

# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alf



Volumen 20 – A, 1997

Resúmenes de Comunicaciones

XVII Reunión de la SEM  
Almagro, 15-19 Septiembre 1997

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

---

Vol 20-A

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

---

XVII REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

**Almagro, 15-19 Septiembre 1997**

**Volumen 20-A, 1997**

(Resúmenes de Comunicaciones)

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía  
con la colaboración de  
la Secretaria de Estado para Universidades e Investigación**

---

**Sociedad Española de Mineralogía**

**Alenza, 1 - 28003 Madrid**

XVII REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Almagro, 15-19 Septiembre 1997

**ORGANIZA**

Sociedad Española de Mineralogía

y

Area de Cristalografía y Mineralogía de la

Universidad de Castilla-La Mancha

**COMITÉ ORGANIZADOR - CIENTÍFICO**

Anselmo Acosta Echeverría

Carlos J. Sánchez Jiménez

Francisco J. García Navarro

Pablo L. Higuera Higuera

Juliana Parras Armenteros

Jose M. Alía Robledo

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

---

Imprime: Copistería "La Gioconda", C/ Melchor Almagro (Granada)

# BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

Volúmen 20-A, 1997

## INDICE

### CONFERENCIAS

<i>Prieto M.</i> - Cristalización en sistemas solución sólida-solución acuosa: Aplicación a la eliminación de metales contaminantes de las aguas naturales y residuales .....	1
<i>Saupé F.</i> - Genesis of mercury deposits .....	7
<i>Gomes C.</i> - Aplicações industriais do caulino .....	13

### COMUNICACIONES

<i>Rull F.; Alvarez J.; Medina J.; Rivas A.</i> - Creación de una base de datos de espectros Raman e IR de minerales con identificación automática asistida por ordenador .....	21
<i>González-Martín P.; Fernández-Díaz L.; López Andrés S.</i> - Cristalización de la solución sólida (Sr, Ca) CO <sub>3</sub> .....	23
<i>De Paz C.; Moral A.; García C.; Deban L.; Prieto A.C.; Jiménez J.</i> - Caracterización estructural de cerámicas del tipo YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>7-δ</sub> con sustitución de Cu por Ag, Fe, Al .....	25
<i>Loredo Pérez J.; García Iglesias J.; Ordóñez Alonso A.</i> - Utilización de relaciones de balance de masa para estudiar la movilidad del oro en zonas oxidadas del Yacimiento de Sulfuros de la franja Piritica .....	27
<i>González-Martín P.; López Andrés S.; Fernández-Díaz L.; Díaz de Mera Y.; García Navarro F.J. Alía J.M.</i> - Análisis de la solución sólida aragonito-estroncianita mediante espectroscopía vibracional (infrarrojo y FT- raman) .....	28
<i>Proenza J.; Melgarejo J.C.; Gervilla F.</i> - Proceso de alteración a ferricromita en Cr-Espinelas del yacimiento Mercedita (Cinturón ofiolítico Mayari-Baracoa, Cuba) .....	29
<i>Alonso Olazabal A.; Carracedo M.; Larrea F.J.; y Aranguren A.</i> - Los piroxenos de las granodioritas del batolito de los Pedroches (Sector de Quintana de la Serena, Badajoz) .....	31
<i>del Valle A.; Rodríguez M.; Niño M.P.</i> - Estudio de fosfatos y arseniats naturales .....	33
<i>Larrea F.J.; Carracedo M.; Alonso A.</i> - La variación composicional de los anfíboles de rocas básicas del Plutón de Santa Elena (Jaén, España) .....	35
<i>Azcona E.M.; Subías Y.; Fernández Nieto C.</i> - Estudio mineralógico y geoquímico de los carbonatos de Ojos Negros (Teruel) .....	37
<i>Arana R.; Fernández M.T.; Guillén F.; López F.</i> - Avance de la mineralogía en zonas con erosión hídrica en la cuenca hidrográfica de rambla salada (Murcia). (1) Mineralogía global y de arcillas .....	39

<i>Arana R.; Fernández M.T.; Guillén F.; López F.</i> - Avance de la mineralogía en zonas con erosión hídrica en la cuenca hidrográfica de rambla salada (Murcia). (2) Mineralogía de arenas.....	41
<i>Roda E.; Fontan F.; Keller P.; Pesquera A.</i> - Estudio de la asociación de fosfatos de Fe-Mn de las pegmatitas de Aldehuela de la Bóveda (Salamanca).....	43
<i>Serra J.; Lago M.; Vaquer R.</i> - Los diques andesíticos del sector N del anticlinal de Montalbán y sus enclaves (Cordillera Ibérica oriental).....	45
<i>Martínez Gonzalez R.M.; Clausell J.V.; Bastida J.; Ratbi S.; Lago M.</i> - Procesos de alteración afectando a materiales volcánicos jurásicos del sector SE de la Cadena Ibérica.....	47
<i>Bougadir B.; Morata D.; Puga E.; Bouabdelli M.</i> - Características petrológicas y geoquímicas de los basaltos triásicos de Tassent (Alto-Atlas Central, Marruecos).....	49
<i>García E.; Vindel E.; López J.A.; Boiron M.C.; Cathelineau M.</i> - Análisis de la geometría de circulación hidrotermal en granitos mineralizados (Sistema central español).....	51
<i>Martín Crespo T.; López J.A.; Banks D.; Vindel E.</i> - Composición y origen de los fluidos asociados a filones de cuarzo estéril (Sistema Central español).....	53
<i>Proenza J.; Gervilla F.; Melgarejo J.C.</i> - Cromititas podiformes refractarias en la transición manto-corteza. Propuesta de modelo genético en el yacimiento Mercedita (Cinturón ofiolítico Moa-Baracoa, Cuba).....	55
<i>Gervilla F.; Papunen H.; Kojonen K.</i> - Concentración y fraccionación de Pt y Pd en arseniuros de níquel del yacimiento de Ni-Cu de Kylmaköski (cinturón de nickel de Vammala, Suroeste de Finlandia).....	57
<i>Monterrubio S.; Lunar R.</i> - Características químicas e implicaciones genéticas de las mineralizaciones de cromita de Calzadilla de los Barros (Badajoz).....	59
✿ <i>Cadarso A.; Tollon F.; Velasco F.; Pesquera A.</i> - A new approach to the mineralogy and genesis of the Zn(Pb) mineralizations from the Pierrefitte-Carboire-Nerbiou ore deposits (Central Pyrenees, France).....	61
<i>Yuste A.; Subías Y.; Fernández Nieto C.</i> - El filón Ana (Bielsa, Huesca): Aspectos estructurales e implicaciones genéticas.....	63
<i>Camprubí A.; Canals A.; Cardellach E.</i> - Características mineralógicas y geoquímicas del depósito epitermal de La Guitarra (Temascaltepec, México).....	65
<i>Simón S.; Canals A.; Cardellach E.</i> - Origen de las masas de Calcita y dolomita del sector Oeste del anticlinal de Bilbao.....	67
<i>Grandía F.; Cardellach E.; Canals A.</i> - Las mineralizaciones de Zn-Pb en los carbonatos triásicos de Pontons (Barcelona).....	69
<i>Canet C.; Melgarejo J.C.</i> - Depósitos SEDEX de edad carbonífera de Ulldemolins, Cataluña: Estructura y mineralogía.....	71
<i>Ochando L.E.; Casanova J.M.; Esteve V.; Reventós M.M.; Bastida J.</i> - Nota sobre la presencia de sulfoarseniuros de Cu en mineralizaciones filonianas del Muschelkalk de Villahermosa del Río (Castellón).....	72
<i>Cazañas X.; Melgarejo J.C.; Luna A.; Barrabí H.</i> - El depósito El Cobre; Cuba: Estructura y mineralogía.....	73

<i>Espinola MR.; Soler A.; Arcos D.</i> - Las mineralizaciones filonianas de scheelita asociadas a la granodiorita de Santa Coloma (Andorra): Inclusiones fluidas y geoquímica isotópica .....	75
<i>Solé J.; Soler A.; Palau J.; Espinola MR.; Delgado J.</i> - Geocronología K/Ar de los skarns mineralizados en As-Au y de las alteraciones intragraníticas asociadas en el hercínico de los pirineos centrales. ....	77
<i>Ayora C.; Cendón D.; García Veigas J.; Pueyo JJ.; Taberner C.</i> - Claves sobre la génesis de yacimientos de silvita .....	79
<i>Sánchez-España J.; Velasco F.; Yusta I.</i> - Balance geoquímico de los procesos de alteración hidrotermal en yacimientos de sulfuros masivos del sinclinal de Río Tinto, Faja Pirítica Ibérica. ....	81
<i>Velasco F.; Sánchez-España J.; Pesquera A.; Almodovar G.R.</i> - Evolución textural y significado de las menas en los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica. ....	83
<i>Morata D. Higuera P.; Domínguez-Bella S.; Velasco F.</i> - Presencia y significado de Fuchsite en enclaves ultrabásicos de la roca fraileasca de Almadén. ....	85
<i>Jébrak M.; Higuera P.; Hernández A.; Marcoux E.</i> - Datos geoquímicos e isotópicos sobre el yacimiento de nuevo Entredicho, Almadén, España. ....	87
<i>Gutierrez Narbona R.; Gervilla F.; Bodinier J.L.; Garuti G.; Fenoll Hach-Ali P.</i> - Evidencias geoquímicas de cristalización de cromitas a partir de fluidos enriquecidos en volátiles. ....	89
<i>Jiménez de Cisneros C.; Caballero E.; Vera J.A.; Duran J.J.</i> - Datos paleoclimáticos del Pleistoceno a partir de estudios isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{13}\text{C}$ y $^{230}\text{Th}$ , $^{234}\text{U}$ ). ....	91
<i>García Veigas J.; de Brito S.; Soler A.; Llovet X.</i> - Determinación por microsonda electrónica de elementos minoritarios y trazas en turmalinas .....	93
<i>Mata Campo M.P.; Osacar Soriano M.C.; López Aguayo F.</i> - Geoquímica de los materiales en facies Weald de Cameros: Relación con la mineralogénesis. ....	95
<i>Espinola M.R.; Soler A.; Arcos D.; Solé J.</i> - Caracterización del hidrotermalismo durante la etapa de deformación alpina en el sector del valle de Bixessarri (Andorra). ....	97
<i>de la Fuente S.; Cuadros J.; Huertas F.; Linares J.</i> - Alteración experimental de materiales volcánicos a minerales 2:1. ....	99
<i>Jiménez C.; Caballero E.; Huertas F.J.</i> - Estudio de la cinética química e isotópica durante la precipitación de $\text{CaCO}_3$ a $25^\circ\text{C}$ en sistema cerrado .....	101
<i>Fernández A.; Martín R.; Fernández L.; Prieto M.</i> - Caracterización termodinámica del sistema $\text{BaCrO}_4$ - $\text{BaSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ .....	103
<i>Sanz A.; Rull F.</i> - Estudio por espectroscopía Raman de las transiciones de fase en monocristales de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	105
<i>Ayora C.; Taberner C.; Cendón D.; Pueyo J.J.; Pierre C.</i> - La evolución de la composición isotópica del sulfato oceánico durante el Terciario .....	106
<i>Hernández J.A.; Fernández M.T.</i> - Mineralogía de las fracciones arena y arcilla de suelos desarrollados a partir de veritas bajo condiciones áridas en Barqueros (Murcia) .....	107

<i>Ortega M.; García F.J.; Alía J.M.; Bravo J.-</i> Análisis de la composición de suelos. Un sistema de predicción de la composición basado en redes neuronales y algoritmos genéticos.....	109
<i>Sánchez Garrido J.A.; Sánchez Gómez S.T.; del Moral F.; Collado D.-</i> Caracterización mineralógica de los suelos con horizonte Argico en el parque Natural Cabo de Gata-Níjar. Almería.....	111
<i>Yebra A.; López-Galindo A.; Carnicelli S.-</i> Análisis de imagen y analizador laser de tamaño de partícula: dos técnicas aplicadas al estudio de arcillas fibrosas .....	113
<i>Estrada E.; Brime C.-</i> Evolución diagenética de los Filosilicatos de la Cuenca del Golfo San Jorge (Argentina).....	115
<i>Ferraz E.; Matías M.; Rocha F.; Gomes C.-</i> Geophysical survey and lithostratigraphical characterization Alvãraes Kaolin deposit (Portugal).....	117
<i>Pinto de Jesus A.; Rocha F.; Gomes C.; Lemos de Sousa M.J.-</i> Mineralogical parameters used as lithostratigraphic markers: Serrina formation of the Douro Basin (Carboniferous, NW Portugal).....	119
<i>Prendes N.; Soriano J.; Montoto M.-</i> Identificación de productos reactivos en hormigones.....	121
<i>Angel M.C.; Laguna J.A.; Prendes N.-</i> Petrografía de mármoles ornamentales.....	123
<i>Viseras C.; López Galindo A.; Meeten G.H. -</i> Estudio del estado de agregación de arcillas especiales en dispersiones acuosas: tiempo de succión capilar.....	125
<i>Hérnandez-Crespo M.S.; Romero M.; Ricón J.M.-</i> Aptitud de los granitos del Guadarrama para la producción de materiales vitrocerámicos. ....	127
<i>Cáceres J.; García-Hernández J.E.; Romero M.; Ricón J.M.-</i> Aptitud de las rocas basálticas para la producción de fibras de vidrio de refuerzo (GRC).....	129
<i>Parras J.; Sánchez C.; Alonso-Azcárate J.; Rodas M.; Mas R.-</i> Estudio del comportamiento cerámico de los materiales del grupo Enciso (Cuenca de los Cameros), La Rioja.....	131
<i>Sánchez C.; Bustos S.; Parras J.-</i> Estudio de los parámetros de moldeo y secado de arcillas cerámicas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real).....	133
<i>Sánchez C.; Parras J.-</i> Comportamiento térmico de las materias primas usadas en la fabricación de productos de cerámica estructural en Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real).....	135
<i>Rodríguez Liechtenheldt J.R.; García Iglesias J.; Blanco Alvarez F.; Loredó Pérez J.-</i> Correlación entre las características mineralógicas de la diatomita del yacimiento de Rio Seco (Peru) y sus propiedades cerámicas. ....	137
<i>Gobernado-Mitre I.; Medina J.; Prieto A.C.-</i> Análisis del proceso de limpieza de rocas ornamentales mediante radiación láser (I. Caracterización y optimización).....	139
<i>Gobernado-Mitre I.; Medina J.; Prieto A.C.-</i> Analisis del proceso de limpieza de rocas ornamentales mediante radiación láser (II. Control y diagnóstico mediante LIBS).....	141
<i>López Acebedo V.; Algaba M.; García Romero M.; Martín-Vivaldi J.L.; Soutullo B.-</i> Estudio de las alteraciones en el Claustro del Monasterio del Paular (Madrid).....	143
<i>Tortosa T.; Rincón J.M.-</i> Análisis arqueométrico de cerámicas ibéricas del sureste de la península Ibérica.....	145

<i>Domínguez Bella S.; Morata D.; Montañes S.- Caracterización mineralógica de los pigmentos y el estucado de las pinturas murales de Medina Sidonia (Cádiz) .....</i>	147
<i>Domínguez Bella S.; Morata D.; de la Rosa J.; Ramos J.- Caracterización Mineralógica de cuentas de collar verdes del Neolítico en la provincia de Cádiz.....</i>	149
<i>Parras J.; Fernández M.; Sánchez C.- Estudio mineralógico de las cerámicas Ibéricas del yacimiento de Alarcos (Ciudad Real). .....</i>	151
<i>Casanova J.M.; Ochando L.E.; Gozalo R.- La minería y mineralogía en la Comunidad Valenciana y su bibliografía, desde 1750 hasta la actualidad .....</i>	153
<i>Alvarez J.; Medina J.; Prieto A.C.; Rodríguez J.; Rull F.- Didáctica de la microscopía óptica asistida por ordenador: desarrollo de una práctica virtual con el microscopio polarizante. ....</i>	155
<i>Moreiras Blanco D.B.- ¿Es acertado escribir Minerales formadores de Rocas en un texto en castellano?.....</i>	157
Indice de autores.....	159
Normas de publicación de manuscritos.....	161
Ficha de inscripción a la S.E.M.....	165



## **CRISTALIZACIÓN EN SISTEMAS SOLUCIÓN SÓLIDA - SOLUCIÓN ACUOSA: APLICACIÓN A LA ELIMINACIÓN DE METALES CONTAMINANTES DE LAS AGUAS NATURALES Y RESIDUALES**

M. Prieto

Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco, sn. 33005 Oviedo.

La eliminación de contaminantes inorgánicos mediante procesos de "sorción" sobre superficies minerales constituye un tema prioritario en el campo de la geoquímica ambiental (Zachara et al., 1991). La "sorción", definida como un proceso de localización de superficie con independencia del mecanismo que lo suscita, representa un mecanismo potencial de "limpieza" de metales en ambientes acuosos superficiales y subterráneos. Los iones pueden ser "sorbidos", es decir extraídos de la solución y atrapados en una superficie extraña, por verdadera "adsorción", por "absorción" o difusión hacia el interior del sólido, por precipitación de superficie para formar una capa adherente distinta, o por co-precipitación con la subsiguiente formación de una capa adherente de solución sólida. Los estudios de sorción de metales contaminantes tales como Cd, Co, Zn, Mn, Ni, etc., sobre la superficie de cristales de calcita constituyen una base inicial de cara a la búsqueda de métodos alternativos de eliminación de estos cationes de las aguas naturales (Davis et al., 1987). En los últimos años los estudios de sorción se han visto beneficiados por el desarrollo de técnicas de superficie, capaces de proporcionar información directa, a escala microscópica, de la naturaleza de las superficies minerales y del complejo "sorbido" (Stipp et al., 1992). Así, la microscopía de fuerza atómica (AFM) permite seguir "in situ" el proceso de sorción, mientras que algunos métodos espectroscópicos proporcionan información sobre las especies sorbidas a nivel molecular.

Sin embargo, el principal obstáculo con el que tropiezan los estudios de sorción reside en el desconocimiento de la conducta de cristalización en sistemas solución sólida - solución acuosa (SS-AS). En el caso de los minerales carbonáticos, especialmente importantes por su reactividad con muchos metales tóxicos, la sorción implica en la mayoría de los casos la formación de una capa adherente de solución sólida (Casey et al., 1996). Aunque la teoría termodinámica para este tipo de sistemas se ha desarrollado formalmente en los últimos años (Glynn & Reardon, 1990), la ausencia de datos termodinámicos es casi total. Es más, en muchos estudios de sorción se trabaja con soluciones acuosas saturadas en calcita a las que se añaden diferentes cantidades del catión M a sorber. No se tiene en cuenta en estos experimentos que una solución saturada en calcita está sobresaturada para toda una serie de soluciones sólidas  $(Ca, M)CO_3$ , aunque el catión M se halle presente en cantidades traza. Por otra parte se desconoce la conducta de cristalización en condiciones de no-equilibrio, dada la ausencia de experimentación en este campo. En la presente revisión se recogen los progresos teóricos y experimentales obtenidos en los últimos años, y se marcan las líneas de su posible desarrollo futuro.

