTIDA, J. ....	8,87,130	HERRERO, J.M. ....	116
BATTLE, A. ....	38	INGLES, M. ....	124
BESTEIRO, J. ....	130	JIMENEZ MILLAN, J. ....	128
BLANCO FERNANDEZ, M. ....	5	KADAR, M. ....	110
BOIX, A. ....	38	KHADEM ALLAH, B. ....	110
BRANDLE, J.L. ....	105	LAGO, M. ....	107,130,134
CADAHIA, C. ....	39	LASCORZ, A. ....	124
CANALS SABATE, A. ....	76	LEBLANC, M. ....	68
CAPURRO, M. ....	41	LEGUEY, S. ....	43
CARDELL FERNANDEZ, C. ....	25	LIESA, M. ....	139
CARDELLACH LOPEZ, E. ....	72,76,78,95	LOBON, J.M. ....	13
CASADO, J.M. ....	13	LOPEZ AGUAYO, F. ....	80
CASQUET MARTIN, C. ....	62	LOPEZ BUENDIA, A. ....	87
CEMBRANOS, M.L. ....	101,126	LOPEZ GOMEZ, F. ....	39
CLOCCHIATTI, R. ....	137	LOREDO PEREZ, J. ....	60
COLOMBO, F. ....	48	MAKOVICKY, E. ....	17
CRESPO, A. ....	21	MAKOVICKY, M. ....	17
CUEVAS, J. ....	43	MANGAS, J. ....	137
DE ANDRES, A. ....	32	MARCOS, C. ....	19
DE LA FUENTE CULLELL, C. ....	30,38,84	MARCOS, J.G. ....	7
DE LA TORRE LOPEZ, M.J. ....	3,25	MARTI, J. ....	48
DELGADO MARTIN, J. ....	78,79,139	MARTIN IZARD, A. ....	60
DEL VALLE GONZALEZ, A. ....	58	MARTIN POZAS, J.M. ....	1,12,27,103
DÍAZ, M.R. ....	19	MARTIN RAMOS, J.D. ....	56
DÍAZ DE MERA, Y. ....	21	MARTINEZ MANENT, S. ....	50
DIEZ TORRES, J.A. ....	1,10,27	MARTINEZ RUIZ, F. ....	118
DUSAUSOY, Y. ....	112	MASSARE, D. ....	137
ELSSAS, F. ....	12	MEDINA, J. ....	46
ESTEVE, V. ....	8	MELIA, J. ....	87
FANLO GONZALEZ, I. ....	89	MERLO, M. ....	47
FENOLL HACH-ALI, P. ....	56,93,97	MOLERA, J. ....	36
FERNANDEZ, A. ....	101,126	MONCHOUX, P. ....	110
FERNANDEZ, C.J. ....	73	MONTERO, J.M. ....	101,126
FERNANDEZ, J.M. ....	74	MORALES RUANO, S. ....	93
FERNANDEZ NIETO, C. ....	80,82,89	MORATA CESPEDES, D. ....	136
FKIHECH, A. ....	97		
FLORES, L. ....	10		

MOREIRAS, D.B. ....	19	VAQUER, R. ....	130,134
MORESI, M. ....	99,101,118	VELASCO, F. ....	114,116,120
MORO, M.C. ....	99,101,126	VELILLA, N. ....	128
MUÑOZ, A. ....	80	VENDRELL SAZ, M. ....	34,36,50,140
MUÑOZ, I. ....	32	VIEIRA, M.H. ....	13
MURCIEGO MURCIEGO, A. ....	103,112		
NAVARRETE, J. ....	1,10,27	YOUNIS, M.T. ....	87
		YUSTA, I. ....	116
OBELIC, B. ....	7	ZACHMANN, D. ....	130,134
ODDONE, M. ....	118	ZEZZA, V. ....	25
ORTEGA HUERTAS, M. ....	56,118	ZULUAGA, M.C. ....	120
ORTI CABO, F. ....	82,122,124		
OSACAR, M.C. ....	130		
PALOMO, I. ....	118		
PANIAGUA, A. ....	19		
PARDINI, G. ....	41		
PEINADO, M. ....	105		
PELLITERO PASCUAL, E. ....	103		
PEREZ DEL VILLAR, L. ....	101,126		
PEREZ TORRADO, F.J. ....	137		
PESQUERA, A. ....	114		
PLANA LLEVAT, F. ....	7,29,41,48,95		
POCOVI, A. ....	107,130,134		
PRADELL CARA, T. ....	34		
PRENDES RUBIERA, N. ....	5		
PRIETO COLORADO, A.C. ....	13,46,58		
PUGA RODRIGUEZ, E. ....	136		
PUIG, A. ....	7		
PUJALS, I. ....	91		
QUERALT, I. ....	7,38,41,48		
RECHE ESTRADA, J. ....	108		
RIBERA URENDA, F. ....	72		
RODA, E. ....	114		
RODAS, M. ....	74		
RODRIGUEZ, V. ....	45		
RODRIGUEZ DE SANCHO, I. ....	5		
RODRIGUEZ GORDILLO, J. ....	3		
RODRIGUEZ NAVARRO, C. ....	25		
ROSE-HASEN, J. ....	17		
ROSELL, L. ....	122		
RULL PEREZ, F. ....	13,21,23,46,58		
RUIZ DE ALMODOVAR, G. ....	62,66		
RUIZ PEREZ, C. ....	45		
SAEZ, R. ....	64,66		
SANCHEZ BELLON, A. ....	52		
SANFELIU MONTOLIO, T. ....	38,84		
SANTOS, A. ....	47		
SEBASTIAN PARDO, E. ....	3,25,52		
SOBRON, F. ....	23		
SOLANS HUGUET, X. ....	45		
SOLDEVILA, J. ....	91		
SOLER GIL, A. ....	70,78,79		
SUAREZ, M. ....	1,10,12,27,112		
SUBIAS PEREZ, I. ....	89		
TORNOS ARROYO, F. ....	62		
TORRES-RUIZ, J. ....	68		
TRITLLA, J. ....	95		
URIARTE, J.A. ....	15		

## PATOLOGIAS DE LA ROCA MONUMENTAL DE LA CIUDAD DE ZAMORA.

AÑORBE,M.; SUAREZ,M.; DIEZ TORRES,J.A.; NAVARRETE,J.; MARTIN POZAS,J.M.

Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

Se han determinado las formas macroscópicas o indicadores visuales de alteración que presentan algunos monumentos de la Ciudad de Zamora y que han sido seleccionados por su diferente ubicación en el casco de la ciudad, la orientación de sus fachadas, la proximidad al río, etc. ya que estos factores condicionan su deterioro.

Todos estos edificios están contruidos principalmente con las areniscas y conglomerados procedentes del tramo superior de la Unidad Basal o inferior del Paleogeno que se encuentra intensamente cementado por material de naturaleza silicea. A dicho cemento se le sobrepone otro de naturaleza ferruginosa que da lugar a tinciones amarillas y/o rojas y malvas en forma de manchas irregulares de distintas dimensiones que se pueden observar también en los sillares de los monumentos de la ciudad.

Además se ha realizado en el laboratorio, y sobre roca fresca de cantera, el envejecimiento acelerado mediante técnicas de hielo-deshielo y humedad-sequedad con el fin de evaluar la incidencia de estos factores climáticos en la alterabilidad de la roca y conocer los procesos causantes de las patologías. De esta manera se ha logrado reproducir en el laboratorio algunas formas de degradación similares a las observadas en los distintos sillares de las fachadas de los monumentos estudiados.

Como respuesta al medio ambiente reinante en la Ciudad de Zamora (clima, contaminación, etc.), esta roca monumental ha desarrollado diversas formas de alteración que se repiten sistemáticamente en todos los monumentos estudiados y cuyas morfologías macroscópicas de alteración superficial son típicas de este tipo de rocas sedimentarias con cemento silíceo (Alcalde, 1989), en la medida que la naturaleza de la roca es un condicionante intrínseco de su degradación.

Del inventario realizado según las terminologías de Ordaz y Eibert (1988) y Alcalde (1989) podemos diferenciar estas **formas de alteración** como:

- **modificaciones superficiales** con desarrollo de pátinas de:
  - \* envejecimiento de color amarillo dorado,
  - \* enmugrecimiento o tizne, y
  - \* biológica o biocostra.

- **eliminación o pérdida de materia** en forma de desagregación, arenización, descementación y erosión
- **rupturas** (fisuras y grietas) **y disyunciones** (descamación y desplazación)

De la degradación experimental de este material rocoso, procedente de antiguas canteras próximas a la ciudad (Añorbe et al., 1991), bajo la acción cíclica del hielo y la humedad se han obtenido diversos resultados

- los incrementos de peso de las probetas sometidas al envejecimiento no han sido muy significativos, siendo más acusados en el ensayo de heladicidad, lo cual es habitual en este tipo de ensayo dado que su agresividad es mayor que la de la acción cíclica de humedad-sequedad. En algunas de las probetas se ha producido un ligero aumento de peso que puede deberse a la formación de enlaces débiles o polares de las moléculas de agua con la superficie opalina del cemento silíceo (García Hernández, 1981).

- la observación visual de las probetas muestra una pérdida superficial de material, primero del cemento-matriz y posteriormente de los granos que van quedando sueltos, apreciándose también la formación o aumento del tamaño de los poros en la superficie de las probetas. En algunos casos han aparecido fracturas al azar y/o disyunciones paralelas a las superficies de las caras de las probetas que pueden compararse a las que presenta la roca en los monumentos.

## REFERENCIAS

- ALCALDE MORENO, M. (1989). Sintomatología de alteraciones de las Catedrales de Sevilla, Cadiz y Almería. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- AÑORBE, M., DIEZ TORRES, J.A., SUAREZ, M.; NAVARRETE, J. y MARTIN POZAS, J.M. (1991) Caracterización petrográfica y mineralógica de la roca monumental de la Ciudad de Zamora. (en este volumen).
- GARCIA HERNANDEZ, J.E. (1981). Interpretation cinétique de la géochimie d'altération de la silice à basse température (25°C). Ed. Institut National de la Recherche Agronomique. Versailles. 213 p.
- ORDAZ, J. y ESBERT, R.M. (1988). Glosario de terminos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de Construccion*, **38**, 209, 39-45.

## PRESENCIA DE YESO EN MORTEROS Y HORMIGONES NAZARIES EN LA ALHAMBRA.

DE LA TORRE LOPEZ,M.J.; RODRIGUEZ GORDILLO,J.; SEBASTIAN PARDO,E.

Dpto. de Mineralogía y Mineralogía. Universidad de Granada.

### Introducción

La dinastía nazari (s.XIII-XV), dejó en Granada testimonios tan importantes como el conjunto de la Alhambra. En este trabajo se estudia la presencia de yeso en diferentes materiales de construcción y sus posibles orígenes.

### Descripción de las muestras

Se han tomado en lugares adecuados, representativos y poco visibles. La presencia de yeso no es demasiado frecuente en los materiales de fábrica de la Alhambra. Hemos elegido para este trabajo aquellas que presentaban un contenido en yeso mayor o igual al 5%. Estas son:

ALC-8 Mortero de revestimiento, de color blanco, con árido de rocas metamórficas. Procede del revoco exterior de una de las torres del lienzo N de la Alcazaba de la Alhambra.

ALC-12 Hormigón de cal y tierra, de color rojizo, con árido muy heterométrico de rocas metamórficas. Se tomó en la misma torre que la muestra anterior.

PC-2 Hormigón de cal de color amarillento claro. Procede de los restos de una torre que fué aprovechada como núcleo al construir la gran Torre de Comares.

PR-1 Hormigón de color anaranjado de muy baja densidad. Fué tomado en la cara interna de un pilar en la Rauda o Cementerio Real.

PR-2 Mortero de color blanco, ligero, casi sin árido, utilizado para adherir los azulejos al pilar de donde procede la muestra anterior.

### Resultados y discusión

Se han analizado todas las muestras mediante difracción de R-X, método de polvo. En los hormigones, la fracción de árido mayor de 5 mm se ha eliminado previamente al proceso de molienda, ya que pensamos que podría distorsionar los datos del ligante. Los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo, expresados en porcentajes, se resumen en la tabla siguiente.

	Calcita	Cuarzo	Yeso	Basanita	Dolomita	Filosil.	Feldesp.
ALC-8	26	≤ 5	42	≤ 5	12	≤ 5	≤ 5
ALC-12	10	28	9		32	16	≤ 5
PC-2	11	26	48		≤ 5	≤ 5	≤ 5
PR-1	≤ 5	22	30	28	≤ 5	≤ 5	≤ 5
PR-2	≤ 5	≤ 5	62	18	≤ 5		≤ 5

En las muestras ALC-8, PR-1 y PR-2 el origen del yeso parece claro: en microscopía óptica se

observa que actúa como ligante formando una matriz uniforme de pequeño tamaño de grano.

El caso de ALC-12 es más problemático: en hormigones de características y edad similares, ya estudiados en otros lugares de la Alcazaba no aparece yeso como componente mineral. En microscopía electrónica de barrido (S.E.M.), examinando la superficie externa del material se observa la cristalización del yeso en forma de láminas entrecruzadas; es un yeso, pues, cuyo origen se relaciona con procesos de alteración o migración de sales solubles. En PC-2 no parece lógica la utilización de yeso como ligante, dado que se trata de un hormigón próximo a la cimentación y con un requerimiento estructural grande. Al observar este material con microscopía óptica vemos que el ligante es fundamentalmente carbonatado mientras que el yeso aparece en grandes cristales o agrupaciones de ellos netamente diferenciados de la matriz, lo que induce a considerar que están formando parte del árido.

Por lo tanto, podemos resumir que la presencia de yeso en morteros y hormigones puede ser debida a :

1. Utilización como ligante de yeso de París, basanita o hemihidrato ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) que tras su hidratación pasa a yeso ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Dado que esta hidratación raramente es completa en el difractograma de R-X aparecen restos de basanita.
2. Utilización de yeso mineral como árido. Este caso no es frecuente en los hormigones de la Alhambra, y hemos observado que sólo se encuentra en muestras que se supone pertenecían al desaparecido Palacio de Ismail. Tras un estudio más detallado, en colaboración con especialistas en Arqueología, pensamos que con datos de este tipo se podría obtener información acerca de la extensión y distribución de este palacio, hoy desconocidas.
3. Presencia de yeso como resultado de un proceso de alteración o de migración de sales solubles. Son fenómenos siempre posteriores a la construcción y habitualmente perjudiciales para el material.

## BIBLIOGRAFIA

- BERMUDEZ LOPEZ , J. "Aproximación a la actual situación arqueológica de la Alhambra" en Avance del Plan Especial de la Alhambra y Aljares. (1986)
- FURLAN , V. y BISSEGGER , P. "Les mortiers anciens. Histoire et essais d'analyse scientifique" Revue Suisse d'Art et d'Archeologie - vol. 32 (1975)
- FURLAN , V. "Causes, mechanisms and measurements of damage in cultural heritage materials-The state of the art. Mortars, bricks and renderings." Advanced Workshop: Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones" Pavia(Italy) (1990)
- VENIALE , F. et al. "Composizione e tessitura dei materiali della Torre Civica di Pavia" Società Italiana di Mineralogia e Petrologia , Congresso Annuale Padova (1989).

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

## **CLASIFICACION DE PIZARRAS, POR ANALISIS DIGITAL DE IMAGENES, PARA SU UTILIZACION COMO PROTECCION DE MATERIALES BITUMINOSOS.**

PRENDES RUBIERA,N.; BLANCO FERNANDEZ,M.; RODRIGUEZ DE SANCHO,I.

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. CEDEX-M.O.P.U. Alfonso XII, 3. 28014. Madrid

La utilización de pizarras en el campo de la impermeabilización se debe a su papel protector, ya que las radiaciones solares y, fundamentalmente, las ultravioletas degradan, notablemente, la lámina de betún subyacente.

Por ello, la morfología de los gránulos que componen esta capa superficial es de gran importancia ya que va a condicionar la protección del material bituminoso y garantizar, por lo tanto, su durabilidad.

Las relaciones de formas ideales, para estas pizarras de recubrimiento, parten de un hábito equidimensional, que viene definido por un hexágono regular (máxima área en el mínimo espacio). Todos los gránulos que se acerquen a las condiciones, morfológicas, anteriormente descritas van a ser idóneos como protectores, mientras que aquellas que tengan un hábito prismático o acicular muy desarrollado van a producir floculaciones, acuñamientos y discontinuidades en la capa protectora.

Los límites de estos gránulos no deben de sobrepasar 4 mm. de diámetro máximo, según recomienda la norma UNE 104-207-88, con objeto de no afectar a las propiedades mecánicas de la lámina, conservando su flexibilidad.

La clasificación, por tratamiento digital de imágenes, se basa en parámetros estereológicos que definen y discriminan los hábitos anteriormente citados.

Para ello, el proceso de mejora de la imagen se ha realizado en base a filtros matriciales, de paso alto, consiguiendo una mejor definición de los bordes de cada gránulo. Una vez concluido aquel, se obtiene una imagen binaria por procesos de segmentación, donde la fase a cuantificar queda definida por el área de la partícula que se ha discriminado, entre unos umbrales de corte que la definen perfectamente.

Sobre esta imagen binaria se realiza, automáticamente, los procesos de medida de los parámetros elegidos para su clasificación y determinación morfológica.

Los resultados se pueden sintetizar en dos tipos de gráficos, el primero relaciona el diámetro máximo y mínimo, considerando el área real de cada partícula, con lo que se caracteriza la partícula tipo, estadísticamente, de la muestra. El segundo gráfico relaciona el área máxima con respecto al área equivalente, definida esta última como el área correspondiente a una partícula esférica con un diámetro igual al máximo de la partícula estudiada. Este parámetro define una recta en regresión cuya tangente dará el coeficiente morfológico de la familia de pizarras; cuanto más se aproxime a 1 este coeficiente más redondeada y equidimensional será aquella. Debido a su carácter de recubrimiento, el coeficiente más idóneo será 0.9, que se corresponde con un hexágono regular.

La utilización de dos gráficos se debe a un problema estadístico; con el primero se determina la dispersión de la forma de cada familia, considerándose que una familia no es idónea si más del 20% de su campo de existencia está dentro de la zona definido por el límite del coeficiente de forma de un rectángulo, cuya relación de lados es 2:1, ( $\alpha = 11.30^\circ$ ;  $\tau = 0.19$ ), y el del círculo ( $\alpha = 45^\circ$ ;  $\tau = 1$ ), según podemos apreciar en el gráfico 1.

En el segundo, se determina la morfología de la partícula ideal representativa de esa familia de pizarra, considerando que por debajo de la recta teórica, definida para el rectángulo cuya relación paramétrica sea 2:1 ( $\alpha = 11.30^\circ$ ;  $\tau = 0.19$ ), vamos a tener recubrimientos muy bajos, estimados, teóricamente, por debajo del 70%. Aquellas rectas que estén acotadas entre los valores del anterior rectángulo y el del triángulo equilátero, podemos considerarlas como aceptables; los valores por encima de éste, serán buenos.

### DIAMETRO MAXIMO/DIAMETRO MINIMO

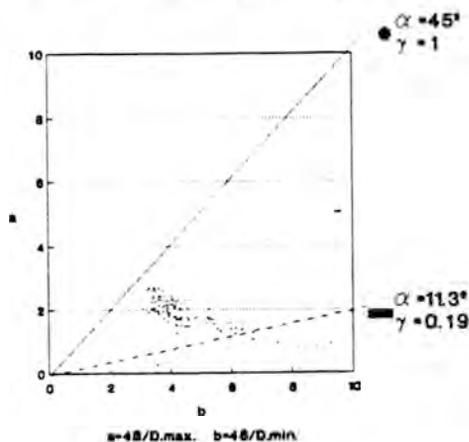


GRAFICO 1

### AREA/AREA EQUIVALENTE

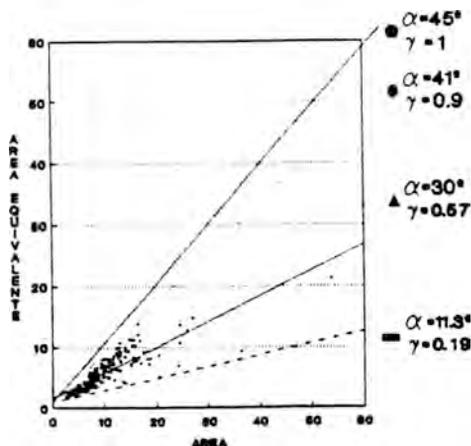


GRAFICO 2

## ESTUDIO MINERALOGICO DE CERAMICAS NEOLITICAS DE LA CULTURA VALDIVIA, PROCEDENTES DE REAL ALTO, PENINSULA DE SANTA ELENA (ECUADOR).

ALVAREZ,A.(1); MARCOS,J.G.(2); OBELIC,B.(1); PLANA,F.(3); PUIG,A.(1); QUERALT,I.(3)

(1)Dpt. de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona.

(2)Centro de Estudios Arqueológicos, ESPOL (Guayaquil), Ecuador.

(3)Instituto de Ciencias de la Tierra. J.Almera. C.S.I.C. Barcelona.

La cultura Valdivia es una de las tres culturas más tempranas de agro-alfareros del Nuevo Mundo. En ella se distinguen ocho fases, determinadas por una serie de indicadores estilísticos, ordenados cronológicamente según la estratigrafía. Abarca un período comprendido entre el 3.200 y el 2.000 a.C. La cronología absoluta ha sido establecida por dataciones de radiocarbono y de termoluminiscencia.

El uso específico de los diversos artefactos ha sido establecido por la recurrencia de formas en las áreas donde se han desarrollado actividades diversificadas.

El estudio mineralógico y tecnológico de las pastas cerámicas permite la determinación de las temperaturas de cocción y fijar las posibles relaciones existentes entre la composición de la pasta cerámica y el uso previsto para cada artefacto.

Han sido analizadas las pastas de más de ochenta artefactos cerámicos, clasificados funcionalmente como ollas de cocina, contenedores de líquidos, recipientes diversos y objetos de ceremonial religioso. Se ha estudiado la relación entre el tipo de pasta y la funcionalidad, dando como resultado una variación determinada por el uso y no por el tiempo. También se aportan datos sobre la tecnología cerámica empleada.

Los minerales formados en la cocción de la cerámica, determinados por difracción de rayos-X, permiten establecer los límites de las temperaturas de cocción entre 800 y 950 °C.

Finalmente se han datado, por el método de radiocarbono, carbones de cocina, pertenecientes a los mismos estratos que la cerámica analizada. Los resultados han sido corregidos por dendrocronología y permiten comprobar la edad absoluta de la etapa cultural estudiada.

MINERALOGIA APLICADA DE ARCILLAS CERAMICAS DEL CRETACICO INFERIOR TERMINAL DEL AREA DE ALMANSA (ALBACETE).

ESTEVE,V.(1); AGRAMUNT,M.J.(2); BASTIDA,J.(2); AMIGO,J.M.(2)

(1)Dpto. de Geología. Universidad de Valencia.(Campus de Castellón).

(2)Dpto. de Geología. Universidad de Valencia.(Campus de Burjassot).

En el área de Almansa existe un importante núcleo de producción cerámica (ladrillería y tejería). Las materias primas más utilizadas son arcillas y margas explotadas en la unidad cartográfica Albiense en Facies Utrillas, de las hojas del Mapa Geológico 1/50.000 (2ª Serie), concretamente en las unidades CP5 y CP6 de ARIAS (1978).

Se ha estudiado la composición mineralógica y las principales características tecnológicas de materiales representativos de las arcillas explotables en los parajes Casa del Aire y la Tejera, correspondientes a un registro estratigráfico de unos 30 m de espesor.

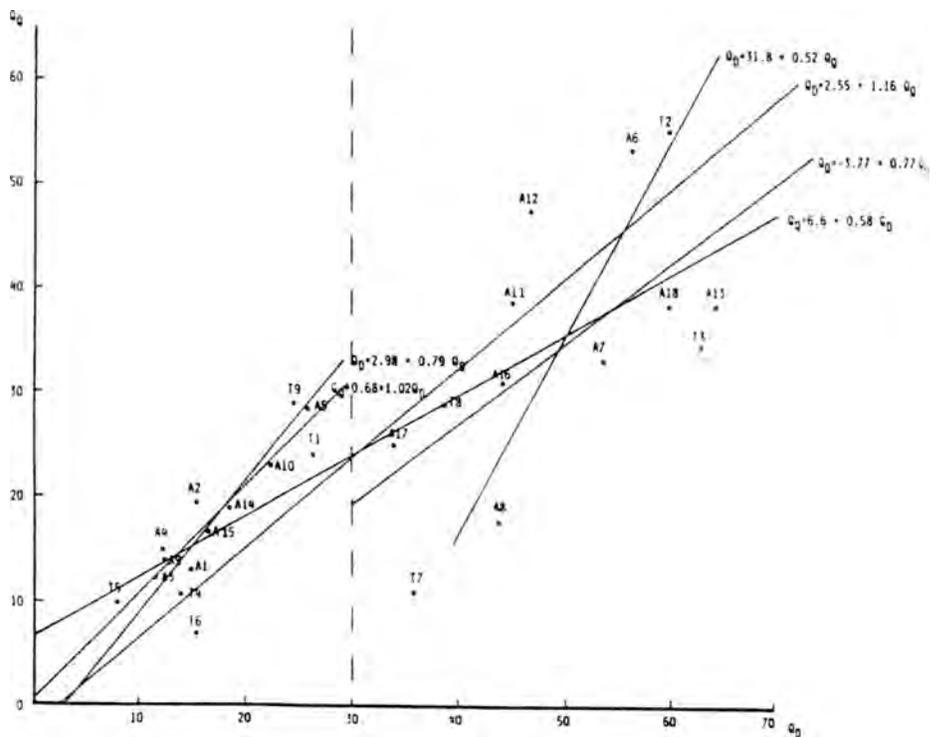
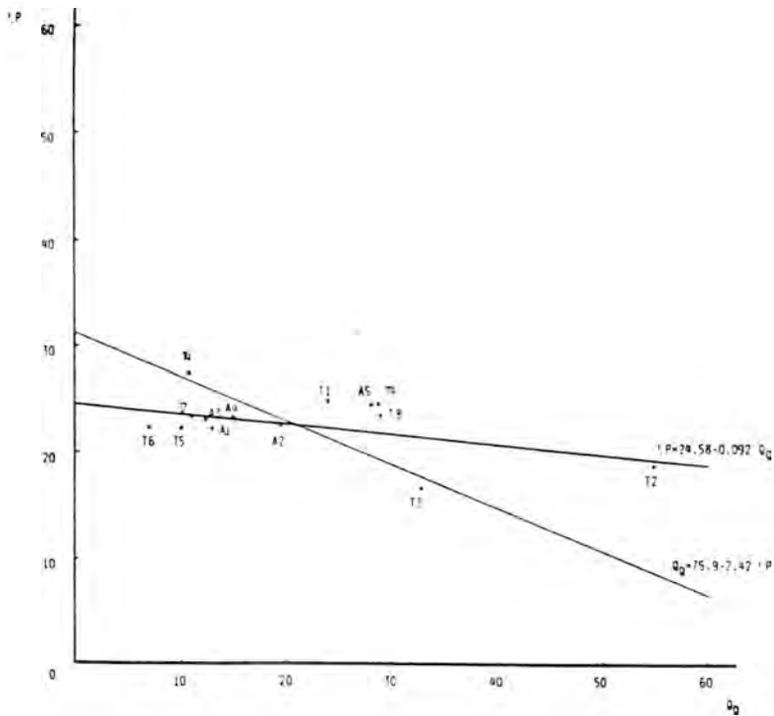
El estudio mineralógico comprende estimaciones semicuantitativas y cuantitativas de cuarzo (método de CHUNG, 1974) por difracción de Rayos X, estableciéndose la relación entre estimaciones semicuantitativas de cuarzo (Qs), valoraciones cuantitativas de cuarzo (Qq) y valores de índices de Atterberg (IP,LL y LP), habiéndose obtenido las ecuaciones:

$$IP = 24.98 - 0.10 Qq \quad r^2 = 0.226$$

$$LP = 34.30 - 0.27 Qq \quad r^2 = 0.109$$

$$LL = 59.21 - 0.37 Qq \quad r^2 = 0.147$$

La estimación cuantitativa del cuarzo representa un método adecuado para el control de materias primas que pueden ocasionar efectos en su procesado como consecuencia de un exceso de cuarzo de tamaño de partícula medio-grueso ("desventado").



## PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE UNA PALIGORSKITA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DESGASIFICACION

SUAREZ, M.(1); FLORES, L.(2); DIEZ TORRES, J.A.(1); NAVARRETE LOPEZ-COZAR, J.(1)

(1)Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

(2)Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca.

El estudio de la superficie de un sólido exige la limpieza previa de la misma, para conseguir la mayor accesibilidad posible de las moléculas del adsorbato. Esta limpieza, por desgasificación, debe ser efectiva y no debe alterar la estructura del adsorbente. En el caso de la paligorskita, las condiciones standard de evacuación ( $140^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-6}$  torr y 8 horas) producen una modificación palpable de la estructura del mineral, ocasionando el "folding" o plegamiento de las fibras (Serratosa, J.M. 1978). Este trabajo tiene por objeto encontrar la temperatura más apropiada en este proceso de desgasificación, con relación a su poder adsorbente, y realizar la medida de superficie específica y porosidad del material de partida: la paligorskita de Bercimuel (Segovia).

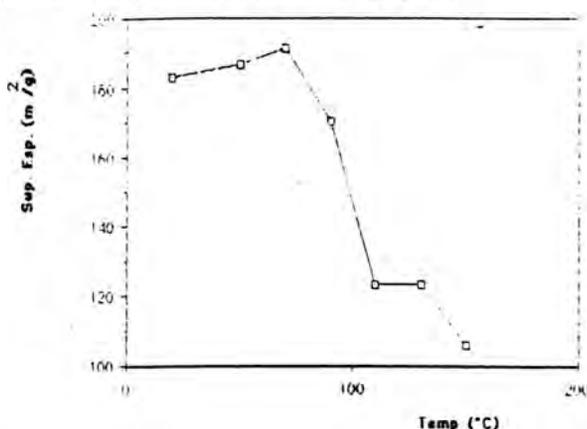


FIGURA 1. Valores de superficie específica en función de la temperatura de desgasificación

Una vez fijadas las variables de presión y tiempo ( $10^{-6}$  torr y 2 horas respectivamente) se aumenta progresivamente la temperatura de desgasificación ( $20, 50, 70, 90, 110, 130$  y  $150^{\circ}\text{C}$ ) y se determina la superficie específica por adsorción de Nitrógeno a la temperatura de  $77\text{K}$  utilizando el método BET. Los resultados obtenidos se recogen en la gráfica de la fig.1, en donde se observa que la superficie aumenta hasta una temperatura de evacuación de  $70^{\circ}\text{C}$ , a partir de la cual disminuye progresiva y rápidamente. La temperatura demasiado baja no es suficiente para producir la limpieza completa de la superficie del mineral, mientras que temperaturas demasiado elevadas provocan modificaciones en la microtextura del sólido, restándole accesibilidad a las moléculas de Nitrógeno, y obteniéndose por tanto valores menores a los reales de superficie del mineral.

Para la caracterización textural de la pailgorskita se ha realizado la isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno a la temperatura de 77K, en un aparato volumétrico convencional de precisión dotado de un medidor digital de presión Balzers modelo APG 100, que permite la lectura de presiones en un rango de 1 a 1000 mm de Hg.

Las condiciones de desgasificación elegidas en función de los resultados anteriores, fueron: una temperatura de 70°C, una presión de  $10^{-6}$  torr, durante un tiempo de 2 horas. La figura 2 representa la isoterma de adsorción-desorción, en función de la presión relativa de equilibrio, que pertenece al tipo II de la clasificación BET, o al tipo IV de la IUPAC (Sing, K.S.W. *et al.*, 1985), que se produce en el caso de adsorbentes no microporosos. Presenta también un bucle de histéresis correspondiente al tipo H4 de la IUPAC, característico de poros entre placas paralelas, es decir que las fibras individuales de pailgorskita se dispondrían paralelamente entre sí y con respecto al eje "b" formando agregados laminares.

Los datos obtenidos del análisis de la isoterma son los siguientes: Superficie específica (utilizando el método BET) =  $181 \text{ m}^2/\text{g}$ , coeficiente de correlación = 0.9997 y constante  $C_{\text{BET}} = 92$ .

El estudio de la porosidad se ha realizado por el método de Pierce, C. (1953), utilizando la rama de desorción de la isoterma, y ha sido completado con la técnica de porosimetría de Hg (utilizando un porosímetro Micromeritics 9300). Los resultados obtenidos demuestran que la porosidad de la pailgorskita objeto de estudio se sitúa en el rango de la mesoporosidad menor de  $300 \text{ \AA}$ .

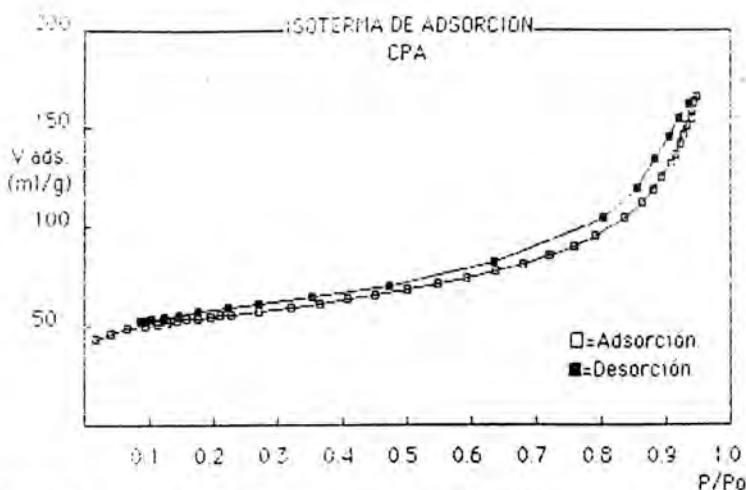


Figura 2: Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno.

## REFERENCIAS

PIERCE, C. J. Phys. Chem. 57, 149. (1953)

SERRATOSA, J.M. Proc. Intern. Clay Conf. Oxford, 99. (1978)

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAULT, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMENIEWSKA, T. I.U.P.A.C. Pure Applied Chem., 57, 603-619, (1985)

## IDENTIFICACION POR TEM DE UN INTERESTRATIFICADO ILLITA-ESMECTITA COMO PRECURSOR DE PALIGORSKITA

SUAREZ, M.(1); ELSSAS, F.(2); AÑORBE, M.(1); MARTIN-POZAS, J.M.(1)

(1)Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

(2)L.N.R.A. Versailles (Francia).

En el yacimiento de paligorskita de Bercimuel (Segovia) se encontraron, asociados a este mineral, pequeñas cantidades de un mineral interestratificado tipo illita-esmectita irregular. El contenido y características de este mineral varían considerablemente de unas muestras a otras, de forma que se procedió a su estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión para lograr su identificación y conocer su relación microtextural con el resto de los componentes.

El estudio mineralógico se ha realizado por DRX tanto de la muestra normal en polvo como del agregado orientado de la fracción menor de dos micras en ambiente normal, previa solvatación con etilen-glicol y tras calentamiento a 550°C durante dos horas. Los materiales estudiados presentan un elevado contenido en paligorskita (superior al 70%), que tiene como impurezas cuarzo e illita, y en menor proporción caolinita, esmectita y el interestratificado illita-esmectita irregular objeto de este estudio.

Para su observación por TEM se prepararon cuatro muestras tanto por dispersión en medio acuoso y sedimentación sobre el portamuestras, como por inclusión en resina y corte ultrafino, previa rehumectación, de manera que se conserve la textura original de la muestra, así como el espaciado basal característico en las arcillas hinchables.

A partir de las observaciones realizadas, se puede decir que existe una gran homogeneidad en los materiales, que están formados por agregados de fibras de paligorskita orientados en todas direcciones dando lugar a una porosidad de 150-300 Å. En el estudio del corte ultrafino se han podido observar secciones transversales al eje *c* de distintos filosilicatos, pudiéndose comprobar como el mineral interestratificado, determinado por DRX, es el fruto de la alteración de partículas de illita que van "abriendo" sus láminas y disolviéndose por sus bordes de manera que es frecuente observar partículas en las que alternan láminas con espaciado interlamina a 10 Å y otros paquetes a 14 Å; llegando a verse láminas aisladas o "monocapas" procedentes de estas partículas. Estas monocapas son restos estructurales altamente inestables que pueden servir como "germen" para la formación de un nuevo mineral de composición similar y más estable en las nuevas condiciones. La paligorskita se forma en este yacimiento a expensas de los productos de alteración de los minerales heredados, fundamentalmente de la illita; siendo el interestratificado irregular illita-esmectita, anteriormente descrito, el paso intermedio entre ambos minerales.

## ANÁLISIS Y DISTRIBUCIÓN DE Fe EN CLORITAS TRIOCTAEDRICAS NATURALES.

PRIETO, A.C.(1); CASADO, J.M.(1); LOBON, J.M.(1); HERRERO, F.(1); VIEIRA, M.H.(2); AYRES, N.(2); RULL, F.(1)

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

(2) Dpto. de Física. Universidade da Coimbra. 3000 Coimbra (Portugal)

Se han estudiado ocho muestras de cloritas trioctaédricas naturales, cuya elección permite describir las sustituciones tetraédricas  $Si^{4+}/R^{3+}$  (fundamentalmente  $Al^{3+}$ ) y las sustituciones Fe - Mg. Las muestras proceden de los Museos Nacional de Historia de París (P) [108902 (P1); 12644 (P2); 137510 (P3); 107749 (P4); 12466 (P6)] y de Historia Natural de Berna (B), [2976 (B5); 5204 (B7); 5084 (B8)]. Cuatro de ellas, P1, P2, P3 y B5 son láminas bien cristalizadas con cristales de alta calidad óptica y las cuatro restantes P4, P6, B7 y B8, están como agregados microcristalinos en rocas matrices y han sido obtenidas mediante técnicas clásicas. Todas ellas son representativas de los diversos polos de las soluciones sólidas del tipo Cloritas trioctaédricas.

Sus parámetros cristaloquímicos y composición química fueron determinados mediante DRX y EMPA, encontrándose recogidos, junto con datos espectroscópicos, en anteriores trabajos (Prieto et al. 1990 a y b, Prieto et al. 1991). Para un mejor conocimiento de la composición química de estos materiales se han utilizado, por un lado la espectroscopía Mössbauer, que nos permite obtener la relación  $Fe^{4+}/Fe^{3+}$  presente en cada muestra estudiada, y por otro se han obtenido los espectros de absorción UV-VIS. de las muestras bien cristalizadas.

Los espectros de absorción UV-VIS presentan bandas atribuibles a cada uno de los estados de oxidación del ión Fe, (Bakhtin, 1985) y mediante tratamientos de descomposición de las bandas se pueden correlacionar sus contenidos relativos y distribución entre las diversas posiciones tetraédrica, octaédrica e interlaminares.

La utilización conjunta de las técnicas anteriormente citadas permite ahondar en un mejor conocimiento de la estructura, composición y distribución de iones Fe en cloritas trioctaédricas, siendo este el objetivo del presente trabajo.

Bakhtin, A.I., (1985) "The distribution of Fe ions in Chlorites". Geokhimiya. 10, 1519-1523

Prieto, A.C., Dubessy, J. y Cathelineau, M., (1990) "Spectroscopie vibrationnelle des chlorites trioctaédriques. Resultats préliminaires". Bull. de liaison de la Soc. Française de Minéralogie et de Cristallographie. 2/1, 36

Prieto, A.C., Dubessy, M., Cathelineau, M. y Rull, F., (1990) "Estudio y caracterización de Cloritas Trioctaédricas por espectroscopia Raman e Infrarroja". Bol. Soc. Esp. Min. 13, 25-34

Prieto, A.C., Dubessy, J. y Cathelineau, M., (1991) "Structure-composition relationships in trioctahedral chlorites: A vibrational spectroscopy study". Clays and clay minerals. (in press)

**INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA SOBRE LA EVOLUCION DIAGENETICA DEL SISTEMA ESMECTITA-ILLITA, EN EL CRETACICO SUPERIOR DEL SURCO ALAVES (CUENCA VASCO-CANTABRICA).**

AROSTEGUI,J.; URIARTE,J.A.

Dpto. Mineralogía-Petrología. Universidad del País Vasco. Bilbao.

La transformación de la esmectita hacia illita a través de fases intermedias de interestratificados ( $R=0-R=1-R\geq 3$ ) se ha utilizado en gran número de cuencas sedimentarias, para el análisis del grado de diagénesis. Los parámetros que hasta ahora se ha observado que más influencia tienen sobre la citada transformación, están ligados al tipo de facies en el que se realiza la illitización: disponibilidad de  $K^+$ , permeabilidad, presencia de iones inhibidores, etc; y a la historia geológica de la serie analizada: temperatura y tiempo de residencia, principalmente. Por ello la comparación de la diagénesis, entre diferentes cuencas, en base al nivel alcanzado en la illitización de la esmectita, debe efectuarse teniendo en cuenta ambas características generales, tipo de facies e historia, entre las cuales normalmente existe una interrelación.

El Cretácico superior del Surco Alavés (cuenca Vasco-Cantábrica) es un medio diagenético poco reactivo "a priori", con tramos en los que la disponibilidad de  $K^+$  es inferior a las necesidades para una hipotética transformación de  $R=0$  en  $R=1$ , con baja permeabilidad y presencia de iones inhibidores. Sin embargo, a partir del análisis de la mineralogía de arcillas, efectuado sobre 105 muestras procedentes de un sondeo situado en la parte central de dicho dominio paleogeográfico, se ha observado en profundidad la progresiva desaparición de la esmectita ( $R=0-R=1$ ). Así el comienzo de la illitización y la citada desaparición se sitúan a una profundidad actual de 1000m. y 1750m., respectivamente.

La reconstrucción de la historia subsidente y térmica (Lopatin, 1971) de dicho sondeo, permite determinar que la máxima temperatura a la que ha estado sometido el nivel de comienzo de la illitización es de  $84^{\circ}\text{C}$ , frente a los  $41^{\circ}\text{C}$  calculados para el presente. El tiempo de residencia de dicho nivel, en el intervalo de temperatura

80°-90°C es de 5m.y. frente a los 3-3.5m.y. de todos los intervalos de temperatura anteriores.

Así mismo el intervalo de temperatura calculado entre el comienzo y el fin de la transformación es 84°-105°C. El tiempo de residencia en dicho intervalo es de 33m.y.

Existen pocas referencias en la bibliografía, en las cuales se analice de forma cuantitativa la influencia del tiempo y la temperatura. Ramseyer y Boles (1986) encuentran que diferencias en el tiempo de residencia de  $0.5 \times 10^6$  años, entre 2-2.5m.y. para un intervalo de temperatura de 100°-120°C, pueden ser suficientes para la completa transformación de R=0 en R=1 en un medio diagenético de reactividad "normal" en comparación con el Cretácico superior del Surco Alavés. Los datos obtenidos por nosotros indican que incluso la máxima temperatura para el nivel de desaparición de la esmectita (105°C) es inferior que la observada por los autores mencionados (120°C para North Cole Levee en Ramseyer y Boles, op. cit.). No obstante una valoración conjunta de los parámetros temperatura y tiempo permite obtener un índice de tiempo y temperatura (Waples, 1980) T.T.I.=5.4, muy similar al obtenido por los anteriores autores, T.T.I.=5.

Esta comparación indica la necesidad de valorar la influencia de la historia geológica en la illitización de la esmectita, particularmente en medios diagenéticos de baja reactividad, donde el tiempo de residencia puede jugar un papel determinante en la citada transformación.

LOPATIN, N.V. (1971) Temperature and geologic time as factors in coalification (en ruso). *Akad. Nauk SSSR Izv. Ser. Geol.*, **3**, 95-106.

RAMSEYER, K. y BOLES, J.R. (1986) Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin basin. California. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 115-124.

WAPLES, D.W. (1980) Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration. *A.A.P.G. Bull.*, **64**, 916-926.

---

Este trabajo ha sido financiado por el Ente Vasco de la Energía (E.V.E.)

## LOS ARSENIUROS DE NIQUEL COMO PORTADORES DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL SISTEMA Ni-As-Pd A 790°C Y 450°C.

GERVILLA,F.(1); MAKOVICKY, E.; MAKOVICKY,M.(2); ROSE-HANSEN,J.(2)

(1)Dpto. de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. Universidad de Granada-C.S.I.C. Granada.

(2)Geologisk Centralinstitut. Institut for Mineralogi. Universitet. oster voldgade 10, DK 1350, Kobenhavn K Dinamarca.

La solubilidad del Pd en los arseniuros de níquel y las relaciones de fase en el sistema Ni-As-Pd se han estudiado experimentalmente mediante síntesis seca a 790° y 450°C.

Análisis preliminares de las cargas sintetizadas a 790°C muestran una amplia región de líquido en la porción central del mismo, sobre todo hacia el subsistema As-Pd. Por el contrario, hacia el subsistema Ni-As son estables, en equilibrio con diversas composiciones del líquido, NiAs<sub>2</sub> (rammelsbergita), NiAs (níquelina), Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub> (maucherita) y Ni<sub>12</sub>As<sub>2</sub>, con porcentajes atómicos de Pd que pueden alcanzar el 5%, 4%, 1.53% y 3.25%, respectivamente. Es significativo señalar como, en condiciones de equilibrio, la cantidad de Pd que pueden disolver la níquelina y la rammelsbergita se correlacionan positivamente.