## Equilibrio en sistemas SS-SA.

Lippmann (1982) desarrolló el concepto de "producto de solubilidad total" , para abordar el problema del equilibrio en sistemas SS-SA. El valor que toma en el equilibrio, expresado en función de las fracciones molares de los extremos puros de la solución sólida viene dado por la relación "solidus", mientras que el valor de en el equilibrio, expresado en función de la composición de la solución acuosa viene dado por la relación "solutus". "Solidus" y "solutus" se expresan, respectivamente, mediante las ecuaciones:

$$\Sigma\Pi_{eq} = K_{BA}\gamma_{BA}X_{BA} + K_{CA}\gamma_{CA}X_{CA} \quad (1)$$

$$\Sigma\Pi_{eq} = \frac{1}{\frac{X_{B,aq}}{K_{BA}\gamma_{BA}} + \frac{X_{C,aq}}{K_{CA}\gamma_{CA}}} \quad (2)$$

donde  $X_{BA}$  ,  $X_{CA}$  y  $\gamma_{CA}$  son, respectivamente, las fracciones molares y los coeficientes de actividad de los extremos  $BA$  y  $CA$  en el sólido,  $K_{BA}$  y  $K_{CA}$  los correspondientes productos de solubilidad, y  $X_{B,aq}$  y  $X_{C,aq}$  las fracciones de actividad de los iones  $B^+$  y  $C^+$  en la solución acuosa.

Las relaciones "solidus" y "solutus" pueden utilizarse para construir un diagrama de equilibrio (Glynn & Reardon, 1990). La figura 1a muestra el diagrama de Lippmann para la solución sólida  $(Cd,Ca)CO_3$ . El diagrama permite obtener, trazando líneas horizontales entre la curva solidus y la curva solutus, los valores de  $X_{Cd,aq}$  y  $X_{CdCO_3}$  que están en equilibrio. Finalmente, estos pares de equilibrio pueden utilizarse para construir un diagrama de Roozeboom, que muestra gráficamente la distribución de equilibrio del Cadmio entre las fases sólida y fluida (Fig. 1b).

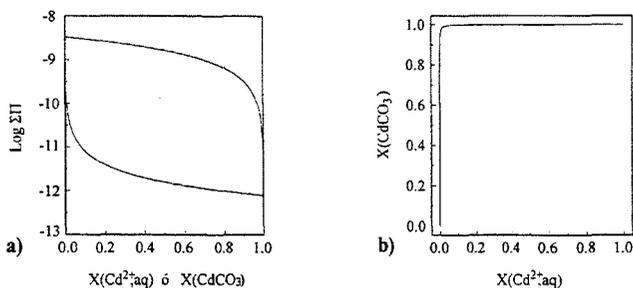


Fig. 1. Diagramas de Lippmann y Roozeboom para la solución sólida  $(Cd,Ca)CO_3$ .

En sistemas como el mostrado en la figura 1, en los que los extremos puros tienen productos de solubilidad que difieren en varios órdenes de magnitud, las curvas solidus y solutus aparecen muy separadas, y el diagrama de Roozeboom muestra una curva muy pronunciada (Prieto et al. , 1997). Este hecho indica una fuerte partición preferencial del Cadmio hacia la fase sólida. Por el contrario, cuando los productos de solubilidad de los extremos de la solución sólida están próximos, la partición preferencial es menos acusada y la

curvatura de los diagramas de Roozeboom es mucho menor, tal como ilustra la figura 2 para la solución sólida (Ba,Sr)CO<sub>3</sub>.

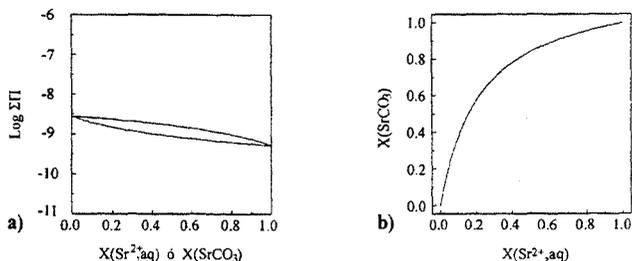


Fig. 2. Diagramas de Lippmann y Roozeboom para la solución sólida (Sr,Ba)CO<sub>3</sub>.

### Sorción de Cd<sup>2+</sup> sobre calcita: ¿Adsorción o crecimiento cristalino?

La fuerte partición preferencial del Cd hacia la fase sólida (Fig.1) es la garantía de que este ion pueda ser fuertemente sorbido sobre la superficie de cristales de calcita vía formación de una capa adherente de solución sólida. El fenómeno puede ilustrarse empleando el concepto de sobresaturación en sistemas SS-SA. Prieto et al. (1993) definen una función sobresaturación de acuerdo con la expresión:

$$\beta(x) = \frac{[B^+]^{(1-x)} [C^+]^x [A^-]}{(K_{BA} \gamma_{BA} (1-x))^{(1-x)} (K_{CA} \gamma_{CA} x)^x}, \quad (3)$$

donde  $x = X_{CA}$  y  $(1-x) = X_{BA}$ . Para una composición dada de la solución sólida la función ( $x$ ) permite conocer el rango de soluciones sólidas para las que el fluido está sobresaturado. La aplicación de esta ecuación invalida las conclusiones de muchos de los trabajos sobre sorción de Cd<sup>2+</sup> y otros cationes sobre calcita. En dichos trabajos se interpreta como adsorción lo que en realidad es crecimiento cristalino. Por ejemplo, una solución acuosa saturada en calcita ( $\beta(0)=1$ ) a la que se añaden cantidades traza de Cd<sup>2+</sup> puede estar subsaturada en otavita ( $\beta(x)<1$ ) y al mismo tiempo sobresaturada ( $\beta(x)>1$ ) para un cierto rango de composiciones de la solución sólida. En estas condiciones, es posible el crecimiento de una capa de solución sólida sobre la superficie de los cristales.

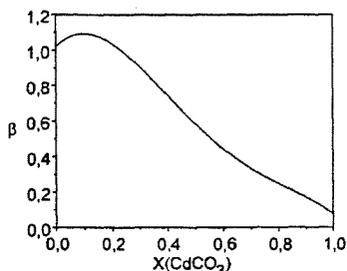


Fig. 3. Función ( $x$ ) para una solución acuosa saturada en calcita con CdCl<sub>2</sub> 5.0E<sup>-9</sup> M.

La figura 3 muestra esta función para una solución saturada en calcita a la que se han añadido  $5.0E^{-9}$  moles/litro de  $CdCl_2$ . Como puede observarse la solución está saturada para un amplio rango de composiciones de la solución sólida. La microscopía de fuerza atómica permite observar "in situ" que en este caso nos encontramos ante un autentico proceso de crecimiento cristalino (Putnis et al, 1997). Cuando se inyecta en la célula una solución acuosa de la composición citada comienzan a desarrollarse núcleos bidimensionales de  $(Cd,Ca)CO_3$ . Aunque no se han realizado experiencias similares en otro tipo de sistemas, los presentes resultados permiten sospechar que pueden darse situaciones análogas, sobretodo cuando se trabaje con soluciones sólidas con extremos de productos de solubilidad muy diferentes.

### Influencia de factores cinéticos en la distribución de los iones vicariantes

Las diagramas de Roozeboom muestran la distribución de los iones vicariantes entre las fases sólida y fluida en el equilibrio. Sin embargo, la nucleación de sustancias de baja solubilidad se produce cuando se ha alcanzado una cierta sobresaturación umbral (Prieto et al., 1994). En el caso de los sistemas SS-SA, la nucleación a altas sobresaturaciones da lugar a un enriquecimiento de la fase sólida en el extremo más soluble (Prieto et al., 1997), con la consiguiente reducción de la curvatura de los diagramas de Roozeboom efectivos.

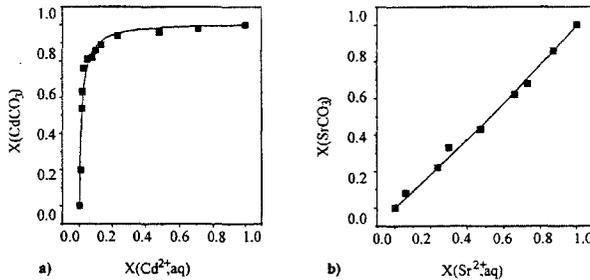


Fig. 4. Diagramas de no-equilibrio para la nucleación de  $(Cd,Ca)CO_3$  y  $(Ba,Sr)CO_3$ .

La figura 4 muestra los pares efectivos para las soluciones sólidas  $(Cd,Ca)CO_3$  y  $(Ba,Sr)CO_3$ . Las experiencias de nucleación se llevaron a cabo en medio gel. Como puede observarse la sobresaturación amortigua la partición preferencial, hasta el punto de que en el sistema  $(Ba,Sr)CO_3$  la curva es prácticamente una línea recta, lo que significa que los iones vicariantes se incorporan al sólido en la misma proporción estequiométrica que tienen en el fluido. Este hecho pone de relieve la dificultad de aplicar criterios de equilibrio en la interpretación de observaciones de campo. Los efectos cinéticos alteran los coeficientes de distribución efectivos, hasta el punto que soluciones sólidas que presentan un amplio hueco de inmiscibilidad, pueden cristalizar con composiciones metaestables, aparentando tener un rango de inmiscibilidad mas estrecho. Tal es por ejemplo el caso de la solución sólida  $(Sr,Ca)CO_3$  (Casey et al, 1996). Por el contrario, en soluciones sólidas con productos de solubilidad extremos muy diferentes, únicamente hay un estrecho rango de composiciones del fluido en equilibrio con soluciones sólidas de composición intermedia. Tal es el caso del sistema calcita-otavita- $H_2O$ . Los sólidos tienden a ricos en Ca o en Cd para una variación muy pequeña de la composición del fluido, lo que implica una fuerte tendencia a la

cristalización bimodal. La sobresaturación tiende a amortiguar este efecto, pero la tendencia bimodal permanece (Fig. 4a). Este fenómeno explica la ausencia de composiciones intermedias en cristales naturales de esta solución sólida y de otras análogas como  $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$  (Prieto et al., 1993), hecho que ha sido interpretado erróneamente como debido a la presencia de un hueco de inmiscibilidad, cuando en realidad se trata de soluciones sólidas casi ideales.

### Crecimiento cristalino y zonación composicional

Durante el proceso de crecimiento los iones vicariantes no se incorporan al sólido en la misma proporción estequiométrica que tienen en el fluido. Como consecuencia, la composición del cristal y la del fluido varían a lo largo del crecimiento, dando lugar a un zonado composicional concéntrico. Cuando los productos de solubilidad de los extremos son similares, la evolución composicional es muy gradual y el cristal parece homogéneo cuando se observa la imagen de retrodispersión de electrones de una sección central. Por el contrario en soluciones sólidas del tipo otavita-calcita, pequeñas variaciones en la composición del fluido originan cambios drásticos en la composición del sólido, con lo que se originan gradientes tan acusados de composición (Fig. 5) que podrían ser interpretados erróneamente como un sobrecrecimiento epitáctico entre dos extremos composicionales inmiscibles.

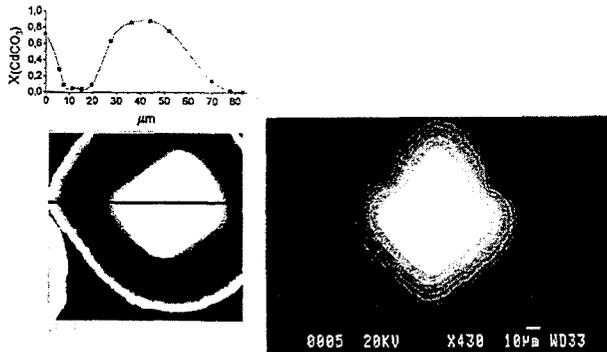


Fig. 5. Zonación en cristales de  $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$ .

Los fenómenos de zonación composicional oscilatoria en cristales naturales han sido interpretados generalmente como indicadores de procesos que operan a escala global. Sin embargo, cuando no existe correlación entre las pautas oscilatorias de cristales vecinos, su origen debe interpretarse en base a fenómenos que operan en las proximidades de la interfase cristalina. La obtención en el laboratorio de cristales con zonación oscilatoria (Putnis et al., 1992; Prieto et al., 1997) ha supuesto la constatación experimental de este comportamiento (Fig. 5). La conducta oscilatoria se desarrolla autónomamente y únicamente puede ser explicada en base a fenómenos de autoorganización química que operan durante el proceso de crecimiento (Ortoleva et al., 1987). El acoplamiento entre procesos de superficie y procesos de difusión en volumen puede conducir al desarrollo de bucles de retroalimentación reacción-transporte que podrían ser el origen de muchos zonados oscilatorios en cristales naturales.

## Agradecimientos

La mayoría de los resultados experimentales que se presentan en esta revisión son fruto del trabajo de un equipo investigador en el que, junto al autor, han participado Lourdes Fernández-Díaz, Ángeles Fernández-González, Sol López-Andrés y Andrew Putnis. La investigación ha sido financiada por la DGICYT (PB92-0998) y mediante Acciones Integradas Hispano-Británicas (HB94-286).

## Referencias

- Casey W., Navrotsky A. & Rock P. (1996). *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 933.940.
- Davis. J.A., Fuller C.C. & Cook A. (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1660.1673.
- Glynn P.D. & Reardon E.J. (1990). *Am. J. Sci.* **290**, 164.201.
- Lipmann F. (1982). *Bull. Min.* **105**, 273.279.
- Ortoleva P., Merino E., Moore C. & Chadam J. (1987). *Am. J. Sci.* **287**, 979.1007.
- Prieto M., Putnis A. & Fdez-Díaz L.(1993). *Geol. Mag.* **130**, 289.299
- Prieto M., Putnis A., Fdez-Díaz L. & López-Andrés S. (1994). *J. Cryst. Growth* **142**, 225.235.
- Prieto M., Fdez-González A., Putnis A. & Fdez-Díaz L. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta* (en prensa).
- Putnis A., Fdez-Díaz L. & Prieto M. (1992). *Nature* **358**, 743.745.
- Putnis A., Prieto M. & Bosbbach D. (1997). *Abstracts EUG* **9**, 560.
- Stipp S.L., Hochella M. & Parks G. (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1941.1954.
- Zachara J.M., Ciwan C. & Resch C. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1549.1562.

## GENESIS OF MERCURY DEPOSITS

F. Saupé

CNRS - Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques - BP 20 - 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

The continuous accumulation of new data on a given geological object by different methods stimulates attempts to integrate these informations and makes it more alluring. The genesis of mercury deposits will be discussed in the following lines with this scope.

The interplay of the major factors controlling the formation of an ore deposit can be illustrated by the following chart (Fig. 1). Moreover, mercury deposits have common features distinguishing them from the deposits of other elements which it is tempting to address. Classification and typology of Hg deposits will be dealt with in another opportunity.

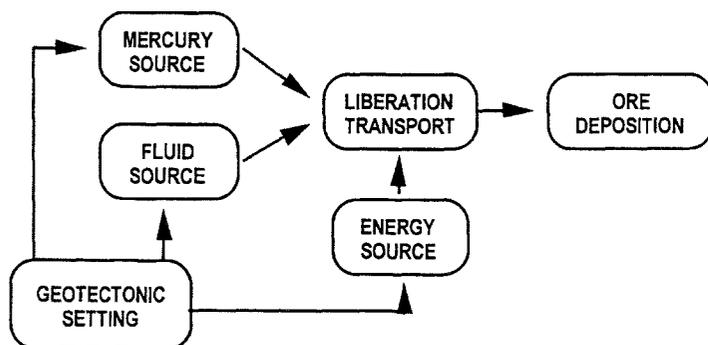


Fig. 1 - Interplay of the major factors controlling the formation of an ore deposit

*Geotectonic setting.* The distribution of the Hg deposits into two world-wide belts recognized long ago (Becker, 1888), can be refined. Tentative lineamentary interpretations, at least for Almadén, are not yet convincing.

The major geotectonic settings hosting Hg deposits are :

- Intracontinental extension zones (rifts). The three major European deposits fall into this group : Almadén, Idrija and Monte Amiata. However, they differ in many other aspects : age, host rocks, post-depositional history and type of volcanism. Surprisingly, Idrija is not visibly associated to volcanism, the closest occurrences of volcanic rocks laying some 20 km away. Numerous smaller deposits or districts fall into this group : Palatinat and Turkey.

- Convergent plate boundaries (subduction zones). The Californian Hg deposits described by Bailey (1974) are the most striking example. They are found in the Coast Ranges where oceanic (basaltic) crust, covered by the Franciscan Formations were subducted in Late Mesozoic beneath the Great Valley rocks. The Hg was probably derived from the subducted sediments by heat and migrated upwards.

*Source of the metal.* Although the mantle can clearly be postulated as the ultimate source of most elements, basic questions remain worth discussing : was the transfer from mantle to deposit straightforward, or for the elements with high concentration factor (average grade of a

deposit / clarke of the element), were intermediate preconcentrations necessary to produce the final concentration (Saupé, 1976) ? In the last event, can the intermediate source-rocks be recognized ? Are mantle anomalies of Hg conceivable ? Does mantle degassing still occur or did it contribute to the formation of giant deposits ?

The large and increasing number of trace element analyses of rocks, particularly of geostandards, should provide ample information on these possible source-rocks but surprisingly, data on Hg are often lacking, probably because they are not obtained by the standard multi-element analyses and need a separate analysis (Table 1).

Table 1 - Hg content of some geologic reference samples

Ultramafites	10 to 30 ppb	Flanagan et al. 1982
Basalts	3 to 34 ppb	id.
Granites	8 to 80 ppb	id.
Shales	13 to 274 ppb	id.

Pelitic rocks, especially if enriched in organic matter, show much higher Hg contents than average igneous rocks (one order of magnitude higher, Marowsky and Wedepohl, 1971). Exceptional values are 28 to 55 ppm Hg in the Chinle shale, Arizona (Lausen, 1931) or 9.4 ppm in the Kupferschiefer (Dickenstein et al., 1973). In the absence of a demonstrated mantle anomaly, they are the most plausible source rocks, as advocated by numerous authors (e.g. White, 1967; Moiseyev, 1971; Saupé, 1973). A black shale lens at Idrija contained sufficient Hg to warrant its exploitation.

Inheritance, in the sense of P. Routhier, metallogenetic provinces and preconcentration are related concepts. Metallogenetic provinces are known for many commodities, and the Iberian Peninsula is clearly a Hg province as shown by the number of smaller Hg mines and occurrences, and high Hg contents in the Massive Sulfide Deposits compared to those of other regions like Noranda, Quebec. California and the Alpine thrust zone of North Africa are other examples of Hg provinces. They rather speak for regional preconcentrations.

Nevertheless, local Hg anomalies in the mantle are plausible in view of high Hg contents found by Ehmman and Lovering (1967) in various ultramafic rocks, but these data do not support a general mantle enrichment in Hg (Table 2).

Table 2 - Hg contents of some ultramafic rocks

Pyroxene granulites (NSW)	1.23 ppm	Ehmman and Lovering, 1967
Eclogite (NSW)	1.48 ppm	id.
Eclogite in kimberlite (Orange)	0.64 ppm	id.
Eclogites (Ural and Kazakhstan)	20 ppb	Ozerova et al., 1974

Mantle degassing of Hg is still active. Mid-ocean ridges offer convincing evidences (Economic Geology 88, n° 8, 1993) and Ozerova (1991) considers this to be the main Hg depositing process. Presently it is nevertheless a subordinate process. Andesites from continental areas have higher Hg contents than those from oceanic volcanoes (Flanagan et al., 1982). Sulfur samples from various continental volcanoes contain from 1.1 to 9.3 ppm Hg, whereas S from Hawaii only contains 60 ppb (Srivastava, 1979).

*Source of the transporting fluid.* Various evidences are available to constrain this factor : H and O isotope geochemistry and water composition of hot springs presently depositing HgS, hydrothermal alteration of the host-rocks and to a lesser extent, fluid inclusions.

Some 40 geothermal springs deposit Hg (mostly as HgS) or are associated with Hg deposits (White 1967 and 1974). The best known and studied are located in California (Amedee, Coso, Skaggs, Sulphur Bank), Nevada (Steamboat Springs), Kamchatka (Apapelsk', Uzon) and New Zealand (Ngawha). White stressed marked differences between the solutions transporting Hg, similar to those forming epithermal deposits, and those forming base metal deposits and Porphyry Cu and Mo deposits. The former are more dilute than seawater, the dominant dissolved compounds are Na, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, B and NH<sub>3</sub>, and they frequently contain traces of hydrocarbons. The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values vary greatly for waters related to the mentioned Hg deposits. Where the waters are dilute the representative points fall close to the meteoric water line in a  $\delta\text{D}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  diagram. For the more saline waters, they fall away from this line and indicate metamorphic water for Sulphur Bank, evolved connate water for Wilbur Springs and deeply circulated meteoric water for Ngawha. Of the mentioned hot springs, only Sulphur Banks led to an economic concentration.

Two types of hydrothermal alterations are characteristic of Hg deposits, although many show no alteration at all. Silicification is found in deposits associated with limestone breccias (Khaidarkan) or with acidic volcanic tuffs (McDermitt and Silver Cloud, Nevada). Carbonatation (listvenitization) is typical for the Hg deposits in serpentinite, but is also known in gold deposits. Chemically, it corresponds to a substitution of CO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>O in the bulk composition of serpentinite. It developed along the borders of the serpentinite bodies and along intersecting faults and preceded ore deposition. It transformed the plastic serpentinite into a brittle rock, in which open channels permitted circulation of fluid until sealing.

Because of technical reasons (cinnabar is brittle and has a high refractive index) only a small number of fluid inclusions were studied in cinnabar. The first chemical analysis of a fluid inclusion from a Hg deposit (Maslova, in Fedorchuk 1963) showed the same features as the above presented Hg depositing hot springs. In their large literature review and their own work on Middle Asian Hg and Sb deposits, Manachuryants et al. (1970) found frequently liquid CO<sub>2</sub>. Corrected homogenization temperatures would in most cases range from 75 to 200 °C and not exceed 250 °C. Borisenko et al. (1974) obtained more contrasted results on gangue minerals, older than or coeval with cinnabar : inclusions are highly saline, sometimes saturated with respect to KCl and NaCl, although liquid CO<sub>2</sub> is also present.

These different techniques show that the Hg transporting fluids are of metamorphic or evolved connate origin and contain large amounts of CO<sub>2</sub>, B and NH<sub>4</sub>. They also show a large diversity as to origin of waters and of solutes. Mixing of waters is not a rule and magmatic waters have not yet been found.

*Source of energy.* Excluding a few rare cinnabar placers, most Hg deposits show a spatial link with volcanic rocks that is visible or at least can be strongly suspected. Observed at a world-wide scale, Hg deposits are not associated with a specific class of volcanic rocks (At the scale of the individual district, this may not be true anymore). In most cases however, volcanism only provided heat to promote fluid movements and was not the source of the element. This leads to a large variety of morphological types of Hg deposits.

*Transportation forms.* Cinnabar, the major Hg mineral, is the least soluble metal sul-fide. From a dozen of different theoretically possible transportation forms of Hg, only four stand a closer scrutiny (Krupp, 1988) :

- sulfide complexes, with several possibilities,
- elemental Hg, dissolved in water,

- elemental Hg, as a vapor phase,
- elemental Hg in hydrocarbons.

Because vermilion was first prepared from a Na - Hg bisulfide complex, this was long thought to be the formation agent of Hg deposits. The absence of Na metasomatism in and near Hg deposits rules this process out. Barnes et al. (1967) calculated the HgS solubilities in the following complexes which are successively predominant with increasing pH's :  $\text{HgS}\cdot(\text{H}_2\text{S})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$ ,  $\text{HgS}\cdot(\text{HS})_2^-$  and  $\text{HgS}_2^{2-}$ . Their predominance also depends upon the activity of S. The combined solubility of Hg in these complexes strongly increases above pH = 8.

The solubility of Hg in water, as investigated by Sorokin (1973), increases strongly with temperature and reaches 550 ppm at 300 °C. Pure water however is not found in nature and the effect of the presence of other solutes and of reduced S forms radically change the picture.

Vapor transport of Hg offers a simple explanation for the monometallic feature of almost all Hg deposits (Fe forming the only frequent companion sulfides). It becomes an efficient mechanism around an optimum of 190 °C, where the partitioning into the gas phase is at its maximum (Clever et al., 1985).

The joint occurrence of Hg and organic matter is known since long, as are the trace amounts of Hg in natural oils and gases, but the nature of this association remains obscure. Are they simply remobilized together or do they form compounds ? The solubility of Hg in hydrocarbons was proposed by Bailey et al. (1961) for the Californian deposits, because of high Hg contents in oils and their associated brines in the Cymric oil field. It was experimentally confirmed by Okouchi and Sasaki (1981) for several alkanes. Peabody (1993) concluded that oil and Hg were generated and concentrated together in the Californian Hg deposits.

Thus, there is a large choice of possible transportation forms for Hg. Other theoretically possible ligands, like  $\text{Cl}^-$  complexes, are too weak and would readily form S complexes.

*Precipitation of the ores.* The precipitation of Hg can only result from changes of the physico-chemical parameters of the fluid. The processes vary in accordance with the transportation form. Sulfide complexes like  $\text{HgS}\cdot(\text{HS})_2^-$  and  $\text{HgS}_2^{2-}$  will precipitate HgS upon raise of  $p\text{O}_2$  (and) temperature decline. A raise of  $p\text{O}_2$  will destabilise the complexes to HgS and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and the resulting decrease of pH will reduce the solubility of HgS. This double process is likely to occur by mixing of an upflowing hydrothermal fluid with ground water or seawater. The various forms of elemental Hg, vapor or dissolved, will condense upon cooling, and in this case produce liquid Hg as observed at Ngawha, N. Zealand or HgS if  $\text{H}_2\text{S}$  is present, like in most geothermal areas.

*Specificities of Hg deposits.* Besides the points discussed in the previous lines, other aspects of Hg metallogeny deserve attention. Under what conditions are existing Hg deposits preserved ? Cinnabar is chemically very stable in nature (one exception will be discussed below), but because of the vapor pressure of Hg, readily decomposed by heat. Many Hg deposits are recent and therefore did not undergo any metamorphism. No example of a metamorphosed Hg deposit is known, as we do for massive sulfide deposits or many other types (epigenetic Hg deposits in metamorphic formations or granites are of course excluded from this comparison). Almadén, clearly a pre-metamorphic deposit, only underwent prehnite-pumpellyite grade (Higuera and Munha, 1995) or anchizonal metamorphism

(Saupé, 1990), whereas pelitic sediments without contact metamorphism remained in the "oil window" (Moreno et al., 1987)

What is the origin of elemental mercury found in Hg deposits? From above it can be concluded that some must evidently be primary. Other is of secondary origin. In all Hg occurrences and deposits visited by the present author where no pyrite was observed, metallic Hg was absent. According to Burkstaller et al. (1975) cinnabar is dissolved by  $\text{SO}_4\text{H}_2$  in presence of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  acting as a catalyst. Both are available by oxidation of pyrite. Several decades back, extensive pools of liquid Hg were reported for the Almadén mine but were not observed since three decades. Decreasing ore grade may be one reason, the resulting increased exploitation speed another, leaving less time for the oxidation of pyrite and cinnabar.

*Conclusions.* This rapid review shows that a Hg deposit forms only if a set of conditions are satisfied simultaneously. The suggested conditions are:

- (1) unmetamorphosed, organic rich, permeable shales (with Hg preconcentrations) at depth,
- (2) a impervious cover permitting initiation of a geothermal system, whose structure favors concentration of the fluxes towards a small volume,
- (3) a local thermal anomaly, inducing fluid convection or gas transfer, of sufficient intensity and life-time to concentrate enough ore,
- (4) available reduced S (this condition is easily satisfied because of the abundance of S and the small amount needed) for precipitation of  $\text{HgS}$ ,
- (5) no subsequent metamorphism that would destroy the deposit.

Thus, zones of present or past continental hydrothermal activity are the most promising for prospecting Hg deposits.

*Acknowledgments.* The author is indebted to the management of Minas de Almadén for having permitted his investigations from 1964 on, and to the Geology Department of Minas de Almadén for the good relations maintained over many years. He is grateful to the Sociedad Española de Mineralogía and to Dr. Pablo Higuera for the invitation to deliver this contribution at the Almagro meeting. He acknowledges the warm friendship found in the city of Almadén. The draft of this paper was first presented in a conference at the NATO Advanced Studies Institute organized in 1987 at Salamanca by A. Arribas Sr., H.L. Barnes and H. Ohmoto. Invitation to this Institute and discussions with H.L. Barnes are gratefully acknowledged.

## References

- Barnes H.L., ed. (1979). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2<sup>nd</sup> edit. Wiley.
- Bailey E.H. (1974). *Ier Congr. Intern. Mercurio, Barcelona* 2, 505.
- Bailey E.H., Snively P.D. & White D.E. (1961). *US Geol. Survey, Prof. Paper* 424-D, 306-309.
- Bailey E.H., Clark A.L. & Smith R.M. (1973). *US Geol. Survey, Prof. Paper* 820, 401-414.
- Becker G.F. (1888). *US Geol. Survey, Monograph* 13, 486 p. and 1 atlas.
- Burkstaller J.E., McCarthy P.L. & Parks G.A. (1975). *Environm. Sc. and Technol.* 9, 676-678.
- Clever H.L., Johnson S.A. & Derrick M.E. (1985). *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, 631-680.
- Fedorchuk V.P. (1963). *Sympos. Problems of Post magmatic Ore Deposition, Praha* **App. I**, 87-90.
- Flanagan F.J. & al. (1982). *Geostandards Newsletter* 6, 25-46.
- Higuera P. & Munha J. (1995). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* 18, 11-125.
- Krupp R. (1988). *Chem. Geol.* 69, 345-356.
- Lausen C. (1936). *Econ. Geol.* 31, 610-617
- Marowsky G. & Wedepohl K.H. (1971). *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 1255-1267.
- Moreno A. & al. (1987). *Bol. Geol. Minero Esp.* 98, 699-704.

- Ozerova N.A. (1991) in Pagel M. & Leroy J. *Source, Transport and Deposition of Metals*. Balkema, 329.
- Ozerova N.A., Golovnya S.V. & Shikina N.D. (1974). *Geochem. Intern.* **11**, 861-865.
- Saupé F. (1976). *Mém. h. sér. Soc. géol. France* **7**, 143-147.
- Saupé F. (1990). *Econ. Geol.* **85**, 482-510.
- Srivastava K.R. (1979). *Chem. Geol.* **27**, 255-263.
- White D.E. (1967), in Barnes H.L., ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, 575-631.
- White D.E. (1974). *Econ. Geol.* **69**, 954-973.

## **APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO CAULINO**

C. Gomes

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

### ***Generalidades***

O caulino é uma argila especial de cor branca ou quase branca, cor que permanece ou melhora ainda após secagem e cozedura. Na sua composição participam como maioritários um ou mais minerais argilosos do grupo da caulinite. Outros minerais argilosos acessórios podem ocorrer associados à caulinite ou minerais do mesmo grupo e, em regra, os minerais argilosos estão associados a minerais não argilosos, tais como: quartzo, feldspatos e micas. A formação do caulino pode resultar quer da alteração deutérica quer da alteração meteórica de rochas ricas em feldspatos e micas, podendo os respectivos depósitos com interesse económico ser do tipo residual ou do tipo sedimentar também chamado redepositado. Nos depósitos residuais o caulino aproveitável varia entre 10 e 25% da massa da rocha caulinizada (o restante é constituído por restos de granito, mica, feldspato e quartzo) enquanto que nos depósitos sedimentares os teores em caulino podem atingir 85 - 95% como sucede na Geórgia e no Brasil. No caulino do mesmo depósito são vulgares variações de brancura, dimensão de partícula e teor de impurezas pelo que é comum a aplicação de processos de refinação e beneficiação mais ou menos complexos a fim de se obter produtos comerciais consistentes. Actualmente, a produção mundial de caulino deve rondar 30 milhões de toneladas/ano. Os países principais produtores de caulino são: EUA (com cerca de 10 Mt/ano, extraídos essencialmente dos depósitos sedimentares da Geórgia), Reino Unido (com cerca de 2,7 Mt/ano, extraídos dos depósitos residuais da Cornualha), Brasil (com cerca de 1Mt/ano, extraídos essencialmente dos depósitos sedimentares Terciários e Quaternários da bacia sedimentar do Amazonas, com realce para os depósitos do rio Jari e do rio Capim), China, Austrália (em regiões do nordeste) e Nova Zelândia (onde ocorre e se explora o maior depósito, em termos mundiais, de haloisite).

Em termos de futuro, o Brasil é o país onde a produção de caulino terá maior crescimento. Prevê-se que no ano 2000 a produção do Brasil atinja 10% da produção mundial. Actualmente, as reservas certas de caulino do Brasil estão estimadas em 500 milhões de toneladas.

Prevê-se que nos próximos anos o mercado do caulino continue a crescer ao ritmo de 3-3,5% ao ano.

O caulino tem muitos e diversos usos, mas os principais estão relacionados com a estrutura da caulinite e das suas propriedades físicas e químicas. Entre os utilizadores principais destacam-se as indústrias do papel, de tintas, da cerâmica, borracha e plásticos. No papel, particularmente, no de impressão e escrita, o caulino entra como carga e/ou pigmento de cobertura ou revestimento. Algumas das propriedades da caulinite importantes para as aplicações no papel são: excelente dispersão em água, elevada finura das suas

partículas aliada à forma lamelar das mesmas, baixa viscosidade para altas concentrações de sólidos, elevada brancura e brilho, boa opacidade, boa receptividade de tinta, baixa exigência de adesivos ou colas, baixa abrasividade, elevada resistência mecânica dos filmes com ela feitos, alta macieza e baixa abrasividade.

Na cerâmica, o caulino é matéria prima fundamental, particularmente na porcelana, em muita faiança, na louça sanitária, nos isoladores eléctricos e nos refractários silico-aluminosos. Algumas das propriedades da caulinite importantes para as aplicações na cerâmica são: plasticidade, resistência mecânica em verde, em seco e em cozido, cor após cozedura, refractaridade e moldabilidade.

Também as indústrias de tintas, de plásticos e da borracha são fortes consumidores de caulino.

Nas tintas à base de água, o caulino é utilizado como extensor ou substituto do dióxido de titânio agente opacificante por excelência, por ser mais barato, por ser quimicamente inerte numa gama ampla de pH, por ter grande poder de dispersão e conseqüentemente de cobertura devido à forma lamelar das suas partículas, por ter baixa viscosidade e também por ser branco ou quase branco.

Nas tintas, o caulino é usado extensivamente como carga funcional, uma vez que proporciona características interessantes às tintas depois de aplicadas, tais como: superfícies mais lisas, acabamentos mais atractivos, maior estabilidade dimensional dos filmes de tinta e maior resistência dos mesmos a ataques químicos.

Por outro lado, os fabricantes de cloreto de polivinilo usam caulino como agente reforçador que proporciona maior durabilidade ao PVC. Em poliésteres reforçados com vidro o caulino proporciona melhor fluidez às composições com que se produzem peças de relativamente grande dimensão como as que se aplicam nos automóveis. O caulino participa ainda nos pisos de vinil e, sob a forma de caulino calcinado participa como carga nas capas isoladoras, à base de PVC, de fios ou cabos eléctricos, aumentando a resistividade eléctrica da cobertura plástica.

Na borracha, natural ou sintética, o caulino é empregado como carga ou extensor, sendo para o efeito incorporado nas misturas com látex com o fim de melhorar a resistência mecânica, a resistência à abrasão e a rigidez da borracha. Por outro lado, o caulino contribui para diminuir o custo dos produtos acabados à base de borracha.

### *Especificidades*

#### **Papel**

A argila quando é incorporada no papel tem duas funções distintas : como carga e como cobertura ou revestimento. No primeiro caso a função da argila é aumentar a massa específica ou gramagem do papel enquanto que no segundo caso ela permite melhorar o acabamento da superfície do papel, tornando-a mais lisa, mais branca e mais brilhante

O caulino é a argila mais usada no papel. Mas, outras argilas especiais, todavia em muito menor quantidade, são também empregadas no papel quando este pretende ter determinadas funções, como são os casos de bentonites e argilas fibrosas.

As argilas utilizadas no papel necessitam de satisfazer determinadas características que, normalmente, são obtidas por tratamentos físicos e químicos mais ou menos complexos. Assim, na selecção de caulinos para papel, devem ser avaliadas as propriedades seguintes: distribuição dimensional do grão (o corte superior é ou 20, ou 10 ou  $2\mu\text{m}$ ), alvura, reflectância ou brilho, composição química, superfície específica, forma dos cristais de caulinite e quantidade e forma dos cristais de haloisite quando esta estiver presente, viscosidade Brookfield (avaliada para baixa tensão de cisalhamento, 10 a 20 rpm e para alta tensão de cisalhamento, 100 a 200 rpm).

Em 1995, na Europa, o consumo de caulino para revestimento de papel foi de 2,5 Mt. Os graus comerciais de caulino para revestimento caracterizam-se por possuírem brancura ISO entre 86-90 e 90-97% de partículas  $<2\mu\text{m}$ .

O caulino delaminado, muito aplicado no revestimento ou cobertura de papeis de baixa gramagem, foi introduzido pela primeira vez na indústria do papel no final da década de 60. Em termos comparados, relativamente ao caulino não delaminado, proporciona melhor cor, brilho, macieza e opacidade. Como propriedade negativa, deve referir-se a sua maior viscosidade, que não permite utilizar suspensões com teores em sólidos tão elevados. Este efeito pode ser compensado com a lotação do caulino delaminado com determinados caulinos não delaminados.

O crescimento do mercado europeu do caulino está fortemente ligado à produção de papeis revestidos, para revistas e publicidade. As economias emergentes da Europa de Leste, Sudoeste Asiático e China muito contribuirão para o crescimento do mercado do caulino.

## **Borracha**

Argilas caulínicas e caulinos são utilizados como cargas reforçadoras da borracha, uma vez que quando incorporados na borracha conferem a estas propriedades mecânicas superiores às da borracha vulcanizada e sem carga. O outro reforçador activo e habitual da borracha é o negro de fumo.

As características físicas e químicas das cargas inorgânicas que lhes conferem o poder reforçador ainda não estão totalmente esclarecidas. Sabe-se, contudo, que um dos parâmetros mais influentes é a superfície específica da carga (dependente da granulometria ou melhor da distribuição dimensional do grão, da morfologia das partículas e do estado de agregação das partículas).

Os caulinos utilizados em borracha representam cerca de 17% do valor global das cargas (o negro de fumo representa cerca de 50%) e, classificam-se em duros e moles, os primeiros conferindo à borracha vulcanizada maior resistência mecânica à abrasão do que os segundos. Os caulinos duros, como especificação granulométrica devem possuir 80% das

partículas com d.e.e.  $< 2\mu\text{m}$ , enquanto que os caulinos moles devem possuir 56% das partículas com d.e.e.  $< 2\mu\text{m}$ .