A 450°C se observa que la capacidad de disolución de Pd en los arseniuros de níquel es prácticamente la misma, o incluso superior, que a 790°C: la pararammelsbergita contiene hasta 4.67% atm, la níquelina hasta 3.32% atm y la maucherita puede contener más de 3.50% atm. Sin embargo, solo la pararammelsbergita y la maucherita pueden albergar la citada cantidad de Pd en presencia de níquelina, mientras que esta condiciona su capacidad de disolución de Pd a su equilibrio con otras fases más ricas en Pd. En la porción central del sistema aparecen majakita (NiPdAs) y una nueva fase ternaria cuya fórmula aproximada es Pd<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>As<sub>10</sub>. Esta nueva fase no permite el equilibrio entre la níquelina y la paladoarsenita (Pd<sub>2</sub>As), pero es estable como parte de dos campos ternarios: el Pd<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>As<sub>10</sub> coexiste con un miembro intermedio de la solución sólida del PdAs<sub>2</sub> (con 4.31% atm de Ni), y esta asociación binaria coexiste, hacia el subsistema Ni-As, con el término de níquelina más rico en Pd y, hacia el subsistema Pd-As, con un miembro intermedio de la solución sólida Pd<sub>2</sub>As (con 8.40% atm de Ni). Así mismo, para concentraciones de As inferiores a las necesarias para formar níquelina, el Pd<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>As<sub>10</sub> forma parte de un equilibrio ternario con maucherita y majakita ricas en Pd. En estas condiciones de baja fugacidad de As, la capacidad de disolución de Pd por la maucherita está condicionada a su equilibrio con majakita.

Los resultados experimentales expuestos apoyan la hipótesis de la distribución de los elementos del grupo del platino (EGP) en las mineralizaciones de cromita-arseniuros de níquel betico-rifeñas (Gervilla y Leblanc, 1990; Leblanc et al., 1990), según la cual, el Os, Ir, y Ru se concentran en forma de sulfuros y sulfoarseniuros incluidos en la cromita, mientras que el Rh, Pt y Pd son atrapados en la red de los arseniuros de níquel. Si se considera que los arseniuros más tempranos pudieron empezar a cristalizar por encima de 800°C (Gervilla y Rønsbo, 1991), estos minerales estaban en condiciones de disolver una cantidad de EGP mucho mayor de la necesaria (≈0.0005% en peso de EGP) para explicar el contenido medio de tales elementos en los arseniuros de níquel, e incluso de permanecer sin modificaciones importantes durante los procesos de serpentización que dan lugar a la formación de pequeñas cantidades de maucherita, westerveldita y gersdorfita, a temperaturas inferiores a 550°C.

## **BIBLIOGRAFIA**

GERVILLA, F. y LEBLANC, M. (1990). Magmatic ores in high-temperature alpine-type lherzolite massifs (Ronda, Spain, and Beni Bousera, Morocco). *Econ. Geol.*, 85, 112-132.

GERVILLA, F. y RÓNSBO, J. (1991). New data on (Ni,Fe,Co) diarsenides and sulpharsenides in chromite-niccolite ores from Málaga province, South Spain. *N. Jb. Miner. Abh.* (en prensa).

LEBLANC, M.; GERVILLA, F. y JEDWAB, J. (1990). Noble metals segregation and fractionation in magmatic ores from Ronda and Beni Bousera lherzolite massifs (Spain, Morocco). *Mineralogy & Petrology*, 42 (1-4), 233-248.

## ESTRUCTURA Y SIMETRÍA DE VILLAMANINITA, (Cu,Ni,Co,Fe)(S,Se)<sub>2</sub> Y VAESITA, NiS<sub>2</sub>.

MOREIRAS,D.B.(1); MARCOS,C.(1); PANIAGUA,A.(1); GARCIA GRANDA,S.(2); DIAZ,M.R.(2)

(1)Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo.

(2)Dpto. de Química,Física y Analítica. Universidad de Oviedo.

La villamaninita, (Cu,Ni,Co,Fe)(S,Se)<sub>2</sub> es un disulfuro del grupo de la pirita. De acuerdo a los datos de difracción de rayos X (Ypma et al., 1968, Ramdohr, 1980) posee simetría cúbica, grupo espacial Pa $\bar{3}$ . Sin embargo, estudios por microscopía de luz reflejada muestran efectos débilmente anisotrópicos, lo que sugiere una simetría menor que la cúbica. Esta contradicción entre datos de rayos X y ópticos ha sido puesta de manifiesto también en el CuS<sub>2</sub> sintético (Taylor y Kullerud, 1972; King y Prewitt, 1979).

Por esta razón se ha realizado un nuevo estudio de difracción de rayos X sobre la estructura de la villamaninita. Para ello se seleccionaron dos cristales de villamaninita procedentes de dos secciones pulidas, etiquetadas como PV-1 y NT-1, de muestras procedentes de la localidad tipo (Mina Providencia, Cármenes, León). Los cristales son opacos, de color gris rojizo oscuro, con R% comprendido entre los valores medios de la esfalerita y la magnetita (Paniagua et al., 1988), y débilmente anisotrópicos en observación microscópica de polarización por reflexión. De los dos cristales seleccionados, el NT-1 es el más oscuro, con un tono rojizo más intenso, y el más anisotrópico. Sobre ellos se realizaron análisis con microsonda electrónica, dando una composición media de Cu<sub>0,53</sub>Ni<sub>0,27</sub>Co<sub>0,13</sub>Fe<sub>0,07</sub>S<sub>1,98</sub>Se<sub>0,02</sub> (PV1) y Cu<sub>0,68</sub>Ni<sub>0,14</sub>Co<sub>0,06</sub>Fe<sub>0,11</sub>S<sub>1,96</sub>Se<sub>0,04</sub> (NT1). De ellos se seleccionaron dos fragmentos de exfoliación de tamaño 0,1 x 0,1 x 0,1 mm. A efectos de comparación estructural se estudió asimismo un monocristal de NiS<sub>2</sub> sintético puro. Los tres cristales fueron medidos con un difractor Enraf-Nonius CAD 4, Radiación Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) con monocromador de grafito. Para DS-2 y PV-1 se midieron 915 reflexiones, siendo utilizadas 444 para la primera y 338 para la segunda. La técnica de medida utilizada fue el barrido  $\omega$ -2 $\theta$ , con velocidad variable y un tiempo máximo de barrido de 60 seg. por reflexión. Las estructuras se resolvieron por el método de Patterson usando el programa SHELX86 (Sheldrick, 1985). Para la muestra PV-1, la celdilla unidad se refinó utilizando 25 reflexiones del intervalo 20° < 2 $\theta$  < 30°. Las dimensiones obtenidas son: a = 5,7030(6) Å, b = 5,7041(5) Å, c = 5,7051(8) Å,  $\alpha = 90,0250(93)^\circ$ ,  $\beta = 90,0573(100)^\circ$ ,  $\gamma = 90,0112(77)^\circ$ , V = 186,7 Å<sup>3</sup>, PM = 125,2, p<sub>calc</sub> = 4,455 g/cm<sup>3</sup>. Para la muestra DS-2 se refinó la celdilla unidad utilizando 25 reflexiones comprendidas entre 10° < 2 $\theta$  < 15°, las dimensiones determinadas son: a = 5,6875(42) Å, b = 5,7131(67) Å, c = 5,7041(58) Å,  $\alpha =$

$90.1467(882)^\circ$ ,  $\beta = 90.1320(704)^\circ$ ,  $\gamma = 90.1357(753)^\circ$ ,  $V = 185.1 \text{ \AA}^3$ ,  $PM = 122.83$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 4.41 \text{ g/cm}^3$ . Partiendo de una hipótesis general de estructura desordenada, el factor de acuerdo final resultó ser  $R = 0,042$  y  $R_w = 0,043$  para DS-2 y  $R = 0,047$  y  $R_w = 0,047$  para PV-1, con el grupo espacial  $P2_12_12_1$  para ambos.

En el caso de la muestra NT-1 se está realizando el refinamiento para el grupo espacial  $P\bar{1}$ , pues intentos realizados previamente para los grupos  $Pa\bar{3}$  y  $P2_12_12_1$  no dieron resultados satisfactorios.

Como complemento de este estudio se está realizando un nuevo ciclo de medidas experimentales, a fin de obtener un mayor número de reflexiones, que posibilite abordar la problemática desde una hipótesis de estructura ordenada.

KING, H. E. & PREWITT, Ch. T. (1979).- Am. Mineral. 64, 1265-1271.

PANIAGUA CONDADO, A., MARCOS PASCUAL, C., MOREIRAS BLANCO, D. y GONZALEZ PRADO, J. (1987).- Bol. Soc. Esp. Miner., 10-2, 177-185.-

RAMDOHR, P. (1980).- The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press.

SHELDRICK, G. M. (1985).- in: Crystallographic Computing 3. Clarendon Press.

TAYLOR, L. A. & KULLERUD, G. (1972).- N. Jahrb. Mineral. Monatsh., 10, 458-464.

YPMA, P. J. M., EVERS, H. J. & WOENSDREGT, G. F. (1968).- N. Jahrb. Mineral. Monatsh., 174-192.

## ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (IR, RAMAN) APLICADA A OXIDOS DE MANGANESO (IV) TIPO CRIPTOMELANA.

ALIA,J.M.(1); CRESPO,A.(2); DIAZ DE MERA,Y.(1); GARCIA NAVARRO,F.(1); RULL,F.(3)

(1)Laboratorio de Edafología y Mineralogía. Universidad Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

(2)E.N. ADARO, Ciudad Real.

(3)Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid.

La espectroscopía infrarroja ha sido propuesta por varios autores (1,2) como una metodología de estudio particularmente útil en su aplicación al análisis mineralógico de los óxidos de manganeso tetravalente. En efecto, la caracterización de dichos materiales a través de técnicas más habituales (difracción de Rayos X) presenta algunos problemas (ensanchamiento de bandas, indiferenciación de las mismas o, incluso, total ausencia en algunos casos) que dificultan su aplicación satisfactoria.

En el presente trabajo, se estudian algunas muestras de óxidos de manganeso (IV) encontradas entre los materiales de relleno de cuencas continentales de edad neógeno-cuaternarias situadas en el Campo de Calatrava (Ciudad Real). Cohetáneo con el depósito de dichas cuencas, existe un vulcanismo básico y ultrabásico que es el origen de las mineralizaciones. A través de surgencias hidrotermales, el manganeso y otros elementos (Co, Ni, Cu, ...) se distribuyeron por el entorno inmediato, precipitando en condiciones supergénicas. Las especies estudiadas presentan altos contenidos en Cobalto y Níquel.

La metodología utilizada consiste en la comparación espectroscópica de estas especies naturales con su análogo sintético (amorfo) y con otros óxidos de similar naturaleza.

Se discute, así mismo, la validez de la aproximación teórica del análisis del grupo factor a estas especies de escasa cristalinidad<sup>(3)</sup>, y la posible utilización de la espectroscopía vibracional a efectos de la obtención de información sobre el grado de cristalinidad. Fenómenos de orden/desorden pueden ser, así mismo, estudiados en paralelo con los datos suministrados por la difracción de Rayos X.

## Referencias

- (1) POTTER, R.M. y ROSSMAN, G.R. (1979). The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineralogist*, 64, 1199-1218
- (2) OSTWALD, J. (1988). Mineralogy of the groote Eylandt manganese oxides: a review. *Ore Geol. Rev.*, 4, 3-45
- (3) FARMER, V.C. (Ed) (1974) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society of London. London.

## ESTUDIO DEL PERFIL DE BANDA EN DRX, IR Y RAMAN MEDIANTE EL USO DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER.

RULL,F.(1); SOBRON,F.(2)

(1)Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Valladolid.

(2)Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Valladolid.

La mayor parte de los métodos estructurales se basan en el fenómeno de la interacción entre la materia y la radiación. El espectro observable en este proceso se puede poner de una forma muy general como :

$$I(\Delta K) \propto TF [G(x,t)]$$

donde

$$G(x,t) = \langle f(x',t') f(x+x', t+t') \rangle$$

es la función de correlación espacio-temporal de la propiedad del sistema material puesta en juego y TF significa una integral de Fourier en el espacio y en el tiempo.

Para un sistema material dado, la función  $f(x,t)$  solo depende del tipo de radiación utilizada por lo que, cambiando esta, podemos acceder al conocimiento de diferentes propiedades estructurales.

En el caso de la DRX la propiedad observable es la función de correlación de la densidad electrónica  $\sigma(x,t)$ . En el caso de la absorción en el IR es la función de correlación de densidad de dipolos  $M(x,t)$  y en el caso de la dispersión Raman es la función de correlación de la densidad de polarización  $P(x,t)$ , la cual a su vez, puede expresarse en términos de la constante dieléctrica local del medio  $\epsilon(x,t)$ .

En general, dependiendo del experimento, estamos interesados en la dependencia temporal o espacial de la

propiedad observada. Esta se logra respectivamente, promediando sobre  $x$  o sobre  $t$ , en un conjunto macroscópico de átomos o moléculas.

Esta forma de proceder, como es bien conocido, tiene plena validez en el caso de los gases a baja presión y en el de los cristales ideales o perfectos. Pero presenta limitaciones en su aplicación a líquidos asociados y a cristales reales.

En este último caso, el tamaño finito, la forma y distribución de tamaños del cristalito, la presencia de efectos de orden-desorden, las sustituciones iónicas, el efecto de la temperatura y presión, etc. hacen necesaria la consideración de ambas funciones de dependencia, temporal y espacial en el análisis de la intensidad observada.

Para la espectroscopia vibracional Raman e IR, sobre la que se centra nuestro interés, esto significa que las intensidades observadas están moduladas por una función de coherencia espacial la cual, a su vez, está definida por, el volumen cristalino sobre el que las vibraciones se extienden, por su ordenamiento, por el tipo de átomos sustituyentes, etc., etc. En algunos casos, esta función es obtenible de forma experimental por DRX y entonces, evidentemente, la información contenida en el perfil de las bandas se puede tratar como el producto de convolución de estas contribuciones.

Este problema puede analizarse por distintos métodos, de entre los cuales en nuestra opinión, tienen particular ventaja los derivados de la transformada de Fourier.

Presentamos en este trabajo el formalismo desarrollado para analizar el perfil de banda experimental en DRX, IR y Raman y los resultados se aplican a diversos ejemplos de sustancias semicristalinas, en particular, aquellos minerales con cristalinidad bastante imperfecta.

## **CARACTERIZACION MINERALOGICA Y PETROFISICA DE LOS MATERIALES BIOCALCARENITICOS, UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCION DE MONUMENTOS HISTORICOS DE GRANADA**

RODRIGUEZ NAVARRO, C.(1);SEBASTIAN PARDO, E.(1); ZEZZA, U.(2); DE LA TORRE LOPEZ, M<sup>ª</sup>J.(1), CARDELL FERNANDEZ, C.(1)

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

(2) Dip. di Science della Terra. Univ. di Pavia (Italia).

En la zona SW de la Depresión de Granada, afloran una serie de materiales calcáreos detríticos, de edad Tortonense, formados fundamentalmente por bioclastos; materiales que han sido profusamente utilizados en la construcción de edificios históricos de la ciudad de Granada (v.g. Catedral, Monasterio de San Jerónimo, Hospital Real, Palacio de Carlos V, etc.). En la actualidad este tipo de materiales presentan un estado variable de deterioro. Se han determinado sus características mineralógico-petrográficas, paralelamente a la obtención de diversas propiedades físico-mecánicas. Estas determinaciones son imprescindibles para un posterior análisis de los mecanismos y formas de alteración de estos tipos rocosos, una vez que se hayan ubicado en un determinado monumento.

### **Mineralogía y texturas**

Se han llevado a cabo estudios de este tipo de materiales mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), junto con análisis por difracción de rayos-X. Se ha comprobado que la totalidad de las muestras tomadas de canteras explotadas en la antigüedad, para obtener los sillares de los monumentos antes mencionados, (Canteras de la Escribana y Las Parideras, en Santa Pudia), se componen mayoritariamente de calcita, que forma parte, tanto de los esqueletos de diferentes tipos de organismos (foraminíferos, algas rojas, equinodermos, lamelibranquios y gasterópodos, mayoritariamente), como de una matriz micrítica y en algunos casos esparítica (generalmente en zonas de recrecimiento sintaxial).

El origen de estos materiales es claramente detrítico, ya que aparte de la existencia de granuloclasificaciones, (consecuencia de la acumulación de este tipo de organismos fósiles en un medio energético), aparecen cristales xenomorfos de cuarzo (con extinción ondulante), de origen detrítico, procedentes de los materiales metamórficos circundantes, (Zonas Internas de las Cordilleras Béticas). Podríamos concluir resaltando que casi todo este tipo de materiales sufrió una resedimentación después de un primer depósito marino. Este hecho, como se vera mas adelante, podría haber desempeñado un papel bastante relevante, de cara a la formación de un importante sistema poroso.

En las canteras estudiadas (Tipo Escribana y Tipo Parideras), de la zona de Santa Pudia, afloran varios niveles con características diferentes. Aparecen ciertas variaciones laterales aunque las mas importantes son las que se detectan entre techo y muro de la formación, en base a:

- Características petrográficas macro y microscópicas, y de cementación
- Propiedades hídricas y porosidad
- Propiedades mecánicas

Dentro del Tipo Escribana, se diferencian tres subtipos; mientras que en el Tipo Parideras no hay variaciones significativas, (salvo ciertas concentraciones de oxidos de Fe en los niveles inferiores). Ver Tabla I.

TABLA I

TIPOS	Características	Muestra tipo
Escribana I	Biocalcarenita de los niveles superiores. Color blanco. Pequeño tamaño de clastos. No hay cemento intergranular, o es muy escaso. Porosidad: 12 - 23 %	Escr-2 Escr-16
Escribana II	Pequeños bioclastos, rocas muy deleznable, gran cantidad de cemento micrítico. Color claro. Nivel medio. Porosidad: 35 - 38 %	Escr-15
Escribana III	Mayor tamaño de bioclastos que las anteriores. Color oscuro (mayor concentración en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). Roca mas compacta y resistente. Nivel inferior de la cantera. Porosidad: 34 - 36 %	Escr-9
Parideras	Tamaño de bioclastos elevado, hasta 4 cm, (biocalcirudita). Blanca con diseminaciones de óxidos de Fe, rojizas. Porosidad: 30 - 33 %	Cp-1

### Propiedades Hídricas, Mecánicas y Sistema Poroso

El estudio de las mismas, junto con del sistema poroso, determinan en gran medida la predicción de la clase de comportamiento, de cada tipo petreo. Esto es clave a la hora de realizar un análisis de los diferentes problemas de alteración que van a presentar los monumentos construidos con ellas.

De esta manera, se estudiaron los comportamientos de cada tipo definido anteriormente (Tabla I), sometiéndolos a una serie de ensayos tales como: absorción forzada, absorción y desorción libre, permeabilidad al vapor de agua y succión capilar.

Estos ensayos determinan la forma y grado de penetración que presenta el agua (principal agente y vehículo de alteración), en cada uno de los tipos de roca antes descritas. De esta forma se puede hacer un reconocimiento rápido de los tipos petreos encontrados en cada monumento, y predecir el grado de alterabilidad de cada uno, así como explicar la causa de cada clase de alteración. (Figura 1: contenido de agua en saturación de los cuatro tipos petreos definidos en la Tabla I).

La caracterización del sistema poroso, distribución del tamaño de poros, forma, volumen total de los mismos, etc., se ha realizado por porosimetría de inyección de mercurio, existiendo una clara correlación entre los resultados obtenidos por esta técnica y las propiedades hídricas antes descritas.

Las características físico-mecánicas de todos los tipos y subtipos petreos, de las canteras históricas de Sta. Pudia, de nuevo en explotación desde el año 1990, se han determinado según las normas UNE y ASTM.

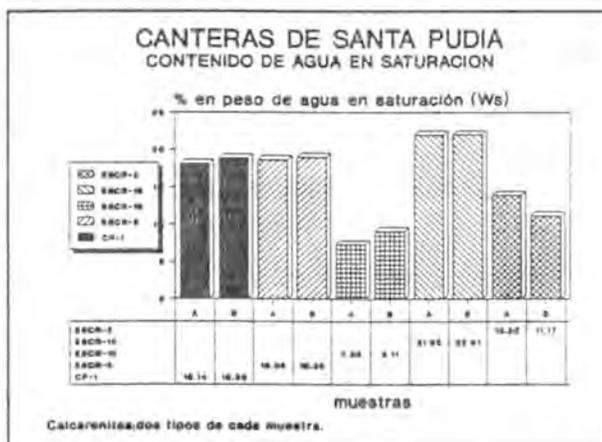


Figura 1. Contenido de agua en saturación de los diferentes tipos de biocalcarenita de las canteras de Santa Pudia, (en % en peso).

(Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía nº 4065, Proyecto de la DGICYT PB87 0228-01 y forma parte de la Acción Integrada Hispano-Italiana nº 65/1990).

## CARACTERIZACION PETROGRAFICA Y MINERALOGICA DE LA ROCA MONUMENTAL DE LA CIUDAD DE ZAMORA

AÑORBE, M.; DIEZ TORRES, J.A.; SUAREZ, M.; NAVARRETE, J.; MARTIN POZAS, J.M.

Departamento de Geología, Universidad de Salamanca

El Patrimonio Monumental de la Ciudad de Zamora se encuentra fundamentalmente construido con roca procedente de los afloramientos Paleógenos que forman una franja NS al Oeste de la ciudad. Dichas rocas corresponden al tramo superior de la Unidad Inferior o Basal del Paleógeno que está constituido por sedimentos detríticos, areniscas y conglomerados, de origen fluvial intensamente cementados por material de naturaleza silicea. La morfología de esta unidad, condicionada por la dureza que le confiere su cemento silíceo, se caracteriza por la formación de grandes escarpes de los cuales se extrae desde antiguo esta roca de construcción, y sobre los cuales se asienta la propia ciudad de Zamora.

Para el estudio petrográfico y mineralógico de la roca se han seleccionado 4 canteras en las que se han recogido 18 muestras. La selección de las canteras se ha realizado bien porque aparecen en la bibliografía histórica sobre los monumentos (Ramos de Castro, 1977 y 1978) o bien porque se encuentran en las proximidades de las principales vías de acceso a la ciudad por el oeste, donde se reconocen gran cantidad de antiguas explotaciones.

Sobre estas muestras se ha realizado el presente estudio mediante microscopía óptica y electrónica, análisis químico y análisis mineralógico por difracción de rayos X.

La piedra monumental objeto de este trabajo presenta un intervalo granulométrico muy amplio, en el que el tamaño medio de los clastos es arena gruesa, y la selección de mala a muy mala. Los clastos que constituyen el esqueleto de la roca están flotando en el cemento-matriz siendo los contactos entre ellos sobre todo puntuales y raramente lineales.

Del análisis modal de los componentes clásticos por estimación visual de mayor a menor se diferencian:

- **cuarcas:** componente mayoritario (55-65%) que puede ser mono o policristalino (constituido por pocos individuos).
- **fragmentos de rocas:** (5-10%) Sobre todo de cuarcita, aunque también de rocas metamórficas (filitas, micacitas, etc.) e ígneas de textura granuda.
- **micas:** (2-4%) Moscovitas de diferentes tamaños. Se puede observar un proceso de moscovitización de biotitas por la acumulación de óxidos de hierro en los planos de exfoliación. Aparecen a menudo alteradas en sus extremos o "desfleecadas".

- **feldespatos** (2-3%) que pueden ser feldespato potásico y/o plagioclasas. Se presentan frecuentemente transformándose a minerales arcillosos.

- **otros** (<1%) Integrantes del esqueleto en la fracción arena. Son diversos minerales pesados y opacos: turmalina, rutilo, zircón, etc.

El **cemento-matriz** constituye más del 25% del total de la roca y aglomera los clastos descritos, cerrando la porosidad de la roca intensamente. Fundamentalmente es de naturaleza opalina, de color blanquecino, presentando textura gelatinosa (Bustillo, 1976) prácticamente isotropa con nicóles cruzados. El color aparece beige o marronáceo dependiendo de la cantidad de material arcilloso que se encuentra embebido en su seno, observándose en nicóles cruzados la anisotropía de sus colores de interferencia. Se han identificado también, en menor medida, variedades fibrosas de cuarzo microcristalino de tipo calcedonita en las últimas etapas de cierre de la porosidad. Sobreimpuesto a este cemento de naturaleza opalina aparece otro ferruginoso que tiñe la roca de colores amarillos y/o rojos y malvas, y que en algunos casos cierra la porosidad en forma de pequeños esferulitos o pisolitos.

El estudio difractométrico de la muestra total y de las fracciones menores de 20 y 2µm muestra un claro predominio de minerales silíceos (cuarzo, ópalo CT y ópalo A) frente al resto de las fases (minerales arcillosos, micas, feldespatos, óxidos e hidróxidos de hierro, etc.). El cuarzo de baja temperatura es el mineral silíceo más abundante como principal constituyente de los clastos, y las dos variedades de ópalo forman el cemento que aglutina la roca. Como minerales arcillosos se identifican por orden de abundancia caolinita y esmectitas. Siempre constantes, y en pequeñas proporciones aparecen micas, feldespato potásico y plagioclasas. En algún caso aparece alunita. Las muestras con tinciones tienen goetita y hematites. El análisis químico total de la piedra de Zamora corrobora los datos mineralógicos siendo su porcentaje de SiO<sub>2</sub> mayor del 82% del total de la muestra en todos los casos.

El estudio por MEB revela un aspecto compacto de la roca, observándose los clastos embebidos en un cemento-matriz que cierra prácticamente toda la porosidad. Los poros presentan diversos tamaños y en ellos se pueden definir distintas morfologías del material opalino: masiva, cristalina y esferoidal.

#### REFERENCIAS.

- RAMOS DE CASTRÓ, G. (1977). El arte románico de la provincia de Zamora. Diputación Provincial de Zamora.
- RAMOS DE CASTRO, G. (1978). Las murallas de Zamora. Servicio de Publicaciones de la Dirección Provincial del M<sup>o</sup> de Cultura. Colección arte e historia- I. Zamora.
- BUSTILLO, M.A. (1976). Texturas de las rocas silíceas inorgánicas en ambiente continental y significado genético. *Estud. Geol.*, 32, 371-383.

## LA PIEDRA DE ESPEJON (SORIA) Y SU UTILIZACION EN LA ANTIGUEDAD

ALVAREZ PEREZ, A.(1); PLANA LLEVAT, F.(2)

(1) Dto. de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona, 08193 BELLATERRA (Cerdanyola)

(2) Instituto Jaime Almera, CSIC, c/ Martí i Franqués s/n, 08028 BARCELONA

Los terrenos cercanos a Espejón (Soria) suministraron la mayor parte de piedra ornamental utilizada por los romanos en la reconstrucción de Clunia, después de su conquista por parte de Pompeyo el año 73 a.C. La ciudad estaba emplazada en el Alto del Castro, entre las actuales poblaciones de Peñalba del Castro y Coruña del Conde (Burgos).

El material era extraído en unos niveles que pueden ser atribuidos al tránsito entre el jurásico y el cretácico. Consiste en unas calizas, a veces brechadas, de colores predominantemente rojos y amarillos. En general son biomicrofitas con abundantes fragmentos de moluscos y braquiópodos muy rodados y recristalizados. Pueden presentar pelets y oolitos de diverso tamaño e, incluso, de diversas generaciones. La matriz ha podido recristalizar hasta llegar a formar bioesparitas. Se establece una clasificación de estos materiales.

El análisis de los componentes mineralógicos se ha realizado mediante difracción de rayos-X. El análisis cuantitativo de las fases se ha valorado mediante el método de Chunh (1974). En las muestras de coloraciones amarillentas se detecta la presencia, en la matriz, de una proporción elevada de caolinita, acompañada de cuarzo e illita; en las de coloraciones rojizas se detecta la presencia de hematites, acompañada raramente de caolinita y cuarzo.

Por medio de Absorción Atómica se han determinado las concentraciones de los elementos Zn, Cu, Ag, Pb, Fe, Mn y Sr.

Finalmente se comparan los análisis efectuados sobre las muestras procedentes de Espejón, con los efectuados en las muestras procedentes de Clunia. La atribución de estas últimas a Espejón es clara, en un porcentaje superior al 95 %, dentro de los márgenes tolerados de error.

## **ESTUDIO MINERALOGICO DE LOS MARMOLES VERDES DE CONNEMARA (IRLANDA)**

BALLBE LLONCH, E. (1); DE LA FUENTE CULLELL, C.(2)

(1) Facultad de Farmacia. Universidad de Barcelona.

(2) Facultad de Geología. Universidad de Barcelona.

### **INTRODUCCION**

Los montes de Connemara se sitúan en Irlanda, al N. de la bahía de Galway y se extienden en dirección E-O desde los lagos Mask y Corrib hasta la costa atlántica, donde terminan en los acantilados de Clifden.

El macizo, culminado por el Leckavrea Mountain (613 m.), está constituido por materiales plutónicos, granitos que afloran en la costa de la bahía de Galway y mas al N., al O. del lago Mask y que flanquean por el N. y por el S. un anticlinorio en dirección E-O y que está constituido por materiales metamórficos, migmatitas, mármoles y enclaves de gabros serpentinizados juntamente con areniscas muy compactas y cuarcitas en el contacto N.

Entre todos estos materiales rocosos destacan los llamados mármoles verdes de Connemara que se explotan como piedra ornamental y de revestimiento por sus curiosos veteados y su atractivo color verdoso, y que son cortados y pulimentados en la factoría que la Connemara Marble Industries Ltd. mantiene en la localidad de Moycullen, en el condado de Galway.

En este trabajo se estudian seis muestras de material marmóreo, tres de ellas recogidas en una cantera situada cerca del lago Corrib, a 3 millas del cruce de la carretera N-59 (de Galway a Clifden) con la R-344 que conduce a Spiddal, y las otras tres recogidas en otro escarpe de una explotación abandonada cerca de la localidad de Clifden. Para este estudio, éstas últimas se agruparon como "Eire-1" y las anteriores como "Eire-2".

Se han estudiado estas muestras con objeto de determinar su naturaleza mineralógica y con ello las causas de las propiedades físicas que poseen y que les otorgan un resultado estético muy singular en el que se basa su utilización como piedra ornamental y de revestimiento decorativo de lujo.

### **MATERIALES Y METODOS**

Para el estudio mineralógico de los mármoles verdes de Connemara, se han seguido dos vías analíticas. Unos estudios se han centrado en el análisis óptico sobre preparaciones de lámina delgada, con el fin de determinar la textura de estos mármoles y visualizar también el estado de alteración de sus minerales constituyentes y sus coloraciones.

Es precisamente la coloración de estos mármoles su propiedad más sobresaliente y lo que les da calidad como piedra ornamental.

La otra técnica analítica utilizada para este estudio ha sido la difracción de RX, que proporciona la más precisa identificación de la naturaleza mineralógica de las muestras. Para ello, se ha utilizado un difractómetro Siemens, modelo D-500, dotado de generador Kristalloflex 710 H, detector de centelleo, monocromador secundario de grafito y tubo de Cu, acoplado a un microordenador IBM, PS-60 para tratamiento de datos e impresora Siemens PT-88 para el registro continuo de los difractogramas.

#### RESULTADOS OBTENIDOS

El estudio mediante microscopía óptica sobre lámina delgada permite apreciar como se muestra en las fotomicrografías del poster, que la textura de la roca es holocristalina y granuda como corresponde a rocas metamórficas de este tipo. Se aprecia claramente en las muestras "Eire-1" la presencia mayoritaria de cristales de dolomita y la de serpentinas, concretamente antigorita con la típica estructura "en malla" que contiene venillas entrecruzadas de crisotilo. También se advierte la presencia de cloritas y pocos granos de calcita. En las muestras "Eire-2", los cristales más abundantes son de calcita conteniendo también serpentinas y cloritas. Todos estos minerales manifiestan su presencia en los difractogramas de RX.

#### CONCLUSIONES

Se constata que estos mármoles de Connemara, cuya propiedad más sobresaliente son sus colores y veteados verdosos, -lo que les otorga su calidad de piedra ornamental-, están constituidos por dos tipos diferenciados de composiciones mineralógicas. Las de "Eire-1" integradas mayoritariamente por dolomita y las de "Eire-2" compuestas mayoritariamente por calcita. En las primeras hay poca calcita y en las segundas muy poca dolomita. Además acompañan a los minerales predominantes en ambos tipos de muestras, serpentinas, del tipo antigorita, clinocrisotilo, y algo de cloritas. Son estos minerales secundarios y acompañantes de los mayoritarios los responsables del color verdoso que tienen ambos tipos de muestras. En estos mármoles el color es responsabilidad de sus minerales de alteración.

Es de notar que todos estos materiales se engloban en la denominada "formación Dalradian", en parte cámbrica y en parte precámbrica, constituida por esquists, mármoles verdes y cuarcitas, todos ellos intensamente metamorfozados y recristalizados.

## **ESTUDIO MINERALÓGICO DE CERÁMICAS ROMANAS DE SALOBREÑA (GRANADA).**

DE ANDRES, A.(1); MUÑOZ, I.(2); GARCIA RAMOS, G.(3).

- (1) Instituto de Ciencias de Materiales, sede D. Madrid.
- (2) Departamento de Geología. Universidad de Alcalá. Madrid.
- (3) Departamento de Q. Inorgánica. Universidad de Sevilla.

La Costa sur de Granada, y en concreto la desembocadura del río Guadalfeo, reúne las condiciones ideales que buscaban los antiguos pobladores y los diferentes pueblos que colonizaron las riberas del Mediterráneo para sus asentamientos comerciales y culturales.

Desde 1960, los profesores Fellicer y Navarrete de la Universidad de Sevilla, han comenzado a recoger y estudiar fragmentos arqueológicos de la región oriental de Andalucía, en especial las piezas cerámicas que abarcan desde el Neolítico hasta la época de la dominación árabe, destacando los hallazgos púnicos y romanos. Por otro lado, diferentes investigadores del Instituto Arqueológico Alemán de Madrid han establecido los perfiles de la línea de costa y su evolución desde el Neolítico hasta la actualidad, producida, en gran medida, por la gran cantidad de aportes del río Guadalfeo.

En base a estos antecedentes, se ha realizado un estudio mineralógico de dieciocho fragmentos de cerámicas romanas: vasijas, ánforas y ladrillos, del siglo II al IV d. de C., hallados en las proximidades de Salobreña.

Salobreña está enclavada dentro de una zona geológica en la que la roca madre está muy alterada, permitiendo la formación de arcillas de buena calidad para la elaboración cerámica, aunque en la actualidad, estos yacimientos se encuentran enmascarados por tierras de labor, utilizadas en la plantación de árboles tropicales.

Los estudios de caracterización cerámica tienen como objetivo fundamental conocer el origen local o foráneo de las cerámicas, poder determinar su relación con los centros alfareros de la región y las posibles interrelaciones entre yacimientos, los intercambios comerciales que se pudieron producir, así como establecer y aclarar aspectos referentes a la elaboración de las piezas: selección de materiales, elaboración de pastas, temperatura de cocción, empleo de engobes y acabados de superficies u otros sistemas de adorno, etc. Para todo ello el conocimiento de la mineralogía resulta imprescindible y completa los estudios arqueológicos antes mencionados. Además, este trabajo se amplía con los análisis mineralógicos de diversas arcillas del lugar (de ANDRES et al., 1990).

Para lograr toda esta información, aparte de los procedimientos típicamente arqueológicos, se emplean otros métodos físico-químicos, tales como Difracción de rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG), Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a un Espectroscopio de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX) y Microscopía Óptica.

Del estudio de los resultados experimentales, considerando en primer lugar las vasijas, se deduce su posible origen local, con cuarzo y feldespatos-plagioclasas como desgrasantes principales. En cuanto a la temperatura de cocción estimada por la presencia de minerales secundarios de alta temperatura es de 900-950 °C, excepto para dos muestras que es menor de 850 °C y en las "Terra Sigillata" hasta de 1100 °C. Los fragmentos de ánfora parecen mostrar orígenes diversos, presentan como desgrasantes cuarzo y feldespatos, en algunos casos, además, calcita. La temperatura de cocción estimada es inferior a 850 °C. Por último, los ladrillos parecen ser de origen no local. En cuanto a la temperatura de cocción es inferior a 850°C.

Referencia:

de ANDRES, A., GARCIA-RAMOS, G., MUÑOZ, I., PALACIOS, J.M., SANCHEZ, P. (1990): "Arcillas cerámicas de la costa sur de Granada. I. Zona Motril-Salobreña." En: Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos. España 88. Soc. Esp. Ceram. y Vidr. Ed. Faenza. (Castellón).

## CARACTERIZACION QUIMICA Y MINERALOGICA DE LA CERAMICA SIGILLATA TARDIA PRODUCIDA EN CLUNIA (S.IV AL VII)

VENDRELL-SAZ, M.(1); PRADELL-CARA, T. (2)

(1) Dpt. de Cristallografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

(2) Dpt. de Física. Escola Superior d'Agricultura. Universitat Politècnica de Catalunya.

La ciudad romana de Clunia (Peñaiba de Castro, prov. de Burgos) pervivió entre los s.I al VII d.J.C. y, con altibajos, representó un centro de importante poder político en la España romana. Acorde con su importancia actuó como centro receptor de cerámica sigillata producida en otros puntos (s.I al III), sin embargo, se conoce una amplia producción local que se inicia con seguridad en el s.IV tras una época de crisis, y que perdura hasta entrado el s.VI, como mínimo: esta cerámica, conocida como *sigillata hispánica tardía* se caracteriza por: a) barnices rojos, delgados, con mala adherencia a la pasta, y b) barnices amarillos, dorados, de tonos poco uniformes, aplicados por lo general a formas relativamente abiertas.

En este trabajo se aborda la caracterización fisico-química y mineralógica de la sigillata tardía de producción cluniense entre los siglos IV al VII. Como conclusiones se establecen dos grupos de cerámicas producidas en Clunia separables químicamente por la composición de las pastas. Al mismo tiempo, y en base a la mineralogía de las pastas y de los barnices, se determina la tecnología de producción de ambos grupos (temperatura de cocción, tiempo de maduración, manipulación de las pastas, atmósfera del horno, ...).

La metodología experimental se ha basado en la determinación de la composición química de las pastas por medio de espectroscopía de rayos X, mientras que para los barnices se ha utilizado el análisis de energías dispersadas (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido. La mineralogía de las pastas y de los barnices se ha determinado por difracción de rayos X, cuantificando (cuando ello ha sido posible) mediante el modelo de Chung con patrón externo. El estudio petrográfico en sección delgada se ha realizado mediante microscopía de polarización. Y ocasionalmente se han llevado a cabo estudios del comportamiento térmico de las pastas cerámicas mediante ATD y dilatometría, para confirmar las temperaturas de cocción supuestas en base a las fases minerales neoformadas.

El tratamiento estadístico multivariante empleando las concentraciones de elementos mayoritarios ha puesto de manifiesto la separación de las cerámicas producidas en Clunia en dos grandes grupos, también separables cronológicamente, desde el punto de vista arqueológico. Las relaciones bivariantes Sr/Ca, Sr/Zr, Fe/Ti, Ca/(Ca/Sr) y K/(K/Rb) confirman la existencia de ambos grupos. En el primer grupo (el anterior cronológicamente) se incluyen la totalidad de las muestras de barniz amarillo/dorado estudiadas.

Desde el punto de vista mineralógico ambos grupos presentan una notable uniformidad, siendo de destacar la presencia como fases de neoformación, de gehlenita y akermanita, hematite, una fase espinela, y ocasionalmente diópsido; como fases remanentes de la materia prima original aparecen cuarzo, feldespato potásico e illita (con la reflexión 020 más intensa que la 001); la calcita determinada hay que atribuirla a una fase de retrogradación producida durante el enterramiento. La composición de los barnices, particularmente los de color rojo, presentan cantidades notables de hematite, así como una concentración en calcio baja.

La temperatura de cocción hay que situarla por encima de los 900°C pero sin sobrepasar los 950°C. La presencia de restos de illita, así como la relación de sus intensidades de reflexión, establecen este límite superior. Ocasionalmente se habría llegado a sobrepasarlo, aunque sin llegar a los 1000°C, en que se hubiera formado mullita. Esta determinación se confirma con los análisis dilatométricos efectuados a las pastas cerámicas. La ausencia de mullita en entornos ricos en calcio y que han ultrapasado los 950°C hace pensar que las temperaturas determinadas se mantenían durante un corto espacio de tiempo: menos de 30 min., de acuerdo con cocciones experimentales realizadas por los autores.

No se ha apreciado diferencia tecnológica alguna entre ambos grupos de cerámicas, y si bien se suceden cronológicamente, hay que pensar en la perduración del nivel tecnológico a lo largo de todo el periodo productivo, aunque las materias primas deben proceder de yacimientos de arcilla distintos, o bien elaboradas en distintos talleres de la misma ciudad.

## **LA PRODUCCION DE ANFORAS ROMANAS DEL TALLER DE CAN FEU (BARCELONA): CARACTERIZACION QUIMICA Y MINERALOGICA**

VENDRELL-SAZ, M.; MOLERA, J.; GARCIA-VALLES, M.

Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

El yacimiento romano de Can Feu (prov. de Barcelona) ha aportado, entre otros restos, un taller cerámico que producía ánforas (Pascual 1, Dressel 2/4), dolia y tegulae. El funcionamiento del taller presenta dos etapas documentadas arqueológicamente, una del 10 a JC al 15 d JC, y otra de mediados del s. I hacia adelante. Dicho taller está ubicado en la fosa tectónica del Vallés, entre las cordilleras Litoral y Prelitoral, sobre arcillas miocénicas y sedimentos de aluvión cuaternarios.

En este trabajo se estudian desde el punto de vista químico y mineralógico las ánforas producidas en ambas etapas, a fin de poder establecer una caracterización fiable que permita asignar a producción de este taller ánforas localizadas en otros yacimientos arqueológicos. Se extraen asimismo conclusiones en lo que se refiere a la tecnología de producción de estas piezas cerámicas. Se elude el estudio de otras tipologías producidas en el mismo taller, el análisis de las cuales requerirían un tratamiento específico que permitiera determinar la distinta manipulación de las materias primas en función de la utilidad de la pieza, y se centra el problema en la caracterización de las ánforas por su indiscutible interés al haber sido utilizadas como contenedores de transporte.

La determinación de las fases minerales presentes se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y microscopía óptica, técnica esta última que permite el estudio del desgrasante añadido a la pasta para corregir sus propiedades plásticas.

El análisis químico, realizado por fluorescencia de rayos X, permite, mediante el tratamiento estadístico multivariante de los contenidos, agrupar las producciones por su afinidad química, la cual está en relación con la geoquímica del yacimiento de arcillas que suministró la materia prima. Se trata, en definitiva de una técnica que permite asignar cerámicas a orígenes relativamente seguros, y en nuestro caso, caracterizar la producción del taller.

Se determina que la composición y distribución del desgrasante es similar en las ánforas de una y otra etapa de producción, y su mineralogía corresponde a la de las arenas de la zona, cuya área fuente hay que situarla en los macizos primarios de los

Catalánides. Sin embargo, el tratamiento estadístico de los datos de composición química revela que ambos grupos se diferencian claramente, básicamente por el contenido en calcio, aunque las relaciones bivariantes Ti/Fe, Ca/Sr, K/Rb y Zr/Sr separan también con claridad ambas producciones.

En lo referente a la determinación de la técnica de producción, la presencia en las pastas de fases neoformadas durante el proceso de cocción y de restos de la materia prima original permite determinar la temperatura máxima alcanzada en los hornos, así como establecer diferencias técnicas entre una y otra producción. Así se ha determinado una diferencia de temperatura de cocción entre ambos grupos en base a la presencia y desarrollo de fases del grupo de las melilitas, estableciendo una temperatura máxima alrededor de los 950°C para la producción más antigua, mientras que la otra apenas sobrepasó los 900°C. Los autores atribuyen esta diferencia a la distinta geometría de los hornos de una y otra época, aunque, lamentablemente no existe evidencia arqueológica del primer taller.

Como complemento se realiza la comparación del quimismo de estas producciones con otras ánforas localizadas en yacimientos relativamente cercanos, en concreto con la ánforas Laietanas del taller de la Salud (muy próximo al estudiado y ubicado en la misma unidad tectónica), y con la ánforas, también Laietanas, localizadas en gran cantidad en Badalona, y cuyo origen no ha sido claramente determinado. La metodología empleada en este trabajo separa claramente las producciones de los tres yacimientos (Can Feu, La Salud y Badalona) en base a su composición química.

## A MINERALOGICAL STUDY OF URBAN AND RURAL AIR PARTICULATES.

QUERALT,I.(1); BATLLE,A.(2); DE LA FUENTE,C.(2); BALLBE,E.(2); BOIX,A.(3); SANFELIU,T.(3)

(1)U.E.I. Geología Ambiental. Instituto Ciencias de la Tierra. J. Almera. C.S.I.C. Barcelona

(2)Dept. Cristallografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona

(3) Dept. de Geología. Universidad Jaume I. Castellón

We report the results of a study of ambient aerosols from urban and industrial rural sites using XRD and SEM-EDX to characterize the chemical forms of major constituents. Samples were collected at two areas. One was in Barcelona metropolitan area (urban sampling sites), whilst the other was the industrialized rural area around Castelló de la Plana. The samples were collected using hi-vol samplers and dustfall samplers.

In urban sample filters obtained from hi-vol sampling we can recognize three air particulates sources: soil erosion and wind transport minerals, sulfates and lead compounds. Atmospheric sulfates are related with weather (Meurrens et al. 1984) and wind gustiness associated with SO<sub>2</sub> emissions (Compan et al. 1991) seems to be the main factors affecting sulfate formation. Lead compounds are formed from exhaust gases in spark ignition engines.

In industrial rural sites the major component of the aerosol mass had a soil origin and we can to identify some inorganic compounds of antropogenic activities.

## REFERENCES

- Compan,V., Segarra,D., Tena,F., Queralt,I., Santeliu,T. and De la Fuente,C. (1991): Concentration of sulfur dioxide and wind gustiness in the urban area of Barcelona, Spain. *The Sci. of Tot. Environ.* In press.
- Fukasawa,T, Iwatsuki,M. and Tillekeratne,P. (1983): X-Ray diffraction analysis of airborne particulates collected by an Andersen sampler. *Environ. Sci. Technol.* 17,596-602.
- Friedlander,S.K. (1978): A review of the dynamics of sulfate containing aerosols. *Atmos Environ.* 12,187-195.
- Meurrens, A., Lenelle,Y., Hallez,S. and Verduyn,G. (1984): Modelisation de l'influence meteorologique sur la formation des sulfates atmospheriques en Belgique. *The Sci. of Tot. Environ.* 38,213-223.