## **Plásticos**

Argilas caulínicas e caulinos podem ser incorporados como carga em plásticos, porque lhes conferem maior resistência mecânica ao impacto e à tensão, maior resistência à água melhor estabilidade dimensional e química, melhor superfície de acabamento, maior opacidade maior durabilidade. Tanto podem ser incorporadas na forma hidratada como na forma calcinada. Actuam como extensores e cargas funcionais.

O caulino é incorporado, normalmente, nos termopásticos poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutadieno (PBT) e nos termoplásticos, cloreto de polivinil (PVC) e nylon. Estes materiais são utilizados em revestimentos de fios e cabos eléctricos, em automóveis e em pavimentos de vinil.

Os teores de incorporação de caulino variam entre 20-40% em peso.

A alvura e baixo custo da carga constituem as principais razões do uso das cargas referidas.

## **Tintas**

Na indústria de tintas plásticas a argila, caulino, argila caulínica ou argila esmectítica, funciona como carga, é quimicamente inerte e funciona ainda como agente suspensor impedindo a sedimentação dos pigmentos. O elevado grau de finura da argila e a forma lamelar das suas partículas, confere à tinta elevado poder de revestimento.

A argila é usada principalmente como extensor do  $\text{TiO}_2$ , que é muito mais caro, em tintas em base de solventes. Em tintas em base de água a argila serve para se conseguirem certas propriedades reológicas das tintas.

Os minerais argilosos são hidrofílicos, podendo por isso ser dispersos facilmente em água ou noutros solventes polares. Podem, no entanto, ser modificados de modo a tornarem-se hidrofóbicos e organofílicos.

## **Cerâmica**

A maioria das aplicações da argila situam-se no sector da cerâmica, onde as propriedades relevantes da argila são a plasticidade e o endurecimento após cozedura.

Os primeiros objectos cerâmicos foram feitos com argilas ricas em ilite, porque as temperaturas de queima requeridas eram relativamente baixas, em conformidade com as possibilidades dos fornos então disponíveis. O melhoramento dos fornos permitiu o uso de argilas cada vez mais refractárias e o fabrico de louça com vitrificação elevada e, portanto, mais impermeável e mais resistente mecanicamente. Utilizando argilas caulínicas e caulinos,

que são argilas muito refractárias foi possível fazer faiança doméstica e sanitária e ainda porcelana, esta muito branca e translúcida, quer para uso doméstico, quer para outros fins.

Os materiais cerâmicos compreendem os materiais cerâmicos clássicos ou tradicionais e os materiais cerâmicos avançados ou técnicos.

Os materiais cerâmicos clássicos classificam-se função de parâmetros directamente relacionados com os campos de aplicação, tais como: grau de porosidade, presença ou não de vidrado e cor e tipologia das matérias primas.

Os cerâmicos porosos são aqueles que têm uma capacidade de absorção de água compreendida entre 10-20% em peso; os cerâmicos não porosos têm uma capacidade de absorção de água inferior a 10%. O cerâmico não poroso corresponde ao cerâmico vitrificado ou greisificado.

O vidrado pode ser aplicado a cerâmicos porosos ou não porosos e consiste numa capa vítrea, impermeável a líquidos e gases, formada por fritas (carbonatos alcalinos, nitratos, boratos e certos óxidos), aditivos opacificantes (óxidos de titânio e estanho) e aditivos ligantes, desfloculantes e suspensionantes.

Quanto à cor da pasta cerâmica os cerâmicos dividem-se em cerâmicos de pasta branca e em cerâmicos de pasta corada, sendo o Fe e o Mn os principais elementos cromóforos.

Os cerâmicos clássicos classificam-se em três grupos (cerâmica branca, cerâmica vermelha e cerâmica refractária silico-aluminosa) em função da natureza e da cor da matéria prima.

E, com base na aplicação, a cerâmica tradicional divide-se em quatro grupos: cerâmica estrutural (tijolo, telha e abobadilha), cerâmica de pavimentos e revestimentos (azulejo e mosaico), cerâmica de mesa (faiança e porcelana) e cerâmica sanitária (grés sanitário).

A cerâmica estrutural compreende produtos de cor mais ou menos avermelhada, porosos, sem vidrado, cozidos a temperatura entre 850-950°C. A matéria prima fundamental é uma argila plástica de baixo valor comercial, com composição heterogénea à base de ilite, caulinite, esmectite ou clorite, à qual estão normalmente associados calcário, areia e óxidos/hidróxidos de ferro. As formulações podem exigir lotação de duas ou três argilas e lotação das argilas com outras matérias primas. O conteúdo em argila oscila entre 20-50%, o conteúdo em areia oscila entre 20-30% e o conteúdo em carbonatos oscila entre 5-25%. A argila favorece a trabalhabilidade e a plasticidade da pasta, a coesividade, a resistência mecânica em verde, em seco e em cozido do corpo cerâmico.

A conformação da cerâmica estrutural é feita por extrusão. A cerâmica de pavimentos e revestimentos divide-se em dois grupos: produtos porosos com absorção de água superior a 10% e produtos de baixa porosidade com absorção de água inferior a 6%. Pode utilizar as matérias primas seguintes: argila plástica (branca ou corada), xisto argiloso alterado, marga,

talco, calcário, areia, cinza volante, chamota, etc. Os produtos não porosos também chamados greisificados compreendem dois tipos: grés vermelho e grés branco.

A cerâmica de mesa que compreende a faiança e a porcelana é, em geral, de pasta branca. A diferença principal entre faiança e porcelana reside no grau de porosidade, nula ou quase nula na porcelana e maior na faiança. Como matérias primas a faiança, feldspática ou calcária, utiliza caulino, argila caulinitica do tipo "ball-clay", feldspatos alcalinos, calcário, quartzo ou areia quartzosa. A porcelana utiliza caulino, feldspato e areia quartzosa de melhor qualidade do que aqueles que são utilizados na faiança, e argila caulinitica do tipo "ball-clay". A porcelana pode ser "dura", "semidura" e "mole" de acordo com as temperaturas de cozedura que variam entre 1460 e 1170°C e corresponder a formulações distintas. A porcelana "dura" requer atmosfera redutora durante a queima entre 1050-1460°C, enquanto que a porcelana "mole" requer condições oxidantes entre 1170-1270°C. As formulações variam com o tipo de porcelana e, até mesmo dentro do mesmo tipo de porcelana. Por exemplo, na porcelana fina que constitui a louça de mesa as formulações utilizadas podem constar, no que respeita aos componentes essenciais, de: caulino (40-60%), feldspato-K (18-30%) e quartzo (12-35%). Outros componentes, todavia menores, podem participar na porcelana, tais como: taco, sienito nefelínico, apatite, calcite, dolomite, barite e alumina. Para melhorar a plasticidade do corpo cerâmico são normalmente adicionadas pequenas quantidades de "ball-clay" com baixo conteúdo de ferro. A porcelana "dura", em regra, não utiliza "ball-clay". Quando o caulino é rico em haloisite a porcelana com ele fabricado é mais branca e mais translúcida.

A conformação da cerâmica de mesa faz-se, em regra, por prensagem e colagem.

A cerâmica sanitária compreende o chamado grés sanitário, branco, não poroso e vidrado. Nesta cerâmica, as matérias primas fundamentais são: caulino, argila caulinitica, areia quartzosa e feldspato, todas de menor qualidade do que as usadas para porcelana e combinadas também em formulações distintas.

A conformação do grés sanitário faz-se, em regra por colagem.

A conformação da cerâmica de pavimentos e revestimentos pode ser feita por extrusão, por prensagem ou por colagem.

### ***Outras aplicações importantes***

#### **Fibra de vidro**

O mercado da fibra de vidro tem vindo a desenvolver-se devido particularmente à indústria automóvel, onde muitos componentes são feitos em fibra de vidro. De facto, a fibra de vidro tem substituído metais, madeira e outros materiais. Só nos EUA, em 1995, foram consumidas 390.000 toneladas de caulino para produzir fibra de vidro. Esta também pode ser feita a partir de pirofilita e argila pirofilitica, embora estas matérias primas possuam menos alumina (18-21%) do que o caulino (37%). Na Europa Ocidental consomem-se cerca de 150.000 ton/ano de caulino para se fazer fibra de vidro. O grau de qualidade típico do caulino para fibra de vidro é o seguinte: 44% SiO<sub>2</sub>; 37% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,6% CaO; < 2% Na<sub>2</sub>O; < 0,5% de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $< 1\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Para o efeito, é mais conveniente o caulino separado por aeroflutuação do que caulino separado por meios hidráulicos, porque o primeiro é mais barato.

## **Refractários**

No fabrico de refractários silico-aluminosos e aluminosos utiliza-se como matéria prima mineral básica argila caulínica de mediana a elevada refractaridade dos tipos “ball-clay” e “fire-clay” ou ainda caulino. De qualquer modo, a argila deve possuir refractaridade não inferior a  $1500^\circ\text{C}$ . Certas argilas caulínicas, relacionadas com bauxites, possuem mais alumina do que a normal, porque contêm hidróxidos de alumínio livres: gibsite, boemite e diásporo.

Todas as argilas caulínicas e caulinos utilizados em refractários devem conter teor em ferro + alcalis o mais baixo possível. Da sua calcinação a temperatura elevada resulta a chamada chamota, que adicionada a ligantes argilosos adequados, é utilizada no fabrico de refractários.

Os caulinos utilizados em refractários provêm, geralmente, de depósitos sedimentares. Devem possuir um PCE (cone pirosópico equivalente) situado entre 28-35.

### ***Caulinos tratados para funções específicas***

#### **Caulino calcinado**

A calcinação entre  $800-1000^\circ\text{C}$  confere ao caulino calcinado propriedades muito particulares que têm forte interesse em certas aplicações industriais. A calcinação promove a agregação das partículas individuais em pequenos agregados porosos. Estas partículas compostas ou estruturadas que resultam de uma sinterização insipiente têm maior dureza e, conseqüentemente, maior resistência à abrasão, do que as partículas individuais. Comparado com o caulino não calcinado o caulino calcinado, quando utilizado no papel confere maior opacidade e reflectância. O caulino calcinado é um excelente extensor ou substituto do óxido de titânio na carga e cobertura do papel e cerca de três vezes mais barato. O pigmento estruturado aumenta a difusão da luz devido ao aumento verificado no número de poros e, conseqüentemente, do número de interações da luz nas interfaces sólido-ar. Por isso, o controle da distribuição da dimensão dos poros desempenha um papel fundamental na difusão da luz. Um caulino calcinado tem em média uma porosidade 2-3 vezes superior comparativamente ao mesmo caulino não calcinado, uma vez que a dimensão média dos poros aumenta na mesma razão. Um pigmento com elevado grau de estruturação aumenta a opacidade do papel, quando este possuir baixo teor em carga mineral. O único inconveniente do caulino calcinado é aumentar a abrasividade.

O caulino calcinado é usado também como reforçador em tintas, em borrachas e em plásticos.

A moloquite é um produto comercial que corresponde a caulino calcinado no intervalo 1400-1500°C.

### **Caulino estruturado quimicamente**

Tal como no caulino calcinado também no caulino estruturado quimicamente se promove a agregação das partículas individuais, agora por métodos químicos em que intervêm processos de floculação e agentes químicos floculantes. Naturalmente, os agregados formados têm muito menor resistência à abrasão do que os agregados do caulino calcinado.

Tal como no caulino calcinado a estrutura deste pigmento estruturado é determinada por porosimetria de mercúrio, técnica que permite avaliar a porosidade total aberta e a distribuição dimensional dos poros.

### **Caulino delaminado**

No caulino com grão dimensionalmente pouco heterogêneo onde sejam frequentes cristais espessos (os chamados livros), utilizando o tratamento denominado delaminação é possível reduzir a espessura e o diâmetro desses cristais com reflexos muito importantes no melhoramento de certas propriedades reológicas (por exemplo, a viscosidade diminui, uma vez que a espessura dos cristais diminui, e embora aumente o número de cristais a não uniformidade dimensional dos mesmos aumenta também). A delaminação promove a clivagem dos cristais, particularmente a basal mas também a paralela aos bordos laterais. Ao permitir a formação e a exposição de superfícies internas isentas da pigmentação relacionada com a fixação de impurezas cromóforas características das superfícies exteriores dos cristais de caulinite quando no meio natural, a delaminação beneficia a cor do caulino, parâmetro importante quando é aplicado no revestimento ou cobertura do papel de impressão e escrita.

A delaminação do caulino faz-se, usualmente, utilizando a agitação rápida de uma suspensão aquosa de caulino na presença de 25-50 % em volume de esferas de plástico ou areia de quartzo de calibre situado entre crivos com aberturas 18-50 mesh. A taxa de delaminação é função da distribuição dimensional do grão do caulino. As partículas de maior diâmetro e espessura são mais delaminadas do que as de menor diâmetro e espessura.

## **CREACION DE UNA BASE DE DATOS DE ESPECTROS RAMAN E IR DE MINERALES CON IDENTIFICACION AUTOMATICA ASISTIDA POR ORDENADOR**

F. Rull, J. Alvarez, J. Medina, A. Rivas

Dpto. Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Ciencias, 47005-Valladolid.

La espectroscopía IR y Raman ha experimentado en los últimos años una importante expansión en diversas aplicaciones relacionadas con la Mineralogía como: arqueología, gemología, arte y restauración, etc., debido sobre todo a nuevos desarrollos tecnológicos de modalidades de adquisición espectral, tanto en macro como en micro. De entre ellos, cabe destacar fundamentalmente el uso de los sistemas basados en la transformada de Fourier (FTIR y FTRaman), además de otras técnicas complementarias como ATR, reflectancia difusa, reflectancia especular o los nuevos sistemas basados en fibra óptica.

Esta expansión ha incrementado la necesidad de establecer bases de datos estandar que puedan ser usadas como herramientas analíticas y estructurales en esos campos, sobre todo por los investigadores no especialistas en espectroscopía. No obstante, la construcción de bases de datos espectroscópicos generales no es una tarea tan sencilla como la difracción de los RX por muestras policristalinas o incluso la espectroscopía IR por transmisión.

En el caso de la dispersión Raman, el espectro depende no solo de la estructura y composición de la muestra sino, también, de múltiples variables que entran en las condiciones experimentales como p.ej. la geometría de la dispersión (90° o retro-Raman), luz polarizada o no, longitud de onda y potencia de irradiación. Parecidas consideraciones pueden hacerse para las técnicas ATR, reflectancia especular o reflectancia difusa en IR. Por ello, una base de datos de espectros estandar debe referirse a unas condiciones precisas del experimento.

Por otro lado, en muchos casos con interés en los campos antes mencionados los espectros son tomados a partir de muestras policristalinas y con radiación no polarizada. En este caso, las reglas de selección impuestas por el grupo espacial del cristal desaparecen como información esencial del espectro y tanto en IR como en Raman aparecen prácticamente todos los modos permitidos.

Sobre estas bases, nuestro grupo de trabajo está iniciando la realización de una base de datos espectral en la que se contemplan los diversos factores antes mencionados y su contribución al espectr. En el presente trabajo se se analizan los resultados obtenidos sobre muestras policristalinas y se discuten las principales contribuciones a la señal espectral que provienen de las diferentes técnicas utilizadas.

También se incluye la propuesta de un método automático de identificación de espectros asistido por ordenador. Dicho programa de identificación se organiza por secciones, las cuales contienen la información espectral de los grupos minerales o materiales sintéticos

ordenada por la naturaleza del anión y en el caso de los silicatos siguiendo la clasificación mineral estandar.

La información espectral consta de dos partes. En la primera se almacena el espectro digitalizado para su uso en identificación semicuantitativa a través de metodologías diferenciales. En la segunda se almacena el resultado de la deconvolución y posterior ajuste mediante mínimos cuadrados de las componentes, bajo forma matricial. Estas matrices contienen todos los parámetros de banda de las diferentes componentes del espectro.

En el trabajo que aquí se presenta, se discuten además de las ventajas e inconvenientes de esta base de datos la diferentes posibilidades de uso en identificación automática de especies minerales.

## CRISTALIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA (Sr, Ca)CO<sub>3</sub>

P. González Martín, L. Fernández-Díaz, y S. López-Andrés

Departamento Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid

Estroncianita y aragonito forman una solución sólida limitada a temperatura ambiente, con un hueco de miscibilidad entre 0.58 y 87.5 moles % de SrCO<sub>3</sub> (Plummer & Busenberg, 1987). La mayoría de los aragonitos naturales contienen cantidades inferiores a 1 mol % de SrCO<sub>3</sub>, mientras que las estroncianitas naturales pueden alcanzar contenidos de hasta 18 moles % de CaCO<sub>3</sub>. Sin embargo, los experimentos de cristalización de esta serie a partir de una solución acuosa en un sistema difusión-reacción permiten obtener cristales que cubren el rango completo de composiciones. El estudio de la cristalización de la serie (Sr,Ca)CO<sub>3</sub> requiere la caracterización tanto termodinámica como cinética del sistema solución sólida-solución acuosa (SS-SA).

El equilibrio entre solución sólida y solución acuosa puede estudiarse mediante las relaciones *solidus* y *solutus*, a partir de las cuales se construye el pseudodiagrama de equilibrio de Lippmann (Glynn & Reardon, 1990). La serie (Sr,Ca)CO<sub>3</sub> fue caracterizada por Plummer y Busenberg (1987) como una solución sólida sub-regular con parámetros  $a_0 = 3.43$  y  $a_1 = -1.82$ . El diagrama de Lippmann resultante se caracteriza por la existencia de dos máximos en la curva de *solidus* y un punto "eutéctico" sobre la curva de *solutus*. De acuerdo con este diagrama, soluciones acuosas relativamente ricas en Ca<sup>2+</sup> ( $X_{Ca^{2+}} \approx 0.9$ ) se encuentran en equilibrio con sólidos relativamente ricos en estroncio ( $X_{Sr} \approx 0.9$ ). Sólo en el caso de que la composición de la fase acuosa sea muy rica en Ca<sup>2+</sup> ésta estará en equilibrio con una fase sólida de composición próxima a la del aragonito.

En este trabajo se han realizado experimentos de cristalización de (Sr,Ca)CO<sub>3</sub> mediante la contradifusión de los reactivos SrCl<sub>2</sub>+CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a través de una columna de gel de sílice de 15 cm. de longitud. En dichos experimentos fueron consideradas distintas relaciones [Sr<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>] en la solución madre de partida. La nucleación se caracterizó atendiendo a la posición del primer precipitado dentro de la columna de difusión, al tiempo de espera desde el inicio del experimento hasta que se observan los primeros núcleos y a la densidad de los cristales formados. Pasado un tiempo, los cristales fueron extraídos de la columna de gel y se caracterizaron mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microsonda y difracción de rayos X.

Los datos de transporte de Sr, Ca y carbonato, unidos a los datos relativos a la evolución del pH del medio, permitieron determinar, mediante el uso de un modelo de especiación basado en la fórmula extendida de Debye-Hückel, las actividades de los distintos iones libres y complejos en la solución para el momento de la nucleación. A partir de estos datos se calculó el valor de la función ( $\beta(x)$ ) para distintas composiciones de la solución sólida. Los

pK considerados para los términos extremos fueron 9.271 en el caso de la estroncianita y 8.336 en el del aragonito.

Los análisis de microsonda muestran que los cristales obtenidos cubren el rango completo de composiciones de la serie  $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ . Sin embargo, la composición de la fase sólida obtenida en cada experimento no coincide en ningún caso con la que, de acuerdo con el diagrama de Lippmann, representa el equilibrio con la fase acuosa. Tampoco se observa una correspondencia con la composición para la cual la sobresaturación de la solución acuosa es mayor. Los resultados obtenidos han de interpretarse combinando la aproximación termodinámica con los datos referentes a la cinética de cristalización de los términos extremos de la solución sólida y considerando el papel fundamental que la sobresaturación juega en este tipo de sistemas.