## UTILIZACION DE ESCORIA CRISTALIZADA DE HORNO ALTO COMO SUSTRATO DE CULTIVO.

LOPEZ GOMEZ, F.A.(1); FORMOSO PREGO, A.(1); BALCAZAR NAVARRO, N.(1); CADAHIA, C.(2)

(1) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (C.S.I.C.). Madrid.

(2) Dpto. de Geología, Geoquímica y Química Agrícola. Universidad Autónoma de Madrid.

Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades físico-químicas de las escorias obtenidas en la fabricación del arrabio en el horno alto y en su experimentación en invernadero como sustrato artificial de cultivo agrícola.

Las escorias de horno alto constituyen un subproducto siderúrgico cuya producción específica en España es de 305 kg/t de arrabio, lo que representa aproximadamente el 42% del total de los residuos sólidos producidos en la fabricación del hierro y el acero [1]. Este subproducto, obtenido mediante enfriamiento lento, al aire, con adición de pequeñas cantidades de agua, de la escoria fundida procedente del horno alto, se utiliza actualmente de manera parcial en diversos sectores, principalmente, en la fabricación de aislantes térmicos y acústicos; en la industria del cemento como material profundido en la carga y sobre todo, en la construcción de bases y subbases de carreteras. Sin embargo, una nueva aplicación estudiada en los últimos años, consiste en utilizarla, en mezclas con materiales tradicionales, como sustrato para cultivos agrícolas.

Desde un punto de vista químico, las escorias cristalizadas de horno alto están constituidas por óxidos de silicio y aluminio formados a partir de las gangas de los minerales que constituyen la carga del horno y de las cenizas del coque y de óxidos de calcio y magnesio procedentes de los fundentes utilizados en la obtención del arrabio en el horno alto. Desde un punto de vista mineralógico, están compuestas por melilita, solución sólida de minerales que se extienden desde la akermanita ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) a la gelinita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

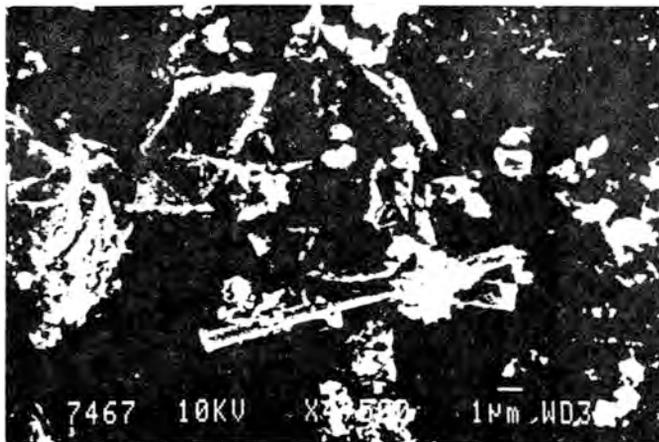


Figura 1.- Cristales tabulares y rombóicos de melilita observados al microscopio electrónico.

(\*) Trabajo realizado con la financiación de la Empresa Nacional Siderúrgica (ENSIDESA)

Las propiedades físicas más importantes del material son su densidad aparente (1,41 g/cm<sup>3</sup>) y su porosidad total teórica (52% en volumen). Por otra parte, el estudio de la escoria mediante porosimetría de intrusión de mercurio, pone de manifiesto la existencia en la escoria de dos tipos de poros, clasificados según su tamaño. Uno correspondiente a macroporos, con tamaños comprendidos entre 13 y 92 µm de diámetro y otro, correspondiente a mesoporos, con tamaños comprendidos entre 0,003 y 0,031 µm de diámetro. Los primeros presentan una distribución heterogénea dentro de la masa de escoria y los segundos, una distribución uniforme. Estas características proporcionan a la escoria una excelente capacidad de aireación y una buena drenabilidad.

La experimentación agronómica, se ha basado en el estudio del comportamiento de la escoria cristalizada en cultivos ornamentales y en suelos hortícolas de carácter ácido. En el primer caso, se ha utilizado una mezcla optimizada con turba mosspeat (70% turba - 30% escoria, en volumen) empleando como especie indicadora "*Cupressocyparis leylandii*" y aportando la solución fertilizante mediante riego por goteo [2]. Los ensayos se realizaron en contenedores de 5 l. de capacidad en un invernadero Hiberlux H9. En el segundo, se utilizó una mezcla de suelo (de carácter ácido, con deficiencia en calcio, magnesio y materia orgánica) y escoria (60% suelo - 40% escoria, en volumen) y se empleó como especie indicadora tomate de variedad "*Carusso*", realizándose la fertilización mediante riegos por goteo [3].

Los resultados obtenidos demuestran, en relación al cultivo de plantas ornamentales, que la escoria mejora las propiedades físicas del medio, como se pone de manifiesto por el aumento del pH de la turba desde un valor de 4,4 hasta 5,7; aumento de un 40% en la velocidad de drenaje y ligera disminución de la porosidad desde un valor inicial en la turba del 93% en volumen al 75% en la mezcla. La curva de retención de agua (Curva de De Boot) pone de manifiesto un incremento del 5% en el volumen de aire disponible en la mezcla en relación a la turba. Del análisis tanto de las soluciones de drenaje como foliares, se deduce que el empleo de este material en mezclas con turba exige modificar ligeramente la composición química de las soluciones fertilizantes utilizadas normalmente en este tipo de cultivos, pero no se observan efectos negativos sobre el desarrollo de los mismos.

En lo que se refiere a su empleo como sustrato en cultivos hortícolas mediante hidroponía, la incorporación de la escoria cristalizada al suelo produce un incremento del pH (aproximadamente un 20% en relación al suelo de referencia) y un aumento importante en la velocidad de drenaje (65% en relación al suelo de referencia). El análisis foliar de las plantas de tomate obtenidas con la mezcla suelo-escoria presentan unos valores similares a los obtenidos en un cultivo hidropónico convencional, utilizando grava silíceo como sustrato. El análisis de savia, demuestra que la presencia de la escoria evita la aparición de la "*podredumbre apical*" que se registra en el cultivo en suelo como consecuencia de sus deficiencias en calcio. También en este caso, es necesario modificar la composición química de las soluciones fertilizantes.

Por lo tanto, de los resultados obtenidos, se demuestra que es posible utilizar la escoria cristalizada de horno alto como sustrato de cultivo en mezclas con materiales tradicionales o suelos, proporcionando, en comparación con estos materiales, una serie de nutrientes básicos para el desarrollo vegetal, principalmente calcio y manganeso; aumentando la capacidad de cambio; retención de agua; aire disponible y porosidad. Al mismo tiempo, se trata de un material de composición química y granulométrica constante, estable física y químicamente y de costo competitivo.

## REFERENCIAS

- [1] López, F.A.; Balcázar, N.; Formoso, A. y Medina, F. *Rev. Metal. Madrid*. 26 (6), 1990. 386-394
- [2] López, F.A.; Formoso, A.; Medina, F. y Cadahía, C. *Afinidad*. (En prensa)
- [3] Cadahía, C.L. Fertilización en riego por goteo de cultivos hortícolas. 1988. Ed. ERT Fertilizantes. 234 pp.
- [4] Gutt, W. *Jour. Iron and Steel Inst.* 206, 1968, 840-841.
- [5] Blesa Rodríguez, A.C. y Luque Escalona, A. *Anal. Edaf. y Agrob.* XXXV (11-12), 1976, 1079-1091.

## HYDROLYSIS AND DECOMPOSITION OF Na-CLAYS IN DISTILLED WATER

PARDINI,G.(1); CAPURRO,M.(1); QUERALT,I.(2); PLANA,F.(2); ARINGHIERI,R.(1)

(1) Instituto per la Chimica del Terreno C.N.R., Via Corridoni, 78, 56-100 Pisa (Italy)

(2) Instituto de Ciencias de la Tierra. J. Almera C.S.I.C., Barcelona

It is well known that hydrolysis affects the stability of clays in soil environments during leaching of low electrolyte waters. Yield of  $H^+$  ions in these environment, as produced by biological activity along with nitrate and sulphate production, may also cause displacement of metal cations, such as Ca and Mg and Al resulting in further clay decomposition. Hydrolysis predictions based on empirical rate expressions determined from laboratory studies may be misleading as very often influencing factors encountered in nature (starting material, solution attack, solid-liquid ratio) are not taken into account in the experiments. Nevertheless they represent a common tool to investigate kinetic processes.

Standard clays and soil-extracted clays often contain carbonates in their clayey fraction ( $<2 \mu m$ ) so that dissolution of  $CaCO_3$  may also be involved as far as hydrolysis occur.

We have performed an hydrolysis experiment using two CSM standard clays, (SWy-1, Montmorillonite, Wyoming and SHCa-1, Hectorite, California) described in Van Olpen and Fripiat (1979). Moreover extraction of the clay fraction from three soils which were representative among saline soils of Spain and Italy was carried out. These soils were characterized by a high EC values of the saturated paste. The standard clays and the soil-extracted clays all contained  $CaCO_3$  which was not eliminated on saturating with N NaCl solution, to avoid any substrate disturbance so as to ascertain the reliability of a parabolic law during kinetic. The hydrolysis experiment was followed over a total period of 128 hours on a 'open system' basis, in a constant temperature bath kept at  $30^\circ C$ . At intervals of 1, 3, 7, 15, 80, 104, 128 h the suspensions were centrifuged and supernatant analyzed for Si, Al, Mg, Ca, Fe, and Na content by AAS. Each time fresh distilled water was mixed with the clay to make the original volume. Before centrifugation pH and electrical conductivity of suspensions were recorded. Clay concentration of all trials was 0.5% and the total final volume per sample leached was  $1400 cc g^{-1}$ .

The release rate of cations as a function of time was significant within the 15 hours of hydrolysis for each sample and the data were positively analysed by means of a pseudo-first order rate law. After the first stage, a steady state was reached for each ionic species.

Molar ratios of tetrahedral (Si, Al) and octahedral (Mg, Fe, Al) cations showed different trends when plotted in function of time, probably due to the ease of displacement of the element. It seems reasonable to assume that in the initial relatively faster stage  $H_3O^+$  would be adsorbed onto the clay surface favoring its diffusion into the crystal possibly via the exagonal cavities (Shainberg et al., 1974). This would result in a displacement of octahedral  $Al^{3+}$  and  $Mg^{2+}$ , and  $Fe^{3+}$  whenever present, that would diffuse in the reverse direction, i.e. towards the surface. Consequently the crystal would become sufficiently unstable to allow release of silica.

This was especially true for Hectorite and Bentonite, which although differed in the original composition and elemental concentration along hydrolysis process, showed good correlation coefficients when Si:Al was plotted against Mg:Fe.

On the contrary, in soil-extracted clays a progressive decrease of the correlation coefficient between Si:Al and Mg:Fe ratios with respect to standard clays was observed.

X-Ray diffraction analysis was carried out on oriented mounts by using the clay

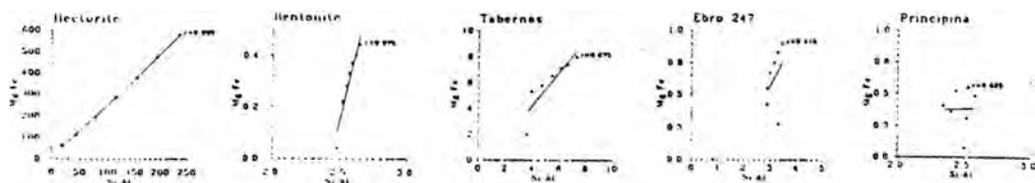
suspensions before and after the hydrolysis process. One per cent pure talc (JCPDS 19-770) was added to each mount as a reference during the interpretation of diffraction patterns.

All soil-extracted clays presented substantially similar clay minerals, mainly illite and chlorite, although the relative abundance was different.

Hectorite clay showed a displacement of the d-spacings at 12.5 Å towards values of 14.5 Å indicating that a forced swelling and probably partial decomposition may occur through hydration. A similar trend was noticed in the final xrd pattern of Bentonite clay which presented a shifting of the 12.5 Å peak to 14.3 Å. This behaviour was roughly interesting because i: Hectorite and Bentonite have the same 2/1 structural clay type but the former is trioctahedric, the latter dioctahedric; ii: no secondary phases were detected in the two standard clays after hydrolysis this being in good agreement with the high correlation coefficients (0.999 and 0.975 respectively) found between Si:Al and Mg:Fe ratios.

The presence of a slightly degraded illite was observed in the diffraction pattern of Tabernas clay sample after hydrolysis as resulted in a decrease of the intensity of the 10 Å peak with respect to the original sample.

The diffraction patterns of the Ebro 247 and Principina clay samples showed the appearance of both kaolinite (7.1 Å) and montmorillonite (16.5 Å) respectively after hydrolysis process. It was supposed that formation of these secondary phases was likely to occur through a re-arrangement of the components in the solution phase. This hypothesis was also strengthened by the observation that during kaolinite formation Si:Al ratio is slightly constant when plotted against Mg:Fe probably because of a partial uptake of these ions from solution phase for the growing of the new mineral phase. Conversely, when montmorillonite was forming, the ions uptake from solution was likely to be extended also to Mg and Fe, this being indicated in the Si:Al to Mg:Fe plot by a close grouping of points.



## References

Shainberg I., Low P.F., and Kafkafi U. (1974) Electrochemistry of sodium-montmorillonite suspensions: I. Chemical stability of montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38, 751-756.

Van Olphen, H. and Fripiat, J.J. (1979) *Data Handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Pergamon Press. 346 pp.

## REACTIVIDAD HIDROTHERMAL DE LA SAPONITA DEL CERRO DEL AGUILA (VILLALUENGA DE LA SAGRA, TOLEDO).

CUEVAS,J.; LEGUEY,S.

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.

En los últimos tres años se han realizado estudios encaminados a la investigación de algunas bentonitas españolas y su adecuación a la función de sellado de residuos radiactivos de alta actividad en el diseño de su almacenamiento en rocas graníticas. (Linares et al, 1990). El uso de bentonitas constituidas esencialmente por esmectitas de tipo montmorillonítico ha sido estudiado extensamente en la última década, Pusch, 1985; Allen & Wood, 1987.

El principal problema a investigar en estos materiales aborda la longevidad de sus propiedades fisicoquímicas originales suponiendo que la actividad del almacenamiento perdurase durante tiempos del orden de 10.000 a 20.000 años con temperaturas máximas de 150-180°C en los primeros 100 años. Las posibles reacciones de transformación de la esmectitas en otros filosilicatos, fundamentalmente illita y clorita, causarían la pérdida de su potencial de hinchamiento y su capacidad de intercambio catiónico que permite a estos materiales ser utilizados como barrera fisicoquímica en el transporte de radionucleidos.

El presente trabajo forma parte de los primeros estudios realizados sobre esmectitas magnésicas de tipo saponita, siendo de gran interés dada su abundancia en la Cuenca de Madrid (Galán et al., 1986; Leguey y Doval, 1987, Cuevas, 1990).

Entre las numerosas muestras de arcillas saponíticas caracterizadas previamente en el área de Villaluenga de la Sagra (Toledo), Cuevas, 1990., se ha seleccionado el material más rico en saponita utilizando la fracción <0.5µm. en la realización de los diferentes experimentos.

Se han realizado dos series de experimentos. La fracción <0.5µm. fué homoionizada en K y Mg y tratada con KCl 0.1N y MgCl 1N durante 15 días a 175°C en reactores de presión con cámara de teflón de 25cc., utilizando una relación arcilla/disolución 1:20. La disolución en contacto con la suspensión arcillosa fué extraída y repuesta cada 5 días determinando K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup> y SiO<sub>2</sub> disuelta. La arcilla, homoionizada en Ca<sup>++</sup>, simulando la muestra natural, fué tratada en condiciones similares durante 15, 30, y 60 días con disoluciones 0.05N en KCl, 0.1N en MgCl y H<sub>2</sub>O destilada.

La fase arcillosa fue examinada mediante DRX. Por otra parte, fué saturada en Na<sup>+</sup> realizando el análisis químico de los elementos mayoritarios y la extracción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> amorfos.

En los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos se observan mínimas variaciones con respecto a la

muestra natural en cuanto a sus características mineralógicas y orden estructural. En los ensayos en medio potásico no tiene lugar una variación importante en la capacidad de cambio sin que se observe un incremento importante en la fijación de K. La incorporación de Mg en la disolución hidrotermal genera una mayor reactividad en la saponita que se manifiesta en un notable incremento en la sílice amorfa extraíble, 0.5 hasta 2.6% SiO<sub>2</sub>, además de un mayor grado de ocupación de Mg en capa octaédrica en las fórmulas calculadas suponiéndola base estructural de un filosilicato 2:1. (Tabla 1).

Tabla 1

Fórmula estructural de la muestra de partida y de los productos de algunos ensayos seleccionados calculada a partir de los análisis químicos corregidos para los componentes amorfos.

	sin tratar	MgCl <sub>2</sub> 1N	KCl 0.1N	KCl 0.05N
		175 <sup>o</sup> C 15 días		175 <sup>o</sup> C 60 días
%	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
SiO <sub>2</sub> (am)	0.44	2.60	1.21	1.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	0.01	0.01	0.03	0.07
Si <sup>IV</sup>	7.42	7.31	7.41	7.43
Al <sup>IV</sup>	0.58	0.69	0.59	0.57
Al <sup>VI</sup>	0.50	0.40	0.51	0.48
Fe <sup>VI</sup>	0.25	0.26	0.26	0.26
Mg <sup>VI</sup>	4.73	4.93	4.69	4.71
X <sup>+</sup>	0.80	0.79	0.79	0.81
K <sup>+</sup>	0.08	0.06	0.10	0.09
CEC	105.8	104.6	103.6	109.6
Kfij	9.3	13.4	7.7	12.0

Tanto la capacidad de cambio total (CEC), como el potasio fijado (Kfij) se expresan en Meq/100g. de arcilla calcinada.

REFERENCIAS:

- Allen, C.C. & Wood, M.I. (1988). Appl. Clay Sci. 3, 11-30.  
 Cuevas, J. (1990). Tesis Doctoral. Univ. Autónoma de Madrid.  
 Galán, E., Alvarez, A. & Esteban, M.A. (1986). Appl. Clay Sci., 295-309.  
 Leguey, S. and Doval, M. (1987). Libro Guia de Excursiones. Euroclay 87. Sevilla. pp. 139-179.  
 Pusch, R. (1985). Final Report of the Buffer Mass Test. Vol. III. STRIPA Project. IRAP. 85513. Internal Report. OECD/NEA. SKBF/KBS.

## CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE UNA ANALCIMA DE LA REGION DE AUCKLAND.

RUIZ-PEREZ,C.; RODRIGUEZ,V.; SOLANS,X.

Dpto. Física fundamental. Universidad de La Laguna. España.

Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

Se ha caracterizado estructuralmente Analcima originaria de la región del norte de Auckland (Nueva Zelanda). La anacilma trabajada es de origen hidrotermal, formada en los depósitos clásticos producidos durante los episodios volcánicos regionales del Mioceno y Holoceno.

Se ha efectuado su análisis composicional, dando una fórmula  $\text{Na}_x\text{K}_y[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_z \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , presentando como metales minoritarios, Fe, Ca, Ba y Mg. Se ha estudiado por IR, y por difracción de rayos-X sobre monocristal. El cristal es triclinico con parámetros  $a = 11.835(3)$ ,  $b = 11.866(3)$ ,  $c = 11.990(3)$ ,  $\alpha = 110.99(2)$ ,  $\beta = 110.67(2)$  y  $\gamma = 106.27(2)$ .

Se comparará los resultados obtenidos por las diferentes técnicas.

## CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE TALCOS POR DRX, IR Y RAMAN MEDIANTE ANALISIS DE FOURIER DE LOS PERFILES DE BANDA

RULL,F.(1); MEDINA,J.(1); PRIETO,A.C.(1); ALIA,J.M.(2)

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Valladolid.

(2) Dpto. de Química Física. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

El objetivo fundamental de esta comunicación es el desarrollo de una metodología de trabajo aplicada a la caracterización mineral que intenta establecer la correlación entre los datos estructurales obtenidos por DRX y los datos estructurales obtenidos por IR y Raman.

El uso combinado de estas técnicas se revela de gran utilidad sobre todo cuando los materiales a estudiar presentan cierto grado de desorden en la disposición periódica de sus componentes atómicos ya que las reglas de selección que gobiernan los modos normales de vibración en un cristal con estricta periodicidad se relajan o incluso desaparecen.

Utilizamos para ello el análisis por transformada de Fourier de los perfiles de banda observados experimentalmente mediante la cuantificación de la función de correlación adecuada, poniendo de manifiesto su sensibilidad al grado de cristalinidad, a la presencia de sustituyentes, al desorden estructural, etc.

Se considera que los filosilicatos son un importante campo de aplicación de estos métodos y abordamos aquí un estudio de talcos naturales de diferentes orígenes (una serie de ellos proceden de la colección de Dr. A. Acosta) dentro del contexto de un programa de caracterización de talcos a nivel mundial a través de técnicas espectroscópicas ( Acosta A. et al. 1990)

ACOSTA A., ALIA J.M., PRIETO A.C., RULL F. (1990) Caracterización estructural de talcos: Aplicación a talcos de Charches (Granada). Bol. Soc. Esp. Min., 13, 61-68.

## TRANSICIONES POLIMORFICAS EN SOLUCIONES SOBREENFRIADAS. MECANISMOS Y CINETICA DE TRANSFORMACION.

SANTOS,A.; MERLO,M.; GAGO DUPORT,L.

Dpto. Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz. Apdo 40, Puerto Real, Cádiz

La cinética de transformación de fase, en transiciones de primer orden al estado sólido, es usualmente caracterizada mediante las ecuaciones de Avrami, en términos de velocidad de propagación del cambio estructural, o bien en diferenciando los procesos de nucleación y crecimiento. La banda de histéresis es entonces referida (a  $P=Cte.$ ) exclusivamente al sobreenfriamiento específico. ( $\Delta T=T(t)/T_{crit.}$ ).

Una situación bastante diferente tiene lugar en sistemas formados por soluciones de compuestos enantiotrópicos (ej.: sustancias polimórficas o hidratadas) donde, tanto la secuencia de aparición de fases, como la cinética de transformación polimórfica, vienen determinados por el proceso previo de cristalización a partir de la solución sobreenfriada.

En este trabajo se ha analizado la interacción entre ambos mecanismos, cristalización como resultado de la sobresaturación (transición líquido-sólido) y cinética de transformación estructural subsecuente (transición sólido-sólido), cuando la fase inicialmente formada corresponde a la estructura metaestable.

El estudio ha sido referido a los sistemas  $Ni(NO_3)_2 + H_2O$  y  $NH_4NO_3 + H_2O$ . como sustancias típicas que presentan diversas modificaciones estructurales a baja temperatura. La cinética de cristalización y la secuencia de transformaciones estructurales fue determinada en ciclos de calentamiento-enfriamiento a distintas velocidades mediante calorimetría, conductometría y difracción. Los mecanismos de transición fueron seguidos mediante microscopía óptica.

El comportamiento de este tipo de sistemas ha sido modelizado de forma numérica empleando algoritmos de nucleación y crecimiento. Como parámetros de entrada se han utilizado los datos del diagrama de fases solubilidad vs. temperatura, en el que se ha incluido la solubilidad de las distintas modificaciones estructurales en el dominio metaestable y las constantes físico-químicas específicas para cada fase (volumen molecular, tensión superficial, etc.).

La frecuencia de nucleación de cada polimórfico, así como la probabilidad de cristalización inicial de fases estructuralmente metaestables, es discutida a partir de los datos de este modelo.

## **MINERALOGICAL ASPECTS OF PALAGONITIZATION: VOLCANIC TUFFS AT GOLFO VOLCANO (LANZAROTE).**

QUERALT,I.(1); PLANA,F.(1); MARTI,J.(1); COLOMBO,F.(2)

(1)Instituto Ciencias de la Tierra. J. Almera. C.S.I.C. Barcelona.

(2)Dpto. Geología Dinámica, Geofísica y Paleontología. Universidad de Barcelona

The El Golfo volcano is a hydrovolcanic cone located on the western coast line of Lanzarote, composed of base surge deposits with minor air-fall deposits and no pure strombolian phases seem to have occurred during the eruption of this volcano. Its origin is related to a particular type of surtseyan explosions.(Martí and Colombo, 1990).

A characteristic feature of El Golfo volcano is the yellowish to pale brown color of some deposits, which contrast with the dark grey color of unaltered deposits, due to palagonitization phenomena. This palagonitic alteration has particularly affected the vitric compounds. The alteration process does not completely affect the volcano, but it forms irregular zones in the lower half of this hydrovolcanic cone. Likewise, lateral transitions from altered to unaltered sectors of the same stratigraphic level within this palagonitized zones can be observed.

The irregular geometry which shows the palagonitized zones indicates the existence of some primary causes for this non progressive distribution of the altered zones. The fact that the upper deposits of the stratigraphic sequence are unaltered explain that during the first post-depositional stages these deposits retained a low steam content. Opposite, deposits located at the middle and lower zones of this sequence are clearly altered, suggesting that they preserved a high volume of steam which condensed during or immediately after deposition, forming the pore-fluid phase in these deposits (Martí et al. 1989).

In the palagonitized zones, the glass fragments are completely altered on their edges and on the vesicle walls to reddish, brownish-yellow material without distortion of the shape of vesicles and other minor structures, suggesting that the process was nearly isovolumetric. However, precipitation of different secondary minerals such as cement phases produced significant reduction in the initial porosity of these deposits.

Palagonite is composed of smectites and Fe-oxides and the cement phases correspond to zeolites (mainly, phillipsite and chabazite), calcite, halite and sulfates. In some samples, it is possible to recognize, in lower content, typical primary basaltic phases (pyroxenes, olivine and/or plagioclase).

The presence of calcite, halite and sulfates in the alteration zones, their distribution, and the lack of vertical and lateral gradations in the alteration intensity which could indicate a thermal gradient (originated by heating of the tephra) as the cause of palagonitization, suggest that this alteration process resulted from reaction

between pore-fluid and basaltic glass. This pore-fluid comes from water incorporated into the system when erupting magma interacted with sea-water. The rapidity in the accumulation of these deposits obstructed the escape of steam from the lower levels. Thus, these lower deposits acted as a closed aquifer after being covered by the following base surge deposits and producing an low-temperature reaction closed-system were developed the zeolitic alteration.

#### REFERENCES

Martí,J. and Colombo,F. (1990): Estratigrafía, sedimentología y mecanismos eruptivos de El Golfo (Lanzarote). *Bol. Geol. y Min.* **101-4**, 560-579.

Martí,J., Colombo,F., Plana,F. and Queralt,I. (1989): Palagonitized tuffs at El Golfo Volcano. *In*: "Meeting on Canarian Volcanism". Proceedings book, European Science Foundation.

## MINERALOGIA DE LA FRACCIÓN INORGÁNICA ASOCIADA A LOS LIGNITOS GARUMNIENSES DEL BERGUEDA (BARCELONA).

GARCIA-VALLES,M.; MARTINEZ-MANET,S.; VENDRELL-SAZ,M.

Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

Los materiales organógenos estudiados forman parte de la unidad estructural del Pirineo Catalán. Corresponden al tramo inferior de las secuencias garumnienses de edad Maestrichtiana, de la Formación Tremp en la zona del Alto Berguedá. Estos lignitos, determinados como sub-bituminosos, presentan una importante proporción de materia inorgánica singenética a su formación o bien de origen epigenético, en función de la naturaleza y momento de deposición en el medio sedimentario original. La caracterización de la fracción mineral de estos materiales es significativa en la determinación de la historia geoquímica y sedimentológica, influyendo, a la vez, en su interés industrial (rendimiento energético, impacto ambiental, etc.).

En este análisis se han combinado métodos de: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido -para diferenciar las fases orgánicas e inorgánicas, reconocer su quimismo y establecer asociaciones organo-minerales-; difracción de rayos-X y espectroscopía Mössbauer.

En general, la fracción mineral determinada tiene: un tamaño menor a 20 $\mu$ , íntimamente ligada a la fracción orgánica; o bien mayor de 100 $\mu$ , masiva formando bandas, nódulos y concreciones. Las mineralogías identificadas dentro del grupo de los silicatos son:

**a. Minerales de arcilla:** finamente interestratificados en medio de la materia orgánica, forman un grupo importante de la materia mineral asociada a los carbones. Se ha determinado la presencia de: caolinita de origen singenético rellenando algunas cavidades celulares de las fusinitas o en pequeños lechos -de aquí la contemporaneidad entre la deposición de la fase mineral y la orgánica; y de origen vegetal, difusa en medio de la materia orgánica; illita se encuentra mezclada con la caolinita, siempre en proporciones muy inferiores; y clorita producto de transformación de la caolinita, poco significativa.

**b. Cuarzo:** generalmente está asociado a los minerales de arcilla. Su origen puede ser vegetal cuarzo microcristalino, ligado a la secreción de sílice amorfa que realizan ciertos vegetales del medio deposicional, este cuarzo está asociado a la materia orgánica rellenando células y porosidades de las masas orgánicas gelatinosas de la propia turbera y/o singenético cuarzo detrítico, el cual contribuye al deterioramiento de los vegetales que forman parte del medio deposicional. La proporción más alta de cuarzo detrítico coincide, en estas facies, con la ausencia de materia orgánica, momento de cambio paleodeposicional con una tendencia a la continentalización.

**c. Sulfuros.** En este estudio, la diferenciación entre azufre orgánico -íntimamente ligado a la materia orgánica- e inorgánico -formando parte de las piritas- se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido con el sistema analítico de energías dispersadas. La pirita garumniense se presenta en forma de:

- Cristales euhedrales, de hábito idiomórfico (2-10  $\mu$ ) aislados o reagrupados en la matriz orgánica o rellenando alguna cavidad fusinitica. Se trata de pirita singenética producto de la sustitución de tejidos vegetales.
- Cuerpos framboidales, agregados cristalinos euhedrales (0,5-5  $\mu$ ) de pirita dispuestos ordenadamente o caóticamente, formando cuerpos botroidales. A veces los pequeños agregados no se aprecian, vemos solo entonces su morfología botroidal (20-30  $\mu$ ). Su presencia indica condiciones ambientales muy reductoras.
- Pirita rellenando cavidades celulares orgánicas y/o fracturas de contracción de la vitrinita, o bien substituyendo: fragmentos de conchas de calcita y/o de materia orgánica.

**d. Carbonatos:** constituyen la fracción inorgánica más importante de los materiales estudiados. Alternan con la fracción orgánica en lechos de potencia variable o bien están íntimamente ligados a ella. Estos carbonatos están mayoritariamente en forma de calcita y de manera minoritaria de ankerita. Se trata de carbonatos propios de un ambiente de aguas dulces, resultado de una precipitación en el medio deposicional que originó la turbera. Parte de la precipitación de estos carbonatos es el producto de la putrefacción bacteriana y descomposición parcial de la materia vegetal que facilitó la fuga de anhídrido carbónico.

**e. Sulfatos:** en proporción muy baja y localizados en niveles muy concretos se aprecia la presencia de sulfato cálcico (basanita) y sulfato de hierro (jarosita).

Paralelamente a la evolución orgánica se ha producido una transformación de la fracción mineral, provocado minerales de neoformación. Los minerales de arcilla son los que mejor reflejan esta diagénesis mineral. Al aumentar la subsidencia, y con ella el enterramiento del medio deposicional, las arcillas se transforman dando lugar a arcillas secundarias. En un primer estadio desaparecen las esmectitas, coincidiendo con valores de reflectancia de la vitrinita entre 0.40-0.60%, mientras que en un segundo episodio lo hace la caolinita. A su vez una pequeña parte de caolinita se transforma en clorita. Así pues, ha tenido lugar una fase diagenética con suficiente fuerza para provocar la desaparición de la esmectita, pero insuficiente para la transformación de la caolinita en illita, esta ha sido puntual y minoritaria, en algunas muestras se ha producido el decrecimiento en el contenido en caolinita a expensas del incremento en illita y clorita. Otro tipo de correlación se establece a través del índice de cristalinidad de la illita, valor muy bajo coincidiendo con el grado evolutivo de la fracción orgánica. A su vez, la transformación calcita-ankerita es también muy baja. Al establecer este tipo de relaciones hemos de tener en cuenta que la actuación de un misma variable transforma más rápidamente la materia orgánica que la inorgánica. Por ello en la materia inorgánica se pueden detectar retardos evolutivos.

## **MINERALOGIA DE LAS SECUENCIAS "LOS YESOS" Y "LOS MOLINOS" DE LA CUENCA DE SORBAS.**

SANCHEZ BELLON,A.; SEBASTIAN PARDO,E.

Dpto. de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea de la Universidad de Granada.

### **INTRODUCCION**

La Cuenca de Sorbas ha sido objeto de estudio por parte de diversos autores, que han establecido la bioestratigrafía, sedimentología y evolución dinámica de la misma (Rondel 1965, Ruegg 1964, Roep 1979, Ott D'Estevou 1980 y Ott d'Estevou et Montenat 1990). Sin embargo son pocos los trabajos referentes a la mineralogía de sus sedimentos (Sánchez Jiménez, 1987, estudia ocho niveles diatomíticos en tres secuencias).

Esta comunicación, que forma parte de un estudio más amplio de la mineralogía de los sedimentos de edad Messiniense-Plioceno de la Cuenca de Sorbas, resume los primeros resultados obtenidos, haciendo especial énfasis en la mineralogía de arcillas a fin de poder determinar condiciones medioambientales.

### **RESULTADOS**

Se han muestreado las secuencias de "Los Yesos" y "Los Molinos del Rio Aguas" que fueron ampliamente descritas por Ott D'Estevou (1980). Ambas series corresponden a materiales preevaporíticos de edad messiniense, que se sitúan justo por debajo de los depósitos de yesos que afloran en la Cuenca de Sorbas.

Sobre unas calizas con algas consideradas como la base del Messiniense, se sitúan unas margas pelágicas entre las que se intercalan calizas margosas. Las margas son lívidas, de color gris y verde y presentan una abundante fauna de foraminíferos planctónicos y bentónicos. Por encima se encuentran unas margas amarillentas con diatomitas y restos de peces, seguidas de margas verdes que llegan hasta los yesos.

La mineralogía tanto de la muestra total como de las fracciones arcilla y limo, se ha estudiado mediante difracción de rayos-x, microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión y de barrido. También se han realizado microanálisis en TEM para conocer la composición química puntual de partículas minerales, sobre todo de filosilicatos.

Por lo que se refiere a la mineralogía global, ambas series muestran características similares. Filosilicatos, calcita, dolomita, cuarzo y feldespatos son los minerales mayoritarios presentes en la casi totalidad de las muestras analizadas. También encontramos en proporciones elevadas ópalo A y ópalo CT en los niveles diatomíticos, así como yeso, sobre todo, en la parte superior de las secuencias, preludio del posterior depósito evaporítico. Pirita

y goethita están en forma de minoritarios.

La mineralogía de arcillas que se ha determinado en las dos secuencias está constituida fundamentalmente por esmectitas, illita e interestratificados illita-esmectita; en menor proporción se hallan caolinita, clorita y paragonita. Por último, también se puede apreciar la presencia de paligorskita en algunas muestras cercanas a los niveles con diatomitas.

A partir de la mineralogía obtenida, de los parámetros cristalográficos estudiados en los filosilicatos y de las composiciones químicas medidas mediante microanálisis, se proponen áreas fuente, medio de depósito y grado de diagénesis de los sedimentos analizados.

## REFERENCIAS

- Ott d'Estevou, Ph. (1980): Doc. et Trav. IGAL n° 1, 264 p.
- Ott d'Estevou, Ph. et Montenat Ch. (1990): Doc. et Trav. IGAL n° 12-13, p. 101-128.
- Roep, Th. B. et Van Hartern, D (1979): Ann. Géol. Pays Hell. t.h.s., fasc II, p. 1037-1044.  
I Int. Congres Medit. Néogène.
- Rondell, H. E. (1965): Thèse Doc. Sc. Graf. Cent. Deltr. Rotterdam édit., 161 p.
- Ruegg, C. H. J. (1964): Unveroffentl Rapport Geol. Inst. Univ. 67 p.
- Sánchez Jiménez, C. (1987): Tesis de licenciatura Univ. de Granada.

(Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación N° 4065 de la Junta de Andalucía y por el Proyecto PB022801 de la CICYT).

**LAS PEGMATITAS GRANITICAS DE SIERRA ALBARRANA (CORDOBA, ESPAÑA):  
MINERALES CON BORO Y FOSFORO.**

GONZALEZ DEL TANAGO, J.

Dpto. Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid

El Campo Pegmatítico de Sierra Albarrana, (provincia de Córdoba, España) está constituido por un conjunto de pegmatitas graníticas, originadas durante la segunda fase tectonometamórfica, en la que se llegaron a alcanzar temperaturas, en el núcleo de la Sierra, de  $675 \pm 25$  °C y presiones de  $4.9 \pm 0.5$  Kb. González del Tánago y Peinado (1990).

Como quiera que las temperaturas alcanzadas no fueron demasiado elevadas, la composición de los diferentes protolitos y la presión parcial de agua y volátiles en general, condicionaron la aparición y desarrollo de estas pegmatitas; en este último sentido, los contenidos en B y P, y en menor medida de F, tuvieron una relevante importancia.

Se estudia la naturaleza y los tipos de estas pegmatitas, lógicamente, vinculadas al desarrollo del metamorfismo regional. Por otro lado, su escaso grado de aloctonia justifica la relación que existe, en muchos casos, entre la mineralogía accesoria del encajante y la pegmatítica. Las asociaciones minerales que presentan estos cuerpos son monótonas aunque sin embargo se contabilizan, hasta el presente, un total de 55 especies minerales fundamentales. De estas, 27 son minerales pegmatíticos primarios, correspondiendo el resto a minerales tardipegmatíticos, postpegmatíticos y derivados de la contaminación del encajante.

El contenido en B de estas pegmatitas queda reflejado en la abundante presencia de turmalinas s.l. Todas ellas pertenecen a términos intermedios de la serie chorlo - dravita, con bajos contenidos en elbaita. En base a la relación de las turmalinas con el proceso pegmatítico se señalan varias poblaciones, proponiéndose mecanismos para la formación de las

mismas. En el caso de las de origen metasomático se proponen balances minerales que pueden explicar su composición, de acuerdo con la naturaleza y cantidad de los minerales reactivos, principalmente feldespatos y micas. Se discuten aspectos morfológicos, texturales y composicionales, así como la correlación que existe entre el valor de determinados parámetros, principalmente aquellos que tienen en cuenta la relación Fe - Mg, con el origen de cada población de turmalinas.

El papel del P puede considerarse, en muchos casos, complementario del B y parece importante en la distribución de las TR de estas pegmatitas. En general el P forma fluorapatito, muchas veces, aprovechando el exceso de Ca que se produce en la formación de las turmalinas. Se discuten algunos aspectos generales y geoquímicos de los apatitos s.l., destacando los contenidos medios de F en torno al 2 - 3 por ciento así como los contenidos, a veces, acusados, de FeO y MnO (hasta 2.81 y 6.8 por ciento respectivamente).

En otras ocasiones, menos frecuentes, el P se une al Y y TR originando xenotima y Ce - monacita (Gonzalez del Tanago et al., este vol.). Finalmente, en algunas pegmatitas determinadas, forma minerales de la serie triplita - magniotriplita y graftonita, las cuales en procesos tardíos dan paso a otras fases: rockbridgeita, fosfosiderita, etc (González del Tánago y Peinado, 1988). Se comentan aspectos mineralógicos, texturales, composicionales y genéticos de estos fosfatos, cuya composición varía de unos yacimientos a otros. Se indican a continuación los valores extremos de los fosfatos más comunes. Graftonita, FeO: 26.66-32.40; MnO: 16.33-23.14; CaO: 1.54-4.88; MgO: 0.26-0.43; F: 0.52-1.11. Magniotriplita, FeO: 22.32-33.63; MnO: 7.28-11.26; MgO: 13.99-27.00; CaO 0.23-0.74; TiO<sub>2</sub>: 0.47-1-19; F: 4.94-9.4.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- González del Tánago, J. et al. (1984): I Cong. Esp. Geol. t. II, 131-145.  
González del Tánago, J. y Peinado, M. (1988): Bol. Soc. Esp. Min. 11-2, 26-27.  
González del Tánago, J. y Peinado, M. (1990): Bol. Geol. y Min. 101, 678-680.

## LOS FELDESPATOS DE LAS PEGMATITAS DE SIERRA ALBARRANA: CRISTALQUIMICA, GEOQUIMICA Y PETROGENESIS.

ABAD-ORTEGA, M.M.; FENOLL HACH-ALI, P.; MARTIN-RAMOS, J.D.; ORTEGA-HUERTAS, M.

Dpto. de Mineralogía y Petrología e IAGM, Universidad de Granada.

Los yacimientos de pegmatitas objeto de este estudio están situados al N. de la provincia de Córdoba. Dichas pegmatitas están emplazadas en rocas metamórficas del dominio de Sierra Albarrana, dentro de la zona de Ossa Morena (Azor et al., 1991). En dicha área se ha reconocido una zonación metamórfica (Garrote, 1976) que, de mayor a menor grado, comprende las siguientes zonas: sillimanita-feldespato potásico, sillimanita-moscovita, estauroлита-andalucita, granate, biotita y clorita.

Las pegmatitas muestran una distribución controlada por la zonación metamórfica, aflorando únicamente en las zonas de mayor grado (sillimanita-feldespato potásico, sillimanita-moscovita y estauroлита-andalucita), con dimensiones variables y morfologías irregulares o planares. Se pueden diferenciar, mineralógicamente, tres tipos de pegmatitas: Tipo I, Pegmatitas con anfíbol y/o epidota; Tipo II, Pegmatitas con silicatos de aluminio; Tipo III, Pegmatitas cuarzo-feldespáticas.

Este trabajo está dedicado a los feldespatos de las pegmatitas de Tipo III, las cuales presentan zonación de borde a centro y de arriba a abajo del cuerpo pegmatítico: 1. Facies de borde: de grano medio y textura granuda, con cuarzo, feldespato, turmalina, granate, moscovita y biotita arborescente; 2. Facies de pared: de grano grueso y textura gráfica, con cuarzo, feldespato y minoritariamente moscovita; y, 3. Facies intermedia: de grano muy grueso y textura pegmatítica-gigante, con cuarzo y feldespato potásico fundamentalmente.

Los feldespatos se han caracterizado óptica y texturalmente, observando un fuerte carácter pertítico (con texturas en venas, manchas y de tipo "braided" e interpenetrado). Dichos feldespatos poseen coloraciones blancas, rosadas y oscuras, siendo más abundantes los cristales de feldespato alcalino que los de plagioclasa.

Se ha realizado la caracterización estructural por DRX, indicando una cierta variación en el estado estructural: ortosa, microclina baja y microclina intermedia, siendo ésta la más abundante de los tres tipos. El índice de triclinicidad varía entre 0.25 y 0.94. Para la determinación del grado de ordenamiento de los feldespatos se utilizaron tres métodos: a) Derivado de los diagramas  $b-c^*$  y  $\alpha^*-\Gamma^*$  (Kroll y Ribbe, 1987); b) A partir de las traslaciones en las direcciones  $110$  y  $\bar{1}\bar{1}0$  (Kroll, 1971, 1973, 1980; Kroll y Ribbe, 1987); y c) Según las traslaciones "corregidas" en las direcciones  $110$  y  $\bar{1}\bar{1}0$  (Kroll y Ribbe, 1987). Los resultados no muestran grandes variaciones entre los tres métodos presentados: los feldespatos presentan una distribución Si-Al bastante ordenada, con la existencia de fases triclinicas (con triclinicidad intermedia y moderadamente ordenadas) junto a muestras con alto grado de ordenamiento, apareciendo solamente dos muestras con simetría monoclinica desordenada. Se aprecia cierta deformación en la estructura de la mayoría de los feldespatos alcalinos estudiados:  $\Delta a$  (Stewart y Wright, 1974) varía entre  $-0.108$  y  $+0.154$  y S.I. (Kroll y Ribbe, 1987) oscila entre  $-20.03$  y  $+11.50$ . Esto parece deberse al fuerte carácter pertítico de los feldespatos. Se ha calculado la composición de la fase potásica por distintos métodos,

último, la distribución Si-Al observada en los distintos feldespatos estudiados parece seguir una tendencia intermedia entre un modelo de ordenamiento en una etapa y un modelo de ordenamiento en dos etapas (Kroll, 1973).

El estudio geoquímico se ha realizado basándonos en los trabajos de Smith (1974, 1983) y Shmakin (1979). Las sucesivas generaciones de feldespatos muestran una disminución progresiva en el contenido en Or y An y un incremento en Ab. Los distintos elementos cambian regularmente a lo largo de la cristalización zonal de la pegmatita. El contenido en Na, P, Rb y Cs aumenta, en tanto que el de K, Ca, Sr y Ba disminuye. El Pb presenta un comportamiento errático.

Los feldespatos reflejan, en mayor o menor grado, el desarrollo de las etapas de cristalización magmática, subsólidas e hidrotermal de Parsons y Brown (1984). La primera etapa se refleja en la persistencia metaestable de feldespatos desordenados y monoclinos (ortosa). Durante la etapa subsólidas aparecerían feldespatos triclinos de color rosado, con grado de ordenamiento Si-Al intermedio (microclina intermedia), con desarrollo de perfitas con textura en venas y de tipo "braided" y macla de albita-periclina. Feldespatos de color blanco, con alto grado de ordenamiento (próximo al término microclina baja) y con desarrollo de perfitas con textura en parches son indicativos de la etapa hidrotermal, representada de forma manifiesta solamente en una de las canteras estudiadas.

Por último, el indicador geoquímico de Gordiyenko (1971 y 1976), sitúa todos los feldespatos estudiados en el campo de pegmatitas de elementos raros y, dentro de éste, la mayoría se ubica en el campo de las pegmatitas con Li.