### **Referencias:**

- Glynn P.D. & Reardon E.J. (1990). *Am. J. Science* 290, 164.201  
Lippmann F. (1980). *N. Jb. Miner. Abh.* 139, 1.25  
Plummer L.N. & Busenberg E. (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1393.1411

## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CERÁMICAS DEL TIPO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ CON SUSTITUCIÓN DE Cu POR: Ag, Fe, Al.

C. De Paz<sup>(1)</sup>, A. Moral<sup>(1)</sup>, C. García<sup>(1)</sup>, L. Debán<sup>(2)</sup>, A.C. Prieto<sup>(1)</sup> y J. Jiménez<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía.

<sup>(2)</sup> Departamento de Química Analítica

Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 47011-Valladolid. (España).

Los superconductores cerámicos tienen un amplio abanico de potenciales aplicaciones, por ejemplo, cables y cintas magnéticas. Sin embargo, muchas de estas aplicaciones requieren elevadas corrientes críticas que no siempre se pueden alcanzar. Desde el descubrimiento de la superconductividad a elevada temperatura, un gran número de investigaciones se han enfocado hacia los efectos que metales dopantes producen en la familia de compuestos cerámicos del tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Tarascon *et al.*, 1988, Islam y Baezold, 1989, Islam, 1994). Dada la importancia de los átomos de Cu en estos cupratos, hemos centrado nuestro estudio en investigar los cambios estructurales provocados cuando los átomos de Cu son parcialmente sustituidos por otros elementos metálicos.

Trabajos previos sobre materiales 1:2:3 (Y:Ba:Cu) (Jorgensen *et al.*, 1987, 1990), ponen de manifiesto como la localización del dopante está directamente relacionada con su estado de valencia y ésta a su vez con el contenido en oxígeno (7- $\delta$ ). A tal efecto los metales dopantes empleados en nuestro estudio fueron M:  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Al}^{+3}$  en diferentes proporciones, ello nos permitirá correlacionar concentración y carga del dopante con parámetros cristalográficos, simetría posicional de la sustitución (Cu/M) e incidencia producida en la estequiometría del oxígeno. Estos parámetros están ligados directamente a las propiedades superconductoras del material. El conocimiento del papel desempeñado por estas sustituciones es importante puesto que muchas aparecen como impurezas en los superconductores.

Las nueve muestras cerámicas estudiadas han sido suministradas por Superconductive Components, Inc. Ohio. (USA), proporcionando el fabricante su contenido catiónico. La estequiometría del oxígeno ha sido determinada mediante un método similar al descrito por Novák *et al.*, (1993) y Málková *et al.*, (1993), y contrastada con los resultados de análisis puntuales y superficiales mediante microscopía electrónica (SEM+EDX).

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante un estudio detallado de difracción de rayos-X, a partir del cual se puede determinar el tipo de simetría Ortorrómbica (O) ó Tetragonal (T) de cada compuesto. Los difractogramas obtenidos corroboran que el incremento en concentración de dopante (M) conduce a una simetría Tetragonal (Seider *et al.*, 1991 y Singh *et al.*, 1989). También los DRX manifiestan, sobre todo en muestras dopadas con  $\text{Al}^{+3}$ , la coexistencia de ambas fases (O) y (T), junto con la presencia de otras fases secundarias en función del tipo y proporción del dopante, mayoritariamente en las sustituciones Cu/Al y Cu/Ag. Estos últimos presentan plata metálica, como impureza. La sustitución Cu/Fe, presumiblemente al ser éste el catión más parecido en cuanto a carga (el Cu en los YBCOs presenta un estado de oxidación promedio de +2,33) y tamaño, existe un grado mayor de pureza en la fase superconductora. Las estructuras 1:2:3 (Y:Ba:Cu) permiten dos posiciones no equivalentes para el Cu: en cadenas Cu(1), y en planos Cu(2).

A partir de la indexación del difractograma y atribuidas todas las reflexiones a las fases presentes, se calculan parámetros reticulares y volumen fundamental, relacionando espaciados interplanares con distancias de enlace M-O(4), Cu(1)-O y Cu(2)-O, fundamentalmente. Estas, a su vez, se correlacionan con la simetría posicional ocupada por el dopante. Nuestros datos experimentales sugieren que dopantes tipo  $\text{M}^{+3}$  entran a sustituir al Cu preferentemente en

simetría Cu(1) en las cadenas, y que iones  $M^{+2}$  entran en posiciones Cu(2) en los planos, mientras que el dopaje con iones  $M^{+1}$  no presenta preferencias en la simetría posicional de sustitución.

La espectroscopía Raman es una poderosa herramienta, no solo para la determinación del espectro vibracional de estos materiales, sino que permite obtener información sobre el contenido de oxígeno, la orientación preferente de los granos, la presencia de fases de impureza y la tensión residual. Además, hay que tener en cuenta que es una técnica no destructiva. Utilizando un microscopio permite una alta resolución lateral  $<1\mu\text{m}$ , lo que la hace particularmente adecuada para estudiar la homogeneidad de las cerámicas y su calidad de síntesis. En  $\text{YBaCuO}$ , la frecuencia de la banda Raman  $O(4)-A_g$  está relacionada con el contenido de oxígeno, aunque también se puede ver afectada por la estequiometría catiónica. Por consiguiente, presenta un gran interés el estudio de las modificaciones que se producen en el espectro Raman como consecuencia de la sustitución catiónica y su relación con el contenido de oxígeno, así como el acoplamiento electrón-fonón.

### Referencias

- Tarascon, J.M., Barbour, P., Miceli, P.F., Greene, L.H. y Hull, G.W., (1988), *Phys. Rev. B*, **37**, 7458.
- Islam, M.S. y Baezold, R.C., (1989), *Phys. Rev. B*, **40**, 10926.
- Islam, M.S., (1994), *Molecular Simulation*, **12**, 101-113.
- Jorgensen, J.D., Beno, M.A., Hinks, D.G., Soderholm, L., Volin, K.J., Hitterman, R.L., Grace, J.D. y Shuller, I.K., (1987), *Phys. Rev. B*, **36**, 10926.
- Jorgensen, J.D., Veal, B.W., Paulikas, A.P., Nowicki, L.J., Crabtree, G.W., Claus, H. y Kwok, W.K., (1990), *Phys. Rev. B*, **41**, 1863.
- Novák, J., Málková, Z., Pokorná, Z. y Hamplová, V., (1993), *Analytica Chimica Acta*, **283**, 923.
- Málková, Z., Novák, J., Hamplová, V. y Pokorná, Z., (1993), *J. Analytical Chemistry*, **347**, 478.
- Seider, E., Bauer, M., Genzel, L. y Habermeier, H-U., (1991), *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **83**, 1.
- Singh, J.P., Leu, H.J., Poeppel, R.B., Voorhees, E.V., Goudey, G.T., Winsley, K. y Shi, D., (1989), *J. Appl. Phys.*, **66**, 3154.

## UTILIZACIÓN DE RELACIONES DE BALANCE DE MASA PARA ESTUDIAR LA MOVILIDAD DEL ORO EN ZONAS OXIDADAS DE YACIMIENTO DE SULFUROS DE LA FRANJA PIRITICA

J. Loredó Pérez<sup>(1)</sup>, J. García Iglesias<sup>(1)</sup>, A. Ordóñez Alonso<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>E.T.S. Ingenieros de Minas. Universidad de Oviedo  
Independencia, 13. 33004. Oviedo. España.

Como resultado de la alteración supergénica de yacimientos de sulfuros masivos que contienen oro, pueden tener lugar enriquecimientos de dicho metal en la zona de oxidación. El hecho se debe a la baja movilidad relativa del oro en dicho ámbito, frente a otros elementos de mayor movilidad que son eliminados, total o parcialmente del sistema.

En los supuestos de yacimientos moderadamente homogéneos y haciendo la simplificación de que el flujo de aguas meteóricas y el transporte de elementos son esencialmente verticales, los procesos de alteración supergénica se pueden considerar, para elementos inmóviles en esas condiciones, como un sistema químico cerrado; y así, la masa de un elemento químico inmóvil contenido en un volumen inicial de "protore" permanecerá retenido en ese mismo volumen después de su transformación en "gossan". Durante la transformación del "protore", como consecuencia de los cambios mineralógicos y texturales que se producen -con destrucción de sulfuros y formación de óxidos-, tendrá lugar una disminución importante de densidad y un considerable aumento de porosidad, que caracterizan físicamente al proceso.

Elementos como el titanio, debido a la alta estabilidad de sus minerales en los procesos supergénicos, resultan prácticamente inmóviles y conservan su masa; y por tanto, en ese caso y para ese elemento, el sistema funciona como químicamente cerrado. Consiguientemente y con el establecimiento de las hipótesis simplificadoras mencionadas, se puede precisar y cuantificar la movilidad de un determinado metal en la zona de oxidación, mediante la utilización de modelos de balance de masa, - combinan datos geoquímicos, valores de densidad y propiedades volumétricas estimadas a partir de muestras representativas de "gossan" y "protore" -; se pueden evaluar ganancias y pérdidas de elementos químicos durante los procesos de alteración supergénica. También permiten establecer los mecanismos de enriquecimiento en metales que, como el oro, pueden dar lugar a concentraciones explotables.

Para ilustrar la aplicación de estos métodos de balance de masa, se han estudiado muestras de "gossan" y "protore" de yacimientos de sulfuros masivos de la franja piritica. Los resultados obtenidos nos indican que el proceso de transformación de "protore" a "gossan" puede haber tenido lugar con una reducción de volumen de hasta un 75%, y que los enriquecimientos residuales de oro observados no se corresponden con las reducciones de volumen determinadas. Por lo que, en consecuencia, se puede justificar una cierta movilización del oro hacia las zonas más profundas del "gossan".

### Referencias

- Brimhall, G. y Dietrich, W., (1987). *Geochem.Cosmochim. Acta* **52**, 567.587  
Brimhall, G., Alpers, C. y Currimgham, A., (1985). *Econ. Geol.* **80**, 1227.1256.

## ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA ARAGONITO-ESTRONCIANITA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (INFRARROJO Y FT-RAMAN)

P. González Martín<sup>(1)</sup>, S. López Andrés<sup>(1)</sup>, L. Fernández Díaz<sup>(1)</sup>, Y. Díaz de Mera<sup>(2)</sup>, F.J García Navarro<sup>(2)</sup> y J.M. Alía<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Fac. Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.

<sup>(2)</sup> Dpto. de Química Física, E.U.I.T.A., Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real.

El presente trabajo aborda el estudio mediante espectroscopía vibracional (Infrarrojo dispersivo y Raman por transformada de Fourier) de una serie de muestras sintéticas de la solución sólida aragonito-estroncianita. Además de los dos miembros extremos, son analizadas nueve muestras intermedias cuyas composiciones varían de modo uniforme entre  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CO}_3$  y  $\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{CO}_3$ .

Se realiza un examen detallado de los modos internos del anión carbonato empleando el análisis del perfil de las bandas y el subsecuente ajuste de los distintos componentes. Se evidencia espectroscópicamente la existencia de una auténtica solución sólida, al producirse la incorporación aleatoria del segundo catión generando visibles fenómenos de desorden posicional con el consecuente incremento (hasta casi duplicarse) de la semianchura de ciertas bandas vibracionales.

De particular interés son los resultados obtenidos en los modos doblemente degenerados (tensión y flexión antisimétricas,  $\nu_3$  y  $\nu_4$ ) con la aparición de tres componentes en la banda de tensión en el espectro infrarrojo y otros tres en la banda de flexión del espectro Raman, asignados respectivamente a un sobretono del modo de flexión en posible resonancia de Fermi con el fundamental de tensión y a una escisión Davydov.

El análisis de las bajas frecuencias de los espectros FT-Raman es revelador de una cohesión entre las capas catión/carbonato más débil en el aragonito que en la estroncianita. Además, el detalle de esta región espectral en la estroncianita empleando espectroscopía FT-Raman es reportado por primera vez.

## PROCESO DE ALTERACION A FERRICROMITA EN Cr-ESPINELAS DEL YACIMIENTO MERCEDITA (CINTURON OFIOLITICO MAYARI-BARACOA, CUBA).

J. Proenza<sup>(1,2)</sup>, J.C. Melgarejo<sup>(2)</sup> y F. Gervilla<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Las Coloradas s/n. 83320, Moa, Holguín, Cuba.

<sup>(2)</sup> Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n 08028, Barcelona.

<sup>(3)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada) y Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.

En este trabajo se realiza la caracterización de las variaciones composicionales de las Cr-espinelas (de cromititas y peridotitas) durante el proceso de alteración a ferricromita. Se han estudiado Cr-espinelas de los cuerpos de cromititas y de las peridotitas encajantes del yacimiento Mercedita (depósito de cromitas podiformes asociado al Cinturón Ofiolítico Mayarí-Baracoa, en el noreste de Cuba Oriental), las cuales presentan una aureola de una fase más reflectante a lo largo de fracturas y bordes de grano (ferricromita). Se han realizado perfiles por microsonda electrónica de más de 100 granos de cromita desde la Cr-espinela primaria a los bordes de ferricromita.

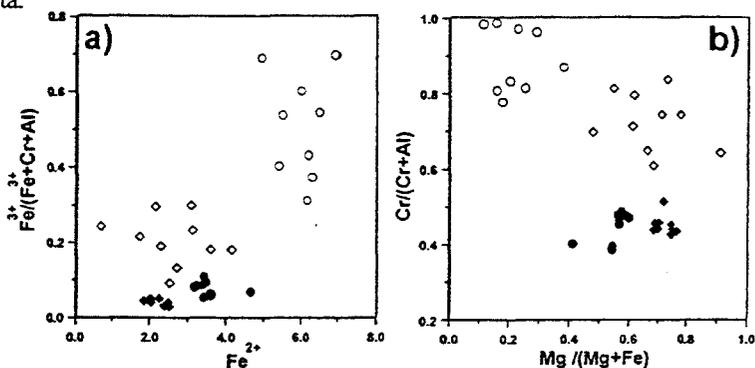


Fig.1.- a)  $\#Fe^{3+}$  frente a  $Fe^{2+}$  y b)  $\#Cr$  frente a  $\#Mg$  para Cr-espinelas y ferricromitas. Peridotitas: círculos rellenos (Cr-espinela), círculos (ferricromita). Cromititas: rombos rellenos (Cr-espinela), rombos (ferricromita).

Las principales variaciones composicionales desde las Cr-espinelas hasta las ferricromitas en las peridotitas están marcadas por un incremento de  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  (fig. 1a), así como por una reducción de Al y Mg (fig. 1b) y un aumento de Ti y Mn en las espinelas más alteradas. Las ferricromitas muy ricas en Fe están asociadas a las peridotitas completamente alteradas, donde no quedan restos de los silicatos primarios. Las Cr-espinelas que presentan los menores contenidos de  $Fe^{3+}$  y  $TiO_2$  se encuentran incluidas en piroxenos.

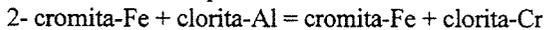
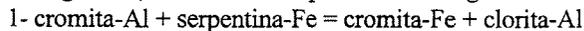
En las cromititas sólo se da un incremento de  $Fe^{3+}$  y una fuerte reducción de Al desde la Cr-espinela a la ferricromita (fig. 1a y b). Los contenidos de  $Fe^{2+}$  y Mg tienden a permanecer constantes, y sólo se observan muy ligeros incrementos en  $Fe^{2+}$ .

El incremento de  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  sugiere que el proceso de ferricromitización va acompañado de una entrada de Fe en el sistema y que el proceso no es simplemente una oxidación del  $Fe^{2+}$  a

Fe<sup>3+</sup>. Este incremento de hierro adicional deriva, en primera instancia, de la alteración de los silicatos primarios (principalmente olivino) a serpentina (hasta un 3% de FeO). Este proceso se realiza a  $f_{O_2}$  muy bajas. Posteriormente, se produce el proceso de cloritización, que implica el reemplazamiento de las serpentinas por clinocloro sin Fe (máximo 1% de FeO). Este proceso tiene lugar a  $f_{O_2}$  suficientemente elevadas como para prevenir la entrada de Fe en la clorita y determinar su incorporación a las espinelas. Estas  $f_{O_2}$  son suficientemente elevadas también como para producir la oxidación de la mayor parte del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> en la espinela así formada. Los valores mayores de Fe<sup>2+</sup> contenido en las ferricromitas de peridotitas responden a una mayor relación silicatos/Cr-espinela en las peridotitas.

La ferricromita formada a partir de alteración de Cr-espinela de cromitita no presenta una variación considerable en cuanto al contenido de Mg y Fe<sup>2+</sup> con respecto a la Cr-espinela primaria. Las ligeras variaciones en la relación Fe/(Fe+Mg) son producto de ligeros incrementos en Fe<sup>2+</sup> en la ferricromita. Esto descartaría la posibilidad de que el Mg sea aportado por la Cr-espinela en la formación de clorita, en desacuerdo a lo sugerido por Jan et al. (1985). A su vez, la fuerte reducción de Al en la ferricromita refleja la liberación de éste durante el proceso de ferricromitización y su disponibilidad para la formación de clorita.

Una aureola de clorita crómica (kammererita) rodea los granos de Cr-espinela. Por consiguiente, dos reacciones pueden tener lugar durante el proceso de ferricromitización:



## Referencias

Jan, M.Q., Windley, B.F. y Khan, A. (1985). *Econ. Geol.* **80**, 294-306.

## LOS PIROXENOS DE LAS GRANODIORITAS DEL BATOLITO DE LOS PEDROCHES (SECTOR DE QUINTANA DE LA SERENA, BADAJOZ)

A. Alonso Olazabal<sup>(1)</sup>, M. Carracedo<sup>(1)</sup>, F.J. Larrea<sup>(1)</sup> y A. Aranguren<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Aptdo. 644, 48080 Bilbao

<sup>(2)</sup> Departamento de Geodinámica. Universidad del País Vasco. Aptdo. 644, 48080 Bilbao

### Introducción

El batolito de Los Pedroches es una alineación magmática tardihercínica, situada en el sector meridional de la Zona Centro-Ibérica (Robardet, 1976). Está formado por un plutón granodiorítico de tipo H<sub>L</sub>O y varios plutones graníticos de tipología variable entre CCI y CCA (tipología de Barbarin, 1990).

El plutón granodiorítico está constituido en los sectores central y oriental por granodioritas biotíticas±anfíbol (Gdbt±anf) y varias facies graníticas (adamellititas, aplitas) de escasa representación cartográfica. Sin embargo, el tercio occidental, sector de Quintana-Zalamea, presenta una mayor diversidad litológica: gabros, dioritas, diversas facies granodioríticas y granitos (Arriola et al., 1985).

Investigaciones llevadas a cabo recientemente en la terminación occidental del plutón granodiorítico han puesto de manifiesto la existencia de una extensa (30 km<sup>2</sup>) facies granodiorítica (SiO<sub>2</sub> = 64.28-66.67%) caracterizada por la presencia de orto y clinopiroxeno (Gdpx) (Alonso Olazabal et al., en prensa; ITGE, en prensa). En este trabajo se realiza una caracterización petrográfica-mineralógica de estos piroxenos.