## REFERENCIAS

- Azor, A.; Gonzalez-Lodeiro, F.; Marcos, A & Simancas, J.F.(1991). Geogaceta (en prensa).
- Garrote, A. (1976). Mem. e Not., Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra, 82: 17-39.
- Gordiyenko, V.V. (1971). Intern. Geol. Rev., 13: 134-142.
- Gordiyenko, V.V. (1976). Doklady Acad. Sci. USSR, 228: 442-444, (en ruso).
- Kroll, H. (1971). N. Jb. Mineral. Mh., 2: 91-94.
- Kroll, H. (1973). Contrib. Mineral. Petrol., 39: 141-156.
- Kroll, H. (1980). N. Jb. Mineral. Mh., 1: 31-36.
- Kroll, H. & Ribbe, P.H. (1987). Amer. Mineral., 72: 491-506.
- Parsons, I. & Brown, W.L. (1984). In: Feldspars and feldsparoids., Reidel Publ. Co. Nato Aci Series C., 137: 317-371.
- Shmakin, B.H. (1979). Amer. Mineral., 64: 49-56.
- Smith, J.V.(1974). In: Feldspar mineralogy. Springer-Verlag, Ed., 2,15-143.
- Smith, J.V. (1983). In: Feldspar mineralogy. P.H. Ribbe, Ed., 2: 281-297.
- Stewart, D.B. & Wright, T.L. (1974). Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 97: 356-377.

(Este trabajo ha sido financiado por los Grupos de Investigación 4028, 4065 y 3179 de la Junta de Andalucía y por el Proyecto PS88-107 de la C.I.C.Y.T.).

## CARACTERIZACION DE UNA LITIOFORITA PROCEDENTE DE ZAMORA

DEL VALLE GONZALEZ, A.(1)(2); GONZALEZ CESTEROS, V.(2); RULL PEREZ, F.(1); PRIETO COLORADO, A.C.(1); ALIA ROBLEDO, J.A.(3).

- (1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid.
- (2) Grupo Mineralógico de Valladolid.
- (3) Laboratorio de Edafología y Mineralogía. Universidad de Castilla-La Mancha.

### RESUMEN

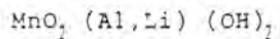
La Litioforita es un Oxido de Manganeso que contiene otros elementos de transición, como Co, Ni, Cu y Fe, alguno de ellos en cantidades apreciables. Además de Li contiene también otros alcalinos. (Na,K) e importantes cantidades de Al.

Las muestras estudiadas proceden del antiguo yacimiento de Sb-Pb de Losacio (Zamora) y fueron encontradas durante una visita al mencionado yacimiento, en el segundo túnel de comunicación entre el pozo Clara y el Pozo Vigilante, a unos 18 metros de profundidad, formando vetas en el techo y en las paredes.

La complejidad química del mineral, junto con el hecho de no haber encontrado referencias sobre su existencia en nuestro país, nos ha llevado a profundizar en su estudio, sometiendo estas muestras a Difracción de Rayos-X, Espectroscopía Infrarroja, Espectroscopía Raman y Análisis Termogravimétrico. Esta última técnica ha sido muy útil para cuantificar el contenido de agua, el cual coincide prácticamente con el que se observa en ejemplares de Sajonia y cuyos datos han sido extraídos de la bibliografía. Sin embargo, se encuentran mayores diferencias entre los distintos análisis en el caso de los elementos de transición, incluido el Mn y también en el Al. Estas diferencias también se observan con respecto a las litioforitas extranjeras, lo cual quiere decir que las posibilidades de sustitución interiónica son grandes.

Finalmente se propone la fórmula de la litioforita de Zamora en los términos siguientes:

$(\text{Mn(IV)}, \text{Fe(III)}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni})_{0,8} \text{O}_2 (\text{Al}, \text{K}, \text{Li}, \text{Ba}, \text{Na})_{1,15} (\text{OH})_2$   
la cual puede compararse con la fórmula idealizada:



## **EVIDENCIAS Y DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE REEQUILIBRIO EN CRISTALES DE ARSENOPIRITA DURANTE FASES HIDROTERMALES TARDIAS EN LAS PEGMATITAS DE VILATUXE (LALIN, GALICIA).**

MARTIN-IZARD,A.(1); GARCIA IGLESIAS,J.(2); LOREDO PEREZ,J.(2)

(1)Facultad de Geología. Universidad de Oviedo.

(2)E.T.S. de Ingenieros de Minas. Universidad de Oviedo.

### **Introducción.**

En las pegmatitas de espodumena de Vilatuxe destaca la presencia de rellenos tardíos de cuarzo, con desarrollo en fracturas de tensión perpendiculares a los hastiales de la pegmatita. Acompañan al cuarzo berilo, arsenopirita, pirrotina, pirita, calcopirita, esfalerita, bismuto nativo, bismutinita y oro.

Mediante microscopía de reflexión, se observa que la arsenopirita presenta una zonalidad, revelada por una anisotropía en bandas paralelas a los bordes de los cristales que están en contacto con cuarzo o esfalerita. Así mismo, también se ha podido observar una zonalidad similar en zonas interiores de cristales de arsenopirita afectadas por fracturas, especialmente cuando estas últimas tienen las características de ser de cizalla. Ambos fenómenos podrán correlacionarse en base a los datos analíticos de la microsonda.

### **Análisis por microsonda electrónica.**

Se han realizado con microsonda los siguientes análisis: Contenidos de As en arsenopiritas, Fe en pirrotinas y esfaleritas, y Cu y Fe en calcopiritas.

Por lo que respecta al contenido de As en arsenopirita, se ha observado una variación de su porcentaje desde las zonas centrales a los bordes de los cristales. Este fenómeno pone de manifiesto la existencia de una correlación entre la zonalidad óptica, observada al microscopio y la zonalidad química detectada con la microsonda. Así, los contenidos en As en el interior de los cristales son bastante uniformes y varía del 33 al 33.5%. Estos manifiestan una disminución progresiva hacia los bordes, donde se pasa del 33% a menos del 31 % cuando la arsenopirita está en contacto con el cuarzo o la esfalerita. Ello permite afirmar que, durante las fases hidrotermales más tardías, y previsiblemente de menor temperatura, se produce un reequilibrio del contenido en As de las arsenopiritas, con una clara disminución de este elemento.

Algo análogo ocurre en zonas inmediatas a ciertas fracturas del interior de los cristales de arsenopirita, donde también se detectan con la microsonda disminuciones en el contenido de As de los cristales de arsenopirita. Si bien, en estos casos las disminuciones -hasta un 32%- son algo menores a las observadas en bordes de cristales y referidas anteriormente, y serían debidas a la circulación por esas fracturas de los fluidos hidrotermales tardíos.

Los análisis efectuados en las calcopiritas dan composiciones estequiométricas para este mineral, con contenidos atómicos medios de Fe y Cu de 24.85 y 25.03 % respectivamente. La pirrotina muestra unos contenidos en Fe muy homogéneos, dando un valor medio de 46.5% ( $\sigma=0.113$ ). Los contenidos en Fe de la esfalerita son del 8.66%, con un intervalo de distribución de 7.5 a 9.5%. La formación del bismuto y bismutinita es tardía y en equilibrio.

### **Condiciones de reequilibrio de arsenopirita.**

Teniendo en cuenta los diagramas de Scott y Barnes (1971), Barton y Skinner (1971), Kretschmar y Scott (1987) y Scott (1976), estos datos permiten establecer las siguientes condiciones de temperaturas y presión (fig 1).

Durante los primeros estadios hidrotermales, en los que se formó la arsenopirita, y de acuerdo con los contenidos en As del núcleo de los cristales de la misma, en Fe en las pirrotinas, y Cu y Fe de las calcopiritas, la temperatura estuvo comprendida entre los 475 y 500 °C y el Log aS<sub>2</sub> entre -4.5 y -5, dentro del dominio de equilibrio pirita-pirrotina.

Durante los estadios hidrotermales intermedios, el contenido en Fe de la esfalerita muestra el mismo dominio de equilibrio pirita-pirrotina. El contenido en As de la arsenopirita en contacto con la esfalerita indica temperaturas del orden de 370 a 400 °C y valores del Log aS<sub>2</sub> alrededor de -7. El contenido en Fe de la esfalerita permite deducir presiones comprendidas entre los 1.5 y 2.0 Kbars (Scott, 1976).

Durante los últimos estadios hidrotermales, el equilibrio bismuto-bismutinita y los valores más bajos del contenido de As en arsenopirita (menos del 31%) dan para esta fase una temperatura entre los 325 y 370 °C y valores del el Log aS<sub>2</sub> entre -9.5 y -11.

### Conclusiones.

De los datos anteriormente expuestos se puede concluir que, la zonación de los cristales de arsenopirita y su variación en la composición química son debidos a un mismo fenómeno, por lo que pueden correlacionarse e interpretarse como generados por la acción de los fluidos hidrotermales más tardíos, que reequilibran el mineral durante la etapa de formación del cuarzo y la esfalerita y bismuto, bismutina y oro. A lo largo del proceso se produciría un progresivo descenso de la temperatura desde unos 500°C a unos 325°C, y una disminución del Log aS<sub>2</sub> desde -4.5 a -11.

### Bibliografía.

- Barton, P.B. & Skinner B.J. (1979). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. ED. Barnes, pp 278-403.  
 Kretschmar V. & Scott, S.D. (1976). *Can. Miner.* 14, pp 364-386.  
 Scott, S.D. (1976). *Ame. Minel.* 61, pp 661-670.  
 Scott, S.D. & Barnes H.L. (1971). *Econ. Geol.* 66, pp 653-669.

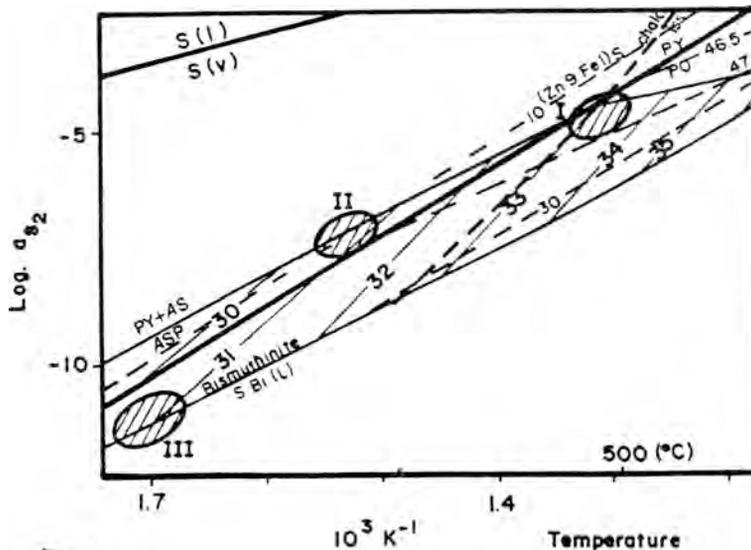


Fig-1

## EVOLUCION DE LOS FLUIDOS Y MINERALIZACION EN EL PLUTON EPIZONAL DE NAVALCUBILLA (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL).

TORNOS ARROYO,F.(1); CASQUET MARTIN,C.(2)

(1)I.T.G.E. Madrid.

(2)Dpto. de Petrología. Universidad Complutense de Madrid.

El plutón de Navalcubilla es una pequeña cúpula granítica que intruye en ortogneises y granitoides en la parte Norte del Sistema Central Español (SCE). Su emplazamiento parece ser epizonal ( $P_1 \leq 1$  kb.) y probablemente en condiciones de subsaturación de agua (Tornos, 1990). Una datación K/Ar realizada en moscovitas de los filones ligados a este granito muestra una edad de 271 M.a. (Casquet et al., 1991), sugiriendo que el granito es posterior a todo el resto del plutonismo datado del área (345-275 M.a.). El plutón presenta una orientación generalizada de dirección  $110^\circ$  definida por micas, enclaves, diques de pórfido y filones de cuarzo mineralizados. Esta dirección se repite en abundantes cizallas dúctil-frágiles existentes en el área, indicando que este granito podría estar ligado a los primeros estadios de una estructura tectónica que ha rejugado episódicamente, al menos, del Pérmico al Jurásico (Casquet et al., 1991).

El plutón es un cuerpo compuesto formado por una facies temprana de granitos porfídicos intruida por leucogranitos aplíticos muy evolucionados. Estos últimos tienen cavidades miarolíticas rellenas de cuarzo, moscovita, wolframita y berilo. Mientras que esta facies está relativamente intacta, la facies porfídica presenta una intensa alteración hidrotermal que se manifiesta en el crecimiento de cloritas, moscovita y cuarzo a costa de los feldespatos y biotita.

La mineralización aparece en filones de dimensiones decamétricas con diseminación de wolframita y algo de molibdenita en una matriz de cuarzo y con moscovita en las salbandas. Existe un remplazamiento tardío de esta asociación por scheelita, arsenopirita, pirita, esfalerita, calcopirita bismutina y bismuto.

Tanto en las salbandas de los filones como en pequeñas masas a techo de la cúpula hay greisenes con cuarzo, moscovita, clorita y fluorita con una mineralización diseminada de casiterita, esfalerita, calcopirita y pirita. Las inclusiones fluidas sugieren que tanto este greisen como la etapa tardía de los filones están ligados a la ebullición entre  $210-360^\circ\text{C}$  de fluidos poco salinos (0-11.47% NaCl eq.), pobres en  $\text{CO}_2$ . Estas temperaturas se ven apoyadas por datos de geotermometría de cloritas ( $236-297^\circ\text{C}$ ). No se han encontrado inclusiones fluidas inequívocamente ligadas a la primera etapa con wolframita.

La formación de wolframita, y no de otros metales, en la etapa de alta temperatura puede ser explicada en base a los diferentes fraccionamientos de los metales entre los minerales magmáticos y la fase fluida exsuelta. Mientras que el Sn, Cu y Zn se incorporan a la biotita e ilmenita y el Pb muestra preferencia por los feldespatos, el único mineral que admite cantidades significativas de W en la red es la moscovita, mineral no primario en estos granitos, por lo que éste se fracciona preferentemente en el fluido acuoso.

En base a los datos geológicos se ha modelizado la formación de

las mineralizaciones tardías como fruto de la circulación de fluidos postmagmáticos por el granito. Para ello, y a partir de los datos de inclusiones fluidas y del greisen se ha estimado una composición teórica del fluido hidrotermal. La evolución del fluido, en términos de enfriamiento simple, ebullición y reacción con la roca de caja, permite proponer una génesis para estas mineralizaciones. En este modelo la circulación de fluidos en equilibrio con granitos y a bajas temperaturas y presiones, se enfría y acidifica rápidamente, de tal manera que un enfriamiento de unos 50°C produce pH entre 4 y 5, ya dentro del campo de estabilidad de la moscovita.

La reacción de un fluido de estas características con rocas silicoaluminicas produce, a altas relaciones fluido/roca, un remplazamiento por cuarzo y moscovita y una pequeña bajada del pH (del orden de 0.1-0.2 unidades) que acidifica aun más las disoluciones. Esta etapa está probablemente ligada a la retrogradación generalizada de la asociación granítica original. La destrucción de ésta puede incorporar al fluido hasta 300 ppm de Zn, 25 de Cu, 150 Pb y 700 de W y menos de 5 de Sn.

En áreas de menor permeabilidad como son los contactos con el encajante o en zonas laterales a las fracturas las relaciones fluido/roca son más bajas y la progresiva reacción del fluido con la roca de caja produce un incremento del pH ligado a la sustitución completa de ésta. La alcalinización del sistema produce pH lo suficientemente elevados (hasta 5.5-6) como para desestabilizar los complejos y precipitar metálicos, aun a partir de disoluciones muy subsaturadas. Esto es coherente con un enriquecimiento de más del 6000% y 4000% en el caso del Zn y del Cu, respectivamente, y sensiblemente menor del Sn (900%); éste último es debido a la poca movilidad del Sn a bajas temperaturas. El Pb, a pesar de mostrar una solubilidad elevada en estas disoluciones y un ambiente favorable de precipitación, no alcanza enriquecimiento alguno, sugiriendo que existen otros complejos no cuantificados en el sistema y que le dan mayor movilidad. Finalmente, la ausencia de scheelita en el greisen puede ser explicada en base a un bajo contenido de  $\delta W$  en el fluido percolante. Para contenidos de  $\delta W$  similares a los de  $\delta Sn$  la scheelita precipita a menores relaciones fluido/roca que la casiterita, mientras que si el fluido tiene una alta concentración de  $\delta W$ , este precipita junto con la casiterita. El distinto comportamiento del Sn y del W en estos sistemas hidrotermales puede explicar porqué hay greisens ricos en Sn, W o Sn-W.

La precipitación tardía de los sulfuros en los filones esta menos claramente definida. La ebullición adiabática parece que no tiene gran influencia en estos sistemas pobres en  $CO_2$  y no es capaz de mantener los pH lo suficientemente elevados para que precipiten los metales. Sin embargo, un enfriamiento debido a una apertura del sistema hidrotermal y la difusión lateral del  $H^+$  son mecanismos suficientes para precipitar los metales. La scheelita provendría exclusivamente de la desestabilización de la wolframita a bajas temperaturas, mientras que la ausencia de casiterita en estos filones estaría relacionada con su poca movilidad a bajas temperaturas.

#### REFERENCIAS

- CASQUET, C., CABALLERO, J.M., GALINDO, C., GONZALEZ CASADO, J.M., PELLICER, - M.J., TORNOS, F. (1991). Terra abstracts, 3, 2  
TORNOS, F. (1990). Tesis doctoral. U.Complutense Madrid, 487 pp.

## ZONACION DE GRANATES DE LA SERIE ESPESARTINA-GROSULARIA Y SU RELACION CON LA EVOLUCION DE FLUIDOS HIDROTERMALES EN EL BAJO CORUMBEL, HUELVA.

RUIZ DE ALMODOVAR,G.; SAEZ,R.

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla 21819, La Rábida, Huelva.

Granates de composición intermedia entre espesartina y grosularia son poco frecuentes en la naturaleza, aunque existen numerosas referencias en la literatura y está bien documentada la existencia de solución solida completa entre ambos términos (Deer et al., 1982). En este trabajo se estudian los granates de las mineralizaciones de Sn-W del Bajo Corumbel (Huelva), que presentan un amplio intervalo composicional dentro de la serie espesartina-grosularia.

Las mineralizaciones de Sn-W del Bajo Corumbel (La Palma del Condado, Huelva), en el SE de la Zona Surportuguesa, se presentan como filones y como niveles estratoligados (Sáez et al., 1988). Estos último, a los que se atribuye un origen metasomático, están constituidos por cuarcitas granatíferas y granatitas con clorita, scheelita, arsenopirita, apatito, fluorita, biotita, moscovita, esfalerita, galena, etc., y además, tienen altos contenidos en Sn (hasta el 0.7 %).

Los granates presentan zonación oscilatoria compleja, aunque con una tendencia general de disminución del contenido en Mn desde el núcleo a la periferia, con concomitante aumento del contenido en Ca en el mismo sentido. Desde el punto de vista textural se diferencian dos tipos de granates: I y II. Los granates I aparecen como cristales subidiomorfos, a menudo corroídos y con abundantes inclusiones, sobre todo en el núcleo, de apatito, rutilo y materia orgánica. Estas inclusiones se disponen de forma radial o alineadas marcando la esquistosidad regional. Su composición es variable entre Esp70-Gro20 y Esp55-Gro35, el 10 % restante se reparte entre almandino y andradita, con mayor proporción del componente almandínico en el núcleo.

Los granates II se encuentran como cristales idiomorfos de pequeño tamaño o como recrecimientos sobre granates I. No suelen presentar inclusiones y su zonación está marcada por bandas muy finas, a veces con anisotropía anómala. Su composición varía entre Esp55-Gro35 y Esp45-Gro50, y 10 a 5 % de Alm+And con posible preponderancia del componente andradítico hacia la periferia del granate.

En ambos tipos de granates el contenido en Mg es muy bajo con valores inferiores al 0.2 %. La proporción de  $TiO_2$  es siempre menor del 1 %, con una clara tendencia de enriquecimiento en Ti en las zonas internas del granate I.

El Sn presente en la roca no se encuentra formando minerales propios sino que entra en la composición del granate, en el que se detectan contenidos anómalos que llegan hasta el 0.5 % de  $SnO_2$ . La

distribución del Sn en los granates sigue siempre el mismo patrón, concentrándose en los granates II y en la zona periférica de los granates I, mientras que en las zonas más internas de los granates I su contenido es nulo.

En áreas donde existe intensa alteración de las rocas encajantes, los granates presentan texturas en atolón, ocasionadas por alteración hidrotermal selectiva a clorita, moscovita y cuarzo.

Hsu (1980) indica temperaturas mínimas del orden de 400°C para la formación de granates de la serie espesartina-grosularia, este orden de temperaturas es congruente con las más altas obtenidas en el estudio de inclusiones fluidas en los filones de cuarzo-Sn-W asociados (Sáez et al., 1989), así como, con las que se obtienen a partir de datos de estabilidad de otras fases minerales presentes. Por otra parte, Munhá (1983) estableció temperaturas de 200-300°C para el metamorfismo regional en las áreas más externas de la Zona Surportuguesa. Lo cual, hace improbable la formación de los granates en relación con el metamorfismo regional.

El origen de los granates se explica en relación con la interacción de fluidos hidrotermales, que aportan Sn y otros metales, con litologías favorables, que además actúan como trampas metalogénicas. La formación del granate coincide con los primeros estadios de evolución del sistema hidrotermal, al principio con alta disponibilidad de Mn, probablemente procedente de las rocas encajantes, y después con una mayor actividad de Ca en el sistema, que se relaciona, también, con la cristalización sucesiva de scheelita y fluorita. La evolución de los fluidos hidrotermales hacia temperaturas progresivamente más bajas da lugar a la alteración selectiva de los granates.

#### REFERENCIAS

- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1982): *Rocks-forming minerals*. Vol. 1A, Orthosilicates. 2<sup>nd</sup> Ed., Longman, London.
- Hsu, L.C. (1980): Hydration and phase relations of grossular-spessartine garnets at 2 Kb. *Contr. Min. Petr.* 71, 407-415.
- Munhá, J. (1983): Low-grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Com. Serv. Geol. Port.* 69, 3-35.
- Sáez, R., Ruiz de Almodovar, G. y Pascual, E. (1988): Mineralizaciones estratoligadas de scheelita en la Faja Pirítica del Suroeste Ibérico. *Bol. Soc. Esp. Min.* 11-1, 135-141.
- Sáez, R., Ruiz de Almodóvar, G. y Ayora, C. (1989): The Sn-W-quartz vein field of the Bajo Corumbel, Huelva, Spain: The evolution of the ore forming fluids. *ECROFI X London Abstracts*, 81.

\* Proyecto Pb87-0931 DGICYT y Grupo nº 4067 del Plan Andaluz de Investigación.

## LA MINA DE LOS ANGELES: UN EJEMPLO DE PROCESOS MINERALIZADORES SUPERPUESTOS, EN RELACION CON MAGMATISMO ACIDO (ZONA SURPORTUGUESA, MACIZO IBERICO).

SAEZ,R.; RUIZ DE ALMODOVAR,G.

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla 28819. La Rábida, Huelva.

La Mina de los Angeles, que fué objeto de explotación hasta 1975 para la extracción de fluorita, está situada a unos 6 Km al NO de la población de Castillo de las Guardas (Sevilla). Desde el punto de vista geológico, se encuentra en el NE de la Faja Pirítica Ibérica (ZSP), dentro del complejo plutónico de la Granada de Riotinto. Las mineralizaciones aparecen como filones y como brechas filonianas en relación con fracturas tardihercínicas asociadas genéticamente con la falla de La Granada de Riotinto (Flores et al., 1990).

El estudio textural y estructural de las asociaciones minerales presentes pone de manifiesto la existencia de procesos múltiples de mineralización separados por etapas de fracturación. Se distinguen tres tipos de mineralizaciones que según su orden de aparición en el tiempo son las siguientes:

- I) **Asociación pegmatítica** con cuarzo, moscovita, feldespato alcalino, turmalina, apatito, arsenopirita, calcopirita y molibdenita.
- II) **Asociación hidrotermal de alta Tª** constituida por cuarzo, moscovita, arsenopirita, molibdenita, bismuto, bismutinina y calcopirita.
- III) **Asociación hidrotermal de baja Tª** con cuarzo, fluorita, esfalerita, galena, tetraedrita, calcopirita, pirita y calcita.

Las pegmatitas están relacionadas con un granito porfídico con megacristales de feldespato potásico. Aparecen como diques y pequeños filones de potencia decimétrica a centimétrica, a veces con turmalinización asociada.

La asociación hidrotermal de alta Tª está representada por venas centimétricas, localmente dispuestas como "stockwork". En sus salbandas, presentan silicificación y sericitización en bandas cuyo espesor representa varias veces la potencia de la vena que las genera. Están atravesadas por filones de la última fase hidrotermal y, con frecuencia, se observan desplazamientos centimétricos en relación con las fracturas que sirvieron de caja a la mineralización posterior.

La asociación hidrotermal de baja Tª presenta las características comunes de los yacimientos epitermales de fluorita asociados a magmatismo ácido, con relleno multifásico de filones y brechas, estructuras geopetales de cuarzo y frecuentes geodas. La fluorita es la fase más abundante, aparece en varias etapas de cristalización, a veces separadas por brechificación tectónica de los filones. El cuarzo rellena las fisuras con crecimiento centrípeto de los cristales en los que se observan fenómenos de recristalización desde variedades fibrosas de sílice. Los sulfuros se encuentran como fases tardías cementando brechas junto con cuarzo y carbonatos, y como

fases precoces en bandas paralelas a las salbandas, siendo el más abundante la esfalerita.

En la actualidad se ha iniciado el estudio geoquímico para elementos mayores, trazas, TRR e isótopos estables, y el estudio de inclusiones fluidas, a fin de caracterizar los procesos geoquímicos y metalogénicos asociados a los tres tipos de mineralizaciones y de determinar la relaciones genéticas con las rocas magmáticas encajantes. Este estudio se realizará, en parte, con muestras del interior de la mina cedidas por el ITGE.

#### REFERENCIAS

Flores, E., Sáez, R. y Ruiz de Almodóvar, G. (1990): Las mineralizaciones de fluorita de Castillo de las Guardas: control estructural. *Bol. Soc. Esp. Min.* 13-1, 63.

\* Proyecto PB87-0931 DGICYT y Grupo nº 4067 del Plan Andaluz de Investigación.

## MINERALOGÍA Y COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DEL ORO EN LOS MACIZOS LHERZOLÍTICOS BÉTICO-RIFEÑOS (ESPAÑA Y MARRUECOS).

TORRES-RUIZ, J.(1); GERVILLA, F.(1); LEBLANC, M.(2)

(1) IAGM y Dpto. de Mineralogía y Petrología. CSIC y Universidad de Granada.

(2) Centre Géologique et Géophysique. CNRS. Université Montpellier (Francia).

Los macizos lherzolíticos de la Serranía de Ronda (Cordilleras Béticas, S de España) y de Beni Bousera (Rif, N de Marruecos) han sido interpretados como porciones del Manto superior emplazadas en la Corteza continental durante la orogenia alpina (Kornprobst y Vialzeuf, 1984; Tubía y Cuevas, 1986). Antes de su emplazamiento cortical dichas rocas han sido afectadas por varios episodios de fusión parcial. La compleja evolución sufrida por los cuerpos peridotíticos ha dado como resultado la existencia de una gran variedad de rocas, que incluyen: a) peridotitas residuales, b) rocas máficas producto del fraccionamiento temprano de los líquidos generados por fusión parcial y c) mineralizaciones magmáticas de Cr, Cr-Ni y sulfuros de Fe-Ni-Cu.

Las mineralizaciones magmáticas representan diferentes productos de fraccionamiento cristal-líquido de un "ore magma" inmiscible, rico en As y S, segregado a alta  $T^a$  ( $> 1300^{\circ}\text{C}$ ) durante procesos de fraccionamiento que originan determinadas rocas máficas, en condiciones de moderada a baja P (15 a 5 Kb). La evolución de las condiciones P-T, durante la migración del "ore magma" hacia la periferia de los cuerpos peridotíticos, conduce a la cristalización secuencial de los diferentes constituyentes minerales primarios, produciendo los diversos tipos de mineralizaciones. En primer lugar cristalizan cromita y piroxeno, en condiciones de  $T^a$  estimadas entre 1500 y 950 $^{\circ}\text{C}$  (mineralizaciones de Cr), y a continuación se depositan intersticialmente arseniuros de Ni, a  $T^a$  por encima de 800 $^{\circ}\text{C}$  (mineralizaciones de Cr-Ni). El líquido residual, rico en S, da lugar posteriormente a la formación de sulfuros como solución sólida monosulfurada (MSS) (Oen, 1973; Gervilla et al, 1988 y Gervilla y Leblanc, 1990).

Se han analizado los contenidos en Au y elementos del grupo del platino (EGP) de 61 muestras (22 de rocas máficas y ultramáficas frescas, 31 de mineralizaciones frescas y 8 de mineralizaciones alteradas). De un buen número de muestras se han determinado también los contenidos en Cr, Ni, As y S. Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes consideraciones:

Los contenidos medios en Au de las peridotitas residuales y de las rocas máficas, con un progresivo aumento desde harzburgitas ( $< 1 \times 10^{-3}$  ppm) a lherzolitas ( $1,6 \times 10^{-3}$  ppm) y a rocas máficas ( $4,6 \times 10^{-3}$  ppm), indican que durante los procesos de fusión parcial del Manto el Au se comporta como un elemento incompatible, concentrándose en los fundidos parciales. En estas rocas no se observa ningún tipo de covariación entre Au y EGP, ni entre los contenidos de estos elementos y los de As, S, Cr y/o Ni.

Au y EGP están fuertemente concentrados en las mineralizaciones respecto a las rocas encajantes máficas y ultramáficas, en las que muestran una llamativa y particular partición. Os, Ir y Ru siguen un patrón "normal", particionándose a favor de la cromita. Por el contrario, el Au, junto con Pt y Pd, se concentran fuertemente en la fase de arseniuros de Ni. El comportamiento de estos últimos elementos contrasta con el patrón habitual en depósitos magmáticos asociados a rocas máficas y ultramáficas, en los que dichos elementos se particionan a favor de líquidos inmiscibles sulfurados. Así, las mineralizaciones de Cr presentan unos contenidos en Au muy irregulares, comprendidos

entre  $1 \times 10^{-3}$  y 3,4 ppm, mientras que los de las mineralizaciones de Cr-Ni oscilan entre 3,4 y 34,8 ppm, con valores medios de 14 ppm. En estas últimas mineralizaciones Au y EGP muestran un comportamiento similar, y en muestras frescas presentan una buena correlación positiva con los contenidos en As y en Ni (coef. de correl. Au-As = 0,81; Au-Ni = 0,84).

En las mineralizaciones de Cr-Ni se han detectado y analizado granos de oro nativo muy puro y granos zonados de aleaciones de Au-Cu y de Au-Cu-Ag. La abundancia de granos de oro está relacionada directamente con la razón arseniuros/cromita y, de manera especialmente significativa, con el grado de transformación de niquelina a otros arseniuros y/o sulfoarseniuros. La mayoría de los granos se localizan en las zonas de contacto de la niquelina y sus minerales de transformación. En muestras alteradas supergenicamente también son muy abundantes los granos de oro.

A pesar de que Au y Pt y Pd están fuertemente concentrados en los arseniuros de Ni, sin embargo, en muestras frescas no se detectan minerales de Pt y/o Pd (Leblanc et al. 1990), y en el caso del Au no hay variación sistemática entre los contenidos en este elemento y las proporciones de granos de oro. Ello ha planteado la hipótesis de que la mayor parte de estos elementos se encuentran como solución sólida en la niquelina, y solo forman minerales cuando acontece la destrucción de dicha fase (Leblanc et al. 1990). Los datos de este trabajo y de recientes estudios experimentales (Gervilla et al., comunicación aparte en este volumen) parecen apoyar dicha hipótesis.

Las mineralizaciones de sulfuros de Fe-Ni-Cu están empobrecidas en Au y en EGP respecto a los arseniuros de Ni. En ellas Au y EGP no están correlacionados entre sí, ni con los contenidos en As y/o S. Dentro de estas mineralizaciones el Au se concentra preferencialmente en aquellas que están enriquecidas en sulfuros de Cu ( $Cu > Ni$ ), las cuales representan los últimos productos de cristalización y muestran efectos de alteración hidrotermal en sus hastiales (valor medio de 2,6 ppm, frente al de  $44 \times 10^{-3}$  ppm de las mineralizaciones ricas en Ni).

El análisis comparativo de los resultados en muestras frescas y muestras alteradas pone de manifiesto que tanto Au como EGP se comportan como elementos esencialmente inmóviles durante los procesos de alteración supergénica, concentrándose en las zonas de oxidación.

El comportamiento geoquímico de los metales nobles (Au y EGP) en este contexto sugiere que los fundidos parciales, a partir de los que se segrega el "ore magma", debieron generarse por fusión parcial de un Manto empobrecido, siendo estos inicialmente infrasaturados en S y As y enriquecidos en metales nobles. Así mismo, se pone de manifiesto que, con independencia de la problemática planteada sobre su origen (mantélico o metasomático), el As ha jugado un papel determinante como colector de Au y EGP (en especial Pt y Pd), asumiendo el papel habitual del S en las mineralizaciones magmáticas de Fe-Ni-Cu. La saturación en As y cristalización de niquelina, con anterioridad a la cristalización de los sulfuros, hace que estas últimas fases queden empobrecidas en tales elementos, si bien el Au es parcialmente removilizado durante procesos hidrotermales que afectan a estas últimas mineralizaciones.

#### Referencias:

- Gervilla, F., Leblanc, M. y Torres-Rutz, J. (1988). *Est. Geol.*, 44, 375-383.
- Gervilla, F. y Leblanc, M. (1990). *Econ. Geol.*, 85, 112-132.
- Kornprobst, J y Vialzeuf, D. (1984).- En: Kornprobst, J. ed. *The mantle and crust-mantle relationships*. Amsterdam, Elsevier. 347-359.
- Leblanc, M., Gervilla, F. y Jedwab, J. (1990). *Mineral. Petrol.*, 42, 233-248.
- Oen, I.S. (1973).- *Econ. Geol.*, 68, 831-842.
- Tubía, J.M. y Cuevas, J. (1986). *Jour. Structural Geology.*, 8 (3/4), 473-482.

## CONDICIONES DE FORMACION DE LAS MINERALIZACIONES AURIFERAS DEL VALLE DE CONFLENT (PIRINEO CENTRAL).

ARCOS,D.(1); AYORA,C.(2); SOLER,A.(1)

(1)Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

(2)Institut de Ciències de la Terra (J.Almera) CSIC, Barcelona.

Las mineralizaciones filonianas del Valle de Conflent se encuentran asociadas a zonas de cizalla. Estas zonas de cizalla se formaron posteriormente a la esquistosidad principal herciniana y estan afectadas por cabalgamientos, éstos son anteriores a las intrusiones graníticas tardi-hercinianas.

El carácter frágil-dúctil de las zonas de cizalla queda demostrado ya que de un lado flexionan la esquistosidad principal herciniana y de otro lado se desarrolla en su interior un sistema de fracturas. Se han reconocido tres estadios mineralizantes asociados a los episodios deformativos de las zonas de cizalla ( nomenclatura según Hodgson, 1989). Estadio I: Filones "de presión" (P), formando ángulos pequeños respecto a la dirección de las zonas de cizalla y filones de extensión ( $T_1$ ) asociados a los filones "de presión" y afectados por la progresión de la deformación de las zonas de cizalla. Estos filones están constituidos únicamente por cuarzo. Estadio II: Filones "centrales" (C), que ocupan la parte central de las zonas de cizalla y una segunda generación de filones de extensión ( $T_2$ ) asociados a los filones "centrales". Todos los filones están constituidos por siderita, cuarzo y minerales metálicos (pirita, calcopirita, tetraedrita y menores cantidades de pirrotita, arsenopirita, skutterudita y oro nativo). Estadio III: Un último estadio mineralizante desarrollado en geodas en el interior de los filones del estadio II. Se encuentran cristales de cuarzo, siderita, ankerita, calcopirita y tetraedrita rellenando las cavidades.

A partir de inclusiones fluidas primarias de muestras de cuarzo de los tres estadios mineralizantes se ha realizado un estudio microtermométrico de estas inclusiones. Estadio I: Las inclusiones están constituidas por una solución acuosa, una burbuja de vapor y un cristal de halita. Estas inclusiones decrepitan al llegar a 270°C aproximadamente, sin llegar a la homogenización. A partir de las relaciones volumétricas entre las distintas fases a temperatura ambiente, se ha determinado una salinidad mínima del 40% en peso equivalente de NaCl. Estadio II: Las inclusiones de este estadio están formadas por una solución acuosa y una burbuja de vapor a temperatura ambiente. Este es el fluido atrapado durante el estadio mineralizante principal. Las temperaturas eutécticas, inferiores a -40°C, ponen de manifiesto que la existencia de diversos electrolitos en solución. Una relación NaCl-CaCl<sub>2</sub> de 4:1 se ha deducido a partir de la temperatura de fusión de la hidrohilita (-23°C) y los resultados experimentales del sistema H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Se ha deducido una salinidad total de 20,4±0,8% en peso equivalente de NaCl a partir de la temperatura de fusión del último cristal de hielo (-17±1°C). Las temperaturas de homogenización son de 200±10°C. La densidad total está comprendida entre 1,01 y 1,04 g/cm<sup>3</sup> y las correspondientes isocoras, se han deducido a partir de los datos obtenidos y la ecuación de estado del sistema H<sub>2</sub>O-NaCl propuesta por Potter y Brown (1977). Estadio III: En este estadio las inclusiones son del mismo tipo que las del estadio II. Presentan similares temperaturas de homogenización, 220±20°C, pero salinidades

claramente inferiores de  $5,7\pm 0,8\%$  en peso equivalente de NaCl. Un pequeño número de inclusiones muestra salinidades intermedias entre éstas y las del estadio II, probablemente debido a la evolución del fluido del estadio II hacia el estadio III.

No hay evidencias microtermométricas de la presencia de  $\text{CO}_2$  en ninguno de los fluidos descritos anteriormente, aunque se han detectado pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  en el fluido del estadio I, a partir de la decrepitación de muestras en glicerina se ha supuesto que  $X_{\text{CO}_2} \leq 0,01$  en los tres tipos de fluidos.

Se ha obtenido una temperatura de  $425\pm 25^\circ\text{C}$  para la deposición de la mineralización a partir de la composición de la arsenopirita ( $31,9\pm 0,4\%$  at. As) en equilibrio con pirita y pirrotita. Considerando estas temperaturas y la isocora mediana del fluido atrapado durante el estadio II, se deduce una presión de 2 a 2,5kb durante la formación de la mineralización.

La estabilidad de la siderita y del equilibrio entre moscovita y cuarzo limitan el pH del fluido mineralizante entre 4,3 y 5,6 a  $400^\circ\text{C}$ . La termoquímica de las cloritas según el método de Walshe (1986) modificado, indica una  $f\text{O}_2$  comprendida entre  $10^{-24}$  y  $10^{-26}$  bar. Estos valores son congruentes con los obtenidos a partir del equilibrio pirita-siderita a  $400^\circ\text{C}$ , 2kb y  $X_{\text{CO}_2} \leq 0,01$ . Se ha obtenido una fugacidad de azufre entre  $10^{-5,3}$  y  $10^{-6,3}$  bar a partir de la composición de la arsenopirita en equilibrio con pirita y pirrotita, después de la corrección para una presión de 2kb. Estos valores son congruentes con los obtenidos a partir del equilibrio entre pirita y clorita a  $400^\circ\text{C}$  y 2 kb.

A partir de los valores experimentales sobre la solubilidad del oro (Schemberger y Barnes, 1989) y para la temperatura, pH,  $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$  y alto contenido en cloro de las soluciones responsables de la formación de las mineralizaciones estudiadas, parece que el ion complejo  $\text{AuCl}_2^-$  es el mecanismo más eficaz para el transporte del oro. Contenidos de oro del orden de 0,1 g/t, suficientes para formar un depósito, pueden ser transportados por el fluido atrapado durante el estadio I. No se han observado cambios suficientemente importantes de pH,  $f\text{O}_2$  y  $f\text{S}_2$  para provocar la deposición de cantidades significativas de oro. De otro lado pequeñas variaciones de temperatura pueden afectar enormemente la solubilidad del ion  $\text{AuCl}_2^-$ ; de este modo un descenso de  $30^\circ\text{C}$ , que es la diferencia mínima de temperatura entre los estadios I y II, puede reducir la solubilidad del oro por un factor de alrededor de  $10^2$ . Por otra parte, a temperatura constante, un descenso del contenido de cloro de la solución, como el observado desde el estadio I ( $\Sigma\text{Cl}=11,5\text{m}$ ;  $[\text{Cl}^-]=6,7\text{m}$ ) hasta el estadio II ( $\Sigma\text{Cl}=5,8\text{m}$ ;  $[\text{Cl}^-]=4$ ), puede reducir la solubilidad del oro por un factor de  $10^{0,5}$ .

#### Bibliografía:

- Hodgson, C.J. 1989. The structure of shear-related, vein type gold deposits: a review. *Ore Geol. Rev.*, 4:231-273.
- Potter, R.W. & Brown, D.L. 1977. The volumetric properties of aqueous sodium chlorite solutions from 0 to  $500^\circ\text{C}$  at pressure up to 2,000 bar based on regression of available data in literature. *U.S. Geol. Surv. bull.*, 1421-C.
- Schemberger, D.M. & Barnes, H.L. 1989. Solubility of gold in aqueous sulphide solutions from 150 to  $350^\circ\text{C}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:269-278.
- Walshe, J.L. 1986. A six-component chlorite solid solutions model and geothermal systems. *Econ. Geol.*, 81:681-703.

## LAS MINAS DE CAN PALOCA: DISCUSION SOBRE EL TRANSPORTE Y DEPOSITO DE ORO EN LOS FILONES TARDIHERCINICOS DE LOS PIRINEOS.

AYORA,C.(1); RIBERA,F.(2); CARDELLACH,E.(3)

(1)Institut de Ciències de la Terra (J.Almera) CSIC. Barcelona.

(2)Dpt. de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

(3)Dpt. de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona.

El Hercínico de los Pirineos contiene numerosos filones con oro. Todos ellos poseen unas características comunes: 1) estructuras frágiles que cortan la foliación principal hercínica, 2) asociación mineral rica en sulfuros y sulfosales, especialmente arsenopirita, 3) fluidos mineralizantes pobres en CO<sub>2</sub> y muy salinos (2 a >6 m NaCl), 4) gradientes geotérmicos muy altos (45 a 70°C/km).

La mineralización de Can Paloca es un ejemplo. Consta de varios filones de cuarzo y masas de reemplazamiento desarrolladas en el encajante dolomítico. La paragénesis metálica está dominada por arsenopirita, pirita y siderita. El fluido mineralizante, atrapado como inclusiones en cuarzo, es una salmuera muy pobre en CO<sub>2</sub> y salinidad 2 a 3 m. La proporción de sales, obtenida mediante microanálisis de las inclusiones congeladas, es aproximadamente de 60% NaCl, 5% KCl y 35% CaCl<sub>2</sub> (% molar). La temperatura de formación y la fugacidad de azufre del fluido, obtenidos a partir la composición de la arsenopirita, son de 360±40°C y de 10<sup>-10.5</sup> a 10<sup>-6.5</sup> bar, respectivamente. El pH evoluciona desde ligeramente ácido a neutro (5 a 6), dentro del campo de estabilidad de la moscovita. De acuerdo con las texturas, el fluido mineralizante disolvió la dolomita y precipitó siderita. A este pH, temperatura y fugacidad de azufre, la estabilidad de la arsenopirita y pirita limita la fugacidad de oxígeno entre 10<sup>-30</sup> y 10<sup>-29</sup> bar.

De acuerdo con los datos experimentales, en las condiciones geoquímicas descritas, el oro es transportado preferentemente como AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. El descenso de temperatura aparece como la causa más importante del depósito de oro nativo. Este modelo de solubilidad es semejante al de muchos sulfuros metálicos. Esta puede ser la razón por la que, a diferencia de lo descrito en los filones de cuarzo aurífero en zonas de cizalla, aquí el oro se encuentra sistemáticamente asociado a sulfuros de metales.

Este comportamiento geoquímico es tanto más válido cuanto mayor es la temperatura y la salinidad de la solución mineralizante. Respecto a estos dos factores las minas de Can Paloca representan el caso más desfavorable de todos los conocidos hasta ahora en la región. Por ello el modelo geoquímico propuesto puede generalizarse y usarse como guía de exploración en el conjunto del Hercínico de los Pirineos.

(\*) Dirección actual: División de Infraestructura Minera, ITGE, Madrid.

**LAS ASOCIACIONES METALICAS DEL SKARN AURIFERO DE CARLES (ASTURIAS).**

FERNANDEZ,C.J.

Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo.

El yacimiento de skarn de Cu-As-Au de Carlés (Asturias), con posibilidades de explotación para el oro, se formó por la intrusión de la granodiorita de Carlés sobre una serie carbonatada del Devónico Inferior, el Complejo de Rañeces. La paragénesis calcosilicatada incluye piroxeno diópsido, granate grandita, idocrasa, wollastonita (skarn prógrado); epidota, anfíbol (tremolita-actinolita y hornblenda), clinozoisita, esfena, flogopita, clorita, feldespato, granate andradita, calcita, cuarzo (skarn retrógrado). La paragénesis metálica se formó durante la fase de desarrollo retrógrada, e incluye magnetita, lollingita, mispíquel, pirrotina, pirita, calcopirita, bornita, esfalerita, cobres grises, marcasita, bismuto, bismutinita, wittichenita, y oro. Los análisis por microsonda de mispíquel evidencian oro "invisible", y una temperatura máxima de formación de 505 °C.

El oro microscópico, asociado frecuentemente a bismuto, bismutinita y ocasionalmente a wittichenita, es tardío, y se originó a partir de un fluido hidrotermal heterogéneo debido a la ebullición, a una temperatura inferior muy posiblemente a los 400 °C.