### Petrografía de las granodioritas con piroxenos

La Gdpx es una roca híbrida, producto de un mingling entre un fundido granitoídico con piroxenos -probablemente diorítico a granodiorítico- y la Gdbt±anf, facies principal del plutón. Texturalmente son rocas inequigranulares de grano fino a medio que, dependiendo del grado de hibridación, varían entre inequigranulares unimodales (mayor hibridación) e inequigranulares porfídicas (menor hibridación). Frecuentemente presentan una marcada foliación magmática. Están compuestas por porfirogranos (fenocristales y fenoclastos) de plagioclasa y biotita, y fenocristales de cuarzo, ortopiroxeno y clinopiroxeno englobados en una mesostasis criptocristalina a microgranular con tendencia poligonal, formada por cuarzo, feldespato potásico y cantidades menores de plagioclasa, biotita y piroxenos.

La Gdbt±anf, de grano medio, es incorporada al fundido en forma de enclaves (métricos a centimétricos), microinclusiones y cristales aislados que confieren a la roca híbrida un aspecto muy inhomogéneo. La roca incluye además enclaves microgranulares dioríticos con piroxenos (SiO<sub>2</sub> = 53.3-61.08%), no presentes en la Gdbt±anf, y enclaves microgranulares dioríticos a granodioríticos±anfíbol presentes también en la facies principal (Castro, 1990).

Los porfirogranos presentan en ocasiones síntomas de deformación: fracturas submagmáticas en plagioclasas y biotitas kinkeadas. El emplazamiento del fundido pudo llevarse a cabo cuando las Gdbt±anf se encontraban todavía en estado submagmático.

### Características texturales y composicionales de los piroxenos

Los análisis se proyectan en el campo Quad del diagrama Q-J, por lo que corresponden a piroxenos Ca-Mg-Fe (Morimoto et al, 1988). En el diagrama cuadrilateral

$Mg_2Si_2O_6$  (En),  $Fe_2Si_2O_6$  (Fs),  $CaMgSi_2O_6$  (Di) y  $CaFe^{2+}Si_2O_6$  (Hd) se distinguen netamente dos grupos: uno, se proyecta en el campo de las augitas, cerca del campo correspondiente a los diopsidos, y el otro pertenece a la serie enstatita-ferrosilita.

Los ortopiroxenos de la granodiorita muestran formas hipidomórficas, con zonados ocasionales. Algunos cristales corroídos, con inclusiones de la matriz, están recrecidos por clinopiroxeno. Su composición química varía entre En53-En60. Los fenocristales de ortopiroxeno de los enclaves dioríticos poseen las mismas características texturales, pero composicionalmente son más magnésicos, En59-En69.

Los clinopiroxenos se presentan bajo diferentes formas: (i) fenocristales hipidiomorfos, con desarrollo ocasional de texturas glomeroporfidicas junto con el ortopiroxeno, (ii) coronas sobre ortopiroxeno y (iii) cristales xenomorfos. Los fenocristales de las rocas tonalíticas son de tipo augítico, Wo35-36; los de los enclaves dioríticos son algo más cálcicos, Wo36-38.

### **Agradecimientos**

Proyecto de Investigación UPV 130.310-EB 207/96.

### **Referencias**

- Alonso Olazabal, A.; Carracedo, M.; Larrea, F.J. y Aranguren, A. (en prensa). Geogaceta.  
Arriola, A.; Eguiguren, E. y Garrote, A. (1985). Temas Geol. Min.: 5ª Reun. GOM, 19-28.  
Barbarin, B. (1990). Geol. J., 25, 227-238.  
Castro, A. (1990). Rev. Soc. Geol. España., 3, (1-2), 7-21.  
ITGE (en prensa). Mapa Geol. E. 1 : 50000 (MAGNA), Castuera.  
Morimoto, N.; Fabries, J.; Fergusn, A.K.; Ginzburg, I.V.; Ross, M. & Seifert, F.A. (1989). Can. Mineral., 27, 143-156.  
Robardet, M. (1976). C. R. Acad. Sci. Paris (D), 283, 999-1002.

## ESTUDIO DE FOSFATOS Y ARSENIATOS NATURALES

A. Del Valle, M. Rodríguez, M.P. Niño

Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid. 47011 VALLADOLID.

Los fosfatos y los arseniatos naturales encierran un amplio rango de composiciones y de estructuras, no siendo raros, incluso los materiales amorfos. Al mismo tiempo, la mayoría de estos minerales son raros y escasos, por ello resulta difícil hacer un estudio sistemático de ellos.

El objetivo de este trabajo es exponer una serie de experiencias y resultados, sobre materiales, principalmente españoles, aunque también hemos trabajado sobre algún mineral extranjero.

Las principales técnicas empleadas han sido la Difracción de Rayos X, la espectroscopía IR, la espectroscopía Raman y el Análisis Térmico.

Los materiales objeto de estudio los clasificamos del modo siguiente:

- 1.- Fosfatos anhidros.
- 2.- Fosfatos hidratados.
- 3.- Arseniatos básicos (con agua de constitución).
- 4.- Fosfatos hidratados amorfos.
- 5.- Fosfatos básicos e hidratados amorfos.

La unidad básica estructural es el grupo tetraédrico  $XO_4^{-3}$ , donde no es rara la sustitución isomórfica de As y P entre sí o por V e, incluso Si. La caracterización de tales sustituciones pueden ponerse de manifiesto, en primer lugar, mediante análisis químico y, de forma más fiable, mediante técnicas espectroscópicas (IR y Raman). Es importante considerar las bandas de tensión simétrica ( $\nu_1$ ) y tensión antisimétrica ( $\nu_3$ ) del grupo  $XO_4^{-3}$  que aparecen en la región de 900 a 1100  $cm^{-1}$ .

La sustitución Si-P ha sido puesta de manifiesto, mediante espectroscopía IR y Raman, ya que las tensiones antisimétricas  $\nu_3(PO_4^{-3})$  y  $\nu_3(SiO_4^{-3})$  y aparecen claramente diferenciadas a 1020-1024  $cm^{-1}$  y 1076  $cm^{-1}$  respectivamente.

Para caracterizar la sustitución As-P se ha empleado la espectroscopía IR, de modo que  $\nu_3(PO_4^{-3})$  y  $\nu_3(AsO_4^{-3})$  aparecen en las regiones 1020-1025  $cm^{-1}$  y 830-900  $cm^{-1}$ , respectivamente.

Por su parte, el Análisis Térmico nos suministra los tipos de agua presentes en la estructura y su proporción. Recordemos que el agua de constitución se desprende a temperaturas sensiblemente mayores que el agua de cristalización o de hidratación, salvo en el caso de materiales amorfos (delvauxita), donde puede resultar difícil distinguir ambos tipos estructurales de agua, a menos que utilicemos la DTG. La explicación de esto debe buscarse en que, al

tratarse de una especie amorfa, el agua de constitución no se encuentra muy ligada, es decir, no participa en enlaces entre capas, como ocurre en otras especies.

Finalmente, se considera la posibilidad de estudiar los procesos de alteración, pues ello se manifiesta en reordenamientos internos que afectan, en gran medida, a la distribución del agua y de los grupos OH alrededor de ciertos cationes, máxime si se encuentran implicados en procesos de oxidación o de movilización por solubilización.

## **Referencias**

- Rodríguez M. (1996). Estudio químico de fosfatos y arseniados naturales. UVA.  
Del Valle A., Niño M.P., Martín J. (1995). Estudio químico de una conicalcita de Murcia. Revista de minerales. **1(2)**, 56-59.

## LA VARIACIÓN COMPOSICIONAL DE LOS ANFÍBOLES DE ROCAS BÁSICAS DEL PLUTÓN DE SANTA ELENA (JAÉN, ESPAÑA).

F.J. Larrea<sup>(1)</sup>, M. Carracedo<sup>(1)</sup>, A. Alonso<sup>(1)</sup>

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apto 644, 48080-Bilbao.

### Introducción: localización, caracterización petrológica y objetivos

El plutón de Santa Elena se sitúa en la Sierra Morena oriental, al norte de la provincia de Jaén (España). Tiene una extensión aproximada de unos 30 km<sup>2</sup> y morfología ligeramente elipsoidal, con su eje mayor orientado en dirección E-O. Se emplaza sobre materiales pelítico-areniscosos de edad ordovícica a carbonífera del sector sur-oriental de la Zona Centroibérica (Robardet, 1976). La intrusión del stock, en condiciones epizonales y a la cual se asocian importantes fenómenos de stoping magmático (Larrea et al., 1993), provoca una aureola de metamorfismo térmico en donde las blastesis observadas, además de mostrar un carácter sintectónico con la fase principal de la deformación hercínica en la región, indican haberse alcanzado condiciones de corneanas piroxénicas (isograda de la sillimanita).

Petrologicamente, el conjunto ígneo se compone esencialmente de granodioritas-tonalitas biotíticas y rocas básicas gabro-dioríticas que afloran en la parte septentrional del plutón en forma de enclaves de diverso tamaño, habiéndose observado relaciones de mezcla magmática entre ambos conjuntos litológicos. Las granodioritas-tonalitas muestran gran variabilidad texturo-estructural contrastando con su homogeneidad mineralógica y química, conformando términos moderadamente peraluminosos de una asociación alumino-cafémica de carácter calcoalcalino (Larrea et al., 1993). Los enclaves gabro-dioríticos presentan mayor diversidad tanto mineralógica (plagioclasa-An<sub>77-30</sub>-, anfíboles cálcicos y biotita, con presencia/ausencia de cuarzo) como química, constituyendo términos metaaluminosos que se desvían de las pautas evolutivas marcadas por la granodiorita (Larrea et al., 1993), habiéndose invocado un proceso simple de mezcla de magmas (Larrea et al., 1995) para explicar su variabilidad composicional.

En este trabajo, y con objeto de aportar argumentos que refrenden la hipótesis de la mezcla magmática como causa de la variación composicional de los enclaves gabro-dioríticos, se elabora la caracterización química de los anfíboles que integran parte de la mineralogía esencial de los mismos.

### Los anfíboles de enclaves gabro-dioríticos del plutón de Santa Elena

Petrográficamente se han identificado dos tipos principales de anfíboles: (i) cristales aislados de hasta 3-4 mm de longitud, de color pardo-marrón, pleocroicos, zonados, y con frecuentes inclusiones de opacos dispuestas a favor de planos de exfoliación; (ii) individuos de talla variable, incoloros a débilmente coloreados y sin apenas pleocroismo, que aparecen bajo diversas formas texturales: a) constituyendo zonas de borde de los anfíboles descritos, b) como cristales aislados en íntima relación con biotita, c) individuos con hábito fibroso, d) como agregados policristalinos (clots) de morfología regular cuadrática. Los primeros están prácticamente restringidos a muestras alejadas del contacto con la facies granodiorítico-tonalítica principal, a diferencia de los individuos incoloros que son mucho más frecuentes en las zonas de contacto con ésta.

Estas variaciones petrográficas quedan también reflejadas en el quimismo del anfíbol. Así, los individuos coloreados presentan bajos contenidos en Si (p.f.u.) y más elevados en Ti, Al, álcalis y en la relación [Mg/(Mg+Fe)] (p.f.u), lo cual permite clasificarlos como

tchermaquitas, Mg-hastingsitas, pargasitas y kaersutitas (figura 1). Los anfíboles incoloros muestran una mayor variación composicional, aunque con contenidos globalmente más bajos en Ti, Al, álcalis, relación  $[Mg/(Mg+Fe)]$  (p.f.u) y más elevados en Si (p.f.u) con respecto a los anteriores, lo cual permite clasificarlos mayoritariamente como Mg-hornblendas, hornblendas actinolíticas y actinolitas (figura 1). Igualmente los valores de P (presión) y T (temperatura) de formación, deducidos mediante la aplicación de geotermobarómetros experimentales, discriminan las dos poblaciones de anfíboles establecidas: los coloreados arrojan P y T de cristalización elevadas y mayoritariamente coherentes con un origen magmático profundo; los incoloros muestran P y T de formación más bajas y con frecuencia subsólidas.

Las características petrográficas y químicas de los anfíboles parecen confirmar la idea de la hibridación magmática –por interacción simple de magmas básico y ácido– en la variación composicional de los enclaves básicos del plutón de Santa Elena.

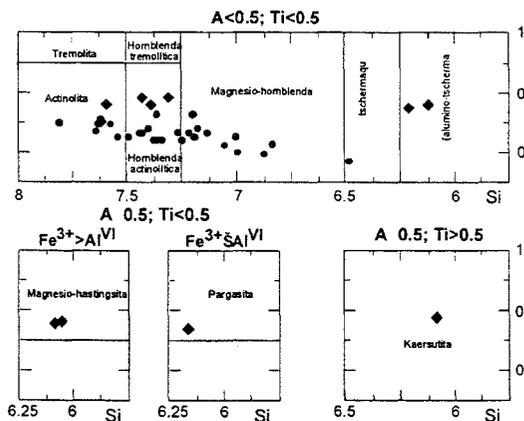


Figura 1: Ubicación de los anfíboles analizados en los diagramas de clasificación de Leake (1978). Rombos: anfíboles de rocas básicas alejadas del contacto con la facies granodiorítica principal; círculos: anfíboles de rocas básicas de la zona de contacto con la facies principal.

**Agradecimientos :** Proyecto de investigación U.P.V. 130.310-EB207/96.

**Referencias**

Larrea F.J. et al. (1993). XII Reun. Geol. O. Penins., 1, 143-153.  
 Larrea F.J. et al. (1995). Cad. Lab. Xeol. Laxe, 20, 151-166.  
 Leake B.E. (1978). Can. Min., 16, 501-520.  
 Robardet M. (1976). C. R. Acad. Sc. Paris, 283-D, 125-135.

## ESTUDIO MINERALÓGICO Y GEOQUÍMICO DE LOS CARBONATOS DE OJOS NEGROS (TERUEL)

E.M. Azcona, I. Subías, y C. Fernández-Nieto

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

Las minas de Ojos Negros se localizan en los términos municipales de Ojos Negros (Teruel) y Setiles (Guadalajara). Se encuentran enclavadas en los materiales del Ordovícico correspondientes a la Unidad Sierra Menera (Villena, 1971). Las mineralizaciones de Fe están constituidas por carbonatos de Fe-Mg-Ca y por óxidos y óxido-hidróxidos de hierro. Los antecedentes de índole geológica se deben a los trabajos de Fernández-Nieto (1977) y Fernández-Nieto et al. (1978, 1979 y 1981).

El objetivo de este trabajo es realizar una caracterización mineralógica y geoquímica de los carbonatos estériles encajantes y de las mineralizaciones primarias de carbonatos de Fe y mixtos de Fe-Mg-Ca.

La metodología utilizada para el estudio de los carbonatos ha sido:

- 1) Análisis mineralógico mediante difracción de rayos X.
- 2) Estudios petrográfico-mineralógicos mediante técnicas de luz transmitida sobre láminas con tinción de magnesón-II.
- 3) Análisis químicos de fases minerales mediante microsonda electrónica.

La técnica más fiable para la identificación de las distintas fases minerales es la microsonda electrónica, debido a la gran variabilidad composicional que presentan y la frecuente asociación de diferentes carbonatos a escala de muestra e incluso a escala microscópica, con abundantes texturas en relictos. Este hecho es más común en el caso de los carbonatos de la serie magnesita-siderita, que apenas son identificables por criterios texturales.

Se han identificado 7 especies carbonatadas diferentes:

\*Calcita:  $\text{CaCO}_3$

\*Dolomita:  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3)_2$

\*Dolomita ferrosa:  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3)_2$

\*Magnesita:  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{CO}_3$

\*Carbonatos mixtos de la serie magnesita-siderita:  $\text{Fe}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{CO}_3)_2$

Brunnerita, Mesitina y Pistomesita

Para llevar a cabo la clasificación se han utilizado criterios de diferentes autores. En la serie dolomita-ankerita, Deer et al. (1962) extienden el término ankerita hasta valores de la relación  $\text{Mg}/\text{Fe} \leq 4:1$  y dolomita ferrosa para  $>20\%$  del magnesio sustituido por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ ; y para la serie magnesita-siderita se han seguido los criterios utilizados por Palache et al. (1951) y Winchel y Winchel (1951) que distinguen 6 términos, según el grado de sustitución de Mg por  $\text{Fe}^{2+}$  en la magnesita:

Magnesita: Mg (100-90), Fe (0-10), CO<sub>3</sub>  
 Breunnerita: Mg (90-70), Fe (10-30), CO<sub>3</sub>  
 Mesitina: Mg (70-50), Fe (30-50), CO<sub>3</sub>  
 Pistomesita: Mg (50-30), Fe (50-70), CO<sub>3</sub>  
 Sideroplesita: Mg (30-10), Fe (70-90), CO<sub>3</sub>  
 Siderita: Mg (10-0), Fe (90-100), CO<sub>3</sub>

Después de realizar los primeros estudios con microsonda, se han obtenido las siguientes fórmulas estructurales de los minerales anteriormente citados.

Mineral	n	%Ca	%Mg	%Fe	%Mn	Fórmula estructural media
Calcita	13	36.8 (1.33)	2.2 (1.69)	0.5 (0.25)	0.03 (0.01)	(Ca <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> )CO <sub>3</sub>
Dolomita	134	21.2 (0.24)	11.5 (0.51)	3.0 (1.11)	0.2 (0.04)	Ca <sub>1.02</sub> (Mg <sub>0.93</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.04</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.01</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Dolomita ferrosa	20	21.2 (0.20)	9.9 (0.06)	5.7 (0.18)	0.3 (0.11)	Ca <sub>1.02</sub> (Mg <sub>0.78</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.19</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.01</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Magnesita	13	0.1 (0.06)	25.0 (0.04)	5.3 (0.54)	0.3 (0.05)	(Ca <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.93</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.09</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.01</sub> )CO <sub>3</sub>
Breunnerita	60	0.4 (0.00)	24.1 (0.12)	6.1 (0.10)	0.4 (0.01)	(Ca <sub>0.02</sub> Mg <sub>1.82</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.15</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.01</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Mesitina	52	0.2 (0.06)	16.2 (1.06)	20.1 (1.32)	0.6 (0.04)	(Ca <sub>0.01</sub> Mg <sub>1.22</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.75</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.02</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Pistomesita	15	0.5 (0.06)	9.8 (0.19)	30.2 (0.60)	0.8 (0.01)	(Ca <sub>0.02</sub> Mg <sub>0.80</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.15</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.03</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

n: número de puntos

(Entre paréntesis): Desviación estándar

## Referencias

- Deer, W.A., Howie, R. A. y Zussman, J. (1992). Ed. John Wiley & Sons, New York, 696 p.  
 Fernández-Nieto, C. (1977). Tesis Doctoral. Univ. de Zaragoza.  
 Fernández-Nieto, C.; González López, J.M. y Arrese, F. (1978). Rev. Iberoamericana Min. Metal. 1, 107-115.  
 Fernández-Nieto, C. y Arrese, F. (1979). I Reunión de Mineralogía y Metalogenia del hierro. Temas Geológicos Míneros del Inst. Geol. Min. Esp., 3, 141-177.  
 Fernández-Nieto, C.; Fernández Rubio, R.; Gutiérrez Elorza, M. (1981). Bol. Geol. Mínero XCII-II, 127-140.  
 Palache, C., Berman, H. Y Frondel, C. (1951). Ed. John Wiley & Sons, New York. 1124 p.  
 Villena, J. (1971). Tesis Doctoral. Univ. de Granada.  
 Winchel, A.N. y Winchel, H. (1951). Ed John Wiley & Sons, New York. 3 vols. Vol. II. Mineral descriptions, 551 p  
 Nota: Este trabajo está subvencionado por el proyecto DGICYT PB94-1184.