## LAS MINERALIZACIONES DE GRAFITO ASOCIADAS A LAS PIZARRAS SILURICAS DE EL MUYO (SEGOVIA).

FERNANDEZ,J.M.; RODAS,M.; ARCHE,A.

(1)(2)Dpt. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

(3)Instituto de Geología Económica,CSIC. Universidad Complutense de Madrid.

Las mineralizaciones de grafito objeto de este estudio están situadas a 2 km. al S de El Muyo (Segovia), incluidas en un amplio sinclinal de dirección N-S (Sinclinal de Serracín), dentro del Dominio Oriental definido por Bellido et al.(1981) para el Sistema Central. Las pizarras grafitosas constituyen el tramo basal (con un espesor medio de 20 m.) de una potente serie de pizarras silíceas de edad Silúrica denominadas "Pizarras de Cañamares por Bultynck y Soers (1971). Estos materiales fueron afectados por el metamorfismo regional Hercínico de bajo grado. Hay que destacar como un hecho notable la presencia de organismos planctónicos y nectónicos activos en los niveles grafitosos.

En base a las asociaciones mineralógicas se han distinguido dos grupos de muestras: pizarras silíceas constituidas por cuarzo,clorita, albita y mica, y pizarras grafitosas formadas por cuarzo,albita, mica, materia carbonosa grafitizada, e indicios de apatito y pinita.

Se ha realizado un estudio de los filosilicatos y de la materia carbonosa grafitizada presentes en estos materiales para determinar las condiciones metamórficas a que estuvieron sometidos.

Las cloritas sólo aparecen en las pizarras silíceas. Son cloritas trioctaédricas ( $d(060) = 1.549 \text{ \AA}$ ) y corresponden al politipo IIb. Se han determinado una serie de parámetros de celdilla mediante DRX, obteniéndose valores para  $b_0 = 9.29 \text{ \AA}$ , y para  $d(001) = 14.140 \text{ \AA}$ . A partir de estos datos, utilizando las relaciones propuestas por Kepezhinskas (1965), Albee (1967) y Von Engelhardt (1942) se han calculado los contenidos en  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , y  $\text{Fe}^{\text{2}}$ . Los resultados indican que se trata de cloritas muy ricas en hierro, Rípidiolitas según la clasificación de Foster (1962).

Las micas a  $10 \text{ \AA}$  son dioctaédricas, corresponden al politipo 2M1, y presentan valores del índice de cristalinidad que oscilan entre 0.2 y 0.3 (2). Estos datos las sitúan en la epizona, próximas al límite con la anquizona (Kubler, 1968).

A partir de los datos de DRX podemos distinguir hasta tres tipos de grafitos según la clasificación de Landis (1971): grafitos d3 y d2 en la calicata situada más al W, y grafitos d1A en la calicata E. La medida de las reflectividades parece confirmar estas variaciones. Los valores del espaciado  $d(002)$ , grado de grafitización (G.D.) y "tamaño del cristalito" ( $L_c(002)$ ), calculados según el método propuesto por Tagiri (1981) sitúan estas muestras dentro de la zona de la clorita, próximas al límite con la anquizona.

La presencia de materia carbonosa de cristalinidad distinta en un tramo de tan reducido espesor implica que la temperatura no fue el único factor que controló el proceso de grafitización. El tamaño de grano, el contenido en cuarzo, la presencia de impurezas (fosfatos y sulfuros) y la presión de cizalla son factores importantes en dicho proceso.

La temperatura de formación para estos materiales, estimada a partir del parámetro  $c_0$  del grafito (Shengelia et al., 1979) y del contenido en  $Al^{IV}$  para las cloritas es de  $290 \pm 20^\circ C$ .

La génesis de la gran acumulación de materia carbonosa, con fosfatos y pirita asociados, estaría ligada a fondos anóxicos y sin agitación, en partes profundas de una extensa plataforma (creada tras la gran transgresión de principios del Silúrico) en la que se daban condiciones favorables para el afloramiento de aguas profundas cargadas en nutrientes y la consiguiente proliferación de fitoplancton rico en P.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALBEE, A.L. (1962). Am. Mineral., Vol. 47, p. 857-870.
- BELLIDO, F., CAPOTE, R., CASQUET, C., FUSTER, J.M., NAVIDAD, M., PEINADO, M., VILLASECA, C. (1981). Cuadernos de Geología Ibérica, 7, p. 15-52.
- BULTYNCK, P., SOERS, E. (1971). Bull. Inst. R. Sci. Nat. Belg., 47.1, p. 1-21.
- CATHELINÉAU M., NIEVA, D. (1985). Contrib. Mineral. Petrol., 91, p. 235-244.
- FOSTER, M.D. (1962). U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, Vol. 41-A, p. 1-33.
- KEPEZHINSKAS, K.B. (1965). Dokl. Akad. Nauk SSSR, Earth Sci. Sect., Vol. 164, p. 126-129.
- KUBLER, B. (1968). Bull. Cent. Rech. Pau-SNPA, 2, P. 385-397.
- LANDIS, C.A. (1971). Contrib. Mineral. Petrol., 30, p. 34-45.
- SHENGELIA, D.M., AKHVLEDIANI, R.A., KETSHOVELI, D.N., (1979). Dokl. Akad. Nauk. SSSR., Vol. 235, n° 6, p. 1407-1409.
- TAGIRI, M. (1981). J. Japan Assoc. Min. Petrol. Econ. Geol., 76, p. 345-342.
- VON ENGELHARDT, W. (1942). Z. Krist., Vol. 104, p. 142-159.

## GEOQUIMICA ISOTOPICA DEL S Y DEL Sr EN LAS MINERALIZACIONES FILONIANAS DE Ba-F DE LOS CATALANIDES.

CANALS,A.(1); CARDELLACH(2)

(1)Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

(2)Dpt. de Geología. Universitat Autònoma de Barcelona.

Las Cadenas Costeras Catalanas están constituídas por un zócalo Hercínico (metasedimentos Paleozoicos y granitos tardihercínicos), sobre los que descansan discordantemente los sedimentos del Mesozoico y del Cenozoico.

Encajados en los materiales hercínicos y localmente en la cobertera Triásica, formada por red-beds, evaporitas y carbonatos, existe un gran número de mineralizaciones filonianas de Ba-F (Pb-Zn-Ag), que se caracterizan por su baja temperatura de formación (75-200°C), la presencia de fluidos polisalinos complejos y una cierta relación con la paleosuperficie pretriásica (Cardellach et al. 1990). Con el fin de conocer el origen y evolución de los fluidos mineralizantes así como acotar la edad de los filones, se ha realizado el estudio isotópico del S en baritinas (46 muestras) y del Sr en baritinas y fluoritas (24 muestras), procedentes de las minas Atrevida, Martorell, Escornalbou y Rigrós.

La relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varia entre 0.7093 y 0.7126, sin observarse diferencias entre los valores de la baritina y los de la fluorita, lo que indica que la fuente (o fuentes) del Sr en estos minerales es la misma. En la mina Atrevida, la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  aumenta con la profundidad (0.7097 a 0.7114). La relación media  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en cada filón estudiado varía de 0.7107 en Atrevida a 0.7124 en Rigrós.

Las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más bajas son parecidas a la del agua marina Triásico-Jurásica (0.7078 a 0.7074, Koepnick et al., 1990), mientras que las más elevadas son parecidas a la de los granitos de los Catalánides (0.7119), una vez aplicada la corrección de la edad. Estos datos reflejan la mezcla de un fluido, de origen crustal, que ha lixiviado preferentemente granitos ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}= 0.7119$ ) con agua marina de edad Triásica a Jurásica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}= 0.7078$ ) en proporciones variables. Las variaciones de los valores medios de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , se explican a partir de edades de formación distintas. Así, los valores medios más radiogénicos corresponderían a edades de formación más jóvenes.

La  $\delta^{34}\text{S}$  de las baritinas filonianas de mina Atrevida es idéntica a la del yeso de las evaporitas suprayacentes. En general, los valores isotópicos del azufre se hallan dentro del rango de composición de las evaporitas triásicas y jurásicas del NE de la Península (12 a 19%, Utrilla, 1989). Ello sugiere que la fuente del sulfato es mayoritariamente a partir de agua marina Triásica a Jurásica, o de lixiviación de evaporitas de dicha edad. La  $\delta^{34}\text{S}$  media en cada filón varía de 15.8‰ en Atrevida 19.6‰ en Martorell. Dado que la composición isotópica del azufre marino ha variado desde un 11‰ en el Triásico al 20‰ en el Jurásico, las variaciones medias observadas son

compatibles con edades de formación comprendidas entre los períodos de tiempo citados.

A partir de los datos de los isótopos de Sr y de S se ha construído un modelo de mezcla entre agua marina y un fluido que lixivía los granitos Hercínicos. En un diagrama  $\delta^{34}\text{S}/^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , las muestras analizadas se sitúan entre las curvas que definen edades comprendidas desde 195 m.a. hasta 225 m.a..

#### REFERENCIAS

- CARDELLACH, E., CANALS, A. y TRITLLA, J. (1990). Acta Geol. Hisp. 25 (1-2): 75-81.  
KOEPNICK, R.B., DENISON, R.E., BURKE, W.H., HETHERINGTON, W.H. and DAHL, D.A. (1990). Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section) 80: 327-349.  
UTRILLA, R. (1989). Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 276p.

*(Este trabajo ha sido financiado a través del Proyecto PS88-0018 de la CICYT)*

## LA INFLUENCIA DE LOS FLUIDOS METAMORFICOS EN LA FORMACION DE LOS SKARNS MINERALIZADOS EN As-Au DE LA CERDANYA (PIRINEO CENTRAL)

SOLER, A.(1); CARDELLACH, E.(2); AYORA, C.(3); DELGADO, J.(1)

(1) Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona

(2) Dpt. de Geología. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona

(3) Institut de Ciències de la Terra 'Jaume Almera'-C.S.I.C. Barcelona

En los Pirineos son conocidas importantes mineralizaciones de wolframio en skarns, asociadas a intrusiones hercénicas de granodioritas. Así, los skarns de Salau y Costabona (Soler, 1977; Guy, 1979, 1988) son un claro ejemplo. Sin embargo, algunos skarns mineralizados en arsenopirita y oro han sido recientemente puestos de manifiesto en la misma región, concretamente en la terminación SW de la granodiorita de Andorra.

Al mismo tiempo, en los metasedimentos del Paleozoico inferior de los Pirineos Centrales y Orientales, se conocen numerosos indicios de arsenopirita y oro en forma de diseminaciones en las series, así como removilización en filones asociados a fracturas.

Localmente, a parte de los fluidos magmáticos, los fluidos externos pueden desempeñar un papel importante en la formación de los skarns. En este sentido, un ejemplo reciente es mostrado por Ewers y Sun (1989) en el skarn de oro de Red Dome en Australia. El rápido incremento de la temperatura de las pelitas regionales mineralizadas en sulfuros, debido a una intrusión ígnea, es un mecanismo eficaz de formación de fluidos ricos en  $H_2S$  (Poulson y Ohmoto, 1989).

El objetivo de esta comunicación es mostrar la relación existente entre las diseminaciones de As-Au en las metapelitas regionales y las mineralizaciones de asociación similar encontradas en los skarns, mediante la geoquímica de isótopos estables de los sulfuros y carbonatos asociados a los skarns mineralizados.

La composición isotópica  $\delta^{34}S$  de los sulfuros asociados a los metasedimentos regionales oscila alrededor de 11‰, y la de los asociados a los skarns varía entre 4 y 11‰. Los skarns mineralizados en As-Au muestran siempre valores de  $\delta^{34}S > 5‰$ , mientras que los valores inferiores corresponden a skarns de sulfuros sin ley de oro.

Por otra parte, los valores pesados de  $\delta^{13}C$  se correlacionan con los valores más ligeros de  $\delta^{13}C$  de los carbonatos asociados a los skarns. Por lo tanto, los fluidos metamórficos pueden ser de importancia en la formación de los skarns mineralizados en As-Au de la región.

### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Ewers, G.R. y Sun, S.S. (1989).- Genesis of the Red dome gold skarn deposit, Northeast Queensland. Econ. Geol. Mon. 6:218-232.

Guy, B. (1979).- Petrologie et geochemie isotopique (S,C,O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrenées Orientales, France). Thèse Ing. Doct. Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, 238 pp.

Guy, B. (1988).- Contribution à l'étude des skarns de Costabonne (Pyrennes Orientales, France) et à la théorie de la zonation metasomatique. Thèse de Doctorat d'Etat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Eüenne. 925 pp.

Meinert, L.D. (1989).- Gold skarn deposits-Geology and Exploration criteria. Econ. Geol. Mon. 6:533-552.

Poulson, S.R. y Ohmoto, H. (1989).- Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with applications to magma-pelite interaction. Contributions Mineral. Petrol., V. 101, 418-425.

Soler, P. (1977).- Petrographie, thermochimie et metallogenie du gisement de scheelite de Salau (Pyrenées Arigeoises, France). These Ing. Doct., Ecole des Mines de Paris. 220 pp.

## LOS SKARNS DE WOLLASTONITA DE LA CERDANYA (PIRINEO CENTRAL).

SOLER,A.(1); AYORA,C.(2); DELGADO,J.(1)

(1) Dpt. Cristallografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

(2) Institut de Ciències de la Terra (J. Almera) CSIC. Barcelona.

Las mineralizaciones estudiadas se sitúan en la zona axial del Pirineo Central, en la comarca de la Cerdanya. La intrusión tardi-hercínica de la granodiorita de Andorra, en su contacto con las calizas devónicas, da lugar a la formación de diferentes tipos de skarns cálcicos: skarns de wollastonita-idocrasa, skarns de idocrasa-wollastonita mineralizados en scheelita, skarns de hedenbergita, skarns de pirrotita, skarns de arsenopirita, skarns de pirrotita-arsenopirita mineralizados en Sn, skarns de magnetita y hematites. El estudio de las diferentes secuencias minerales de cada tipo de skarn, así como el estudio isotópico de los carbonatos asociados, pone de manifiesto que todos ellos forman parte de un mismo evento metasomático.

Los skarns de wollastonita corresponden al tipo skarns de wollastonita-idocrasa descrita anteriormente, y representan el primer estadio de formación de los skarns del área. Estos skarns se sitúan en el propio contacto intrusivo entre las calizas devónicas y la granodiorita, desarrollándose en situaciones en que el contacto intrusivo corta las juntas de estratificación de los carbonatos. En el exoskarn de los skarns de wollastonita, se desarrollan principalmente dos zonas metasomáticas: una típica de los skarns cálcicos representada esencialmente por wollastonita y otra constituida por idocrasa, esta última formada por diferentes generaciones de idocrasa de diferente composición y color. La granodiorita en el contacto con el skarn, muestra la formación de un endoskarn representado por la formación de hedenbergita, el cual según se puede observar texturalmente tiene lugar en condiciones magmáticas.

El interés del estudio de este tipo de skarn, radica en el gran desarrollo que localmente presenta la zona de la wollastonita, así como en las posibilidades económicas como roca ornamental.

A partir del dominio de estabilidad de las paragénesis silicatadas presentes, se deduce que los skarns de wollastonita de la Cerdanya se han formado a una temperatura superior a 550 °C, por un fluido acuoso ( $X_{\text{CO}_2} < 0.03$ ) a 2 Kbars de presión.

**EVOLUCION MINERALOGICA DEL TERCIARIO DE LA CUENCA DEL EBRO EN EL SECTOR TUDELA-ARNEDO.**

GONZALEZ LOPEZ,J.M.; FERNANDEZ-NIETO,C.; MUÑOZ,A.; LOPEZ-AGUAYO,F.

Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

El área estudiada se sitúa en el sector occidental de la cuenca del Ebro. Las facies reconocidas forman parte de las Unidades Tectosedimentarias A3, A4 y A5 (Oligoceno superior - Aragoniense medio) caracterizadas por Muñoz (1991) y representan la sedimentación en sistemas aluviales relacionados lateralmente con áreas lacustres de carácter evaporítico: La parte superior de la UTS A3, representada en el perfil de Lodosa, está constituida por un tramo detrítico-evaporítico (lutitas, areniscas y yesos) sobre el que aparece otro fundamentalmente detrítico (lutitas y areniscas). La UTS A4, representada en los perfiles de Lodosa, Serrezuela, Pradejón y Tudela, aparece formada por dos tramos mixtos detrítico-evaporíticos (lutitas, areniscas, yesos y calizas) situados en la base y en el techo de la unidad y por un tramo central fundamentalmente evaporítico (yeso, anhidrita, glauberita, halita, etc.). La UTS A5 representada en los perfiles de Serrezuela, Pradejón y Tudela está constituida por lutitas y areniscas, intercalando en su parte más alta niveles carbonatados.

La asociación mineralógica se recoge en la Tabla 1, en la que se incluyen los valores medios correspondientes a la unidades tectosedimentarias propuestas.

UNIDADES	Ca <sup>2+</sup>	Do <sup>2+</sup>	%	%	Pcp	M.A.	S	Cl	K	So	MgCO <sub>3</sub>
A5 TU 24) SEA	19.22 (2.22)	3.51 (3.29)		23.12 (11.22)	3.22 (1.73)	48.91 (10.75)	79.70 (7.99)	14.54 (6.58)	3.45 (5.24)	2.29 (4.34)	2.44
A4 TU 23) SEA LDA	9.73 (1.73)	10.42 (9.42)	1.60 (2.20)	21.33 (8.30)	3.83 (2.27)	56.20 (9.49)	84.78 (6.43)	12.24 (4.93)	2.78 (2.79)		6.65
A3 TU 19) LDA	9.27 (3.70)	9.70 (1.40)		21.22 (8.50)	3.30 (1.21)	45.90 (11.22)	83.26 (5.50)	13.80 (2.68)	4.40 (5.74)	--	4.69

No obstante, en algunos de los niveles inferiores muestreados en las unidades A3 y A4 aparecen sales tales como halita, anhidrita o mirabilita en cantidades poco importantes (<5%), que no se incluyen en la tabla. Asimismo, en la Tabla 2 se recogen las razones mineralógicas medias calcaita/dolomita, carbonatos+yeso/silicatos, dolomita+yeso/silicatos y el porcentaje en moles de MgCO<sub>3</sub> en carbonatos.

UNIDADES		Ca1/Dol		CO3+Y/Sil		Dol+Y/Sil		%M. CO3Mg	
A5	TU		26.3		0.49		0.02		1.25
	PRA	5.10	0.97	0.31	0.19	0.05	0.09	2.44	4.39
	SEA		6.86		0.32		0.04		2.00
A4	TU		1.43		0.31		0.13		5.67
	PRA	0.54	0.00	0.21	0.20	0.15	0.20	6.65	8.11
	SEA		0.09		0.17		0.17		8.14
	LOA		1.60		0.21		0.08		3.27
A3	LOA	1.95		0.40		0.14		4.69	

La utilización de las razones segunda y tercera de las citadas se debe a que posiblemente parte de la calcita tenga carácter heredado, lo que podría llevar a confusión en la determinación de la superposición de ambientes. Este hecho se confirma al analizar la composición mineralógica de las areniscas muestreadas, en las que el contenido en calcita es muy variable.

La ruptura entre las unidades A3 y A4, establecida previamente por criterios de campo, se manifiesta mineralógicamente en una variación de las razones que sugiere la progradación de la A4 sobre la A3 que en su parte superior tendría un carácter más distal. No obstante, al disponer solo de un perfil, Lodosa, para determinar el tránsito entre estas dos unidades, las variaciones mineralógicas que lo indican no pueden generalizarse.

Respecto a la ruptura entre las unidades A4 y A5, los resultados del análisis mineralógico ponen de manifiesto que los cambios que la marcan se producen sistemáticamente en niveles inferiores a los indicados por criterios de campo. En este caso los más significativos han sido el incremento en las razones carbonatos+yeso/silicatos y calcita/dolomita por una parte y la disminución de dolomita+yeso/silicatos y, consecuentemente, en el porcentaje en moles de MgCO<sub>3</sub> en carbonatos por otra. Estas variaciones indican de nuevo una progradación de la unidad superior en respuesta a los procesos de actividad diastrófica en los relieves marginales de la cuenca. El desfase en la ubicación de la ruptura por criterios mineralógicos respecto a los de campo podría justificarse por la posición relativa de los perfiles en el dispositivo sedimentario, en relación con el tipo de ruptura supuesta correspondiente al paso de una actividad diastrófica acelerada a desacelerada.

Muñoz, A. (1991). "Análisis tectosedimentario del Terciario del sector occidental de la Cuenca del Ebro." Tesis Doct. (En redacción).

## NOTA SOBRE LA MINERALOGIA Y PETROLOGIA DE LA FORMACION ZARAGOZA EN EL SONDEO PURASAL.

GARCIA VEIGAS,J.(1); FERNANDEZ NIETO,C.(2); ORTI,F.(1)

(1)Dpt. Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona

(2)Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

El sondeo mecánico a testigo continuo de PURASAL (SP), objeto de estudio, está emplazado en el interior de la mina La Real (Remolinos, Zaragoza) y corta los materiales de la Fm.Zaragoza hasta una profundidad de 106 m. Estos son principalmente salinos y corresponden al tramo halítico principal que se desarrolla en la Unidad Superior miocena (U.S.) diferenciada por Torrescusa y Klimowitz (1990). Este tramo queda estratigráficamente por debajo de la potente unidad de sulfato cálcico que aflora en el sector central de la cuenca del Ebro y caracteriza a la Fm. Zaragoza.

El sondeo muestra una mineralogía muy sencilla y monótona de halita, anhidrita y glauberita, con cantidades muy subordinadas de dolomita y calcita, además de cuarzo y minerales de la arcilla (illita, clorita, esmectitas y algunos interestratificados irregulares). El yeso está prácticamente ausente y falta cualquier sulfato de K o Mg. El material dominante es el salino.

Esta serie halítica se presenta en capas bien estratificadas con texturas de sales primarias (hopper y chevron) marcadas por abundantes inclusiones fluidas, aunque localmente la sal es transparente por disolución y reprecipitación diagenética. La anhidrita es microcristalina y de litofacies nodular y se desarrolla preferentemente en los niveles arcillosos que se intercalan entre la sal. Algunos nódulos y micronódulos de anhidrita se sitúan también sobre la propia halita, a la que reemplazan y pseudomorfizan. Las litofacies y texturas tanto halíticas como anhídricas son similares a las descritas por Ortí y Pueyo (1977) en el frente de explotación de la mina. Localmente se dan ciclos diagenéticos bien definidos por un horizonte de halita primaria y otro de disolución que comprende anhidrita nodular, insolubles lutíticos y cemento de halita transparente.

En el sondeo, los indicios así como la presencia de glauberita aumentan progresivamente con la profundidad: a partir de los 27m se registra los primeros pseudomorfos de glauberita, de tamaños desde milimétricos a centimétricos, ahora ocupados fundamentalmente por anhidrita y halita; la primera capa de glauberita, de 30 cms, aparece a los 59m; a partir de los 80 m y hasta la base del sondeo, la presencia de glauberita es ya prácticamente constante.

Las texturas de la glauberita oscilan entre masas oscuras microcristalinas y fábricas idiomórficas (prismas monoclinicos de tendencia tabular). Estas últimas son de tamaños cristalinos muy variables, entre milimétricos y centimétricos, y dan lugar a litofacies organizadas en bandas o bien agrupadas en rosetas, masas nodulares o estructuras de deformación de aspecto enterolítico, en las que los cristales se disponen perpendicularmente a las bandas o láminas. Estas litofacies son propias del crecimiento intersticial de la glauberita, que con

frecuencia muestra una reorganización plástica de las fábricas cristalinas, quedando éstas afectadas por la compactación. No se observan texturas propias de depósito bajo lámina de agua. La halita transparente actúa frecuentemente como un cemento de la glauberita, en particular en sus fábricas de mayor tamaño cristalino. Se observa ocasionalmente ciclos de glauberita basal (con cemento halítico) y sal primaria a techo, de pocos centímetros de potencia.

La distribución de glauberita preferentemente hacia la base del sondeo SP coincide con lo ya registrado en el antiguo "sondeo de Remolinos" (Fernández-Nieto y Galán, 1979), perforado también en el interior de la mina a unos cien metros del que aquí estudiamos, e igualmente coincide con lo que se ha descrito en las unidades de la Fm. Lerín (tránsito Oligoceno-Mioceno) de la zona de Alcanadre (Ortí et al., 1986). El significado de esta distribución glauberítica en las potentes series sulfatado-salinas del Mioceno de la cuenca del Ebro se desconoce con precisión.

Debido al carácter diagenético y "postglauberítico" de la anhidrita, cabe plantearse que la secuencia paragenética original fue de: yeso+glauberita, glauberita+halita, halita. Sin embargo, la total ausencia de yeso, incluso como pseudomorfos, indica que también pudo darse directamente una paragénesis de: glauberita, glauberita+halita, halita.

Al igual que fue observado en el frente de explotación de Remolinos, la anhidrita nodular representa episodios de dilución temprana con retrodiagénesis y reemplazamiento de las fases primarias, en este caso halita y glauberita. Esta observación quizá podría aplicarse, en parte, a otros depósitos de glauberita del Terciario peninsular, en los que los sondeos muestran una paragénesis de anhidrita, glauberita y halita. Por otro lado, muchas unidades yesíferas de las grandes formaciones centrales del Terciario en la cuenca del Ebro presentan abundantes pseudomorfos lenticulares entre la anhidrita nodular (yeso primario en superficie), supuestamente de antiguos macrocristales de yeso primario. Posiblemente, algunos de estos pseudomorfos también podrían ser de glauberita precursora, dando ello al fenómeno glauberítico una mayor relevancia de la hasta ahora supuesta.

#### REFERENCIAS

FERNANDEZ NIETO, C. y GALAN, E. (1979). Soc. Esp. Mineralogía, Vol extra 1: 51-65.

ORTI, F. y PUEYO, J.J. (1977). Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona, 32: 167-202.

ORTI, F. SALVANY, J.M. ROSELL, L. PUEYO, J.J. y INGLES, M (1986). Libro Guía de la Excursiones, XI Congr. Esp. Sedimentología (Barcelona). 2.1-2.40

TORRESCUSA, T y KLIMOWITZ (1990). Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante. (Eds. F.Ortí y J.M. Salvany). ENRESA-Univ.Barcelona: 102-122

## MINERALOGIA DE LOS ARENALES COSTEROS DE PLAYA SANTIAGO. LA GOMERA.

DE LA FUENTE CULLELL,C.(1); SANFELIU MONTOLIO,T.(2)

(1)Dpr. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

(2)Dpto. de Geología. Universidad Jaime I de Castellón.

### INTRODUCCION

La determinación de la mineralogía de los sedimentos es un trabajo de investigación mineralógica interesante por cuanto proporciona datos valiosos sobre la acción que los procesos geodinámicos han realizado en determinada área geográfica y su incidencia sobre los minerales y rocas aflorantes. Como quiera que éstos constituyen el núcleo aportador de materiales al sedimento, con el estudio de éste se puede conocer su naturaleza y hasta reconstruir la dinámica mineral desencadenada y cuyos últimos residuos constituyen el propio sedimento.

El estudio mineralógico se engloba en este interés no solo por el conocimiento de su naturaleza mineral sino porque ayuda a determinar indirectamente los procesos de meteorización, alteración degradativa, transporte y sedimentación que han dado lugar a estas arenas.

En este trabajo se estudian las arenas de Playa Santiago, en la costa S. de la isla de La Gomera, se determina la mineralogía de estos arenales y se hace un seguimiento de la variación mineralógica producida por la dinámica de meteorización, transporte y sedimentación de los materiales que procedentes de la descomposición de las rocas de los barrancos de Imada, al O., Benchijigua, al E. y Santiago, en el que convergen, han dado origen a estas arenas.

### CONTEXTO GEOLOGICO

La Gomera es una isla de una gran altitud media y muy abrupta orografía. Esto hace que la falta de espacio urbano lleve a la utilización de los abanicos aluviales que se abren en la terminación costera de los barrancos, como es el caso de Playa Santiago o de la capital, San Sebastián. El encajamiento de estos barrancos que, pese a su corto recorrido, tienen fuerte pendiente ocasiona que sus avenidas revistan espectacular violencia y arrastren grandes cantidades de materiales aun cuando éstos sean pesados, -el peso específico de estos minerales es elevado-, que se depositan al atenuarse el perfil del cauce de los barrancos, lo cual aquí sólo ocurre cerca de la

desembocadura y por ello las playas formadas tienen una estrecha franja arenosa y el sedimento aluvial lo forman principalmente guijarros y cantos rodados.

#### QUIMISMO Y MINERALOGIA DE LOS BASALTOS DE IMADA-BENCHIJIGUA-SANTIAGO.

Estos basaltos constituyen el material geológico original del que provienen las arenas. Son pliocénicos y se hallan relativamente alterados por los efectos de la meteorización. Se estudiaron 6 muestras, (LG-1 y LG-3) de Imada, (LG-2 y LG-4) de Benchijigua, y (LG-5 y LG-6) de Santiago.

Su composición química es como sigue:

MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	TOTAL
LG-1													
LG-2	43.90	3.94	12.05	9.00	6.90	.17	9.74	10.60	2.55	.90	.73	16.65	100.47
LG-3	43.70	4.80	13.20	6.43	8.40	.17	5.90	10.65	3.69	1.43	1.25	15.75	99.62
LG-4	45.10	3.11	10.65	8.82	5.44	.16	11.35	11.13	2.37	.36	.55	14.86	99.04
LG-5	44.90	3.93	13.05	7.52	6.88	.17	7.90	10.96	2.76	.97	.83	15.15	99.86
LG-6	44.80	4.08	14.65	7.22	7.14	.16	6.39	10.59	2.83	1.25	.79	15.15	99.90
	44.25	3.76	12.30	7.65	6.58	.17	8.97	11.80	1.98	1.17	.78	14.95	99.41

Por lo que se refiere a la mineralogía presentan las siguientes fases minerales detectadas por DRX: Plagioclasas (Labradorita), Forsterita, Fayalita, Magnetita, Augita, y Hematites.

El análisis difractométrico de las arenas nos revela la presencia de Olivino, (Forsterita, Fayalita), Augita, Magnetita, Labradorita, Hematites, poca Clorita, tipo Amesita, y Serpentininas (Greenlita, serpentina férrica).

Se advierte que la cloritización es muy débil, escasa.

Comparando las composiciones mineralógicas de los basaltos y de las arenas a las que dan origen se concluye claramente que los minerales de éstas proceden de aquellos y que los procesos de meteorización y transporte han ocasionado las alteraciones serpentinosas del Olivino y cristalizaciones concomitantes de Magnetita; a su vez, las alteraciones feldespáticas, muy incipientes (damouritización) podrían evidenciarse con la presencia, escasa pero segura, de las cloritas.

Esta composición mineralógica de las arenas de Playa Santiago está de acuerdo con las condiciones genéticas de estos arenales que provienen de procesos de meteorización y alteración mineralógica poco desarrollados y procesos de fragmentación mecánica con arrastres violentos pero de corto trayecto completados con la acción mecánica del oleaje.

-0-0-0-0-0-0-0-0-

## **FORMACION DE MATERIA VITREA POR MECANISMOS TECTONICOS: EL CASO DE LA ISLA DE LOS ESTADOS.**

ACEVEDO, R.D.(1)(2)

(1) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo.

(2) Centro de Investigaciones en Recursos Geológicos. Ramirez de Velasco 847. 1414 Buenos Aires, R. Argentina

Muestras de roca bandeada, compuesta por finas capas plegadas alternantes de cuarzo y calcita recristalizados y arcillas con materia orgánica grafitizada, proporcionan un interesante caso de generación de materia vítrea debido a microplegamiento.

Los ejemplares en cuestión han sido obtenidos en el extremo sur del continente americano, en Isla de los Estados, al naciente de la isla Grande de Tierra del Fuego y constituyen pequeños pliegues disarmónicos de escala mesoscópica desarrollados a favor de un proceso de deformación local en los límites de un cuerpo porfírico ácido emplazado en lutitas pizarrosas y areniscas margosas.

Aunque recuerda la formación de pseudotaquilitas e incluso podría ser homologable con la de buchitas, el caso que aquí se presenta muestra mecanismos simples de generación de vidrio en un medio de esfuerzos cizallantes que controló la fusión de la asociación cuarzo-arcillas-carbonato de calcio bajo condiciones metamórficas de bajo grado pero con una aguda focalización de calor y consecuente alto estado térmico en las superficies de deslizamiento interlaminares. La materia vítrea así formada se alojó entonces en otras capas, muy delgadas, conformes a la disposición de las anteriores, comenzando, por enfriamiento consecuente, un evento final de devitrificación parcial.

Análisis preliminares por microsonda electrónica muestran la composición de un alúminosilicato cálcico para la materia vítrea investigada.

## CARACTERIZACION MINERALOGICA DE LAS UNIDADES LITOLOGICAS DIFERENCIADAS MEDIANTE LANDSAT TM EN EL AREA DE ALCANTARILLA (MURCIA).

YOUNIS,M.T.(1); MELIA,J.(2); BUENDIA,A.(1); BASTIDA,J.(1)

(1)Dpto. de Geología. Universidad de Valencia. (Campus de Burjassot).

(2)Dpto. de Termodinámica. Universidad de Valencia. (Campus de Burjassot).

El conjunto del area se halla situado en la procion noroccidental de las Cordilleras Béticas, en la provincia de Murcia (SE de España), (hojas 911, 912 y 933 del M.N. 1/50.000).

Los materiales reconocidos en las areas de trabajo se sitúan en dos conjuntos tectoestratigraficos: "Unidad de Mula" y "Unidad de depositos mio-pliocenos post-mantos". Los afloramientos de la Unidad de Mula estan representados por calizas nummuliticas del Eoceno, con escaso recubrimiento de suelo.

Los depositos post-mantos presentan un variado conjunto de formaciones: calcarenitas, margas, margas con yesos, yesos, depósitos volcanoclásticos y rocas volcánicas masivas, correspondientes al Tortoniense superior, Messiniense y Plioceno de las Unidades post-mantos.

Sobre la Unidad de Mula se tiene una cubierta vegetal representada por matorral (con predominio de romero), existiendo áreas de labor intensiva (barbecho blanco), almendro, albaricoquero, asi como pino carrasco con matorral, en las inmediaciones.

Los depósitos post-mantos presentan cubiertas vegetales de matorral, matorral-espartizal, barbecho blanco, almendro, olivar y eventualmente transformaciones en regadio. Las cubiertas edáficas presentan escaso desarrollo vertical, siendo los tipos de suelos mas frecuentes: litosoles y fluvisoles calcáricos.

Se ha efectuado tratamiento digital de imágenes, además de medidas espectroradiométricas de campo y estudio petrográfico-mineralógico de los minerales. Se pone en manifiesto que la composición de falso color de las bandas 7,5,1 como RGB permite identificar unidades litológicas; habiendose diferenciado afloramientos de yesos (absorción en las bandas 5 & 7 del sensor TM); las margas se han discriminado de calizas(fuerte depresión en la banda 7 asociada a los grupos hidroxilo de los minerales arcillosos).

La combinación de falso color de las bandas 7,5,3 como RGB ha permitido identificar areniscas y arcillas rojas ricas en Fe (transición electrónica  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , en la banda 3). Mediante relación de bandas 5/7,3/1,3/2y 7/3 se perfecciona la discriminación de litología.

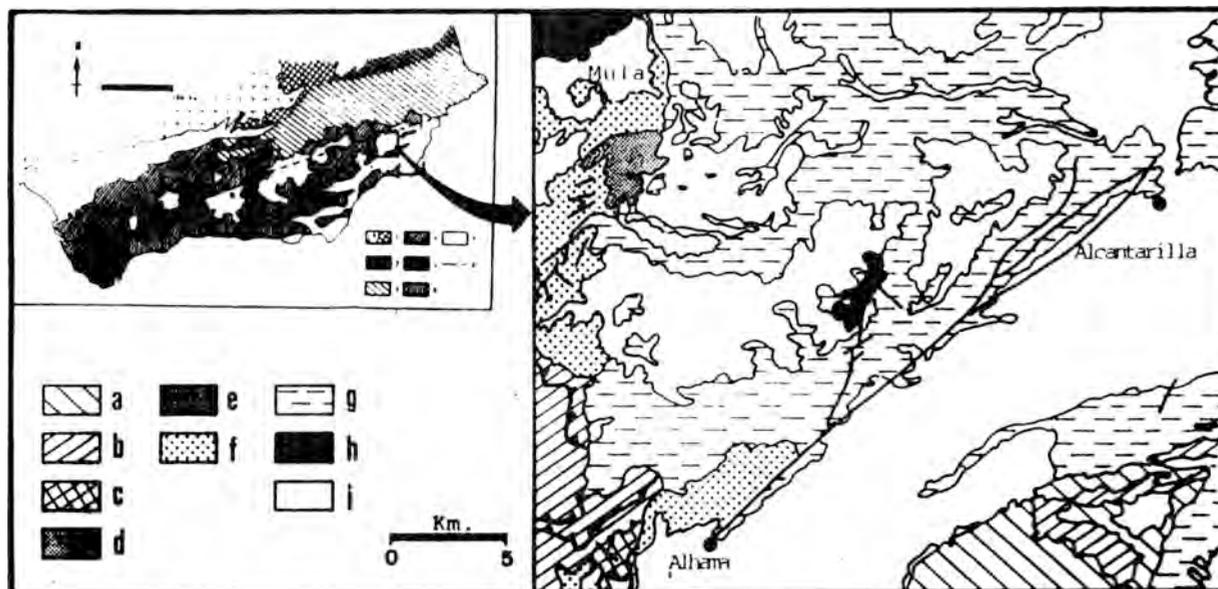


Figura . A. Situación del área en el esquema general de las Cordilleras Béticas: 1. Meseta Ibérica y su cobertura; 2. Dominio ibérico; 3. Zona Prebética; 4. Zona Subbética y Penibético; 5. "Dominio de los flyschs"; 6. Zonas Internas; 7. Neógeno postmantos; 8. Accidente de Crevillente. B. Esquema geológico del área correspondiente a la imagen analizada: a. Alpujárride; b. Maláguide; c. Zonas intermedias; d. Jurásico (Lías); e. Calizas nummulíticas del Eoceno; f. Calcarentas, calciruditas y margas (Mioc. medio-Tort. inferior); g. Calcarentas, margas y yeso (Tort. superior-Plioceno); h. Basaltos alcalinos (Mioceno sup.); i. Cuaternario indiferenciado.

## **MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DE LA MINA DE FLUORITA DE RUEGO (BIELSA, HUESCA)**

FANLO GONZALEZ, I.; SUBIAS PEREZ, I.; FERNANDEZ-NIETO, C.

Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

Ya desde antiguo se conoce la existencia de numerosos filones de Pb-Zn-(Ag,F) en el Pirineo oscense, al NW de la localidad de Bielsa, que dieron lugar a importantes explotaciones conocidas como "Complejo minero de Bielsa-Parzán". Estos filones encajan, generalmente, en materiales devónicos y pérmicos.

La mina de Ruego se encuentra situada en la Sierra de Liena, y presenta dos características que la diferencian del resto de las mineralizaciones del citado complejo: 1) la fluorita es la mena principal, siendo los sulfuros muy minoritarios y 2) encaja en materiales graníticos.

Las Orogenias Hercínica y Alpina afectaron a los materiales que afloran en el área de estudio dando lugar a una estructura compleja (Unidad del Manto de Gavarnie).

El trabajo ha consistido en la realización de la cartografía de la zona, la situación y descripción del yacimiento, y la recogida de muestras representativas para ser estudiadas posteriormente en el laboratorio.

Las técnicas de estudio de las diferentes muestras han sido: difracción de rayos-X, microscopía de luz transmitida y reflejada, microsonda electrónica y análisis químicos por ICP e INAA.

El mineral más abundante es la fluorita, que aparece junto a

pequeñas cantidades de galena, esfalerita, calcopirita, pirita y tetraedrita.

Las fluoritas presentan unos contenidos en REE bastante elevados ( $X=370$  ppm), observándose una anomalía positiva en Eu (3.30) y negativa en Ce (0.53). Los espectros de distribución de lantánidos son comparables, a grandes rasgos, con los correspondientes a rocas ígneas ácidas (Cullers & Graf, 1984).

Del estudio de lantánidos se puede deducir que las fluoritas del filón de Ruego se han generado en un medio abierto a partir de un fluido que no ha variado su composición sustancialmente.

La proporción Ga/Ge en esfaleritas, usada como geotermómetro (Möller, 1985), arroja un rango de temperaturas entre 180° y 220°C.

#### BIBLIOGRAFIA

Cullers, R.L. & Graf, J.L.: Rare-earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks-ore petrogenesis. In: Rare earth element geochemistry, Develops in Geochemistry, 2, 275-308; Ed. Henderson, P. (1984).

Möller, P. (1985): Develop and Application of the Ga/Ge-Geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. Monograph Series on Mineral Deposits 25, 15-30.

## RELACIONES ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA MINERALIZACION DE LA MINA VICTORIA (VALLE DE ARAN, ESPAÑA)

PUJALS, I.(1); SOLDEVILA, J.(2)

(1) Dpt. de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia. Universitat Autònoma de Barcelona. (08193, Bellaterra).

(2) Dpt. de Geologia, Unitat de Geotectònica. Universitat Autònoma de Barcelona. (08193, Bellaterra).

En este trabajo se realiza el estudio estructural del yacimiento de mina Victoria, situado en el Valle de Arán (zona axial pirenaica), con el fin de poner de manifiesto la relación entre la morfología de la mineralización y los sucesivos episodios deformativos que han afectado el área.

Los materiales presentes en la zona estudiada son de edad paleozoica (Cambro-ordovícico y Silúrico). En la figura 1 se presenta un mapa geológico de este área. La serie cambro-ordovícica está constituida por una potente sucesión detrítica formada por cuarcitas y esquistos, con un nivel carbonatado en la parte superior, de edad Ashgill. Por debajo de este nivel carbonatado, y ocupando siempre una posición estratigráfica constante, se distribuyen los diferentes indicios minerales de la zona: minas Solitaria, Sauvadera, Font dels Lladres y el yacimiento de mina Victoria. Este último es el más importante, con leyes que se sitúan alrededor del 10% (Zn+Pb) y ha producido 60.000 t. de Zn+Pb.

La mineralización está principalmente constituida por niveles de sulfuros masivos, de geometría compleja. El mineral dominante es la blenda y está acompañada por galena, pirita, calcopirita y pirrotina. La ganga está formada por cuarzo, clorita, sericita y pequeños niveles ricos en turmalina. Es de destacar también la presencia de gahnita. Localmente los sulfuros se encuentran removilizados dentro de estructuras generadas durante la deformación y el metamorfismo hercínicos.

Desde el punto de vista estructural, en el sector de mina Victoria se pueden diferenciar tres fases de deformación, que se caracterizan por:

Fase I - Pliegues isoclinales tumbados, que desarrollan una esquistosidad paralela o subparalela a la estratificación. Ésta es la dominante en el área y presenta las características de una *schistosity*.

Fase II - Pliegues abiertos de dirección E-W a ESE-WNW. Localmente se desarrolla una crenulación, subvertical, en relación a sus planos axiales.

Fase III - Kink-bands, de plano axial también subvertical, homoaxiales a los pliegues de fase II.

En la figura 2 se presentan los estereogramas de la disposición de la foliación dominante en el área, y de los principales elementos estructurales de los pliegues de fase II.

El resultado de este estudio pone de manifiesto que los niveles mineralizados son paralelos a la estratificación y que están afectados por los procesos deformativos y metamórficos posteriores (fig. 3). Así, los pliegues de fase I dan lugar a que la esquistosidad se disponga paralela a los niveles mineralizados en los flancos de los pliegues, o que corte a éstos con ángulos altos en las zonas de charnela. Las pequeñas reconcentraciones observadas se disponen a lo largo de los planos axiales de los pliegues mayores (Fase II) y kink-bands tardíos (Fase III).

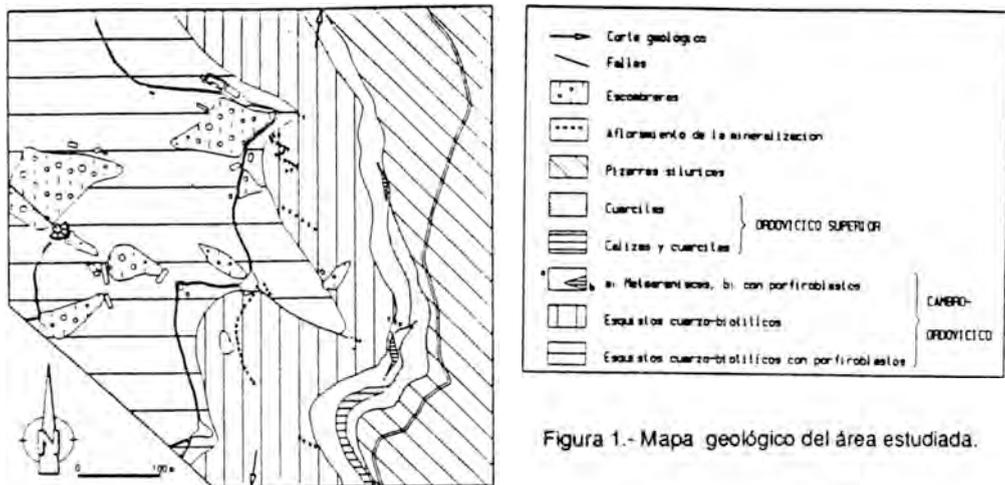


Figura 1.- Mapa geológico del área estudiada.