## AVANCE DE LA MINERALOGÍA EN ZONAS CON EROSIÓN HÍDRICA EN LA CUENCA HIDROGRÁFICA DE RAMBLA SALADA (MURCIA). (1) MINERALOGÍA GLOBAL Y DE ARCILLAS.

R. Arana<sup>(1)</sup>, M.T. Fernández<sup>(1)</sup>, F. Guillén<sup>(1)</sup> y F. López<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Grupo de Geología, Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Univ. de Murcia.

<sup>(2)</sup> Grupo ERODERME, Dpto. de Geografía Física, Univ. de Murcia.

El proyecto de investigación de la CICYT AGF95-0635 tiene como objetivo básico el estudio de erosión hídrica y las consecuencias ambientales y socio-económicas derivadas en la cuenca hidrográfica de Rambla Salada. Esta erosión se ve favorecida, entre otros factores, por las características geológicas de los materiales afectados. Esta rambla está en el centro de la Región de Murcia y discurre por los materiales postorogénicos de la Cuenca de Mula: conglomerados, calizas, margas, yesos, arcillas y rocas volcánicas. En este trabajo se hace un avance de la mineralogía de cinco zonas con erosión activa y se indica la influencia de la mineralogía y de otros factores geológicos en los fenómenos de desertización.

**Las Cumbres.** Se observan cárcavas, "piping", desprendimientos favorecidos por las diaclasas de los sedimentos margo-arenosos más competentes, caída de material suelto fino por la alteración de la superficie del estrato. Las arcillas son esmectitas, ilita y paligorskita. La influencia de la mineralogía en los fenómenos erosivos parece ser decisiva debido al alto contenido en esmectitas (un 16% del total) y yeso, pero además, la alta densidad de diaclasas, cambios bruscos de compactación de los materiales y granulometría fina genera una fácil progresión de estos fenómenos.

**Confluencia Rambla Salada-Barranco de la Zarza.** Se observan numerosas diaclasas que generan vuelcos de los bloques margocalizos. El estudio de la mineralogía de la superficie de despegue indica un elevado contenido en filosilicatos con un 37% del total y de este valor un 13% lo componen las esmectitas, por tanto el hinchamiento y retracción de las arcillas influyen en el desprendimiento de materiales.

**Zona de los Guillemos.** Aquí hay grandes barrancos donde se observa la importancia de la vegetación, con umbrías sin erosión y solanas con procesos erosivos: cárcavas, "piping", soliflucción, desprendimientos, etc. Es en esta zona donde se está haciendo más hincapié en los estudios que engloban este proyecto; aquí se tienen instaladas estaciones experimentales de escorrentía y recogida de sedimentos en las dos litologías más representativas: margas blancas tortonienses y lutitas rojas pliocuaternarias. Las causas principales de la erosionabilidad del regolito y la influencia de la mineralogía se analizan con detalle por Conesa García et al. (1994).

**Cañada de la Zarza.** La vegetación se ha eliminado lo que ha producido una erosión laminar que hacia la base de la ladera está evolucionando a cárcavas. La serie está formada por lutitas arenosas rojas con regueros decimétricos, areniscas, limos y conglomerados. Las lutitas de la base presentan un mayor contenido en filosilicatos, casi un 40%, con un 13% de esmectitas, mientras que a techo, donde la erosión se ve frenada, hay tan sólo un 22% de arcilla aumentando el contenido en calcita de un 40% para las lutitas rojas a más del 60 % para las areniscas y limos. Por tanto, ante factores similares, misma pendiente, escasa vegetación, etc., la

influencia de la litología y mineralogía es muy importante para la generación de procesos erosivos.

**Confluencia carretera Puebla de Mula-Rambla Salada.** Existe una erosión remontante muy desarrollada con dos litologías muy diferentes, a techo un cuaternario limo-arenoso suelto y bajo él margas y calcarenitas del Tortoniense más compactas e impermeables que producen fenómenos de "piping". Las margas tortonienses tienen contenidos en filosilicatos del 39% y 46% de carbonatos (calcita y dolomita), las esmectitas están en un 16%. En los materiales cuaternarios los filosilicatos son algo menos importantes (30%) con contenidos en esmectitas del 12 %. En esta zona, además de la mineralogía, la textura, el grado de compactación y la variación de permeabilidad de los materiales son factores determinantes de los procesos tan avanzados de erosión.

### **Referencias**

Conesa García,C.; López Bermúdez,F. y Alonso Sarria,F. (1994). En "Geomorfología de España". S.E.G., 41-54.

## AVANCE DE LA MINERALOGÍA EN ZONAS CON EROSIÓN HÍDRICA EN LA CUENCA HIDROGRÁFICA DE RAMBLA SALADA (MURCIA). (2) MINERALOGÍA DE ARENAS.

R. Arana<sup>(1)</sup>, M.T. Fernández<sup>(1)</sup>, F. Guillén<sup>(1)</sup> y F. López<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Grupo de Geología, Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Univ. de Murcia.

<sup>(2)</sup> Grupo ERODERME, Dpto. de Geografía Física, Univ. de Murcia.

El estudio de la fracción pesada de las arenas nos ofrece información sobre las áreas fuentes de relleno de la cuenca sedimentaria por donde discurre la Rambla Salada. Los minerales que aparecen en todas las muestras analizadas son granate, turmalina y circón. También se identifican en algunas cantidades variables de andalucita, estaurolita, celestina, apatito, richterita, olivino, clorita, horblenda, glaucofana y cloritoide. En las cinco zonas estudiadas aparecen las siguientes asociaciones de minerales dominantes:

En **Las Cumbres** los minerales mayoritarios son los resistentes turmalina-circón y, en menor medida granate. La celestina representa el 21% de la fracción pesada. En la confluencia **Rambla Salada-Barranco de la Zarza** aparece la asociación granate-turmalina-circón y los minerales de origen metamórfico, andalucita y estaurolita. También se encuentra celestina en cantidades de hasta el 18% de la fracción pesada. En cantidades menores aparece apatito (9-12%) y, en algunas muestras, richterita potásica y olivino, minerales típicos de rocas volcánicas ultrapotásicas próximas a la zona de estudio.

En **Los Guillermos** predominan granate, andalucita y estaurolita, siendo relativamente abundante la celestina (6 a 15%). El apatito se encuentra en escasa proporción. En la confluencia de la **carretera Puebla de Mula-Rambla Salada** predomina la asociación granate-circón-turmalina, pero hay que destacar la ausencia de celestina en las muestras estudiadas y altos porcentajes de apatito (26%) y clorita (20%). En las margas tortonienses, también aparecen cantidades pequeñas de horblenda, glaucofana y cloritoide. En la **Cañada de la Zarza** se detectan, sobre todo, minerales opacos y entre los transparentes predominan celestina (entre el 27-28%) y clorita (14%); el apatito llega hasta el 8 %.

Con estos primeros datos se deduce que el proceso de relleno de la cuenca neógeno-cuaternaria por donde actualmente discurre el cauce de Rambla Salada fue químico y de tipo siliciclástico. En principio se pueden afirmar que existían al menos tres áreas fuentes que aportaban materiales silíceos. Por un lado áreas fuentes alejadas de la zona que aportaban minerales ultraestables, rodados y de pequeño tamaño, o bien áreas próximas a la cuenca de tipo sedimentario, habiendo sufrido así los minerales estudiados varios procesos de sedimentación.

Estas áreas podrían corresponder al Complejo Maláguide de Sierra Espuña y Sierra de Carrascoy, constituido en su base por grandes paquetes de conglomerados, areniscas y lutitas permo-triásicas de color rojo intenso, ricas en estos minerales. Aportes con la misma mineralogía y procedentes del oeste de Sierra Espuña, también nutrían a la vecina Cuenca de Lorca durante el Tortonense superior alto. Una segunda área fuente sería de origen metamórfico, y debe corresponder a materiales alpujárrides permo-triásicos que aparecen en las proximidades de Sierra Espuña y Sierra de Carrascoy.

El transporte sufrido fue poco intenso como lo demuestra la existencia de cristales grandes con hábito prismático con que aparecen minerales como la andalucita, estaurólita, entre otros. Por último, los minerales típicamente volcánicos, indican un área fuente que estaría dentro de la propia cuenca sedimentaria, en concreto el afloramiento volcánico de Barqueros con una edad de emisión de 6,6 millones de años.

También la presencia de diabasas en los sedimentos conglomeráticos de la cuenca, indica que algunos de estos minerales procederían de la erosión de estas rocas subvolcánicas que se encuentran intercaladas en los sedimentos alpujárrides (o del complejo Ballabona-Cucharón) de la Sierra de Carrascoy. La celestina es un mineral originado en la propia cuenca sedimentaria, confirmado porque aparece con hábito prismático sin síntomas de transporte, hecho confirmado por la presencia de este mineral en edificios coralinos de la cuenca. La presencia de celestina de neoformación también se ha confirmado en la cercana Cuenca de Lorca.

### **Agradecimientos**

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Proyecto de la CICYT AGF95-0635.

## ESTUDIO DE LA ASOCIACION DE FOSFATOS DE Fe-Mn DE LAS PEGMATITAS DE ALDEHUELA DE LA BÓVEDA (SALAMANCA)

E. Roda<sup>(1)</sup>, F. Fontan<sup>(2)</sup>, P. Keller<sup>(3)</sup> y A. Pesquera<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Mineralogía y Petrología, Univ. País Vasco/EHU

<sup>(2)</sup> Lab. Minér. & Crist. URA-067-Univ. Paul Sabatier (Toulouse, Francia)

<sup>(3)</sup> Institut für Miner. und Kristall., Univ. Stuttgart (Stuttgart, Alemania).

En el área de Aldehuela de la Bóveda (Salamanca) aparece una pegmatita encajada en un gabro biotítico de forma circular y unos cien metros de diámetro, que se localiza dentro de los granitos de dos micas pre a sin-cinmáticos que abundan en esta región (Martín-Izard et al., 1992). El gabro presenta fracturas, en una de las cuales se emplaza la pegmatita a la que van asociados los fosfatos objeto de este estudio.

El cuerpo pegmatítico se compone principalmente de microclina y cuarzo formando una textura gráfica, y en menor proporción plagioclasa, moscovita, biotita, turmalina, niobio-tantalatos, y granate de la serie almandino-espesartita. Los fosfatos muestran un tamaño de grano fino, formando agregados de tamaño centimétrico, de colores oscuros y aspecto pulverulento.

La identificación y estudio de los fosfatos se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos-X, microscopía óptica, y análisis químico por microsonda electrónica (Camebax SX-50). Los resultados revelan la presencia de grafitonita, magniotriplita, ferrisicklerita, alluaudita, stanekita, que es un mineral raro recientemente descrito (Keller et al., 1997), y de los fosfatos aluminicos eosforita y montebrasita.

La grafitonita y la magniotriplita representan fosfatos primarios de temperaturas relativamente altas, habiéndose formado durante la etapa pegmatítica. La eosforita, stanekita y alluaudita se habrían desarrollado durante la etapa hidrotermal de alta temperatura. La ferrisicklerita, considerada normalmente como un mineral derivado de la trifilita por lixiviación del Li y oxidación del Fe, en una etapa hidrotermal temprana, siendo por tanto el miembro intermedio de la secuencia de Quensel & Mason. No obstante, el hecho de no haberse encontrado ningún relicto de trifilita dentro de esta paragénesis, puede indicar que la ferrisicklerita es una fase primaria, tal y como ya ha sido descrito en otras asociaciones (Fontan et al., 1976; Keller & Von Knorring, 1989; Corbella & Melgarejo, 1990; Roda et al., 1995; Roda et al., 1996). Este fosfato se presenta de forma abundante, en cristales de tamaño de grano fino, hábito hipidiomorfo y marcado pleocroismo naranja fuerte-rojo púrpura. Da lugar a agregados que en ocasiones presentan fracturillas, rellenas de alluaudita de color amarillo intenso. La alluaudita también se presenta en forma de cristales rojizos de tamaño de grano fino y hábito hipidio- a xenomorfo. Su formación puede responder a procesos de albitización en una etapa hidrotermal temprana a media, a partir de la ferrisicklerita, magniotriplita y/o grafitonita. Este último mineral no es abundante dentro de la asociación, presentándose con un hábito xenomorfo en granos incoloros de tamaño milimétrico, asociada a ferrisicklerita, alluaudita, stanekita, cuarzo, biotita y granate.

La magniotriplita es más abundante que la grafitonita. En ocasiones se presenta como cristales hipidiomorfos, de hasta 1cm de longitud, aunque lo más común es que aparezca con un tamaño de grano fino, asociada a ferrisicklerita, stanekita y alluaudita. En ambos casos muestra un débil pleocroismo amarillo muy claro-amarillo claro.

A menor temperatura, dentro de una etapa metasomática tardía o incluso hidrotermal temprana, se habría originado la eosforita, descrita en otras asociaciones como un producto del metasomatismo sufrido por la albita (Keller & Von Knorring, 1989). En nuestro caso, dada la escasa representación de este fosfato dentro de la asociación, y su tamaño de grano

muy fino, no se ha podido establecer hasta el momento su relación con dicho feldespató, ni con los otros fosfatos junto a los que aparece.

La **stanekita** se presenta en cristales xeno- a hipidiomorfos, de tamaño de grano fino. Suele aparecer prácticamente opaco, pero en algunas ocasiones presenta pleocroísmo marrón oscuro-rojo fuerte. Generalmente está asociado a ferrisicklerita, a partir del cual se ha formado probablemente dentro de una etapa hidrotermal temprana. La **montebrasita** es muy escasa, apareciendo con un tamaño de grano muy fino, lo que no ha permitido establecer su relación con el resto de los fosfatos de la asociación. Por último, hay que añadir la presencia de otros dos fosfatos, aún sin determinar. El primero, rico en Al y Ca, se asocia a la **eosforita**; mientras que el segundo es rico en Mg, Fe y Mn, pero el F no es detectado por la microsonda. La fórmula calculada parece indicar que se trata de un mineral del grupo de la wolfeita, pero con magnesio, pudiendo ser el equivalente de la magniotriplita.

El significado de esta asociación de fosfatos dentro de la pegmatita está aun por establecer. En principio, se puede decir que por su composición (mayor riqueza en Fe que en Mn y altos contenidos en Mg, así como el bajo contenido en F de la montebrasita) se corresponde a una pegmatita con un grado de diferenciación intermedia. Este hecho es corroborado por la composición del granate asociado a estos fosfatos, que es el de una pegmatita intermedia entre el tipo moscovítico y el de elementos raros (Cerny & Hawthorne, 1982).

## Referencias

- Cerny, P.; Hawthorne, F. C. (1982). En: "Short course in granitic pegmatites in science and industry". M.A.C. Short Course Handbook, **8**, 163-186.
- Corbella, M.; Melgarejo, J. C. (1990). Bol. Soc. Esp. Mineral., **13**, 169-182.
- Fontan, F.; Huvelin, P.; Orliac, M.; Permingeat, F. (1976). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., **99**, 274-286.
- Keller, P.; Fontan, F.; Melgarejo, J. C.; Velasco, F. (in press). Eur. J. Mineral.
- Keller, P.; Von Knorring, O. (1989). Eur. Jour. Mineral., **1**, 567-593.
- Martín-Izard, A.; Reguilón, R.; Palero, F. (1992). Estudios geol. **48**, 19-30.
- Roda, E.; Fontan, F.; Martín-Izard, A.; Pesquera, A. (1995). Bol. Soc. Esp. Miner., **18-2**, 27-28.
- Roda, E.; Fontan, F.; Pesquera, A.; Velasco, F. (1996). Miner. Magazine, **60**, 767-778.

## LOS DIQUES ANDESÍTICOS DEL SECTOR N DEL ANTICLINAL DE MONTALBÁN Y SUS ENCLAVES (CORDILLERA IBÉRICA ORIENTAL)

J. Serra<sup>(1)</sup>, M. Lago<sup>(2)</sup> y R. Vaquer<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Universidad de Barcelona.

<sup>(2)</sup> Dpto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza.

En el sector N del Anticlinal de Montalbán (Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, provincias de Zaragoza y Teruel) afloran numerosos diques y sills subvolcánicos de composición andesítica (andesitas piroxénicas y anfibólicas). Estas intrusiones están asociadas al magmatismo calco-alkalino, de edad Stephaniense-Pérmico, que encaja en a los materiales del zócalo hercínico de ambas ramas de la Cordillera Ibérica.

Las intrusiones andesíticas de este sector muestran como aspecto más destacable la inclusión frecuente de enclaves de naturaleza diversa. En la presente comunicación se efectúa su estudio preliminar en cuanto a su caracterización petrográfica. La abundancia y notable grado de conservación de los enclaves en el sector objeto de estudio indican el interés en la caracterización de estos relictos componentes de los materiales del zócalo granítico y metamórfico.

Se consideran dos tipos de enclaves atendiendo a la composición litológica: (1) enclaves de rocas ígneas y (2) enclaves metamórficos.

(1) Dentro de los enclaves ígneos se distinguen dos tipos petrográficos muy definidos: granitoides y aplitas con Granate.

En el caso de los granitoides son rocas de grano grueso con tendencia a desarrollar facies pegmatíticas y cuya composición es de tipo leucogranítico. La asociación característica está formada por cuarzo, a menudo con coalescencia de granos por recristalización, ortosa y coronas de refusión de albita alrededor del último. En muchos de estos enclaves se observa además la presencia de granate con afinidad almandínica (Alm<sub>66-67</sub>). En las aplitas la asociación es cuarzo, feldespato y granate (Alm<sub>85-87</sub>).

(2) Por lo que respecta a los enclaves metamórficos se han observado a su vez dos tipos composicionales: enclaves metapelíticos y enclaves cuarcíticos.

En los enclaves metapelíticos existen unas facies petrográficas de grado alto original caracterizadas por la presencia de biotita-sillimanita-plagioclasa-espínela  $\pm$  corindón  $\pm$  granate; y por otro lado, aparecen facies de grado bajo original correspondientes a filitas, con dos asociaciones mineralógicas diferentes: biotita-plagioclasa-granate y biotita-espínela-corindón. La textura foliada original ha resultado desdibujada en mayor o menor grado debido al efecto térmico provocado por la inclusión de la roca en el magma en profundidad, con la consiguiente reorganización microestructural, dando lugar al desarrollo de texturas

granoblásticas y de procesos de transformación mineral, con diferentes reacciones y formación de nuevos minerales.

Los enclaves cuarcíticos también muestran dicha doble procedencia original: así, los criterios de tamaño de grano y grado de recristalización, permiten distinguir enclaves de cuarcitas del zócalo superficial (Paleozoico inf.) junto a cuarcitas de zócalo profundo.

Una observación más detallada permite distinguir una mayor complejidad litológica derivada de las relaciones de contacto existentes entre los enclaves. Así se observa una mayor diversidad de enclaves, con combinaciones litológicas de restos más o menos transformados y asimilados. El denominador común suele ser la presencia de cuarzo de recristalización (enclaves graníticos, aplíticos y metapelíticos con concentraciones de cuarzo en el núcleo o en los bordes) y se da también el caso de la asociación granitoide-aplita y granitoide-pegmatita.

También es característica la existencia de xenocristales aislados de granate ( $Alm_{61-64}$ ) en la roca andesítica encajante. Constituyen los restos de enclaves metamórficos completamente asimilados por la roca subvolcánica y se aprecia una estrecha relación entre la abundancia de xenocristales y el volumen de enclaves.