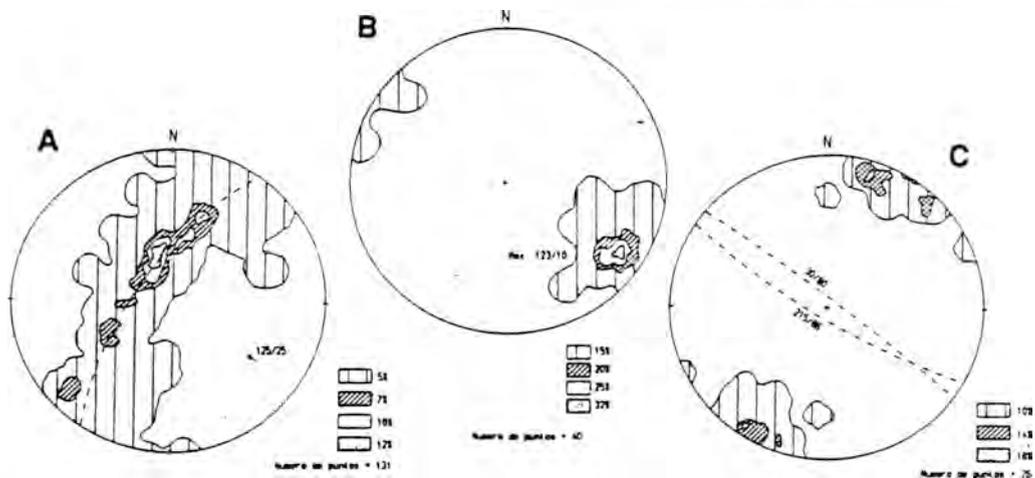


Figura 2.- A: Contornos de los polos de la esquistosidad dominante (fase I).  
 B: Contornos de los ejes de los pliegues de fase II.  
 C: Contornos de los polos de los planos axiales de los pliegues de fase II

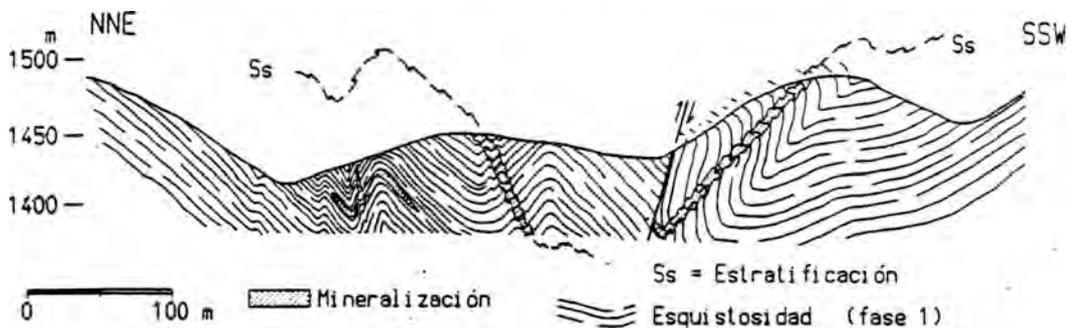


Figura 3.- Corte geológico de Mina Victoria, mostrando los pliegues que afectan a la esquistosidad de primera fase, y la disposición de la mineralización.

**INCLUSIONES FLUIDAS EN FLUORITAS DE LOS YACIMIENTOS ESTRATOLIGADOS DE SIERRA DE LUJAR Y TURON (SE DE ESPAÑA). NOTA PRELIMINAR.**

MORALES RUANO, S.; FENOLL HACH-ALI, P.; GERVILLA, F.

Departamento de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterranea. Universidad de Granada y CSIC.

Los numerosos afloramientos de F-Pb-Zn-(Ba) que se encuentran en la cobertera carbonatada triásica del Complejo Alpujárride de las Cordilleras Béticas (e.g. Sierra de Baza, borde NO de Sierra Nevada, Sierra de Lújar, Cerro del Toro, Turón, Benínar, Sierra de Gádor) se consideran de origen sedimentario y/o diagenético temprano dado su estricto control sedimentario (Martin et al., 1984). Sin embargo observaciones realizadas en algunos de estos depósitos (Sierra de Lújar y Turón) y datos preliminares de inclusiones fluidas obtenidos recientemente hacen pensar en la posibilidad de un origen distinto del estrictamente sedimentario.

Por otra parte la paragénesis de dichos depósitos (Gervilla, 1985; Gervilla et al., 1985; Fenoll Hach-Alí, 1987) está formada por fluorita (mayoritaria) y galena y esfalerita que localmente pueden llegar a ser predominantes. Como minerales minoritarios se encuentran piritita, calcopiritita y sulfosales de plomo y cobre (geocronita, jordanita, enargita). La ganga está formada por calcita, dolomita, cuarzo y materia orgánica. Como minerales de alteración supergénica aparecen cerusita, covellina, hemimorfita, anglesita y smithsonita.

Del estudio de los sistemas  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl-(CaCl}_2\text{)}$  y  $\text{H}_2\text{O-NaCl-(CaCl}_2\text{)}$  en las inclusiones fluidas de las fluoritas se han obtenido temperaturas de homogeneización comprendidas entre 90°C y 290°C presentando un máximo en torno a los 260°C. La salinidad de dichas inclusiones está comprendida entre 20% y 30% en peso equivalente de NaCl.

Estos datos confirman en parte el origen sedimentario y/o diagenético de las mineralizaciones pero queda por explicar la(s) causa(s) de los elevados valores que alcanzan las temperaturas de homogeneización. Una primera interpretación podría ser considerar dichas temperaturas como una consecuencia de los efectos del metamorfismo que han podido sufrir dichas mineralizaciones en las zonas aquí estudiadas, aunque este hecho queda por confirmar y quedará posiblemente dilucidado cuando se disponga de los datos correspondientes al estudio de REE en dichas fluoritas y los resultados de isótopos estables en los sulfuros y los carbonatos asociados, actualmente en realización.

## REFERENCIAS

- Gervilla, F.(1985): Las mineralizaciones de F-(Pb-Zn) del Coto Minero de Turón (Granada). Tesis de licenciatura, Universidad de Granada, Granada. (Inédita).
- Gervilla, F., Torres Ruiz, J., Martín, J.M., Fenoll Hach-Alf, P. (1985): Los depósitos de F-(Pb-Zn) del Coto Minero de Turón (Granada). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 8, 219-228.
- Fenoll Hach-Alf, P.(1987): Los yacimientos de fluorita, plomo, cinc y bario del Sector Central de la Cordillera Bética. Universidad de Granada, 127p. ISBN: 84-338-0689-0.
- Martín, J.M., Torres Ruiz, J., Velilla, N., Fenoll Hach-Alf, P. (1984): Paleokarstic lead-zinc-fluorite deposits in shallowing upward sequence in the triassic of the Alpujarride (Betic Cordillera, Southern Spain). In: "Singenesis and epigenesis in the formation of mineral deposits", Wanschkuhn, A., Kluth, C. y Zimmerman, R.A. (Eds.) Springer-Verlag. Alemania.

*(Este trabajo está financiado por el Proyecto PS88-107 de la C.I.C.Y.T. y por el Grupo de Investigación (GIMPY) nº 4028 de la Junta de Andalucía).*

## PRIMEROS DATOS SOBRE MINERALIZACIONES DE CINABRIO EN LOS MATERIALES DEL BUNTSANDSTEIN DEL AREA DE XOVAR (SIERRA DE ESPADAN, CASTELLON)

TRITLLA, J.(1); CARDELLACH, E.(2); PLANA, F.(3)

- (1) Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona.
- (2) Dpt. de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogía. Universitat Autònoma de Barcelona.
- (3) Institut de Ciències de la Terra (J. Almera), CSIC. Barcelona.

En la rama SE de la Cordillera Ibérica (Sierra de Espadán, Provincias de Castellón y Valencia) existen numerosas mineralizaciones e indicios de cinabrio, localmente acompañado de baritina, encajadas en materiales de edad Triásica. Las labores principales se localizan en el término municipal de Xovar (Castellón), en la zona denominada "El Hembrar", habiendo estado en activo hasta principios de los años setenta.

Las mineralizaciones encajan, hasta donde han podido ser reconocidas, en el tramo medio de la facies Buntsandstein (B2), formado mayoritariamente por areniscas, a favor de fracturas de dirección aproximada NNW, que desarrollan brechas de potencia métrica, constituidas por una matriz de material finamente triturado ("gauge") que engloba fragmentos centi-decimétricos de roca encajante. Estos materiales constituyen el núcleo del anticlinal de la Sierra de Espadán.

A favor de dichas fracturas se desarrolla una importante silicificación de los materiales encajantes, puesta de manifiesto por el lixiviado de los óxidos de hierro presentes en el cemento, y su reemplazamiento por sílice (cuarzo), provocando la decoloración de la roca original. Posteriores movimientos de dichas fracturas, provocan la introducción de fragmentos de la roca silicificada en las brechas. Esporádicamente se desarrollan pequeñas fracturas secundarias, de orden centimétrico, que crean espacios vacíos en donde precipita la sílice, en forma de cristales hialinos de cuarzo.

En las labores superiores, el cinabrio es el principal mineral de mercurio presente. Se halla en forma de pátinas de color rojo rubí impregnando las superficies estriadas de las "gauge", o bien en forma de pequeños agregados terrosos, del mismo color que los anteriores, en cavidades o recubrimientos sobre cristales idiomórficos de cuarzo. En ambos casos, se encuentra íntimamente mezclado con minerales de la arcilla (esencialmente illita). El análisis mediante difracción de RX de estos agregados ha puesto de manifiesto la presencia, además del cinabrio, de *corderoita* ( $Hg_3S_2Cl_2$ ), y de *estibiconita* ( $Sb_3O_6(OH)$ ), íntimamente mezclada con los anteriores.

Se ha llevado a cabo un estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en cuarzo, a partir de un muestreo realizado en dos niveles de las labores superiores:

a) *Labores en superficie*: brecha oxidada, constituida por cuarzo (cristales idomórficos en cavidades) junto con pseudomorfos de siderita en limonita y cinabrio pulverulento. Las inclusiones fluidas primarias son bifásicas, con una relación líquido/vapor (l/v) de 0.9, temperaturas de homogeneización (Th) de 180 a 260°C y una temperatura de fusión final del hielo (Tfm) entre -20 y -4°C, correspondientes a valores de salinidad del 4 al 23% en peso de NaCl equivalente.

b) *Galería Diana*: situada en un nivel inferior al anterior. Las muestras consisten en agregados drúsicos de cuarzo junto con cinabrio pulverulento a favor de pequeñas fracturas, y baritina accesoria. Las inclusiones fluidas primarias son bifásicas, presentan una relación l/v de 0.9, temperaturas de homogeneización (Th) entre 205 y 240°C, con temperaturas de fusión final del hielo (Tfm) comprendidas entre -23 y -13°C, que corresponden a salinidades del 6 al 22% en peso de NaCl equivalente.

Los primeros datos isotópicos del azufre dan valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de -11‰ para el cinabrio y de +11‰ para la baritina. El azufre del cinabrio parece estar relacionado con una fuente orgánica (lixiviado de niveles ricos en materia orgánica). El sulfato de la baritina procede de una fuente distinta, probablemente superficial, relacionada con agua marina de edad Triásica y/o lixiviado de evaporitas de dicha edad.

(Este trabajo ha sido parcialmente financiado por un "Ajut a Joves Investigadors", convocatoria 1989, de la C.I.R.I.T., Generalitat de Catalunya).

## **DISTRIBUCION DE LA MINERALIZACIONES HIDROTERMALES EN LAS ZONAS INTERNAS DEL RIF AL NORTE DE TETUAN (MARRUECOS)**

FKIHECH, A.; FENOLL HACH-ALI, P; GERVILLA, F.

Dpto. de Mineralogía-Petrología, Facultad de Ciencias e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. Universidad de Granada-CSIC. 18002 GRANADA.

En la región comprendida entre Tetuán y Ceuta (Norte de Marruecos) existen numerosos yacimientos hidrotermales de Sb-Pb- Zn-Cu-Co-Ni-Ag, algunos de los cuales han tenido una gran importancia económica hasta épocas recientes. Geológicamente, esta región está constituida por una serie de unidades tectónicas (mantos) superpuestas perteneciente a los dos grandes Complejos que integran de abajo a arriba, las zonas internas de la cadena rifeña: los Sebides y los Ghomárides. En este área, los Sebides muestran una sucesión metapelítica con grado metamórfico decreciente desde los esquistos y cuarcitas de la base de la Unidad de Beni-Mzala (con la asociación moscovita-biotita- distena ó estauroлита- andalucita) hasta la unidad superior, Unidad de Tizgarine, constituida esencialmente por filitas. El edificio Ghomárides está estructurado, a su vez, por tres Unidades (denominadas en sentido ascendente Unidad de Akailli, Unidad de Koudiat-Tizian y Unidad de Beni-Hozmar) compuestas por una alternancia variable de calizas, areniscas y pizarras poco o nada metamorfizadas, de edad Silúrico a Permo-Triásico (Chalouan, 1986; Ouazzani, 1986).

Tras el apilamiento de las unidades descritas algunos de los contactos de cabalgamiento volvieron a actuar como superficies de despegue, iniciando un proceso extensional complejo (García- Dueñas et al 1990). En relación con uno de estos contactos (cabalgamiento de los Ghomárides sobre los Sebides) se encuentran los distintos tipos de mineralizaciones que se disponen paralelamente según una dirección NE-SW y se sitúan en bloques desplazados por fallas E-W.

En conjunto se pueden diferenciar dos grandes grupos de mineralizaciones, unas polimetálicas y otras constituidas casi exclusivamente por estibina. En las primeras se encuentran diversas asociaciones:

I) Cu-Co-Ni-Sb-As-(Ag?). Presenta una asociación mineral constituida por pirita, cobaltina, calcopirita, siegenita rica en Co, esfalerita, galena, ullmanita y bournonita, en la cual se puede diferenciar una etapa de mineralización arseniada previa a otra con antimonio.

II) Cu-Pb. Su asociación mineral incluye bornita, calcopirita, galena y tetraedrita.

III) Cu-Pb-Zn. Muestra una clásica asociación de pirita, calcopirita, galena y esfalerita en proporciones que varían de unos indicios a otros. Localmente se encuentran asociadas a los yacimientos de antimonio.

IV) Pb-Zn-Cu-Sb-Ag. La asociación mineral contiene galena, esfalerita, pirita, calcopirita, tetraedrita, freibergita y bournonita.

La mayor parte de las mineralizaciones encajan en materiales devónicos (sobre todo las de Sb) y/o carboníferos de la Unidad de Akaili, mientras que la mineralización de Hriyech, además de presentar una asociación tipo (I) única, encaja en materiales más profundos en la pila de mantos, (filitas de la Unidad de Tizgarine). La asociación tipo (II) es un caso especial que se encuentra en materiales más superiores.

De lo anteriormente expuesto se puede concluir que el despegue extensional de la Unidad de Akaili (Ghomárides) sobre la de Tizgarine (Sebtides), ha jugado un papel determinante en la movilización de las soluciones mineralizadoras. Aunque no se puede asegurar ni la procedencia de las soluciones, ni la importancia de un proceso multifásico responsable de las diversas paragénesis, la existencia de asociaciones con Co-Ni-As y la superposición de otras con Sb-Cu-Pb-Zn-Ag, sugieren un origen profundo de las soluciones, relacionado con las rocas ultramáficas y las migmatitas existentes en los Sebtides y una evolución espacio-temporal de las mismas durante su migración hacia la superficie. El último episodio de esta evolución vendría marcado por la formación de las mineralizaciones de Sb.

## REFERENCIAS

CHALOUAN, A. (1986): Les nappes Ghomarides (Rif septentrional, Maroc), un terrain varisque dans la chaîne alpine. Tesis, Univ. Estrasburgo, Francia.

GARCIA DUEÑAS, V.; Balanyá, J.C.; Esteras, M.; Sandoval, N. y Bahmad, A. (1990): La formación del Arco de Gibraltar y su evolución tectónica neógena. IIIer Colloque intern. sur le Lieson Fixe Europe-Afrique a travers de Detroit de Gibraltar. Données du site, Geologie 1-21. Marrakech (Maroc).

OUAZZANI-TOUHAMI, M. (1986): Structures et recristalisations associées dans des zones de cisaillement: nappes de Mascate (Oman) et nappes de Federico s.l. (Rif interne, Maroc). Tesis, Univ. Estrasburgo, Francia.

*(Este trabajo está financiado por el Proyecto PS88-107 de la C.I.C.Y.T. y por el Grupo de Investigación (GIMPY) nº 4028 de la Junta de Andalucía).*

**LAS MINERALIZACIONES DE Fe SEDIMENTARIAS ASOCIADAS A LOS METASEDIMENTOS SILURICOS EN EL SECTOR SW DEL SINFORME DE ALCAÑICES (ZAMORA)**

GIL AGERO, M.; MORO, M.C.

Departamento de Geología. Universidad de Salamanca.

Las mineralizaciones de Fe silúricos son muy numerosas como señala ESPARZA ARROYO (1.986) en su tesis Doctoral "Los castros de la Edad de Hierro del Noroeste de Zamora". Este autor pone de manifiesto la existencia de numerosos afloramientos ferruginosos en las proximidades de dichos castros, con muestras evidentes de haber sido explotados durante esa época, y llega a reconocer, en algunos parajes, estaciones minerometalúrgicas.

Las mineralizaciones que se describen en este trabajo se encuentran en el sector SW. del Sinforme, concretamente junto a la localidad de Sejas de Aliste. Presentan una estructura bandeada y están constituidas por una alternancia de niveles milimétricos a centimétricos de liditas y minerales de Fe. Los primeros, de color negro, están formados por cuarzo microcristalino, sericita, y abundantes restos de radiolarios silicificados y de materia carbonosa. Los segundos, también de color negro o marron oscuro cuando están oxidados, están constituidos por hematites como mineral fundamental y cuarzo microcristalino y sericita como accesorios, y goethita como secundario. Estos niveles de minerales de Fe tienen una textura laminada, debido a la alternancia de lechos microcristalinos de hematites masivos con otros de naturaleza más silico-arcillosa.

El nivel de Fe bandeado cartografiado tiene una longitud aproximada de 250 m. y una potencia media de 20 m.. Se encuentra interestratificado en la base de una serie silúrica constituida por una alternancia de pizarras ampelíticas, liditas y rocas piroclásticas que por comparación con series vecinas parece corresponder al tramo basal de la denominada serie de San Vitero (MARTINEZ GARCIA, 1.973), de edad Wenlock Superior.

Desde el punto de vista químico estas mineralizaciones de Fe se caracterizan por la baja relación Co/Zn y sus bajos contenidos en Ni, Co y Cu. Si se representan los contenidos en Al, Si, Fe, Mn, Cu, Ni y Co en los diagramas ternarios de JAMES (1.969), BONATTI et al. (1.972), TOTH (1.980) y en el binario V/Ti de LOBERG Y HORNDACHN (1.983), se observa que la representación gráfica de todos ellos, queda dentro del campo de los yacimientos de Fe hidrotermales.

Estas mineralizaciones, por las características texto-estructurales, mineralógicas y químicas que presentan, permiten ser interpretadas como singenéticas o diagenéticas precoces y de origen hidrotermal. Se habrían formado por la precipitación del Fe y de la SiO<sub>2</sub> aportados a la cuenca por soluciones hidrotermales relacionadas con fenómenos volcánicos.

#### REFERENCIAS

- BONATTI, E.; FISHER, D.E.; JOENSUU, O.; RIDELL, H.S. and BEYTH, M. (1.972). *Ecom. Geol.*, 67, pp. 717-730.
- ESPARZA ARROYO (1.986). Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca.
- JAMES, H.L. (1.969). In : Degens, E.T. and Ross, D.A. (eds) *Hot Brines and recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 525-532.
- LOBERG, B.E.H. & HORWDAHL, A.K. (1.983). *Mineral Deposita*, 18, pp. 487-504.
- MARTINEZ GARCIA, E. (1.973). *Stv. Geol. Salm.*, 5, pp. 7-106.
- TOTH, J.R. (1.980). *Geol. Soc. Am.*, 91, pp. 44-54.

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Investigación Nº PS 88-0039, subvencionado por la D.G.I.C.Y.T.

## LAS MINERALIZACIONES DE VARISCITA ASOCIADAS A LOS MATERIALES VOLCANO-SEDIMENTARIOS SILÚRICOS DEL SINFORME DE TERENA, ENCINASOLA (PROV. DE HUELVA)

MORO, M.C.(1); GIL AGERO, M.(1); MONTERO, J.M.(1); CEMBRANOS, M.L.(1); PEREZ DEL VILLAR, L.(2); FERNADEZ, A.(1); HERNANDEZ, E.(1).

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca.

(2) Departamento de Ciencias Geológicas del CIEMAT. Madrid.

De las investigaciones realizadas y en curso, sobre las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silúricos del Sinforme de Alcañices (Zamora), dentro del Proyecto de Investigación de DGICYT Nº PS 88-0039, se han obtenido dos aportaciones importantes. La primera, de carácter eminentemente teórico, como es el conocimiento, en parte, de las características metalogenéticas de dichas mineralizaciones. La segunda, de carácter más práctico, el establecimiento de criterios y guías de prospección para la localización, en otras zonas, de posibles mineralizaciones de esta naturaleza (MORO et al., 1991).

La segunda aportación se materializa en el reconocimiento de indicios de variscita, mediante la prospección aeroradiométrica y litogeoquímica del Uranio en los metasedimentos silúricos, que en la provincia de Zamora ha dado excelentes resultados. Por está razón, se ha comenzado a utilizar en otros silúricos de distintos puntos de España, obteniéndose igualmente resultados positivos.

En este trabajo se describen, por primera vez las mineralizaciones de variscita, asociadas a los materiales silíceos, chert y/o liditas y ocasionalmente pizarras ampelíticas, silúricos del Sinforme de Terena, situadas en el término de Encinasola, al NO. de la provincia de Huelva. De la existencia de anomalías radiométricas en esta zona se tuvo conocimiento por los trabajos geológicos que la Empresa Nacional del Uranio S.A. (ENUSA), había realizado en ella (INGEMISA, 1982).

Estas anomalías radiométricas se reconocieron sobre el terreno, comprobando efectivamente que están ligadas a un tramo de pizarras ampelíticas, liditas y metavulcanitas del silúrico de la zona. Este tramo

presenta una gran continuidad lateral y tiene una potencia variable entre 35 y 50 m. Igualmente, se pudo comprobar durante los trabajos de campo que existe una relación espacial directa entre estas anomalías radiométricas y las mineralizaciones de variscita, dadas tradicionalmente como crisocola. No obstante, en la zona también se han reconocido indicios de mineralizaciones de Cu.

Las investigaciones realizadas en estas mineralizaciones permiten caracterizarlas química y mineralógicamente. Se encuentran rellenando fracturas anastomosadas de las rocas silíceas encajantes, tienen un color verde translúcido característico y un grosor superior a los 5 cm. Presentan una estructura masiva, compacta, brechoidea, y un tamaño de grano fino.

#### REFERENCIAS

INGEMISA(1982). - Estudio Geológico en el Ordovícico - Silúrico al sur de Encinasola(Huelva)

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de investigación Nº PS 88-0039, subvencionado por la D.G.I.C.Y.T.

## ESTUDIO MINERALÓGICO Y CRISTALOQUÍMICO DE LA MINERALIZACIÓN ESTANNÍFERA DEL ÁREA MINERA DE BARQUILLA (SALAMANCA)

MURCIEGO MURCIEGO, A.(1); GONZALO CORRAL, F.J.(2); MARTIN POZAS J.M.(1); GARCIA SANCHEZ, A.(3); PELLITERO PASCUAL, E.(1); AÑORBE URMENETA, M.(1).

- (1) Dpto. de Geología, Universidad de Salamanca.
- (2) MYTA, Zaragoza.
- (3) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. CSIC Salamanca.

El yacimiento de Barquilla, situado al SW de la provincia de Salamanca, cerca de la frontera portuguesa y constituido por las minas Aurora, Fuentes Villanas y La Inesperada está formado por un extenso campo filoniano cuya dirección varía de N-S a N 70° E y el buzamiento entre 5 y 80° al SE. Estos filones, cuya potencia es muy variable (de algunos milímetros a superior a un metro) y cuya corrida es superior a 2 Kms, están encajados en materiales del Complejo Esquistos-Graváquico ( esquistos, cuarcitas, calcoesquistos) y relacionados espacialmente con una fractura tardihercínica que atraviesa la zona en dirección NE-SW.

La observación macroscópica y microscópica, tanto en luz transmitida como en luz reflejada, de más de un centenar de muestras tomadas en las galerías, calicatas y sondeos que la Empresa Minera del Duero, S.A. ha efectuado en la zona ha permitido establecer la siguiente asociación mineral: Casiterita, Columbo-Tantalita, Microlita, Apatito, Albita (Cleavelandita), Montebrasita, Cuarzo, Sericita, Fluorita y diferentes fases sulfuradas (Cernyita, Greenockita, Herzbergita, Tetraedrita, Mohita, Calcopirita, ....) que constituyen un episodio mineralizador claramente posterior al representado por la Casiterita, Columbo-tantalita y Microlita, a los que bordean, englobando, en ocasiones, totalmente, y corroen.

El objeto de este trabajo es el estudio de la mineralización de Sn, materializada en el mineral mena por excelencia de este elemento, la Casiterita, de la que se han distinguido dos generaciones: Casiterita I y II.

**\*La Casiterita I** se presenta en cristales bipiramidales de color negro, brillo submetálico y tamaño de hasta algunos centímetros que forman agregados cristalinos en las salbandas e interior de los filones. Son cristales fracturados, bordeados y, a veces, corroídos por el resto de los minerales, salvo la Columbo-Tantalita y la Microlita que suelen aparecer englobados en ella como inclusiones primarias, además de como exsoluciones en el caso de la Columbo-tantalita. En microscopía de luz transmitida es fuertemente pleocroica, de marrón a marrón rojizo intenso, con parches de tonalidades amarilla e incolora y está maclada.

**\*Y la Casiterita II** que aparece en cristales bipiramidales aislados o en agregados con forma de estrella, de color negro, pero de tamaño inframilimétrico, siempre ligados a la Sericita ( $\pm$  Fluorita y Apatito II), tanto en el interior y salbandas del filón, donde es abundante en las proximidades de la Casiterita I corroída, induciendo a pensar en la formación (en parte o totalmente) a expensas de esta última, como en el encajante próximo al filón transformado en Sericita. En microscopía de luz transmitida es de color marrón oscuro rojizo, apenas pleocroica, sin zonación y sin inclusiones en su interior.

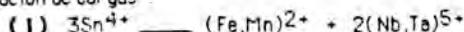
La Casiterita I muestra una amplia variación en el contenido de Sn, del 99.9% hasta el 83.5% (porcentaje catiónico). Las principales impurezas implicadas en tal disminución son: Fe, Nb, Ta y Ti cuyos contenidos máximos son 5.26%, 6.58%, 6% y 2%, respectivamente. Los contenidos en Nb y Ta se encuentran entre los más elevados de los citados hasta ahora en los estudios de casiteritas de yacimientos de diseminación y pegmatíticos del mundo (Cerny et al., 1985; Wang, 1988). No sólo la paragénesis mineral en la que se encuentra sino también sus propiedades mineralógicas y su composición química incluyen este mineral en el grupo de las casiteritas pegmatíticas.

En la Casiterita II la variación del contenido de Sn es menor que en la anterior, desde el 99.7% hasta el 92.95%. Aunque las impurezas son las mismas que en la casiterita I, sus contenidos son sensiblemente más bajos, con máximos de hasta el 1.6% de Ti, 1.8% de Fe y 3.6% de Nb. Un elemento que experimenta una importante reducción es el Ta cuya concentración oscila entre el límite de detección (450 ppm) y el 0.88%.

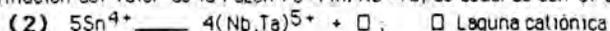
Los diferentes mecanismos que se proponen para la incorporación del Fe, Mn, Nb y Ta se discuten en función del valor de la razón  $Fe+Mn/Nb+Ta$  y de su coeficiente de correlación:

\* El elevado coeficiente de correlación ( $R=0.94-0.99$ ) entre los pares de elementos (Fe,Mn) y (Nb,Ta), indicativo de que la entrada de éstos se realiza, esencialmente, de forma acoplada, junto al valor de la razón  $Fe+Mn/Nb+Ta$  en torno a 0.5 son compatibles con el

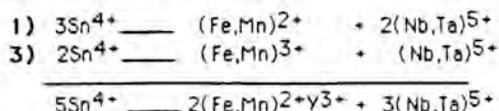
mecanismo de compensación de cargas :



\* Una gran parte de los análisis efectuados se caracterizan por un excedente de (Nb,Ta) sobre el (Fe,Mn) (Fe+Mn/Nb+Ta comprendido entre 0.25 y 0.5) para los que se aboga por el mecanismo anterior, pudiendo entrar el (Nb,Ta)<sup>5+</sup> excedentario, responsable de la disminución del valor de la razón Fe+Mn/Nb+Ta, de acuerdo con el siguiente mecanismo



\* Los valores de la razón Fe+Mn/Nb+Ta dentro del intervalo 0.5-1 que, aunque en pequeña proporción, también, existen se explican por la intervención de los mecanismos de compensación de cargas (1) y (3)



Segun que el valor se aproxime más a 0.5 o a 1, predominará el mecanismo (1) o el (3), respectivamente

\* Para Fe+Mn/Nb+Ta = 1 se propone el mecanismo de compensación de cargas (3)

\* Y, finalmente, para aquellos valores superiores a 1, que suponen un excedente de Fe no compensado por el (Nb,Ta), aquél podría ser incorporado a la red de la casiterita como Fe trivalente mediante el siguiente acoplamiento:



La Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica del Fe<sup>3+</sup> corrobora la existencia de este ion en la estructura de la Casiterita ocupando cinco diferentes centros paramagnéticos denominados: SN (centro de sustitución normal), I1, centro de sustitución, considerado, inicialmente, como intersticial y para el que se ha propuesto una sustitución del tipo (4) (Dusausoy et al., 1988), Sd1, centro de sustitución deformado y Sd2 y Sd3, centros de sustitución deformados asignados al Fe<sup>3+</sup> acoplado al Nb<sup>5+</sup> y al Ta<sup>5+</sup>, respectivamente (Ruck et al., 1989). Si se compara el elevado contenido en Fe, Nb y Ta de estas casiteritas con la baja intensidad de los espectros RPE del Fe<sup>3+</sup> se deduce que sólo una pequeña parte del Fe está como Fe<sup>3+</sup>, acoplado o no a los iones pentavalentes Nb y Ta, y el resto debe estar como Fe<sup>2+</sup>, deducción acorde con la obtenida a partir de la razón Fe+Mn/Nb+Ta y del coeficiente de correlación entre ambos pares de elementos.

Se concluye que las propiedades mineralógicas y la composición química de ambas generaciones de Casiterita incluyen a estas en el grupo de casiteritas de ambientes pegmatíticos cuyos elevados contenidos en Nb y Ta y la gran abundancia de microinclusiones de Niobotantalatos, sobre todo, en la Casiterita I, hacen de ellas una fuente potencial de extracción de estos dos elementos de gran importancia estratégica en las tecnologías punta.

## BIBLIOGRAFIA

- CERNY, P., ROBERTS, W.L., ERCIT, T.S. and CHAPMAN, R. (1985). -Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless Pegmatite, Pennington County, South Dakota. Amer. Mineral., 70, 1044-1049.
- DUSAUSOY, Y., RUCK, R. et GAITE, J.M. (1988). -Study of the symmetry of Fe<sup>3+</sup> sites in SnO<sub>2</sub> by electron paramagnetic resonance. Phys. Chem. Minerals, 15, 300-303.
- RUCK, R., DUSAUSOY, Y., NGUYEN TRUNG, C., GAITE, J.M. and MURCIEGO, A. (1989). -Powder EPR study of natural cassiterites and synthetic SnO<sub>2</sub> doped with Fe, Ti, Nb and Nb. European Journal of Mineralogy, 1, 343-352.
- WANG, R. (1988). -Etude mineralogique et cristallographique de cassitérite, niobotantalates et minéraux du granite de Beauvoir (Allier). Implications métallogéniques. These Doct. Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 204 pp.

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS PEGMATITAS GRANITICAS DE SIERRA ALBARRANA (CORDOBA, ESPAÑA): MINERALES CON ELEMENTOS RAROS.**

GONZALEZ DEL TANAGO, J.(1); PEINADO, M.(2); BRANDLE, J.L. (3).

(1) Dpto. de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense. Madrid 28040.

(2) Dpto. de Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca.

(3) Instituto de Geología Económica, Universidad Complutense. 28040 Madrid.

El Campo Pegmatítico Granítico de Sierra Albarrana, (provincia de Córdoba, España) está constituido por un cortejo de pegmatitas graníticas de origen migmatítico; ocupa una dimensión de casi 50 Km<sup>2</sup> y tiene una forma elongada, paralela a las estructuras metamórficas regionales. La morfología, en general, tabular de estos cuerpos, de longitudes que llegan a hectométricas pero de escasa potencia, sugiere un desarrollo bajo un fuerte control estructural, vinculado al metamorfismo regional. (González del Tánago y Peinado, 1990 a y b)

Este campo, en el sentido de Cerny (1982), presenta una zonalidad a escala de afloramientos configurada por una simetría bilateral respecto al plano axial de la Sierra, manifestada por diversas características morfológicas, texturales y, sobre todo, mineralógicas. En base a estas particularidades, se distinguen en este campo, dos grupos de pegmatitas: "G" y "E" que dan lugar a su vez a 7 tipos diferentes.

Los minerales primarios que contienen elementos raros, en el sentido de Cerny (1982), en cantidades significativas, son más bien escasos: berilo y uraninita (Carbonell, 1941); Branerita (George, 1949); monacita (Arribas, 1967); Nb - rutilo (Fenoll, 1983); crisoberilo (González del Tánago et al., 1984) xenotima (González del Tánago y Peinado, 1988); así como torita, Ce - allanita, circón y niobita - tantalita.

Se señalan algunas características de estos minerales, así como su distribución dentro de los tipos diferentes de pegmatitas. Los resultados de la analítica convencional y

microsonda han permitido conocer algunos aspectos geoquímicos de estos minerales haciendo posible interpretar y discutir su significado dentro del peculiar contexto de las pegmatitas de Sierra Albarrana.

Algunas de las características geoquímicas más destacables de estos minerales son: en las toritas el elevado contenido de  $UO_2$ , que llega en algunos casos puntuales hasta el 10.83 por ciento en peso, así como también el alto contenido en  $P_2O_5$ ; en la brannerita su contenido global medio inferior al 1 por ciento en  $ThO_2$ , y de hasta un 2.21 por ciento de  $PbO$ , el cual aparece desigualmente repartido dentro de cada cristal; las monacitas y allanitas estudiadas tienen una relación media  $Ce_2O_3 / La_2O_3$ , es de 4.17 y 1.83, respectivamente, lo que permite clasificarlas como Ce - monacitas y Ce - La allanitas; la relación  $HfO_2 / ZrO_2$ , de los circones oscila entre 29.44 y 16.47 para los diversos cristales medidos; en las uraninitas los contenidos de  $PbO$  llegan hasta el 3.1 por ciento y su alteración reduce el contenido en  $UO_2$ , desde valores máximos de 95.03 por ciento a inferiores al 75 por ciento, incrementándose paralelamente los contenidos de  $SiO_2$  (hasta el 10.4 por ciento), de  $CaO$  (hasta el 3.72 por ciento), así como de  $ThO_2$ , al pasar la uraninita a uranofana y fosfuranulita; los óxidos de Nb - Ta son términos intermedios de la serie de niobita - tantalita con relaciones medias de  $FeO / MnO$  de 0.86 y de  $Nb_2O_5 / Ta_2O_5$ , de 0.54, así como rutilos con contenidos de hasta 20.45 por ciento de  $Nb_2O_5$  (ilmenorrutilos)

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Arribas, A. (1967): Bol. Real. Soc. His. Nat. 65, 157-170.  
Carbonell, A. (1941): Anal. Asoc. Esp. Cien. VI, 52-60  
Cerny, P. (1982): Mac. Short Course 7, 1-32.  
Fenoll, P. et al. (1983): Est. Geol. 39, 253-259.  
George, D.A. (1949): U.S. Atom. Ener. Com. 563, 198  
González del Tánago, J. et al. (1984): I Cong. Esp. Geol. t. II, 131-145.  
González del Tánago, J. y Peinado, M. (1988) Bol. Soc. Esp. Min. 11.2, 26-27.  
González del Tánago, J. y Peinado, M. (1990 a): Bol. Soc. Esp. Min. 13-1, 123-124.  
González del Tánago, J. y Peinado, M. (1990 b): B.G.M. 101, 678-680.

**CARACTERISTICAS PETROLOGICAS Y GEOQUIMICAS DE LOS GRANITOIDES, EN EL SECTOR DE BOHI-LAGO NEGRO, DEL MACIZO DE LA MALADETA (LERIDA)**

ARRANZ, E.; LAGO, M.; POCOVI, A.

Dept. de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias (Geológicas), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza.

El Macizo de la Maladeta (Pirineos Centrales) ha sido objeto de un detallado estudio cartográfico y petrográfico (Charlet, 1968, 1979, 1982), y posteriores aportaciones complementarias de índole petrogenética (Vitrac et al., 1980) ó sobre su comparación en el conjunto de los granitoides Tardi - Hercínicos (Enrique, 1989).

En este estudio (Arranz, en realización), se abordan los aspectos estructuroológicos y composicionales del sector de Bohí - Lago Negro (Lérida), que presenta una amplia diversidad tipológica (en litotipos representativos y en xenolitos) dentro de este macizo circunscrito.

La caracterización petrológica (gabros, granodioritas porfídicas y no porfídicas, granitos de dos micas, granitos enriquecidos en biotita, aplitas, pegmatitas y lamprófidos) está acompañada del análisis por microsonda en las fases minerales constitutivas (Opx, Cpx, Anf, Pl, Bi, Ms, Gt, Tur, etc.).

La detallada información obtenida del análisis geoquímico (Elementos mayores, LIL y HREE), en 20 muestras representativas de los litotipos citados, facilita precisar la naturaleza primitiva del magma y las condiciones de diferenciación, así como las relaciones genéticas de este plutón con los macizos circunscritos análogos en la cadena pirenaica.

Agradecimientos: Este trabajo forma parte de una Beca de Investigación (E. Arranz) del CONAI (Diputación General de Aragón). Ayudas complementarias corresponden al I.T.G.E. (Aragón) y al Institut d'Estudis Ilerdencs (1991)

## GEOQUIMICA DE LAS ANFIBOLITAS DE OSOR (MACIZO DE LES GUILLERIES, CADENAS COSTERO-CATALANAS). CARACTERIZACION DEL PROTOLITO Y PALEOAMBIENTE GEOTECTONICO.

RECHE ESTRADA, J.

Unitat de Petrologia i Geoquímica. Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Barcelona).

El macizo de Guilleries constituye un afloramiento de rocas paleozóicas deformadas y metamorizadas durante la orogénesis hercínica. La geología del macizo ha sido estudiada por varios autores (Van der Sijp, 1951; Durán, 1985). En esta comunicación se hará una síntesis de los resultados del estudio geoquímico realizado en las anfibolitas de Osor. Estas rocas constituyen un nivel de un espesor medio de unos 30 m. intercalado en el tramo inferior (Serie de Osor) de la sucesión cambro-ordovícica. La serie de Osor está formada predominantemente por metasedimentos pelíticos cuyo grado metamórfico corresponde a las zonas de la sillimanita y cordierita - feldespato potásico. De la secuencia de isogradas se deduce un gradiente metamórfico de campo del tipo andalucita - sillimanita (AnSi). El estudio de la trayectoria metamórfica ha puesto en evidencia la existencia de un episodio final de descompresión y enfriamiento a partir de unas condiciones máximas aproximadas de unos 3,5 - 5 Kbar. de presión y 630 °C de temperatura (Sebastián, Reche y Durán, 1991).

Las características básicas mineralógicas, texturales y estructurales del nivel anfibolítico son descritas por Durán, (1985). Esta autora distingue en base a la asociación mineral, tres tipos básicos de anfibolitas: Las anfibolitas con hornblenda ± cumingtonita, las anfibolitas con hornblenda + ortoanfibol ± cumingtonita y las anfibolitas con granate + cordierita + ortoanfibol. En base a una comparación con similares asociaciones descritas por James et. al. (1978) en la región de Ontario (Canadá), Durán, (1985) interpreta las variaciones en la asociación mineral de las anfibolitas como el resultado de variaciones en la composición química global. Asimismo, establece como probable protolito una roca volcánica básica de naturaleza basáltica, en base principalmente a criterios de campo, entre los cuales cita: la ausencia en las anfibolitas de ciertos niveles carbonáticos presentes en otras partes de la serie, el hecho de tratarse de un único nivel homogéneo de considerable espesor y la presencia de niveles con nódulos deformados de feldespato.

El estudio geoquímico de las anfibolitas de Osor ha puesto en evidencia las siguientes características: Del tratamiento utilizando los parámetros de Niggi (Leake, 1964), se deduce un probable origen ígneo del protolito. En cuanto a los contenidos en elementos mayoritarios, las anfibolitas muestran un rango composicional compatible con protolitos de tipo basáltico o basáltico - andesítico. Sin embargo pueden caracterizarse por: un contenido generalmente alto pero variable en Fe- total, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O, por un contenido generalmente bajo pero variable en MgO y Na<sub>2</sub>O, por un contenido altamente variable en SiO<sub>2</sub> y especialmente en CaO y por un contenido normal y prácticamente constante en TiO<sub>2</sub>, MnO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Utilizando la clasificación basada en el sistema NKCFMASH de Sumacher et. al., (1990), las composiciones analizadas corresponderían a anfibolitas normales, anfibolitas aluminicas pobres en Ca y anfibolitas ricas en Ca. Esta variación en las composiciones globales es, sin duda la responsable de la variación en

las asociaciones minerales presentes. Los elementos traza analizados muestran también concentraciones medias similares a las de los basaltos, caracterizándose por contenidos en Sr y Ba extremadamente variables. Todos los elementos analizados excepto el Ti, P, Mn, Nb y en menor grado Y, muestran bajos niveles de correlación con respecto al Zr, utilizado como elemento de referencia. Los elementos Ti, P y Zr son altamente inmóviles frente a los procesos post-magmáticos de alteración composicional (Pearce & Norry, 1979; Sheraton, 1984). Probablemente la variabilidad composicional y el bajo grado de correlación mostrado por el resto de los elementos sea debido a la influencia de procesos distintos a la cristalización fraccionada. En base a los elementos inmóviles (Zr, Ti, Nb, P), utilizando el análisis discriminatorio de Floyd & Winchester (1975, 1978) puede determinarse una naturaleza basáltica / basáltico - andesítica sub-alcalina para las anfibolitas. Por contra, si se utiliza la clasificación de Irvine & Baragar, (1971) en base al contenido en álcalis y sílice, parte de los análisis se representan en el campo alcalino. Es probable por tanto que el protolito original haya sido sometido a procesos de aporte de  $K_2O$ . El análisis discriminatorio del posible paleo-ambiente geotectónico utilizando los citados elementos inmóviles (Pearce & Cann, 1973; Meschede, 1986; Pearce & Norry, 1979) así como el análisis de la variación de los elementos normalizados con respecto a las condritas (Thompson et. al., 1984) o bien con respecto al MORB medio (Pearce, 1983) (Spiderdiagrams) y su comparación con los espectros de variación medios de basaltos representativos de diversos ambientes geo-tectónicos parece indicar para las anfibolitas un paleo-ambiente de intraplaca de tipo continental con ciertas influencias oceánicas. Estas influencias serían compatibles con un paleo-ambiente dominado por procesos de adelgazamiento cortical e inicio de la génesis de corteza oceánica. El alto contenido en  $Al_2O_3$  proporciona un carácter calcoalcalino. Sin embargo el alto contenido en Fe y la trayectoria de enriquecimiento en este elemento mostrada por los análisis, junto con el probable ambiente geotectónico son más compatibles con un protolito de tipo tholeiítico. Como el  $Al_2O_3$  parece ser inmóvil o disminuir claramente en los procesos post-magmáticos de alteración (Pearce, 1976; compilación de diferentes autores), si nos decantamos por un carácter tholeiítico, el alto contenido en Al podría deberse a procesos de asimilación de pelitas del encajante durante la cristalización o a mezcla de sedimentos pelíticos con material piroclástico. El alto contenido y la variabilidad en  $K_2O$ , junto a la disposición en picos característica de la parte izquierda de los DVN, apuntaría en la misma dirección. Sin embargo no se excluye la actuación de otros procesos de alteración. En particular la extrema variabilidad del Ca apunta a la presencia de procesos de meteorización submarina. Las anfibolitas que contienen la asociación con granate - cordierita y ortoanfibol se caracterizan por los menores contenidos en CaO y en  $Na_2O$ . La hipótesis más aceptada para el origen de este tipo de rocas es que las mismas resultan de la alteración de basaltos o de tobas basálticas debida a la interacción de estos protolitos con agua marina (Spear & Schumacher, 1982).

## SILICATOS DE Zr-Ti ASOCIADOS A PEGMATITAS DEL COMPLEJO ALCALINO DE TAMAZEGHT (H. ATLAS, MIDELT, MARRUECOS)

KHADEM ALLAH, B.(1); KADAR, M.(2); FONTAN, F.(1); MONCHOUX, P.(1)

- (1) Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Toulouse, France.  
(2) Société Ballande, Nouméa, Nouvelle-Calédonie.

El complejo alcalino de Tamazeght se sitúa en el borde septentrional del Alto Atlas Central, aproximadamente a 20 km al SE de Midelt (Marruecos), exhibiendo una forma elíptica según la dirección ENE-OSO. Este complejo aflora en el seno de calizas liásicas y consta de tres conjuntos petrográficos emplazados secuencialmente en tres etapas (Agard, 1984): (1) piroxenitas; (2) sienitas feldespáticas y (3) filones de carbonatitas, lamproítas y traquitas.

Asociados con las rocas sieníticas, y en una área lenticular de 5x1km, pueden distinguirse tres tipos de pegmatitas desde el punto de vista estructural, paragenético y textural:

1. Pegmatitas aapaíticas en la zona central:  $(Na+K)/Al > 1.2$  (Ussing, 1912), con forma filoniana y estructura interna zonada, que se caracterizan por una paragénesis variada de minerales de Zr y Ti:

a) Serie de la astrophilita-kupletskita, en la que se observan todos los términos desde astrophilita ( $Na_{1.28} K_{1.84} )_{3.12} (Ca_{0.24} Ce_{0.01} Fe^{2+}_{3.20} Mn_{3.04} Nb_{0.29} Al_{0.24} )_{7.02} (Ti_{1.84} Zr_{0.08} Nb_{0.01} )_{1.93} Si_8 O_{24} (O OH F_{0.64})_7$  hasta kupletskita ( $Na_{1.44} K_{1.60} )_{3.04} (Ca_{0.08} Fe^{2+}_{0.60} Mn_{5.52} Al_{0.24} Nb_{0.33} )_{6.77} (Ti_{1.03} Zr_{0.72} Nb_{0.19} )_{1.94} Si_8 O_{24} (O OH F_{1.15})$ . Los cristales poseen un hábito lamelar, con exfoliación basal, asociándose a lamprofilita, lorenzenita y lavenita.

b) Lamprofilita:  $Na_{2.95} (Sr_{1.28} Nb_{0.42} Fe^{2+}_{0.23} )_{1.93} (Ti_{2.71} Nb_{0.02} )_{2.73} (SiO_4)_4 (OH F_{1.52})$ , prismático-lamelar a fibroso-radial, y color marrón acaramelado.

c) Lorenzenita:  $Na_{2.04} (Ti_{2.08} Nb_{0.01} Fe^{3+}_{0.01} )_{2.1} Si_2 O_9$ , de hábito fibroso radial y color marrón amarillento.

d) Mangano-neptunita:  $(Na_{2.14} K_{0.96} Li_{2.51} )_{5.61} (Fe^{2+}_{0.13} Mn_{1.90} )_{2.03} Ti_2 Si_8 O_{24}$ : Representa el miembro manganesífero de las neptunitas de Vlasov (1966), y se encuentra asociado a kupletskita.

e) Rinkita-mosandrita, de fórmulas estructurales  $(Na_{0.82} Ca_{1.96} Ce_{0.12} La_{0.1} )_{4.26} (Ca_{0.29} Ti_{0.49} Th_{0.04} Nb_{0.01} )_{0.83} (SiO_4)_2 F_{1.86}$  y  $(Na_{0.78} Ca_{2.19} Ce_{0.01} )_{2.98} (Ca_{0.31} Nb_{0.02} Ti_{0.48} Nb_{0.02} Th_{0.06} )_{0.89} Si_2 O_7 (OH F_{1.96})$  respectivamente. Presentan un hábito fibroso a fibroso-radial, de color amarillo a marrón, asociándose con fluorita y cancrinita.

f) Titanio-lavenita:  $(Na_{0.98} K_{0.03} Ca_{0.91} )_{1.92} (Ca_{0.01} Fe^{2+}_{0.14} Nb_{0.82} Ti_{0.08} )_{1.05} (Ti_{0.93} Zr_{0.07} Nb_{0.01} )_{1.01} (Si_2 O_7)_0 / F_{0.78}$ , fibroso-radial y color marrón, coexiste con lavenita y eudialita.

g) Eudialita-eucolita:  $(Na_{2.82} K_{0.08} Ca_{1.64} Ce_{0.05} La_{0.05} )_{4.64} (Fe_{0.39} Mn_{0.47} )_{0.86} (Zr_{0.8} Ti_{0.04} )_{0.84} Si_6 O_{18} (OH, Cl)$ , apareciendo en forma de cristales rojo-

rosáceos, translúcidos, junto a lamprofilita y lavenita. La eudialita se altera a catapleita :  $(Na_{1.97} Ca_{0.03})_2 Si_3 O_9$ .

h) Rosenbuschita :  $Na_{1.08} Ca_{1.81} (Mn_{0.15} Fe_{0.02} Zr_{0.50} Ti_{0.38} Nb_{0.04})_{1.09} Si_{2.00} O_7 (O OH F_{1.31})$ , de hábito fibroso-radial y color blanco-terroso, se encuentra asociado con albita.

i) Lavenita:  $(Na_{1.65} K_{0.05} Ca_{0.30})_2 (Ca_{0.60} Mn_{0.12} Fe_{0.02})_{0.74} (Zr_{0.90} Ti_{0.08} Nb_{0.06})_{1.04} Si_{2.00} O_7 (O OH F_{1.28})$ , con un color amarillo-anaranjado y maclado polisintético.

j) Hiortdahlita:  $Na_{0.91} (Ca_{2.82} Mn_{0.02})_{2.84} (Zr_{0.68} Fe_{0.02})_{0.70} Si_{2.13} O_9 \cdot 3.67H_2O$ : blanco-grisáceo, asociado a lavenita y eudialita.

2. Pegmatitas transicionales en la zona intermedia:  $1 < (Na+K)/Al < 1.2$  (Ussing, 1912). Denominadas híbridas por Vlasov (1966), este tipo de pegmatitas muestra una estructura zonada, caracterizándose por la presencia simultánea de minerales miaskíticos (zircón, etc.) y agpáíticos ricos en Ca y Fe (rosenbuschita, astrofilita).

3. Pegmatitas miaskíticas en la periferia:  $(Na+K)/Al < 1$  (Ussing, 1912), generalmente filonianas y de naturaleza simple, con zircon y titanita como minerales tipomorfos:

a) Zircón:  $(Zr_{1.01} Hf_{0.01})_{1.02} Si_{0.98} O_4$ , exhibiendo un hábito prismático bipiramidal a pseudo-octaédrico.

b) Titanita:  $(Ca_{0.98} Ce_{0.01})_{0.99} (Ti_{0.92} Fe^{2+}_{0.07} Zr_{0.02})_{1.01} Si_{1.01} O_5$ , en forma de cristales automorfos, amarillentos y translúcidos, coexistiendo con zircón, biotita y apatita.

La distribución espacial de esta serie de pegmatitas indica un enriquecimiento centripeto en elementos alcalinos, Fe y componentes volátiles (F, H<sub>2</sub>O), a la par que un empobrecimiento en Ca. Este hecho se traduce en una complejidad paragenética en el mismo sentido, con el desarrollo de diversos minerales de Zr y Ti. En consecuencia, la distribución pegmatítica del macizo de Tamazeght concuerda con el modelo evolutivo que caracteriza a los grandes macizos alcalinos como Lovozero, Illimaussaq y la península de Kola.

#### BIBLIOGRAFIA:

Agard, J. et Permingeat. F .1984 . Etude du massif du Tamazeght. Non publié .

Ussing, N.V. 1912 . Geology of the country around Julianahaab greenland .Meddr Gronland, 38, p. 1-376.

Vlassov, K.A.; Kuz'menko, M.Z. and Es'kova, E.A. 1966 . The Lovozero alkali massif, ed. Olivier and Boyd, pp. 627.

## PRIMERA APARICION DE CERNYITA ( $Cu_2CdSnS_4$ ), UN ANALOGO CADMIFERO DE LA ESTANNINA EN ESPAÑA

MURCIEGO MURCIEGO, A.(1); GONZALO CORRAL, J.F.(2); BABKINE, J.(3); DUSAUSOY, Y.(3); SUAREZ BARRIOS, M.(1)

(1) Dpto. de Geología, Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Salamanca.

(2) MYTA, Zaragoza.

(3) Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie, Université de Nancy (Francia)

Existe un grupo de minerales con estructura cristalina similar a la de la Estannina, representados por la fórmula general  $A_2BCS_4$ , en la que: A = Cu, Ag, B = Fe, Zn, Cd y C = Sn, In, Ge. Estos minerales son: Estannina, Sakuraiita, Briartita, Kesterita, Hocartita y **Cernyita**. Este último ha sido descubierto por vez primera en las pegmatitas zonadas y complejas de las Minas Tanco (Manitoba, Canadá) y Hugo (Dakota del Sur, USA) y, recientemente, ha sido encontrado en el yacimiento de Barquilla (Salamanca), en el transcurso del estudio de su red filoniana y paragénesis mineral (Murciego, 1990), constituyendo, así, su tercera aparición en el mundo y su primera aparición en España. Los filones que contienen la Cernyita encajan en materiales del Complejo Esquisto Grauváquico y presentan una dirección que oscila entre N-S y N 70° E, con buzamientos al SE comprendidos entre 5 y 80°. La asociación mineral está formada por: Casiterita, Columbo-Tantalita, Microlita, Apatito, Montebrásita, Albita, Cuarzo, Sericita y Fluorita. La Cernyita es uno de los principales constituyentes de la paragénesis sulfurada formada, además, por Estannina, Graenockita, Tetraedrita, Herzbergita, Calcopirita, y Mohita que se encuentran tanto bordeando y rellenando fracturas en la Casiterita, a la que, en ocasiones, corroen y reemplazan, como de forma aislada. La Cernyita también aparece formando parte de una paragénesis de sulfuros con Calcopirita dominante, Estannina, Mawsonita, Estannoidita, Mohita, Cobre gris y Briartita "cadmífera" (Babkine et al., 1990) en las zonas de alteración próximas al filón constituidas esencialmente por Sericita ( $\pm$  Fluorita y Apatito). En los tres yacimientos en los que ha aparecido la Cernyita los sulfuros son constituyentes minoritarios o, incluso, raros.

La Cernyita pertenece al sistema tetragonal, Grupo Espacial  $I\bar{4}2m$  y su estructura es muy próxima a la de la Estannina (Szymanski, 1978). Las razones mineralógicas para considerar este mineral como una especie mineral aislada más que como miembro de la familia de la Estannina han sido discutidas por Kissin et al. (1978).

Macroscópicamente es de color gris acero, con brillo metálico; su raya es negra y la dureza de Mohs es de aproximadamente 4; no se aprecian ni formas cristalinas ni exfoliación. Microscópicamente, en luz reflejada, es de color gris claro con tinte "beige" en contacto con la casiterita, presenta una anisotropía que va de tonos grisáceos a marrones y está maclada.

Los análisis químicos a la microsonda electrónica (Tabla I) revelan que el contenido de Cd en la Cernyita de Barquilla es variable, desde el 16.45% hasta el 18.92% en peso, siendo este último contenido ligeramente superior al de la Cernyita de la mina Tanco (18.20% en peso) y muy superior al de la Cernyita de la mina Hugo (9.3% en peso). La fórmula general correspondiente a la Cernyita del yacimiento de Barquilla es:

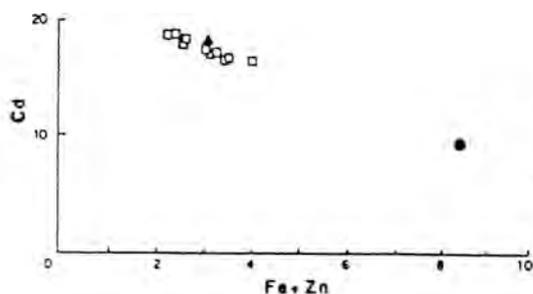
$(Cu,Ag,Bi)_2(Cd,Fe,Zn)SnS_4$  donde  $Cu \gg Ag \gg Bi$  y  $Cd \gg Zn \approx Fe$ , ligeramente diferente a la de la Cernyita de las minas Tanco y Hugo ( $(Cu,Ag)_2(Cd,Zn,Fe,Mn)SnS_4$ , donde  $Cu \gg Ag$  y  $Cd \gg Zn \gg Fe \gg Mn$ )

En los diagramas Cd/Fe+Zn y Cu/Cu+Sn-Cd/Cd+Fe+Zn (Figs. 1 y 2) se pone de relieve que los términos más puros de Cernyita son los del yacimiento de Barquilla y de la mina Tanco, mientras que la Cernyita de la mina Hugo se aparta sensiblemente de la fórmula ideal.

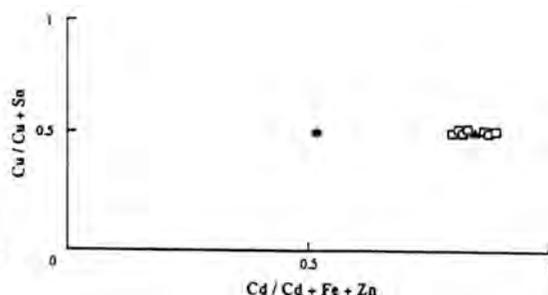
**TABLA I.** - Análisis químicos expresados en % en peso de la Cernyita del yacimiento de Barquilla ( 1 al 12 ) y de las minas Hugo (USA) y Tanco (Canadá) ( 13 y 14, respectivamente, Kissin et al., 1978).

Nº	S	Fe	Cd	Cu	Sn	Bi	Zn	Ag	Total
1	27.30	1.63	17.42	26.58	24.18	0.26	1.69	0.94	100.00
2	27.29	1.71	17.28	26.65	23.98	—	1.62	1.01	99.54
3	26.89	1.64	17.46	25.91	24.27	—	1.50	1.02	98.69
4	26.85	1.24	18.43	25.66	24.23	0.15	1.45	1.55	99.56
5	26.98	1.19	18.50	25.95	24.21	0.11	1.52	1.59	100.05
6	26.72	1.18	18.92	25.83	24.43	0.03	1.10	1.63	99.84
7	26.89	1.12	18.83	26.06	24.14	0.09	1.36	1.57	100.06
8	27.09	2.76	16.71	27.57	24.45	0.05	0.87	—	99.53
9	27.85	2.99	16.45	27.59	24.77	—	1.12	—	100.77
10	27.67	2.42	17.39	27.67	24.30	—	0.75	—	100.20
11	27.54	2.78	16.46	27.57	24.56	—	0.76	0.01	99.68
12	27.45	2.26	17.94	26.86	24.12	0.12	0.38	0.08	99.21
13	28.5	3.6	9.3	28.1	26.3	n.a	4.9	0.02	100.8
14	26.9	1.1	18.2	26.5	24.9	n.a	2.0	0.20	99.8

n.a. - No analizado



**Fig. 1.** - Variación del contenido en Cd en relación con la variación del contenido en Fe+Zn de la Cernyita de Barquilla (□), Tanco (▲) y Hugo (●).



**Fig. 2.** - Representación en el diagrama binario Cu/Cu+Sn - Cd/Cd+Fe+Zn de las Cernyitas. Misma simbología que en la figura anterior.

## BIBLIOGRAFIA

- BABKINE, J., DUSAUSOY, Y., MURCIEGO, A. et GONZALO CORRAL, J.F. (1990). - Un nouveau sulfure cadmifère,  $Cu_2CdGeS_4$ , apparente à la Briartite, de la mine de Barquilla (Espagne) C.R. de la Sté Fr. Minér. Cristallogr., vol. 2/1, 47.
- KISSIN, S.A., OWENS, D.R. and ROBERTS, W.L. (1978). - Cernyite, a copper-Cadmium-Tin sulfide with the stannite structure. Canadian Mineralogist, 16, 139-146.
- MURCIEGO MURCIEGO, A. (1990). - Estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita. Relación con su génesis. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 613 pp.
- SZYMANSKI, J.T. (1978). - The crystal structure of Cernyite,  $Cu_2CdSnS_4$ , a Cadmium analogue of stannite. Canadian Mineralogist, 16, 147-151.

**MICAS DE LA SERIE MOSCOVITA-MICA DE Li-LEPIDOLITA ASOCIADAS A PEGMATITAS DEL AREA DE LA FREGENEDA (SALAMANCA)**

RODA, E.; VELASCO, F.; PESQUERA, A.

Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Bilbao.

En el área de La Fregeneda (extremo NO de Salamanca) aparecen numerosas pegmatitas y cuerpos pegmatoides encajando en materiales infraordovícicos del Complejo esquisto-grauváquico. En este sector, y en base a criterios mineralógicos, geológicos, estructurales y geoquímicos, se pueden establecer los siguientes tipos de pegmatitas, a medida que nos alejamos del contacto con el granito de Lumbrales, que limita la zona en su parte meridional:

- (1) Filones compuestos principalmente por cuarzo, andalucita y, en menor proporción, mica blanca, turmalina y feldespato. Son concordantes con el encajante, y suelen aparecer boudinados.
- (2) Diques y apófisis de carácter aplo-pegmatítico, compuestos por cuarzo, feldespato, moscovita y, en menor proporción, plagioclasa, turmalina y biotita.
- (3) Pegmatitas concordantes, de poca potencia, que presentan en ocasiones zonación interna. Están compuestas por moscovita, feldespato potásico, cuarzo, turmalina y albita y, en menor proporción, andalucita, clorita, granate y biotita.
- (4) Pegmatitas formadas casi exclusivamente por feldespato potásico, de tonos ocre. Otras fases minoritarias son el cuarzo, la moscovita, y óxidos de hierro. Son generalmente discordantes, y muy poco abundantes.
- (5) Pegmatitas discordantes, con posible zonación interna. Están formadas por cuarzo, feldespato potásico, moscovita y albita. En las más alejadas al granito de Lumbrales puede aparecer ambligonita. Este grupo es el más extendido.
- (6) Pegmatitas discordantes, con mica-Li abundante. Su forma es claramente filoniana. Suelen presentar una estructura interna zonada. Están compuestas principalmente por cuarzo, mica de Li, albita, feldespato potásico y moscovita, con ambligonita, espodumena, casiterita, apatito, berilo, etc., subordinados.
- (7) Filones compuestos principalmente por cuarzo, moscovita de tamaño de grano fino, feldespatos y casiterita. Pueden presentar zonación interna.

En este trabajo se han estudiado más de 25 muestras de micas, representativas de los diferentes tipos de pegmatitas existentes en la zona, con objeto de evaluar las variaciones físico-químicas y su significado petrogenético. Las técnicas analíticas

empleadas, previa separación de las micas por métodos manuales, magnéticos y ópticos, incluyen: microscopía de luz transmitida, DRX, análisis químicos por FRX, microsonda electrónica y, en el caso concreto del Li, absorción atómica. De este modo, se ha determinado el politipo, ángulo 2V, y composición química de las micas.

El politipo de las moscovitas estudiadas corresponde al 2M<sub>1</sub>, mientras que en las micas de Li se han identificado el 2M<sub>1</sub> y el 1M. La presencia de ambos politipos se explicaría por la sustitución de Li<sup>VI</sup> por Al<sup>VI</sup> en posiciones octaédricas, lo que ocasiona caracteres intermedios (mixed-forms) en las micas de Li, entre los términos lepidolítico y moscovítico (Foster, 1960). Por otro lado, las mediciones del ángulo 2V dan una media de 44° para las moscovitas, y de 32° para las micas de Li.

Finalmente, la composición química de las micas varía en función del tipo de pegmatita al que se asocian, según se evidencia en la Fig. 1.

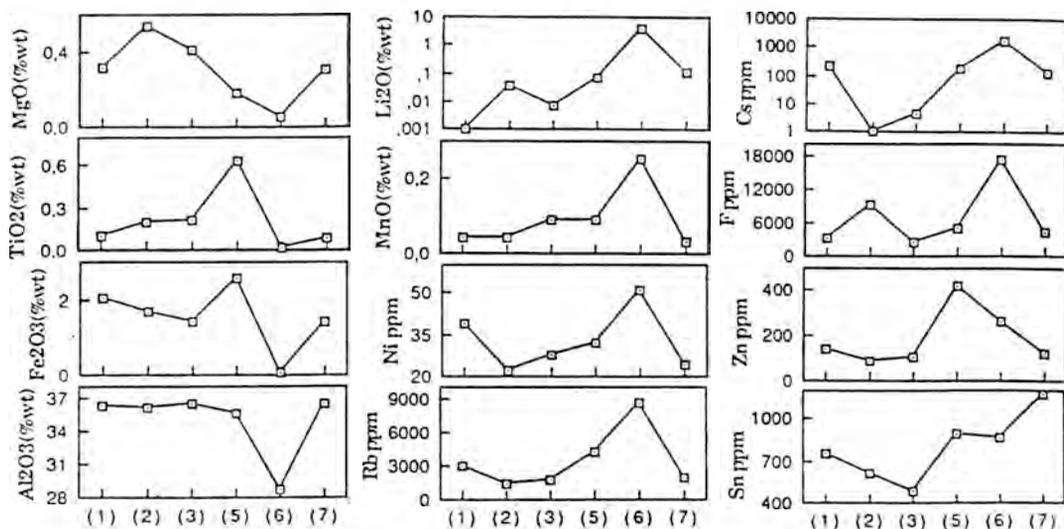


Fig. 1.: Contenido de algunos elementos en las micas estudiadas. Entre paréntesis los distintos tipos de pegmatitas diferenciados (ver texto).

De este modo, se comprueba que las micas de Li, de colores rosados-violáceos, sólo aparecen en los diques pegmatíticos discordantes en los que también están presentes otros minerales de litio. Se observa también, que hay un aumento en el contenido de algunos elementos (Sn, Li, F, Cs, Rb, etc) en las moscovitas, a medida que nos alejamos del contacto con el granito de Lumbrales, hecho que sugiere que algunos de los grupos pegmatíticos caracterizados pueden pertenecer a la misma secuencia de cristalización y diferenciación pegmatítica.

-Foster, M. D., 1960: Interpretation of the composition of Li-micas. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper; 354 E, 11-147.

## LITOGEOQUIMICA DE LOS SEDIMENTOS URGONIANOS EN EL SECTOR CARRANZA-LANESTOSA (VIZCAYA).

YUSTA, I.; HERRERO, J.M.; VELASCO, F.

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Bilbao.

Este estudio se centra en los sedimentos urgonianos (Aptiense Medio - Albiense Inferior) que afloran en el límite noroccidental de Vizcaya con la provincia de Cantabria. La columna estratigráfica en este sector marca el tránsito entre dos potentes formaciones: Fm. Calizas de Ramales, con calizas masivas de plataforma (U8) y la Fm. de Soba, con margas y margocalizas de cuenca (U7). El tránsito entre ambas se hace a través de calizas ligeramente arcillosas (U4), estratificadas en bancos finos, con intercalaciones esporádicas de terrígenos (U6). Relacionadas con las calizas masivas, y especialmente hacia techo de las mismas, en el contacto con las calizas arcillosas de U7, se dan áreas dolomitizadas (U8d) que pueden alcanzar el centenar de m. de extensión y potencias de hasta 10 m. Asociadas a los cambios de facies, y principalmente en relación con las dolomías, se encuentran mineralizaciones estratoligadas de Zn, Pb, así como removilizaciones de estos elementos, en fracturas que cortan tanto a los carbonatos como a las margas.

El muestreo (329 muestras de afloramientos, sondeos y labores de interior, en una superficie de 24 Km<sup>2</sup>) ha pretendido abarcar las diferentes unidades, evitándose las muestras mineralizadas. Se han realizado análisis, sobre pastillas de polvo prensado, de los elementos mayoritarios (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, S, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y 10 elementos traza (Mn, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn) mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X en un espectrómetro automatizado Philips PW 1480.

Frente a los métodos clásicos de cálculo de umbrales, basados en la media  $\pm 2\sigma$ , se ha optado por la utilización de gráficos de probabilidad normal (también denominados gráficos-Q) para determinar en qué grado se alejaban de una distribución normal los datos analíticos obtenidos. Este tipo de gráficos se muestra particularmente efectivo en campañas de muestreo amplias, tanto a la hora de localizar anomalías como para detectar errores en la asignación de facies en el campo. De esta manera, se han separado un conjunto de 43 muestras anómalas, con un grupo mayoritario enriquecido en Pb (> 50 ppm) y/o en Zn (> 100 ppm), y otro con anomalías en Sr (> 2000 ppm) y en Ba (> 400 ppm). Aunque todas las unidades presentan muestras anómalas, las más destacadas se dan en U6, U7 y U8d.

Las calizas de U8 son carbonatos muy puros con valores medios de 52.1 % en CaO y 0.2 % en SiO<sub>2</sub>. Los contenidos en MgO (0,65 %), Mn (73 ppm), Sr (316 ppm), Zn (11 ppm) y Pb (5 ppm) son similares a los ofrecidos por Pascal (1985) para las calizas de Toucasia de la cuenca Vasco-Cantábrica.

Las dolomías de U8d son ligeramente ferrosas y respecto a los demás materiales están enriquecidas en Mn (380 ppm), Zn (173) y Pb (41), al igual que sucede en el Urganiano de Cantabria (Bravo, 1990 y Bustillo, 1985). Estas dolomitas son no estequiométricas (Yusta et al., 1990)

Las unidades U4 y U7 se diferencian geoquímicamente en base a la relación de CaO/(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, K<sub>2</sub>O), que es de 3.6 en U4 y de 0.8 en U7. Así mismo, el aumento en el componente arcilloso hacia materiales de cuenca se ve acompañado por un incremento de los elementos traza asociados (Ba, Mn, Pb, Rb, V, Zn). Sin embargo las margas y shales de U7, con 33 ppm de Zn y 10 ppm de Pb, mantienen, con respecto a los datos bibliográficos de regiones no mineralizadas, la tendencia al empobrecimiento en estos elementos que ya constató Herrero (1989) para la zona, más oriental, de Arcentales-Trucíos. Este hecho apoyaría la hipótesis que recurre a un lixiviado de las facies más arcillosas y una posterior concentración de los elementos para la formación de los indicios de esta zona.

El contenido en SiO<sub>2</sub> de la unidad U6 refleja una distribución bimodal, presentando un grupo de muestras con tendencia cuarzoarenítica (SiO<sub>2</sub> = 90 %) y otro rico en componentes carbonatados (SiO<sub>2</sub> = 43 %, CaO = 26 %). Su quimismo denota la variabilidad de los aportes terrígenos, en respuesta a la energía del medio sedimentario.

Estos resultados aparecen corroborados en el estudio estadístico multivariante realizado, en el que se combinan por una parte el Análisis de Componentes Principales (ACP) y, por otra, métodos de clasificación jerarquizada (clustering). Estos métodos confirman de una manera gráfica y cuantificable la asociación de los elementos de interés metalogenético (Zn, Pb) al residuo insoluble de las muestras no anómalas de la Fm. de Soba, y reflejan cómo la concentración metalífera está ligada a los procesos de dolomitización.

#### Referencias:

- Bravo, J.I. (1990): Geogaceta, 7, 51-54.  
Bustillo, M. (1985): Rev. Mat. Proc. Geol., 3, 189-210.  
Herrero, J.M. (1989): Tesis doctoral. Univ. País Vasco, 285 p.  
Pascal, A. (1985): Tesis doct., Mem. Géol. Univ. Dijon, 10, 569 p.  
Yusta, I., Herrero, J.M. y Velasco, F. (in litt.): Geogaceta, 9.

## IRIDIUM, STRONTIUM ISOTOPES AND TRACE ELEMENT PATTERNS IN THE CRETACEOUS-TERTIARY BOUNDARY AT MONTE URKO (PAIS VASCO, SPAIN).

MARTINEZ-RUIZ,F.(1); ODDONE,M.(2); BARBIERI,M.(3); MORESI,M.(4); PALOMO,I.(1); ORTEGA-HUERTAS,M.(1)

(1)Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

(2)Dipto. Chimica Generale. Università di Pavia (Italia).

(3)Dipto. Scienze della Terra. Università di Roma (Italia).

(4)Dipto. Geomineralogico. Università di Bari (Italia).

### Introduction

Both the great faunal crisis which marks the end of the Cretaceous and the important geochemical anomalies of the K-T boundary (KTB) continue to be the subject of discussion. In this paper we present the first geochemical and mineralogical data on the Monte Urko sequence, whose paleontology and stratigraphy were described by Gorostidi and Lamolda (1989).

### Materials and Methods

The sequence studied here is located to the NW of Eibar, near the Sanctuary of Nuestra Señora de Arrate, on the SE extremity of the Vizcaya syncline. The Upper Maastrichtian is made up of a marly limestone lithology, on top of which the marls of the K-T are located with a thickness of 29cm, beginning with a 1-2cm thick level of dark clays marking the K-T transition. Mineralogical characteristics were studied by XRD and SEM, while XRF, ICP, AA, NA and AEM were used in the geochemical analysis. Isotopic measurements were also taken of  $\delta^{13}\text{C}$  and of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in the fraction soluble in HCl.

### Results and Discussion

From a mineralogical point of view, the KTB is characterised by a significant decrease in the carbonate content and an increase in that of clay minerals. In the Tertiary samples KFd, siderite, apatite, rutile, goethite and rhodochrosite are frequently found as trace minerals. In both the Cretaceous and the Tertiary levels the clay minerals consist of illite (always in proportions of > 80%) and chlorite, which is more abundant in the samples from the Cretaceous (Fig. 1).

The most significant geochemical anomalies are summarised in Fig. 1 and Table I. Attention should be drawn to the PGE content in particular. Thus, the Ir anomaly (10.43 ppb in the KTB) extends up to 20cm above the boundary (3.97 ppb) and reaches 1.93 ppb in the Cretaceous levels situated 132 cm below the KTB.

Table I.- PGE content in KTB and adjacent levels (ppb)

SAMPLE	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
URT-8	3.09	2.67	3.74	3.32	3.97	3.12	0.88
URT-5	2.45	2.05	2.96	2.63	3.11	2.96	0.68
URT-1 (KTB)	8.61	7.42	10.44	9.28	10.43	10.43	2.43
URT-10	3.62	3.11	4.41	3.91	4.62	4.31	1.07
URT-11	3.30	3.12	4.09	3.57	4.23	4.02	0.94
URT-14	1.65	1.43	2.92	1.78	2.12	2.31	0.48
URT-15	1.48	1.59	1.93	1.62	1.93	1.96	0.44

As regards the  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic measurements, the KTB shows a value of  $-0.31\text{‰}$  increasing to  $0.28\text{‰}$  in the Tertiary levels situated immediately above. The underlying Cretaceous samples (13cm) give values of  $1.77\text{‰}$ . The geochemical study of the carbonate phase also reveals the existence of important geochemical anomalies in the KTB, affecting both the Sr content (Fig. 1) and that of Mn (3975 ppm), Fe (6016 ppm), Ni (982 ppm), Cr (62 ppm) and Zn (70 ppm).

In our opinion, the geochemical anomalies in the KTB in this sequence could be due to the influence of volcanic phenomena. This can be deduced from the data set out above and from the existence of diatomites and clinoptilolite in the Tertiary levels. Similarly, the largest  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio spike in the KTB could in this case be due to ash injection and/or to the incorporation of continental runoff, following the hypothesis of Javoy and Courtillot (1989). The comparison of our analytical data for the PGE, normalised to C1 chondrites, with those of a meteoric pattern reveals a broken line which is very different to the straight line (value 1) corresponding to meteorites. Following this line of argument, the Pt/Ir ratio is 1 at Monte Urko, as against higher values found in meteorites (Anders & Ebihara, 1982). Both of these facts are consistent with the data obtained by Martínez-Ruiz *et al.* (in press) in the Agost sequence (Southeast Spain). Finally, the La/Yb ratio is 23.81, which is much higher than that corresponding to meteorites and falls clearly within the range of crustal rocks.

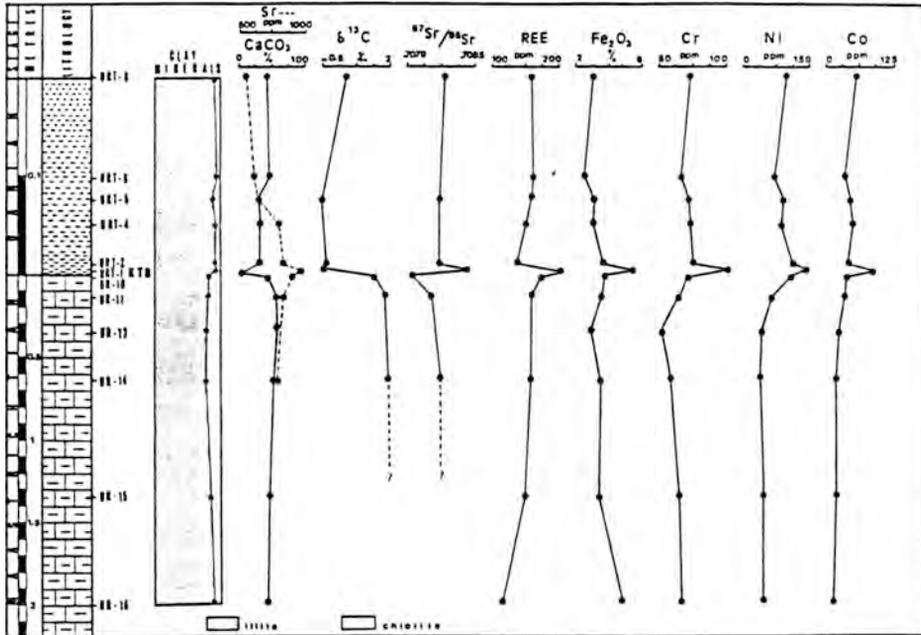


Fig. 1.- Clay minerals and Geochemical data across the KTB and adjacent levels. (*Sr content corresponds to carbonate phase*).

#### References

- Anders, E. & Ebihara, H. (1982). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2363-2380.  
 Gorostidi, A. & Lamolda, M.A. (1989). *V Jornadas de Paleontología*, 73-74.  
 Javoy, M. & Courtillot, V. (1989). *Earth Planet. Sci. Letters*, 94, 409-416.  
 Martínez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M. & Palomo, I. (in press). *Chem. Geology*.

(This paper was financed by Research Group No.4065 of the Junta de Andalucía, by Spanish-Italian Joint Action 8A/1991 and by Project PB-870271 CICYT)

**MINERALOGIA DE ARCILLAS Y DIAGENESIS EN LA SECCION TIPO DE LA FORMACION DE GORDEXOLA (ALBIENSE INFERIOR A MEDIO, FLANCO SUR DEL ANTICLINORIO DE BILBAO).**

ZULUAGA,M.C.; AROSTEGUI,J.; GARCIA-GARMILLA,F.; VELASCO,F.

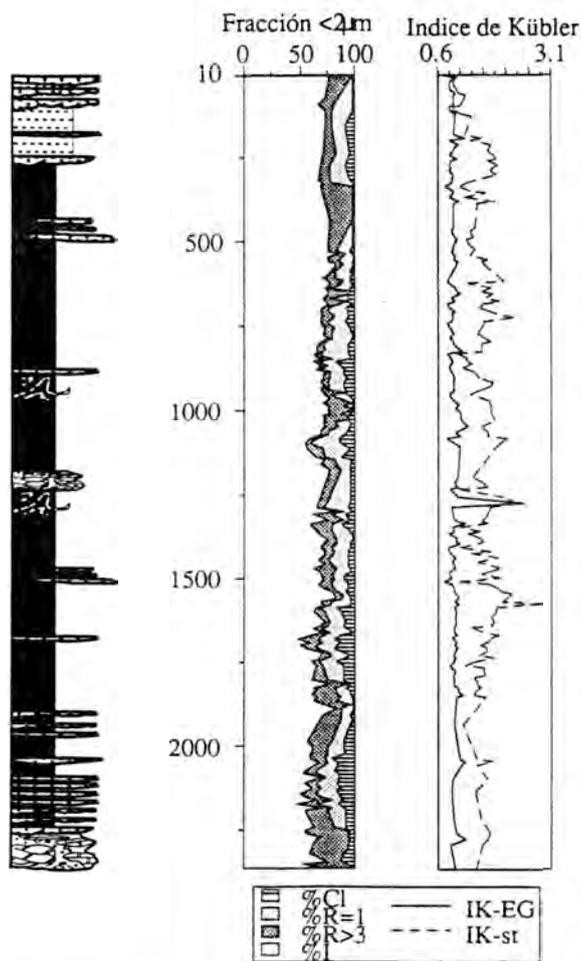
Dpto. Mineralogía-Petrología. Universidad del País Vasco. Bilbao.

La Fm. Gordexola aflora en una franja de dirección NW-SE en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao, y adquiere su máximo desarrollo (2400 m. de potencia) en la transversal de Gordexola donde se ha levantado la sección tipo. El límite inferior de la unidad está marcado por la primera aparición de brechas carbonatadas urgonianas, que marcan el desarrollo de una importante ruptura sedimentaria en el Albiense inf. El techo de la formación coincide con las primeras apariciones de secuencias de lobulos areniscosos deltaicos progradantes, que corresponden a la base de la Formación de Valmaseda (Complejo Supraurgoniano, Albiense-Cenomaniense).

En la sección tipo, la Fm. Gordexola se compone fundamentalmente de lutitas grises y negras con un alto contenido en materia orgánica. Así mismo existen intercalaciones de lechos areniscosos y brechas. Son frecuentes los episodios con estructuras tipo "slump" y ruditas intraformacionales, sugiriendo fenómenos de inestabilidad tectónica durante la sedimentación. Globalmente la unidad fue depositada en un ambiente restringido, en condiciones fuertemente reductoras.

Se han analizado mediante difracción de RX, las fracciones total, 2-20 $\mu$ m y <2 $\mu$ m. correspondientes a 165 muestras pelíticas recogidas a intervalos aproximadamente constantes. La mineralogía total es muy homogénea, siendo los minerales de la arcilla y el cuarzo mayoritarios (75% como media, en conjunto). También se detectan, feldespatos, pirita y carbonatos, estos últimos más abundantes en la parte media de la columna. Las fracciones 2-20 $\mu$ m y <2 $\mu$ m son cualitativamente muy similares y están compuesta por illita, clorita e interestratificados I/S (R=1 y R>3). No obstante la fracción fina presenta un mayor contenido en interestratificados tipo R=1.

Se ha medido el índice de Kübler, según las normas del IGCP 294 IC Working Group obteniendo valores sustancialmente más elevados en la fracción fina, 1.5°2 $\theta$  como media frente a 0.65°2 $\theta$  en la fracción 2-20 $\mu$ m.



La distribución de interestratificados I/S observada en ambas fracciones así como los valores del índice de Kübler, indican un origen mixto, detrítico/diagenético, para los minerales de la arcilla. Según esto el carácter detrítico estaría más acusado en la fracción 2-20 $\mu\text{m}$  y el diagenético en la  $<2\mu\text{m}$ .

Así mismo estos datos permiten encuadrar a la Fm. Gordexola dentro del ámbito de la diagénesis media.

Dentro de un esquema general de evolución continua de la diagénesis en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao, la Fm. Gordexola presenta un "retardo" en la evolución diagenética el cual no puede ser atribuido a la ausencia original de  $\text{K}^+$ ,

dado que tanto la mica como el FdK, si bien éste en pequeñas proporciones, están presentes de forma sistemática. Por tanto el retardo observado podría deberse en principio a dos factores interrelacionados:

- Las elevadas razones de subsidencia obtenidas, durante el depósito de la Formación implican cortos tiempos de residencia en los diferentes intervalos de temperatura.

- La baja permeabilidad de los materiales durante la diagénesis impediría la libre circulación de las soluciones intersticiales y en consecuencia la completa illitización de R=1.

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación PB-870228 (CICYT) y del grupo de investigación 4065 de la Junta de Andalucía.

## MINERALOGIA Y PETROLOGIA DE LA FORMACION SALINA DEL MESSINIENSE DE LORCA.

GARCIA VEIGAS,J.; ORTI,F.; ROSELL,L.

Dpt. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona

La formación salina messiniense de la cuenca neógena de Lorca fue conocida mediante sondeos mecánicos realizados por el IGME en 1982, cortándose una potencia de hasta 250 m (IGME 1982). La sal se encuentra bien estratificada, en capas de pocos centímetros de grosor, y presenta diastemas arcilloso-sulfatadas de pocos milímetros. Las texturas halíticas son de dos tipos: a/ cristales "hopper" y fábricas "chevron", de origen netamente primario, y b/ cristales de crecimiento intersticial y origen diagenético temprano. Los cristales de este segundo tipo se caracterizan por seccionar o desplazar las láminas arcilloso-sulfatadas y por mostrar una zonación de crecimiento bien marcada por el propio material insoluble arcilloso-sulfatado.

Los perfiles de Br (García Veigas *et al.* 1990), K y Mg realizados en esta formación salina indican la pérdida progresiva del carácter marino inicial y la precipitación de sal a partir de aguas continentales en el techo de la unidad halítica. Este fenómeno queda también reflejado en el análisis de inclusiones fluidas. Estas muestran una evolución desde salmueras marinas de tipo Cl-Na-SO<sub>4</sub>-Mg-K en el tramo inferior de la serie hacia salmueras continentales de tipo Cl-Na-SO<sub>4</sub>. Esta evolución se produce sin ningún cambio textural apreciable en las muestras halíticas.

A lo largo del sondeo, los sulfatos que acompañan a la sal son anhidrita y polihalita, y en mucha menor proporción el yeso. Los dos primeros se encuentran también en las láminas del material encajante arcilloso-sulfatado, mientras que el yeso se encuentra únicamente como inclusiones sólidas en el seno de los cristales de halita. La presencia de anhidrita suele mostrarse macroscópicamente por una tendencia a dar micronódulos. Los hábitos cristalinos son prismáticos y cuadrado-rectangulares para la anhidrita y algo más variados en la polihalita: prismas con diferentes tipos de maclas, agregados radiales con tendencia esferulítica, masas microgranulares, etc. En general, ambos sulfatos se encuentran dispersos en el seno de los cristales de halita, pero tienden a crecer contra ella a partir de las diastemas y bordes de grano, reemplazándola en diversos grados. En consecuencia se consideran de origen diagenético.

Por el contrario, los cristales de yeso (de 10 a 70 μm) preservados dentro de la halita son idiomórficos, disponiéndose en ocasiones de un modo zonado según las caras de crecimiento de la halita. Pueden, consiguientemente, ser considerados como primarios y paragenéticos con aquella.

Encima de la unidad halítica, y separada de ella por una suave discordancia, se desarrolla una serie yesífera, de hasta 40 m que aflora a lo largo de La Serrata. Esta unidad está constituida por yeso secundario en superficie. Se trata de facies bandeado-laminadas y nodulares, propias de un ambiente muy somero

de tipo salina con evoluciones frecuentes a tipo sabkha, que intercalan abundantes moldes y pseudomorfos de cristales de halita (Ortí et al., 1990). La composición isotópica de estos sulfatos indica la procedencia marina de las soluciones originales. Esta serie yesífera da paso a una potente serie continental detrítica atribuida aún al Messiniense (Montenat et al., 1990).

El conjunto de los datos mineralógicos, petrológicos, geoquímicos e isotópicos de esta serie evaporítica de Lorca permite hacer una serie de observaciones:

1/ La paragénesis original de la formación salina de Lorca es de halita y yeso, siendo la anhidrita y la polihalita sulfatos diagenéticos muy tempranos producidos por las salmueras residuales atrapadas en posiciones intercristalinas. Esta observación puede ser válida para otras series halíticas más antiguas, en las que los microcristales de yeso se han perdido, y para las que se ha postulado en la bibliografía una paragénesis original de halita y anhidrita.

2/ La evolución en la vertical de la serie halítica es, en esencia, similar a la descrita para el Messiniense de Sicilia (Decima, 1976), estando constituida esta última por un conjunto halítico de 330 m de potencia, que representa la "Evaporita Inferior". La formación salina de Lorca corresponde, posiblemente a una unidad equivalente, e implica también emersión total en su techo.

3/ La serie yesífera suprayacente de Lorca marca una ligera transgresión marina en la cuenca. Esta unidad podría estar relacionada con la "Evaporita Superior" del Messiniense mediterráneo, la cual se encuentra ampliamente distribuida en las cuencas béticas. En el caso de Lorca, sus características son marcadamente diferentes debido a la gran someridad de la cuenca, y a la rápida continentalización que experimenta, frente a la mayor persistencia de condiciones evaporíticas marinas que se registran en otras cuencas más internas (Sorbas, Carbonera, Alicante-Murcia). No obstante, Montenat et al. (1990) han señalado la existencia puntual de facies seleníticas en el Messiniense de la cuenca de Lorca.

#### REFERENCIAS

DECIMA, A (1976). Mem.Soc.Geol.Ital., 16: 39-43

GARCIA VEIGAS, J ROSELL, L. UTRILLA, R. y ORTI, F. (1990). Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la Zona de Levante. (Eds. F.Ortí y J.M.Salvany). ENRESA-Univ.Barcelona: 257-266.

IGME (1982). Ampliación de la investigación de pizarras bituminosas en la Zona de Lorca (Murcia). Fase II. Inscripciones n.Lorca 134 (Murcia) y Lorca Bis 155 (Murcia).

MONTENAT, C. OTT d'ESTEVOU y DELORT, T. (1990). Doc. et Trav. IGAL, 12-13: 261-280.

ORTI, F et al. (1990). Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la Zona de Levante. (Eds. F.Ortí y J.M.Salvany). ENRESA-Univ. Barcelona: 271-306

## CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LAS SALES SODICAS DEL MIOCENO DE LA CUENCA DEL TAJO EN EL SECTOR AL NE DE ESQUIVIAS.

LASCORZ,T.; INGLES,M.; ORTI,F.

Dpt. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona

(\*)Trabajo realizado en el marco del proyecto DGICYT PB86-0049

Se ha estudiado mineralógica y petrológicamente el material de perforación procedente del sondeo mecánico a testigo continuo nº 3/605 practicado por ENUSA en abril de 1982, cuyo registro litológico se recoge en la Memoria de ENUSA (1984). El sondeo, situado a unos 5 Km al NE de Esquivias en la zona denominada Valle de las Cuevas, tiene una profundidad total de 195 m, con su inicio a 700m y su base a 505 (cotas s.n.m.).

El sondeo corta el techo de la formación correspondiente a la Unidad inferior del Mioceno de la cuenca del Tajo a una profundidad aproximadamente de 70m y se mantiene en estos materiales hasta la base. En esta formación se distingue un tramo lutítico superior (entre 70 y 92m), un tramo central evaporítico (entre 92 y 183m) y un tramo lutítico inferior (a partir de 183m).

En el tramo propiamente evaporítico, además de yeso y anhidrita el sondeo presenta glauberita, halita, thenardita y magnesita, en una sucesión estratigráfica similar a la de la demarcación minera de El Castellar, en Villarrubia de Santiago (algunos de cuyos sondeos han sido objeto de publicación: Ortí *et al.*, 1979; García del Cura, 1979; García del Cura *et al.*, 1979).

Lo más relevante del perfil evaporítico del sondeo es la aparición de: glauberita a partir de los 100m de profundidad, de una capa de thenardita entre los 136 y 140m y de otra de halita (siempre acompañada de cantidades variables de glauberita) entre los 140 y 150m. La anhidrita se desarrolla a partir de los 124m, aunque puntualmente aparece ya a los 104m. El yeso (siempre secundario y con inclusiones residuales de anhidrita) está presente entre los 90 y 132m, desapareciendo prácticamente a mayores profundidades, aunque reaparece puntualmente hacia la base del sondeo (a los 182m). No se registra polihalita (la presencia de ésta en la zona de Villarrubia se sitúa a cotas inferiores a los 500m, no alcanzadas por el sondeo en estudio).

La thenardita, que aparece a una cota muy próxima a la de la zona de El Castellar, se desarrolla de un modo irregular en una capa de unos 4 metros de potencia. Presenta una textura de grandes cristales subhedrales y anhedrales, en horizontes de algunos centímetros de grosor muy mal definidos, y puede contener abundantes cristales de glauberita a los que cementa. La halita, inmediatamente infrayacente a la thenardita, presenta texturas tanto primarias, con preservación de cristales con inclusiones fluidas (hoppers), como transparentes y de grano grueso, debido a disolución y reprecipitación diagenética temprana. La anhidrita muestra litofacies nodulares y fábricas cristalinas granulares y microgranulares. La magnesita forma parte de la matriz lutítica y no puede distinguirse petrográficamente.

La glauberita presenta tres tipos texturales diferentes: A) Masas microcristalinas muy puras de individuos euhedrales a subhedrales. B) Macrocristales de hábito prismático tendente a tabular, y con tamaños desde el milimétrico a varios centímetros (hasta 5 cm). C) Texturas fasciculares y ramosas de extinción óptica muy irregular, que engloban poiquiliticamente al encajante

lutítico, y que suelen llevar asociadas áreas transparentes de cemento glauberítico con textura anhedral-poligonal.

Las litofacies glauberíticas, en particular las macrocristalinas, son nodulares y las capas están afectadas por deformación, desarrollando incluso morfologías enterolíticas y siendo patentes los efectos de compactación, rotura y reorientación de los cristales.

El tipo textural C) fue descrito por Ortí *et al.* (1979) como "glauberita anhedral con tendencia ramoso-fasciculada", y da lugar a capas duras que se distribuyen principalmente en la parte más alta de la zona evaporítica del sondeo (entre los 101 y 126m). A mayores profundidades esta textura acompaña constantemente a la de macrocristales glauberíticos. Puntualmente se identifica al microscopio texturas fibrosas del tipo hidroglauberita, que reemplazan a los cristales de glauberita.

La posición relativamente marginal de este sondeo respecto de la zona de interés minero thenardítico-glauberítico situada más al W, parece reflejarse, entre otras cosas, en la pobreza de la capa de thenardita y en la importancia de las variedades ramoso-fasciculadas de la glauberita, muy ricas en sedimento encajante, frente a las macrocristalinas, más puras, pero menos frecuentes.

Se ha estudiado mediante DRX la mineralogía de 28 muestras de arcilla en toda la formación (U. Inf.) cortada, desde los 70m de profundidad hasta la base del sondeo. Un número reducido de muestras ha sido estudiado al TEM y se ha realizado análisis elementales puntuales.

La illita está presente en todas las muestras y su abundancia aumenta con la profundidad. La esmectita es abundante en el tramo lutítico superior a las evaporitas y está ausente en el tramo evaporítico. En este último se hallan interestratificados de tipo clorita-esmectita que desaparecen a partir de los 170m de profundidad. La clorita y la caolinita se presentan en cantidades variables en todo el tramo evaporítico. El tramo arcilloso inferior está compuesto por illita y pequeñas cantidades de clorita y caolinita.

En los difractogramas no se identifican arcillas fibrosas (sepiolita, palygorskita), aunque al TEM se observan abundantes fibras. Los análisis puntuales de éstas muestran contenidos variables de Al, Fe, K y Mg siendo los contenidos de este último elemento siempre relativamente elevados. El número de observaciones al TEM es reducido pero los resultados hallados se corresponden con los publicados por Castaño *et al.* (1991) que interpretan estas morfologías fibrosas como esmectitas, illitas e interestratificados producto de transformaciones diagenéticas. En algunas muestras, sin embargo, hemos hallado fibras con la composición característica de la palygorskita.

AGRADECIMIENTOS: A ENUSA, y en particular a D.Luis Cortel, por las facilidades otorgadas para el muestreo de diversos sondeos.

#### REFERENCIAS

- CASTAÑO, R.M. DOVAL, M y MARFIL, R. (1991). Comun. I Cong. Esp. Terciario, 75-77.
- ENUSA (1984). Exploración de Uranio. Cuenca del Tajo. Tomos I a IV
- GARCIA DEL CURA, M.A. ORDÓÑEZ, S. y LOPEZ AGUAYO, F. (1979). Estud. Geol. 35:325-339.
- GARCIA DEL CURA, M.A. (1979). Fundación Juan March, Serie Universitaria, 109:39 págs.
- ORTI, F. PUEYO, J.J. y SAN MIGUEL, A. (1979). Bol. Geol. y Min., 93: 347-373.

## CARACTERISTICAS MINERALOGICAS Y GEOQUIMICAS DE LOS CHERT SILURICOS ENCAJANTES DE LAS MINERALIZACIONES DE VARISCITA DEL SINFORME DE ALCANICES (ZAMORA).

MORO,M.C.(1); CEMBRANOS,M.L.(1); GIL AGERO,M.(1); MONTERO,J.M.(1); PEREZ DEL VILLAR,L.(2); HERNANDEZ,E.(1); FERNANDEZ,A.(1)

(1)Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

(2)Dpto. de Ciencias Geológicas del CIEMAT. Madrid.

Las mineralizaciones de variscita de la provincia de Zamora se encuentran generalmente asociadas a los tramos de chert y, esporádicamente, a las liditas y pizarras silíceas y ampelíticas de la serie volcano-sedimentaria silúrica del Sinforme de Alcañices. Ocasionalmente, también están asociadas a diques de cuarzo. En estas mineralizaciones, por las características morfológicas y textoestructurales que presentan (MORO, 1988; TURRION et al., 1988 Y MORO et al., 1991), se han establecido dos tipos de variscita: una, estratiforme y claramente concordante con las rocas silíceas encajantes, de origen diagenético precoz, y otra, discordante y rellenando fracturas anastomosadas, diagenética tardía, o acompañando al cuarzo en los filones hidrotermales.

Las rocas silíceas encajantes de las variscitas diagenéticas, por los conocimientos que se tienen hasta la fecha, corresponden a un chert que presenta, de forma constante, un color gris característico. Este "chert gris" constituye un tramo lentejónar, perfectamente cartografiado dentro del silúrico superior de la región. Este tramo fue definido por TURRION Y MORO (1989) en San Vicente-Palazuelos, y posteriormente, ha sido reconocido y cartografiado en otras zonas del sinforme. Todos los afloramientos de estas rocas conocidos hasta la fecha, estén o no mineralizados, han sido desmuestreados para su caracterización química y mineralógica.

Los tramos de chert gris cartografiados tienen una dirección NO-SE., una potencia variable entre 10 y 50 m. y pasan, en algunos puntos, lateral y sensiblemente a liditas. Presentan una estructura tableada característica debido a las intercalaciones milimétricas que contienen de tipo pizarroso. Mineralógicamente, están constituidos por cuarzo microcristalino, restos de fósiles silicificados, probablemente radiolarios, y trazas de sericita, clorita y variscita. La materia carbonosa y la pirita, normalmente con

formas botroidales y siempre limonitizados están igualmente en proporciones muy bajas. Las intercalaciones pizarrosas, de color normalmente pardo amarillento, están constituidos por una matriz afieltrada de sericita, minerales arcillosos, cuarzo microcristalino y abundantes pirritas limonitizadas en la que se encuentra granos dispersos de cuarzo tamaño de arena fina de origen volcánico.

Desde el punto de vista geoquímico, estos cherts se caracterizan por ser anómalos en P, Ba, V, Cu y Zn y estar empobrecidos en Mn, lo que contrasta con la presencia, a muro del mencionado tramo, de cherts manganesíferos con mineralizaciones estratiformes de Mn (TURRION y MORO, 1988). Y para dilucidar el posible origen de estas rocas se han comparado los resultados obtenidos con los aportados por ADACHI et al. (1986) para rocas semejantes, pero de origen diversos, obteniendo para los cherts encajantes de las variscita un origen biogénico, con mayor o menor influencia de materiales sedimentarios pelíticos y con una cierta influencia hidrotermal.

#### REFERENCIAS

- ADACHI, H. ; YAMAMOTO, K. & SUGISAKI, R. (1986). *Sediment. Geol.*, 47, 125-148.  
MORO, M. C. (1988). *Bol. Informativo*, 34, 33-36. Diputación de Zamora.  
MORO, M. C., PEREZ DEL VILLAR, L. y CEMBRANOS, M. L. (1991). XI Reunion sobre la Geología de Oeste Peninsular.  
TURRION, F. ; MORO, M. C. y CEMBRANOS, M. L. (1988). *Studia Geologica Salmanticensia*, vol esp 4, 159-169.  
TURRION, F. y MORO, M. C. (1989). *Bol. de la Soc. Esp. de Min.*, 12, 303-313.

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Investigación Nº PS 88-0039, subvencionado por la D. G. I. C. Y. T.

## **GEOQUIMICA DE LAS ROCAS RICAS EN MANGANESO DEL MACIZO DE ARACENA (MACIZO IBERICO MERIDIONAL).**

JIMENEZ MILLAN,J.; VELILLA,N.

Dpto. Mineralogía y Petrología e IAGM. Universidad de Granada.

### **Mineralogía**

Las rocas ricas en Mn del Macizo de Aracena (Zona de Ossa-Morena del Macizo Ibérico) se sitúan dentro de una columna estratigráfica caracterizada por la presencia de metacineritas ácidas, metabasitas, carbonatos y rocas con silicatos cálcicos.

Las rocas manganíferas estudiadas pueden dividirse en dos tipos litológicos: silicatado y carbonático. El estado de oxidación de estas rocas permite clasificar las asociaciones minerales de los dos tipos litológicos en cuatro grupos que se caracterizan por la siguiente composición mineral:

- Asociaciones carbonáticas reducidas: calcita, espesartina, hausmannita, rodonita, tefroita, manganofilita, caryinita, barita.
- Asociaciones carbonáticas oxidadas: calcita, braunita, piemontita, rodonita, johannsenita magnésica.
- Asociaciones silicatadas reducidas: espesartina, actinolita manganosa, rodonita, hematites.
- Asociaciones silicatadas oxidadas: cuarzo, albita, epidota, dióxido, winchita, piemontita, egirina augita, flogopita manganosa.

Las condiciones de estabilidad de estas asociaciones permiten establecer una temperatura de formación entre 450 y 500 °C, que se alcanzaron durante el proceso de metamorfismo térmico producido por la intrusión de un pequeño cuerpo diorítico que aflora en las proximidades (Jiménez Millán y Velilla, 1991).

### **Geoquímica**

Siguiendo el criterio de clasificación de asociaciones minerales expuesto se han seleccionado, meticulosamente, para análisis 4 metacineritas, 1 diorita, 6 rocas carbonáticas ricas en Mn (3 oxidadas y 3 reducidas) y 5 rocas silicatadas ricas Mn (3 oxidadas y 2 reducidas).

En relación con los elementos mayoritarios de las rocas manganíferas hay que destacar el intervalo de variación que presenta el contenido en MnO, que oscila entre el 5 y el 55 %. Un hecho similar ocurre con la razón Mn/Fe que varía entre 0.7 y 34. Estos amplios intervalos de variación son comunes en los depósitos manganíferos (Ashley, 1989). La variación de la razón Mn/Fe está relacionada de forma inversa con el contenido en SiO<sub>2</sub> de las rocas y tiene un papel determinante en el control de la mineralogía de las rocas. Así, por ejemplo, la tefroita sólo aparece en las rocas de mayor razón Mn/Fe, mientras que los anfíboles cristalizan únicamente en las rocas más ricas en Fe. Además, debe señalarse el elevado contenido en elementos mayoritarios de carácter litófilo tales como Al, Ti y K, que es bastante superior al del conjunto de los depósitos de Mn.

Los elementos traza presentan algunas peculiaridades. Una de las más significativas es el alto contenido en elementos de carácter calcófilo tales como As, Sb, y Zn. Este contenido contrasta con los bajos valores de Cu, Ni, Co, V y elementos de las tierras raras, que son incluso inferiores a los de las metacineritas encajantes. La distribución del Ba sigue un patrón irregular. Este elemento no está especialmente enriquecido en las rocas manganíferas y su distribución parece estar unida a la del K, ya que ambos están concentrados en las muestras con elevadas proporciones de filosilicatos. Finalmente, debe mencionarse que los contenidos en elementos traza de carácter detrítico (Zr, Y, Rb y Hf) son moderadamente altos.

Las características geoquímicas de las rocas ricas en Mn se han utilizado frecuentemente para determinar el origen y el ambiente tectosedimentario en el que se formaron. Para ello se han propuesto varios diagramas discriminantes en función de diversos parámetros geoquímicos (véase Wonder et al., 1988) pero su uso conduce, en algunos casos, a conclusiones ambiguas y contradictorias. La proyección de las muestras de Aracena en el diagrama triangular (Cu+Co+Ni)-Fe-Mn (Bonatti, 1975) indica un origen hidrotermal del protolito de las mismas. Esta hipótesis está apoyada por la baja concentración en elementos de las tierras raras, que es similar a la de los depósitos hidrotermales del fondo oceánico y, claramente, inferior a los valores típicos de los depósitos hidrogénicos. No obstante, los diagramas normalizados a condritos no presentan la anomalía negativa en Ce que caracteriza a los depósitos hidrotermales. Además, la representación de las muestras en los diagramas Si-Al y Y/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zr/Cr es dispersa y no se ajusta a ninguno de los campos composicionales definidos para distintos orígenes.

#### Métodos factoriales de análisis de datos

Lo anterior sugiere que los elementos químicos de las rocas estudiadas proceden de diversas fuentes, entre las cuales cabe considerar, en principio, las siguientes: hidrotermal, hidrogénica, detrítica, metasomática y biogénica. Con objeto de conocer como se agrupan los elementos y como se relacionan estos grupos con las diversas fuentes es necesario aplicar métodos factoriales de análisis de datos, que permiten explicar las correlaciones existentes entre un gran número de variables en función de un número pequeño de factores.

Se ha realizado Análisis de Componentes Principales y Análisis Factorial, utilizando una selección de 32 variables composicionales, sobre un grupo formado exclusivamente por las rocas ricas en Mn y sobre otro grupo que incluye, además, a las metacineritas encajantes.

En las rocas ricas en Mn tres factores son suficientes para explicar una varianza del 70 %. Un primer factor revela una fuerte asociación entre Zr, Hf, Ti, Al, Sc, Lu, Yb, Si y Nb, y una correlación negativa con Ni, W, Ca y (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O). Este factor puede atribuirse a un origen detrítico. El segundo factor agrupa a Sm, K, Rb, Tb, Eu, Y, Nd y Ba, y correlaciona negativamente con V, Co y Mg. Teniendo en cuenta que los elementos con pesos mayores en este factor están enriquecidos en la fracción arcilla de los sedimentos cabe asignarle un origen detrítico en relación con dicha fracción. El último factor explica la varianza de As, Sb, La, Ce, Mn, Ba, y Zn. La asociación de elementos calcófilos con el Mn indica que la fuente de este grupo de elementos se encuentra en la circulación de fluidos hidrotermales que lixiviaron una secuencia estratigráfica.

La incorporación de las metacineritas en los métodos de análisis factorial hace necesaria la consideración de un cuarto factor para explicar de forma coherente la agrupación de los elementos. Asimismo, este cuarto factor describe adecuadamente la asociación de elementos de las rocas ricas en Mn, y aparece por desdoblamiento del factor 1 original en dos factores detríticos. El primero de ellos incluye a Ti, Zr, Hf, Sc, Al, Lu e Yb, mientras que el segundo agrupa a Fe, Si, Nb y, en correlación negativa, Ca, Ni y (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O).

En síntesis, la formación de los protolitos de las rocas ricas en Mn de Aracena debió producirse por la convergencia de procesos sedimentarios e hidrotermales. Si bien el Mn tiene un indudable origen hidrotermal, la mayor parte de los elementos encuentran mejor su explicación en los factores sedimentarios. La existencia de protolitos carbonáticos y silicatados indica cambios en las condiciones de sedimentación de la cuenca, con periodos de altos aportes terrígenos y otros con predominio de sedimentación biogénica, salpicados ambos por pulsos de actividad hidrotermal.

#### Referencias

- Ashley PM (1989). N. Jahrb. Mineral. Abh. 161:85-111  
Bonatti E (1975). Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 3:401-433  
Jiménez Millán J, Velilla N (1991) Terra Abstracts 3:405  
Wonder JD, Spry PG, Windom E (1988) Econ. Geol. 83:1070-1081  
(Grupo de Investigación nº 4065 de la Junta de Andalucía)

**MINERALOGIA, PETROLOGIA Y GEOQUIMICA DE LAS MANIFESTACIONES VOLCANOCLASTICAS DEL SECTOR SAUQUILLO DE ALCAZAR-REZNOS-LA QUIÑONERIA (SORIA).**

LAGO,M.(1); POCOVI,A.(1); OSACAR,M.C.(1); ARRANZE,E.(1); ZACHMANN,D.(2);  
BESTEIRO,J.(1); VAQUER,R.(3); BASTIDA,J.(4)

- (1)Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.  
(2)Institut für Geologie und Paläontologie, Technische Universität Braunschweig B.D.R.  
(3)Dpt. de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona.  
(4)Dpto. de Geología. Universidad de Valencia. (Campus de Burjassot).

Estudios realizados durante estos diez últimos años (y otros en realización) sobre el magmatismo calco - alcalino que, con edad Autuniense, está bien representado en la Cadena Ibérica, permiten establecer un predominio de las intrusiones hipovolcánicas respecto a las aisladas manifestaciones volcanoclásticas.

El afloramiento volcanoclástico ubicado en el sector de Sauquillo de Alcázar - Reznos - La Quiñonería (Soria) ha sido objeto de estudios previos (Monrose, 1968; Despartment et al., 1972; De la Peña et al. 1977a y b) que permitieron establecer la edad Autuniense (macroflora), conocer las características paleogeográficas durante el magmatismo y estudiar algunos procesos diagenéticos posteriores.

Estudios recientes (Lago et al., 1991 y Pocióvi et al., 1991), combinando datos obtenidos en 6 perfiles de sondeos y una columna de superficie, han permitido reconocer, con mayor precisión, la geometría y la naturaleza del magmatismo presente en esta cuenca con edad Autuniense basal (macro y microflora). Estos resultados permiten observar: a) un carácter pluriepisódico, con intensidad variable desde el centro a la periferia de la cuenca, b) una notable sincronidad en los eventos, con desarrollo de flora Autuniense en las etapas inactivas, c) una variación en la composición, cuya uniformidad está mejor establecida en las etapas riolíticas tardías respecto a las iniciales y más básicas (base de la cuenca), d) desarrollo de fenómenos de interferencia en etapas magmáticas con contraste composicional (andesitas basálticas afectando a riolitas) y, por último, e) una contribución variable de los procesos sedimentarios contemporáneos con algunos eventos magmáticos.

El objeto de este trabajo es aportar nuevos datos en los tres objetivos: 1) evaluar la intensidad relativa del magmatismo entre los diversos eventos magmáticos, 2) identificar y evaluar cambios composicionales (petrológicos y geoquímicos) en etapas intra e

intermagmáticas (comprendiendo al proceso global: desde las etapas iniciales a las finales) y, finalmente, 3) aportar algunas precisiones respecto a los procesos post - magmáticos y obtener consecuencias paleogeográficas (procesos "coetáneos" a la formación de la cuenca y otros diagenéticos post - magmáticos).

Los estudios petrológicos y geoquímicos (elementos mayores y REE) permiten abordar los dos primeros objetivos y, con los análisis químicos actuales de 3 sondeos, obtener un conocimiento más detallado sobre la evolución del magmatismo a escala de la cuenca individualizada. La utilización de datos mineralógicos (DRX y microscopía) junto al estudio de concentraciones en elementos químicos aislados, y/o relaciones diversas, facilita conocer mejor la contribución de algunos procesos post - magmáticos.

Agradecimientos: A D. Luis Cortel (E.N.U.S.A., Madrid) por la ayuda prestada para el estudio de sondeos realizados por la J.E.N. (1978). A V. Horvath (E.N.A.D.I.M.S.A., Madrid) por los estudios en macro y microflora. A V. Gabaldón (I.T.G.E., Madrid) por la facilidad prestada en la difusión de datos, obtenidos por varios de los firmantes, en trabajos de cartografía geológica.

A J. Villena (Universidad de Zaragoza) por sus sugerencias.

Este trabajo desarrolla objetivos previstos en el programa PB 89 - 0346 (D.G.I.C.Y.T.)

LOS BASALTOS DE LA PLAYA DE GUARDIA MARINA (FOSA DE FUNTANAZZA, SECTOR CENTRO OCCIDENTAL DE LA ISLA DE CERDEÑA, ITALIA)

ASSORGIA, A.(1); GIMENO, D. (2)

(1) Dpto. Scienze della Terra. Univ. Cagliari (CA-Italy)

(2) Dpto. Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona

La presente nota describe los primeros resultados obtenidos en el estudio petrológico y vulcanológico de los basaltos de la playa de Guardia Marina ((Fosa de Funtanazza, sector centrooccidental de la isla de Cerdeña, Italia). Estos materiales consisten en diques y pillow-lavas aflorantes tanto en el sector emergido de la citada playa, entre la orilla y los accesos al edificio de la antigua "Colonia Sartori" (residencia veraniega para el disfrute social de los trabajadores de la mina de Montevecchio), como en el sumergido entre profundidades de 0 y -3 m.

Los citados materiales volcánicos afloran en el seno de una secuencia sedimentaria marina depositada en un medio de baja profundidad. La citada secuencia está principalmente constituida por calcarenitas, aunque la presencia de material de origen epiclástico (y/o hialoclástico) es especialmente notable. La secuencia litoestratigráfica aflorante en el sector situado inmediatamente al sur corresponde al Burdigaliense (Assorgia et al. 1991), de modo que es razonable suponer una edad análoga para los materiales volcánicos objeto de estudio.

Situación en el contexto geológico y geodinámico.- En el sector centrooccidental y SW de la isla de Cerdeña existen evidencias de actividad volcánica sin interrupciones notables en el periodo 30-13.5 M.a. El vulcanismo está presente antes, durante y después del adelgazamiento de la corteza continental en el margen europeo del Mediterráneo Noroccidental, adelgazamiento que condujo a la creación del espacio oceánico Baleárico y a la deriva y rotación antihoraria del microbloque Sardo-Corso (Aquitaniense-Burdigaliense inferior). El vulcanismo es predominantemente calcoalcalino, y desde el punto de vista geodinámico existe un general acuerdo en que este magmatismo está asociado a la subducción (hacia el actual N-NW) de un fragmento de corteza oceánica, situado al este de la actual situación de la microplaca sarda (véase por ej. referencias en Beccaluva et al. 1989, etc.).

El sector estudiado aparece en el extremo occidental de la Fosa de Funtanazza, que es una estructura menor de dirección aproximada ENE-WSW asociada al graben terciario que atraviesa la isla en dirección NNW-SSE (Fosa Sarda). La Fosa de Funtanazza está separada de la Fosa Sarda por el complejo volcánico del Arcuentu (30-16 m.a., Assorgia et al. 1985)., de unos 100 Km<sup>2</sup> y claro carácter calcoalcalino. El vulcanismo del Arcuentu evoluciona desde una fase inicial subaérea (domos, cúpulas y coladas de basalto y andesita basáltica) hasta un vulcanismo basáltico terminal (necks y coladas subaéreas de

modestas dimensiones), pasando por importantes intercalaciones ácidas de carácter ignimbrítico (principalmente concentradas en el sector inferior) y una fase predominantemente submarina de andesitas y andesitas basálticas que presentan acumulaciones de coladas autobrechadas, lavas almohadilladas, "pillow breccias", hialoclastitas y productos epiclásticos básicos intercalados, localmente muy fosilíferos.

En la playa de Guardia Marina predominan ampliamente los pillow-lava sobre los diques subverticales. Unos y otros aparecen por debajo de un nivel de conglomerados con matriz calcarenítica, en el que los clastos son subredondeados y están constituidos por basaltos porfíricos muy frescos, con grandes fenocristales de O1 y Px. Este nivel está separado del de los diques y pillows por una superficie de erosión. Las relaciones entre los diques y los pillows son claras, ya que los primeros representan el conducto de alimentación de los segundos y existen claras evidencias aflorantes de tránsito de unos a otros. Este tránsito ha sido interpretado como la antigua superficie del fondo marino; sin embargo, existen también claras evidencias de crecimiento de pillows bajo una delgada lámina de sedimentos (Assorgia y Gimeno, en preparación). Los pillows y diques presentan evidencias de flujo magmático, con acumulación preferencial de los fenocristales a lo largo de determinadas bandas de la roca, concéntricas en el caso de los pillows y paralelas en el de los diques. El estado de conservación de los basaltos es muy variable, según los sectores de afloramiento considerados; en algunos casos el grado de conservación de la roca es excelente. Nuestro estudio se ha concentrado en estas muestras, que han sido analizadas química y petrográficamente; se ha estudiado igualmente la química mineral mediante microsonda electrónica. Estos estudios han confirmado el carácter calcoalcalino de los basaltos, al tiempo que han permitido estudiar la evolución de los procesos de cristalización magmática desde los bordes vítreos con escasos cristales (estructuras glomeroporfidicas con P1, Px y O1) de los pillow-lava hasta los sectores centrales holocristalinos de los diques.

#### Referencias bibliográficas.

ASSORGIA, A.; BARCA, S. & SPANO, C. (1991): "Upper Oligocene-Lower Miocene succession of the Arbus-Funtanazza coast (Southwestern Sardinia, Italy)". In: B. Cappelli & D. Liotta (eds.): "Geologia del Basamento Italiano. Convegno in Memoria di T. Coccozza, Siena 21-22 marzo 1991. Abstracts", pp. 92-94.

ASSORGIA, A.; BROTZU, P.; MORBIDELLI, L.; NICCOLETTI, E. y TRAVERSA, G. 1985: "Successione e cronologia (K/Ar) degli eventi vulcanici del complesso calco-alcalino oligo-miocenico dell'Arcuentu". Periodico di Mineralogia, 54: 89-102.

BECCALUVA, L.; BROTZU, P.; MACCIOTTA, G.; MORBIDELLI, L.; SERRI, G. & TRAVERSA, G. (1989): Cainozoic tectono-magmatic evolution and inferred mantle sources in the Sardo-Tyrrhenian area. In: Boriani et al. (eds.): The Lithosphere in Italy. Accad. Nazionale dei Lincei, 229-248.

## PETROLOGIA Y GEOQUIMICA DE INTRUSIONES RIOLITICAS, CALCO-ALCALINAS Y STEPHANIENSE-PERMICAS, EN LA CADENA IBERICA.

LAGO,M.(1); ALVARO,J.(1); POCOVI,A.(1); ARRANZ,E.(1); VAQUER,R.(2); ZACHMANN,D.(3)

(1)Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

(2)Dpto. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona.

(3)Institut für Geologie und Paläontologie, Technische Universität Braunschweig B.D.R.

Las manifestaciones riolíticas, con afinidad calco - alcalina y edad Stephaniense - Pérmico, son frecuentes en la Cadena Ibérica, según tres modalidades:

A).- Intrusiones brechoides (afloramientos en Bronchales, Teruel, en el sector de Albarracín). Comprende una variedad de intrusiones: desde términos riolíticos (con escasa participación de clastos y un variable contenido en turmalina) a brechas riolíticas (con alta proporción en turmalina y rangos de 0.7 - 1.03% de B en roca total).

B).- Intrusiones hipovolcánicas (sills y diques): representa la mayor abundancia en volumen y adopta una amplia repartición areal; no obstante, las riolitas predominan en el macizo de Ateca respecto a las observadas en el de Calatayud - Montalbán, y son todavía más escasos estos afloramientos en el sector de Albarracín (p.e. Tramacastilla), y existen otras manifestaciones aisladas en la Rama Castellana. Algunas intrusiones presentan una excepcional prismación hexagonal y composición homogénea (p.e. Castejón de las Armas y sector de Ateca - Bubierca), tanto mineralógica (FK+Ab+Q+Ms+pasta) como geoquímica. Las intrusiones en la Sierra de Pardos (Macizo de Calatayud) presentan una amplia variedad de estructuras de fluidalidad y alta proporción en xenolitos pizarrosos. Las riolitas ubicadas al N del Anticlinal de Montalbán (Teruel) adoptan una cierta variedad textural y modal (Q+FK+Ab+Ms+pasta), y la turmalina es esporádica.

C).- Manifestaciones volcanoclásticas: están bien representadas en el sector de Sauquillo de Alcázar - Reznos - La Quiñonería (NW del Macizo de Ateca, provincia de Soria). En los términos masivos existe transición desde las riolitas a las riodacitas.

Atendiendo a las relaciones de emplazamiento, los fenómenos de interferencia (riolitas afectadas por andesitas y viceversa) plantean un carácter pluriepisódico, si bien, existen numerosas

riolitas, individualizadas, cuya composición expresa la diferenciación final del magma calco - alcalino.

Se aportan datos petrológicos y geoquímicos (Mayores, LIL y HREE), en 20 afloramientos seleccionados de las tres modalidades indicadas, que permiten establecer: a) el cogenetismo para la afinidad calco - alcalina, b) las pautas de diferenciación según procesos de cristalización fraccionada, c) la participación de procesos de asimilación y, en detalle, el anómalo enriquecimiento en K y, por último, d) el desarrollo de procesos anómalos, al que correspondería el estudio del Boro, tanto en riolitas masivas como en brechas turmaliníferas.

Un estudio detallado en los REE (elemento - elemento; elemento relación; relación - relación, y estudio de los spiderdiagramas así como los valores  $(La/Lu)_{cn}$ ,  $(Eu/Eu^f)_{cn}$ ,  $Nd/Sm$ , etc. ) permite establecer consideraciones petrogenéticas.

**Agradecimientos:** Este trabajo desarrolla objetivos previstos en el programa PB 89 - 0346 (D.G.I.C.Y.T.).

## XENOCRISTALES DE SILICATOS DE ALUMINIO DE LAS "OFITAS" DE LA ZONA SUBBÉTICA.

MORATA CESPEDES,D.; PUGA RODRIGUEZ,E.

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea CSIC-Universidad de Granada.

En el Triás de facies Keuper de la Zona Subbética afloran pequeños cuerpos de rocas subvolcánicas básicas ("ofitas") a modo de pequeños stoks, sills o diques.

Petrográficamente se pueden distinguir facies de borde, facies centro y facies pegmatoides. Los minerales dominantes son: olivino (generalmente pseudomorfizado por clorita) ± ortopiroxeno + augita ± pigeonita + plagioclasa + anfíboles + biotita + óxidos de Fe-Ti.

En las proximidades de Alcalá la Real (Jaen) se ha encontrado un afloramiento de facies cumúlítica, formado por un gabro olivínico (aprox. 45 % olivino) de aspecto masivo y tamaño de grano inferior a 2mm., en cuyo interior se han observado agregados cristalinos de tamaño centimétrico, indicativos de la preexistencia de xenolitos de metapelitas pertenecientes a un zócalo metamórfico no aflorante. Estos agregados presentan generalmente morfologías globulosas, pero en ocasiones se observan secciones más o menos cuadradas. El estudio microscópico y los análisis realizados mediante microsonda han puesto de manifiesto que estos agregados pseudomorfizan cristales de andalucita, de la cual se conservan escasos restos. En la actualidad estos agregados están formados por cristales aciculares de corindón, espinelas tipo hercinita y una matriz de posible plagioclasa sericitizada.

Junto a estos pseudomorfos de andalucita es frecuente encontrar pequeñas diseminaciones de sulfuros, formadas por pentlandita, pirrotina y calcopirita mayoritariamente, que suelen aparecer asociados a las fases intersticiales de los gabros olivínicos (anfíboles y biotitas). La precipitación de estos sulfuros probablemente se haya visto favorecida por la asimilación de materiales pelíticos, semejante a lo observado por Garuti et al., 1986.

La presencia en las "ofitas" de estos agregados cristalinos confirma la hipótesis de Puga y Díaz de Federico (1988) y Puga et al. (1989) sobre la asimilación cortical de materiales pelíticos como causa del enriquecimiento anómalo en Th, Rb, K y Al observado en estas rocas.

El estudio geoquímico detallado (incluyendo REE) permite afirmar la afinidad toleítica de las "ofitas" de la Zona Subbética, así como el origen de sus magmas en un ambiente de intraplaca continental.

### BIBLIOGRAFIA

- Garuti,G.;Fiandri,P. y Rossi,A. (1986). *Mineral. Deposita* 22, 22-34.  
Puga,E. y Díaz de Federico,A. (1988). *Rev. Soc. Geol. España* vol.1 (1-2), 113-127.  
Puga,E.;Portugal,M.;Díaz de Federico,A.;Bargossi,G.M. y Morten,L. (1989). *Geodinamica Acta*, 3, 4, 253-266.

## ESTUDIO DE INCLUSIONES VITREAS EN FENOCRISTALES DE LAS IGNIMBRITAS ROQUE NUBLO DE GRAN CANARIA (ISLAS CANARIAS, ESPAÑA).

MANGAS,J.(1); PEREZ TORRADO,F.J.(1); MASSARE,D.(2); CLOCCHIANTTI,R.(2)

(1)Dpto. de Física-Geología. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

(2)Groupe des Sciences de la Terre, C.E.N., Gif sur Yvette (Francia)

La construcción subaérea de la isla de Gran Canaria se ha desarrollado durante tres grandes ciclos magmáticos, el segundo de los cuales, denominado Ciclo Magmático II o Ciclo Roque Nublo, tuvo lugar durante el Plioceno, entre los 5 y los 3.5 m.a.. Dicho ciclo comenzó con emisiones volcánicas de carácter "tranquilo" (tipos estrombolianos y hawaianos) que dieron lugar a un considerable volumen de lavas basáníticas, tefríticas y basálticas, para continuar y finalizar con erupciones de carácter explosivo que originaron depósitos brechoides conocidos como "Aglomerados Roque Nublo", y emisión de lavas e intrusión de domos endógenos de composición fonolítica (Anguita, 1972; Schmincke, 1976). La distribución geográfica de todos estos materiales, así como sus buzamientos periclinales, parecen apuntar hacia la posible existencia de un complejo edificio central de tipo estratovolcánico, que estuvo situado en lo que hoy es el centro de la isla y que pudo alcanzar una altura de al menos 2500 metros (Anguita et al., 1989). Asimismo, pudo tener una cierta asimetría en su perfil transversal, con pendientes más fuertes en sus laderas sur (del orden de hasta 30°) que en las norte (no más de 15-20°).

Los "Aglomerados Roque Nublo" representan los depósitos más característicos de este Ciclo Magmático II. Son muy heterogéneos, estando formados por un alto porcentaje de líticos (30-50% en volumen) que muestran composición química igual a las lavas del mismo ciclo, vídrios moderadamente vesiculados (15-20%), cristales (5-10%, principalmente clinopiroxenos, anfíboles, óxidos de Fe-Ti y feldespatos) y matriz cinerítica (30-40%). Prácticamente todos los fragmentos vítreos y la matriz cinerítica están fuertemente zeolitizados, siendo chabacita y phillipsita las principales zeolitas y analcima en menor proporción (Brey y Schmincke, 1980). Estos materiales son interpretados como el resultado del emplazamiento de coladas piroclásticas densas, medianamente fluidizadas y que discurrieron a través de la red radial de paleobarrancos (principalmente los que drenaron hacia el N, E y O de la isla) sin capacidad de remontar obstáculos topográficos. Por ello, se clasifican como depósitos ignimbríticos muy ricos en líticos y no soldados (Pérez Torrado, 1990).

Aún no se conoce con exactitud el mecanismo que desencadenó estas erupciones explosivas, puesto que los parámetros físico-químicos que lo controlaron no han sido estudiados en detalle. Uno de estos parámetros es la composición química del magma en esos episodios. Los estudios hasta la fecha realizados (Brey y Schmincke, 1980) para conocer dicha composición química, se basaron en análisis geoquímicos de roca total y en análisis con microsonda electrónica de sus fragmentos vítreos. Ambos pueden resultar

defectuosos, dada la gran heterogeneidad que siempre muestran estas rocas ignimbríticas incluso a escala microscópica, y la fuerte alteración a zeolitas que muestran sus componentes juveniles (fragmentos vítreos y matriz cinerítica). Por ello, para resolver la incógnita de las condiciones termogeoquímicas del magma durante estas erupciones, se ha llevado a cabo el estudio de las inclusiones vítreas poco o nada evolucionadas atrapadas en fenocristales puesto que estas representan una fracción del magma original.

Se seleccionaron muestras de varios depósitos ignimbríticos con posición geográfica y estratigráfica distinta, por tanto, originados en diferentes pulsos eruptivos. Las inclusiones vítreas se estudiaron en fenocristales de tendencias idiomórficas dispersos en la matriz o atrapados en los fragmentos vítreos, nunca aquellas en cristales incluidos en líticos. Después de un análisis preliminar, se escogieron como más idóneos los clinopiroxenos, (titanoaugita y augita), clinofiboles (kaersutita) y óxidos (magnetita), puesto que aparecían en todas las muestras y, contenían abundantes inclusiones vítreas poco evolucionadas y de tamaños adecuados para su estudio. Para conocer las características termogeoquímicas de estas inclusiones vítreas se utilizó microsonda electrónica CAMEBAX y platina calentadora Leitz 1350. Igualmente, se analizaron con microsonda los fenocristales anfitriones.

Los análisis de elementos mayores de las inclusiones vítreas mostraron una homogeneidad composicional y proyectados en el diagrama T.A.S. (Le Maitre et al., 1989) se sitúan en el campo de las fonolitas. Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos en los análisis de las lavas y domos fonolíticos de este ciclo magmático, se observa que las inclusiones vítreas están más evolucionadas. Esto puede ser debido a que éstas suelen mostrar un discreto borde de recristalización. Asimismo, los datos geoquímicos de inclusiones vítreas, fenocristales y roca total (basanitas, tefritas, basaltos, traquibasaltos y fonolitas) se proyectaron en diagramas triangulares de tipo Fe-Ca-Mg, Si-Al-Na+K y Fe-Ca-Si, observándose una buena correlación entre las inclusiones, fenocristales y fonolitas, quedando siempre fuera de esta correlación los términos básicos.

Por tanto se afirma que la composición del magma que originó las erupciones explosivas que dieron lugar a los depósitos ignimbríticos Roque Nublo era fonolítica.

Por otra parte, el estudio termométrico de las inclusiones mostró que las temperaturas de homogeneización oscilaban entre 1050 y 1150°C, que se interpretan como temperaturas mínimas de atrapamiento.

#### REFERENCIAS:

- ANGUITA, F. (1972). Est. Geol., vol. 28, pp. 377-427.
- ANGUITA, F.; GARCIA CACHO, L. y ARAÑA, V. (1989). ESF Meeting on Canarian Volcanism, Lanzarote, 20 pp.
- BREY, G. y SCHMINCKE, H.U. (1980). Bull. Volcanol., vol.43-1, pp. 15-33.
- LE MAITRE et al. (1989). Blackwell Scien. Publ., 193+xi pp.
- PEREZ TORRADO, F.J. (1990). IAVCEI Int. Volcanol. Congress, Mainz (FRG). Libro de abstracts.
- SCHMINCKE, H.U. (1976). W. Junk, the Hague, pp. 67-184.

## PRIMERA DESCRIPCIÓN DE UN EPISODIO DE METAMORFISMO DE BAJO GRADIENTE TÉRMICO EN EL HERCÍNICO DE LOS PIRINEOS.

AYORA,C.(1); LIESA,M.(2); DELGADO,J.(3)

(1)Institut de Ciències de la Terra. J.Almera.C.S.I.C. Barcelona.

(2)Dpt. de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona.

(3)Dpt. de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

En el Hercínico de los Pirineos solo se ha descrito hasta ahora un tipo de metamorfismo de elevado gradiente térmico (45 a 75°C/km). Este metamorfismo se halla restringido a domos térmicos y es posterior a la esquistosidad regional.

En la periferia del domo térmico del Canigó (zona de la clorita) existen filones de cuarzo de segregación metamórfica, formados contemporaneamente a la esquistosidad regional. Estos filones contienen una paragénesis metálica formada por arsenopirita, pirita, pirrotina y menor proporción de calcopirita, oro nativo y scheelita. La composición de la arsenopirita indica que el crecimiento de sus cristales tuvo lugar a temperaturas entre 450 y 530°C.

La composición de las inclusiones fluidas atrapadas en el cuarzo puede expresarse en el sistema  $\text{CO}_2$ - $(\text{N}_2\text{-CH}_4)$  -  $\text{NaCl}$ - $(\text{KCl-CaCl}_2)$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . La alta densidad de la fase rica en  $\text{CO}_2$  (0.80 a 0.90 g/cm<sup>3</sup>) indica altas presiones de atrape de los fluidos y es común en fluidos metamórficos. A partir de las propiedades volumétricas del fluido ( $V = 22.5$  a 24.5 cm<sup>3</sup>/mol) y la geotermometría de la arsenopirita se ha determinado una presión de atrape de los fluidos de 4.6 a 6 kb.

Estas condiciones de P-T son coherentes con la paragénesis de la roca encajante: clorita ( $X_{\text{da}} = 0.55$ ) + moscovita + cuarzo. También están de acuerdo con la coexistencia de pirita + pirrotina con un fluido de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 45$ , tal como el atrapado en las inclusiones fluidas. La composición electrolítica de la fase acuosa ( $\text{NaCl}:\text{KCl}:\text{CaCl}_2 = 0.80:0.15:0.05$  m) se proyecta en el campo de estabilidad de la moscovita.

Por lo tanto, un episodio de metamorfismo de bajo gradiente térmico (25°C/km) tuvo lugar contemporaneamente a la formación de la esquistosidad y previo a la aparición de domos térmicos localizados. Esta variación del gradiente debe tenerse en cuenta en la discusión de los modelos geotectónicos sobre la evolución de la corteza hercínica de los Pirineos.

## **MECANISMOS DE IMPACTO AMBIENTAL SOBRE DISTINTOS MONUMENTOS DE CATALUÑA.**

VENDRELL SAZ,M.; GARCIA VALLES,M.

Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

El conocimiento de los mecanismos de degradación de los elementos ornamentales y estructurales que forman los edificios históricos y monumentales constituye uno de los aspectos fundamentales a resolver ante la problemática de su conservación y/o restauración. Por otra parte no es posible la modelización de los procesos de alteración a partir únicamente de la litología puesto que, como se expone en este trabajo, el ambiente (contaminación sólida y fluída de la atmósfera) y la climatología juegan un importante papel en la interacción atmósfera - superficie de la roca. Consecuentemente, el estudio de cada monumento requiere un análisis previo de la mineralogía y textura de la(s) roca(s) utilizada(s), de los mecanismos de alteración de las fases minerales presentes, de la interacción con la atmósfera local y los fenómenos atmosféricos, y de las pátinas desarrolladas, cuando estas tienen lugar.

En este trabajo se expone, a modo de síntesis, el comportamiento de una serie de litologías comunmente utilizadas en el patrimonio histórico catalán, en su interacción con la atmósfera en ambientes y climas distintos (urbano, industrial, rural, marino...). A tal fin han sido seleccionados un conjunto de edificios significativos de diferentes ambientes y todos ellos con síntomas evidentes de degradación y con una actuación de resuración en curso. El estudio detallado de estos monumentos está siendo realizado en estos momentos por los mismos autores y será motivo de publicación por separado. El trabajo que ahora se presenta aborda exclusivamente la alteración superficial (tanto mineralógica como estética: formación de pátinas, cambio de color, etc.) inducida por causas atmosféricas (hidratación, sulfatación, alteración...).

A continuación se presentan de modo sucinto los monumentos estudiados, sus litologías, sus ambientes, y los procesos que han dado lugar a la alteración superficial que actualmente muestran.

Población	Monumento	Litología(s)	Ambiente
Tarragona	Muralla romana	calcarenita (pedra del Medol)	marino

Mecanismo de degradación: Degradación sin formar pátina debida a la presión de cristalización y la dilatación diferencial del NaCl transportado desde el mar en partículas de agua tamaño aerosol.

Población	Monumento	Litología(s)	Ambiente
Girona	Baños Arabes s.XIII	caliza (caliza de Girona)	rural/urbano

Mecanismo de degradación: Disolución diferencial en función del tamaño de grano. Sulfatación favorecida por contaminación urbana. Localmente gelifracción (controlada por el microclima).

Población	Monumento	Litología(s)	Ambiente
Rupià (Girona)	Iglesia parroquial s.XVII	litarenita	rural

Mecanismo de degradación: Alteración de los feldespatos a caolinita. Hidratación de las arcillas. Gelifracción.

Población	Monumento	Litología(s)	Ambiente
Barcelona	Iglesia de Belén s.XVIII (barroco)	arenisca silícea (piedra de Montjuich)	urbano / industrial

Mecanismo de degradación: Formación de pátina negra por deposición de partículas procedentes de combustión de hidrocarburos. Localmente formación de nódulos expansivos de jarosita.

Población	Monumento	Litología(s)	Ambiente
Rípoll (Girona)	Portada Monasterio s.XII	caliza	industrial

Mecanismo de degradación: Sulfatación/disolución de la superficie carbonatada favorecida por la contaminación industrial de la primera mitad de este siglo y el clima local.

Población	Monumento	Litología(s)	Ambiente
Port de la Selva (Girona)	Monasterio de Sant Pere de Rodà s.XI-XII	traquita filitas	rural

Mecanismo de degradación: Caolinitización de los feldespatos y cloritización de filosilicatos favorecida por contaminación de yeso causada por una remodelación de la iglesia en el s.XVIII.