Los contactos enclave-roca subvolcánica pueden ser netos (enclaves de cuarcita) o graduales: bordes de asimilación con refusión (enclaves ígneos), digitaciones y reducción del tamaño de grano (enclaves ígneos y enclaves metapelíticos).

La incorporación de estos xenolitos y xenocristales en el magma ha implicado toda una serie de procesos de transformación en ellos y en la roca subvolcánica que los engloba, susceptibles de una nueva e inédita aproximación en el estudio del significado del magmatismo de la Cordillera Ibérica y una contribución al conocimiento del zócalo metamórfico y granítico. Se pretende con ello abordar directamente el problema de la posible conexión genética y temporal entre el magmatismo de la Cadena Ibérica y del Sistema Central Español.

## PROCESOS DE ALTERACION AFECTANDO A MATERIALES VOLCANICOS JURASICOS DEL SECTOR SE DE LA CADENA IBERICA

R.M. Martínez González<sup>(1)</sup>, J.V. Clausell<sup>(1)</sup>, J. Bastida<sup>(1)</sup>, S. Ratbi<sup>(1)</sup> y M. Lago<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departament de Geologia, Universitat de València. 46100 Burjassot (València).

<sup>(2)</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. 50.009 Zaragoza.

En el sector SE de la Cadena Ibérica aflora un volcanismo de edad Pliensbachiense-Bajociense, mayoritariamente volcanoclástico y de afinidad alcalina, intercalado entre materiales carbonáticos marinos (Martínez González et al., 1996 b). Se estudian las alteraciones de los materiales volcánicos y carbonáticos, así como la composición de los filones que los afectan. Se han distinguido seis litotipos, tres de materiales masivos y tres de materiales volcanoclásticos, que se describen a continuación.

En materiales masivos encontramos: 1) Basaltos piroxénico-olivínicos, compuestos por una matriz microlítica de plagioclasa, feldespato potásico, opacos del tipo hematites, ilmenita y espinela, y fenocristales mayoritariamente de clinopiroxenos (Ti-augita) y olivinos que aparecen en general intensamente alterados (Martínez González et al., 1996 a). 2) Basaltos muy alterados y ligeramente vesiculados en los que sólo se reconoce una matriz de microlitos de plagioclasa. 3) Basaltos olivínicos muy frescos, compuestos por una matriz vítrea en la que se observan microlitos muy finos de plagioclasa al microscopio petrográfico y fenocristales de olivino, además de nódulos de peridotita. En las rocas volcanoclásticas distinguimos: 4) Areniscas y microconglomerados volcánicos de color pardo, matriz soportados, formados por volcanoclastos subangulosos juveniles (vesiculados) y líticos con texturas vítreas y microlíticas, y fenocristales muy alterados, reconocibles por sus contornos, de olivino y piroxeno. También contienen numerosos bioclastos marinos fragmentados. La matriz es micrítica, y en ocasiones el carbonato se encuentra reemplazando los volcanoclastos. 5) Areniscas y microconglomerados volcánicos de color negro, clasto soportados, cementados por calcita *blocky*, y con características texturales similares al litotipo anterior. En ambos litotipos volcanoclásticos se trata de fragmentos originados por fragmentación piroclástica, depositados por caída, si bien en el litotipo 4 se han observado laminaciones cruzadas de bajo ángulo relacionadas con procesos epiclásticos de removilización post-deposicional. 6) Hialoclastitas, compuestas por volcanoclastos angulosos con estructuras *jig-saw-fit*, y textura amigdaloides, cementados por calcita en agregados radiales. Las vesículas están rellenas por calcita, que en ocasiones reemplaza totalmente los volcanoclastos.

Ambos tipos de materiales se encuentran atravesados en mayor o menor medida por filoncillos sin ninguna orientación preferente. No se ha observado la presencia de rellenos filonianos importantes asociados a fallas o diaclasas de mayor relevancia, con desarrollo de procesos de argilización afectando a las rocas volcánicas y/o volcanoclásticas, y que determinen en campo un aspecto diferente del general de la roca.

El examen petrográfico al microscopio óptico se ha complementado con una fase preliminar de caracterización mineralógica por DRX, efectuando difractogramas de polvo desorientado de

roca total, y de agregados orientados de fracción < 50µm, en los materiales volcánicos, filones y encajante carbonatado. Los rasgos más significativos de las asociaciones minerales presentes en los diferentes litotipos y localidades son:

- En afloramientos que presentan los litotipos 1 y 4 intercalados, destaca la presencia tanto en los materiales volcanoclásticos como en los masivos, de esmectita de alta cristalinidad, que aparece también en los filoncillos. Las lavas presentan además ±clorita y ±clorita hinchable. En los materiales carbonatados a techo del volcánico se encuentra esmectita de baja cristalinidad, ±illita, ±clorita, +interestratificado regular illita-esmectita.

- En afloramientos con los litotipos 2, 5 y 6, se ha determinado la presencia de +illita, +plagioclasa, +olivino, +hematites, +magnetita en materiales volcanoclásticos (litotipos 5 y 6), y ±esmectita, ±interestratificado regular clorita-esmectita, ±clorita en lavas (litotipo 2).

- En afloramientos volcanoclásticos del litotipo 5 se observan diferentes asociaciones minerales, según el tamaño de los volcanoclastos: en las areniscas volcánicas encontramos +illita, ±interestratificado illita-clorita hinchable, ±interestratificado clorita-clorita hinchable; los microconglomerados contienen ±clorita, ±vermiculita, +illita, +calcita; las bombas volcánicas presentan ±interestratificado clorita-esmectita, ±illita, ±interestratificado regular illita-esmectita, +cuarzo.

- En afloramientos del litotipo 1, con olivinos intensamente alterados a clorita, se han encontrado filones con la siguiente asociación: ±vermiculita trioctaédrica, ±esmectita trioctaédrica, ±vermiculita o esmectita dioctaédrica.

- En la única localidad donde se ha encontrado el litotipo 3, con abundante olivino, aparecen ±clorita, ±illita.

El conjunto de las asociaciones de minerales de alteración observados puede interpretarse como resultante de procesos de alteración penetrativa de los materiales volcánicos asimilable al tipo 2 de alteración hidrotermal de baja temperatura de basaltos, de Velde (1985).

Este trabajo desarrolla objetivos del programa AMB 496/93 y PB 95-0805 de la DGICYT. Se agradece la ayuda prestada por la IVEI.

## Referencias

- Martínez González, R. M<sup>a</sup>.; Lago, M.; Vaquer, R.; Valenzuela Ríos, J. I. & Arranz Yagüe, E. (1996 a). *Geogaceta*, **19**, 41-44.
- Martínez González, R. M<sup>a</sup>.; Lago, M.; Valenzuela Ríos, J. I.; Vaquer, R. & Salas, R. (1996 b). *Geogaceta*, **20 (7)**, 1687-1690.
- Velde, B. (1985). *Clay Miner. Develop. in Sedim.*, **40**. Elsevier

## CARACTERÍSTICAS PETROLÓGICAS Y GEOQUÍMICAS DE LOS BASALTOS TRIÁSICOS DE TASSENT (ALTO-ATLAS CENTRAL, MARRUECOS).

B. Bougadir<sup>(1)</sup>, D. Morata<sup>(2)</sup>, E. Puga<sup>(3)</sup> y M. Bouabdelli<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup>Département de Géologie, Faculté des Sciences et Techniques. B.P. 618 Guéliz Marrakech. Marruecos.

<sup>(2)</sup>Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real, Cádiz. e-mail: diego.morata@uca.es

<sup>(3)</sup>Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Univ Granada. Fac. Ciencias. Av. Fuentenueva, s/n, 18002 Granada. e-mail: EPUGA@GOLIAT.UGR.ES

<sup>(4)</sup>Département de Géologie, Faculté des Sciences. B.P. S15 Marrakech. Marruecos.

El Alto Atlas central es una porción de la cordillera intracontinental mesozoica atlásica, constituida fundamentalmente por series de rocas carbonatadas. Está estructurado en sinclinales abiertos (depocentros) separados por anticlinales cerrados ("rides"), que siguen las direcciones de las fallas tardi-hercínicas (N50 a N60, N80 a N90 y N120). En el núcleo de los anticlinales afloran rocas plutónicas jurásicas y coladas basálticas de edad triásica (Chévremont, 1977).

Las rocas volcánicas aparecen estrechamente asociadas a los niveles lenticulares de arcillas yesíferas rojas del Trías. Sobre éstas, afloran calizas grises del Lías inferior, sin evidencias de metamorfismo de contacto. Todo este conjunto fue intruido por las rocas plutónicas de edad Jurásica. El espesor de los diferentes niveles de rocas volcánicas es muy variable (5-60 m.), pero dada la inexistencia de niveles de referencia, no se han podido determinar el número preciso de coladas presentes en este afloramiento. En general, las partes superiores de estas coladas son muy vesiculares, presentando una fina película brechificada, de carácter monogénico. Localmente se observan delgados niveles de pillow-lavas (1 m de potencia máxima) sobre una base masiva, con desarrollo grosero de disyucción columnar.

Estos basaltos presentan una transformación secundaria, sin deformación penetrativa, caracterizada por la neoformación de minerales metamórficos tales como albita, clorita, epidota y pumpellyita, indicativos de condiciones metamórficas de bajo grado. Además de estos minerales metamórficos, cuarzo, calcita y óxidos de hierro aparecen sistemáticamente rellenando vacuolas.

Petrográficamente se pueden definir dos facies principales: una localizada en las zonas más profundas, constituida por fenocristales de olivino, clinopiroxeno y plagioclasa, y un segundo tipo, caracterizado por un mayor predominio de plagioclasa y la ausencia de olivino, lo que le confiere un carácter más diferenciado. La disposición geométrica de estas dos facies sugiere una génesis como consecuencia de un mecanismo de fraccionamiento gravitacional de olivino y/o piroxeno.

Los análisis por microsonda realizados sobre los restos de fenocristales de piroxenos muestran que éstos se proyectan en el campo de los diopsidos ( $Wo_{49}En_{36}Fs_{15}$ ), presentando bajos contenidos en  $Al_2O_3$  (0.3%), sin presencia de  $Al^{VI}$  y con valores de  $Cr_2O_3 < 0.05\%$ . Los valores de  $[mg]$  (0.724 - 0.830) indican un bajo grado de diferenciación de estos basaltos. Los

contenidos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son característicos de piroxenos subalcalinos y, junto a los bajos contenidos de  $\text{TiO}_2$  ( $<0.05\%$ ) permiten clasificarlos como piroxenos de basaltos toleíticos.

Estos basaltos se caracterizan geoquímicamente por bajos contenidos en  $\text{TiO}_2$  y presencia de cuarzo normativo. Únicamente los términos menos diferenciados presentan olivino normativo. El tránsito desde basaltos con olivino normativo a basaltos con cuarzo normativo está en concordancia con las variaciones de MgO (del 15 al 8%) y confirman los procesos de fraccionamiento de olivino y/o piroxeno identificados petrográficamente. Los contenidos de  $\text{TiO}_2$  son típicos de basaltos toleíticos, y las relaciones de Nb/Y y Ti/V permiten precisar la afinidad toleítica de estos basaltos.

Los espectros de elementos traza normalizados al N-MORB presentan enriquecimientos en K, Rb, Ba y Th, y valores de P, Zr, Hf, Sm, Ti e Y próximos a la unidad. Estos basaltos presentan un enriquecimiento en tierras raras ligeras sobre las pesadas, con valores de  $(\text{La/Lu})_n$  variables entre 3.16 y 5.88. Los patterns de elementos traza normalizados al N-MORB, así como el de las tierras raras a los condritos, son los típicos de las toleitas continentales.

La proyección de la composición química de estos basaltos triásicos en diversos diagramas de discriminación geotectónica apuntan a una génesis en un ambiente de intraplaca continental. Por otro lado, los valores de relaciones entre diferentes elementos inmóviles (Ti/V, Zr/Y, Zr/Nb, La/Nb) confirman el carácter toleítico de estos basaltos y muestran una gran similitud con los valores encontrados por Bertrand (1991) en las toleitas continentales triásicas del Alto Atlas Occidental. En ambos casos, este magmatismo está genéticamente relacionado con las primeras fases distensivas de la apertura del Atlántico Central.

## AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo se ha realizado en el marco del Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-0187.*

## Referencias

- Bertrand, H. (1991). *in*: Magmatism in extensional structural settings. The Phanerozoic African Plate. A.B. Kampunzu et R,T, Lubala, (eds.), *Springer-Verlag*, p. 147-188.
- Chévremont, P. (1977). *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 294, *série II*, 1493-1499.

## ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA DE CIRCULACIÓN HIDROTERMAL EN GRANITOS MINERALIZADOS (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

E. Garcia<sup>(1)</sup>, E. Vindel<sup>(1)</sup>, J.A. López<sup>(1)</sup>, M.C. Boiron <sup>(2)</sup> y M. Cathelineau<sup>(2)</sup>

1 Dto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Complutense, 28040 MADRID, ESPAÑA

2 Cregu, BP23, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, Francia

En este trabajo se ha realizado un análisis de la geometría de migración de paleofluidos a través de microfisuras en granitos, con o sin mineralización, del Sistema Central Español. Para este estudio se tomaron muestras orientadas perpendicularmente a los haces filonianos intragraníticos de cuarzo con wolframita de dirección N40-60°E y N20-30°E de San Rafael (Segovia) y ocho pares de muestras orientadas de granitos sin mineralizar en un área de 5x4km. alrededor de la mineralización. La geometría y cronología de los planos de inclusiones fluidas (PIF) se han estudiado mediante un microscopio de platina graduada para el análisis bidimensional y un analizador videográfico interactivo para el análisis tridimensional.

### Caracterización de los fluidos

Previamente al análisis de orientaciones y a partir de estudios microtermométricos y de microsonda Raman se han caracterizado los fluidos que circularon por las microfisuras. La historia hidrotermal de estos fluidos es considerablemente compleja, de forma que se han podido identificar hasta siete tipos diferentes de inclusiones fluidas, que se pueden agrupar en tres tipos de fluidos: (1) Fluidos hipersalinos representados por inclusiones trifásicas, Lw-s, (2) Fluidos acuoso-carbónicos representados por tres tipos diferentes de inclusiones: (i) fluidos H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> representados por inclusiones Vc-m-w (ii) fluidos H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>-(CH<sub>4</sub>) representados por inclusiones Vc-w, (iii) Fluidos H<sub>2</sub>O-NaCl-(CO<sub>2</sub>)-CH<sub>4</sub> representados por inclusiones Lw-c y Lw-m y finalmente (3) Fluidos acuosos (H<sub>2</sub>O-NaCl) representados por inclusiones tipo Lw1 y Lw2.

### Estudio de planos de inclusiones fluidas

El análisis de los planos de inclusiones fluidas en la mineralización de S. Rafael indica un cambio en la composición del fluido a lo largo de orientaciones preferentes. De esta forma las inclusiones hipersalinas muestran claras orientaciones en planos N40±10°E. Este fluido, restringido al greisen y borde de las venas, representa las fases más tempranas del proceso hidrotermal.

Las inclusiones acuoso-carbónicas se disponen según N50±10°E y N20±10°E y están relacionadas con los filones mineralizados de dirección NE-SW. Finalmente los fluidos acuosos presentan mayor dispersión de orientaciones, N20±10°E, N50±10°E, N140±10°E, N100±10°E, N-S y E-W. Los PIF en las muestras regionales muestran direcciones preferentes N50±10°E y N100±10°E y no se observan importantes variaciones en las trayectorias con el tipo de granito. Por lo que se refiere a los diferentes tipos de fluidos, el fluido hipersalino está totalmente ausente en las muestras de granitos sin mineralizar y las inclusiones acuoso-

carbónicas se restringen a las zonas más próximas a los filones wolframíferos. Las inclusiones fluidas acuosas se encuentran en PIF con variedad de orientaciones, N-S ,  $N50\pm 10^\circ E$   $140\pm 10^\circ E$  y  $N100\pm 10^\circ E$ .

### **Conclusiones**

Los resultados obtenidos ponen de relieve que la circulación de fluidos en los distintos granitos de este área del Sistema Central se ha realizado de forma homogénea siguiendo la pauta del campo de esfuerzos regional, aunque es posible reconocer algunas heterogeneidades locales. Los fluidos carbónicos siguen direcciones preferentes paralelas a la dirección filoniana y están registrados solo en las inmediaciones de la mineralización, lo que pone de manifiesto su relación con el transporte y precipitación del wolframio.

### **Agradecimientos:**

Este estudio ha sido financiado con los fondos del proyecto JOU-CT93-0318 (CEE-DG XII-G) de la Unión Europea "Fluid behaviour in the upper crystalline crust: A multidisciplinary approach".

## **COMPOSICIÓN Y ORIGEN DE LOS FLUIDOS ASOCIADOS A FILONES DE CUARZO ESTÉRIL (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)**

T. Martín Crespo<sup>(1)</sup>, J.A. López<sup>(1)</sup>, D. Banks<sup>(2)</sup> y E. Vindel<sup>(1)</sup>

1 Dto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Complutense 28040 Madrid. España

2 Dto. Earth Sciences. University of Leeds. LS2 9JT. Gran Bretaña

El Sistema Central Español ha sufrido una intensa actividad hidrotermal durante al menos 200 m.a. Durante este periodo de tiempo se han sucedido una serie de manifestaciones hidrotermales, que por orden cronológico están representadas por mineralizaciones de W, Sn, sulfuros, F, Ba y finalmente filones de cuarzo sin mineralizar. El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de los fluidos tardíos atrapados en los filones estériles y establecer correlaciones con los fluidos más precoces. Para ello se han seleccionado dos filones intragraníticos de dirección N20°E y potencias entre 1 y 5m situados al sur de Colmenarejo (Madrid). Están constituidos por cuarzo masivo, lechoso, en los bordes de las venas y por cristales de cuarzo transparentes en el centro. Se reconocen algunos carbonatos asociados a materia orgánica siguiendo planos de crecimiento de los cristales o rellenando fracturas en los bordes de los cristales.

La caracterización de los fluidos se ha realizado sobre las inclusiones fluidas atrapadas en el cuarzo transparente, en el que las condiciones de observación era adecuadas. Se han identificado tres tipos de fluidos acuosos: (i) inclusiones fluidas Lw1: H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> con una salinidad entre 0 y 0.7 %eq. NaCl y TH entre 170 y 295°C. Las bajas temperaturas eutécticas del hielo (-50°C a -40°C) indican que el fluido contiene cantidades significativas de CaCl<sub>2</sub> en solución. (ii) inclusiones Lw2 con Te entre -65°C y -60°C lo que significa que pertenecen al sistema H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Presentan salinidades alrededor del 25 %eq NaCl y TH entre 90 y 160°C. (iii) inclusiones fluidas hipersalinas (H<sub>2</sub>O-NaCl) con salinidad entre 29-35 %eq NaCl. y TH entre 60 y 165°C. Los fluidos atrapados en filones de W(Sn), con los que se pretende establecer comparaciones, son mucho más complejos y están caracterizados por inclusiones fluidas acuoso-carbónicas H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>-(CH<sub>4</sub>), tempranas y por inclusiones acuosas (H<sub>2</sub>O-NaCl) más tardías. Los fluidos atrapados en las fluoritas del Sistema Central son acuosos y de baja salinidad y temperatura.

La primera etapa de circulación de fluidos, en los filones de cuarzo estéril, se caracteriza por la baja salinidad y moderada temperatura (Lw1). La precipitación del cuarzo puede haber estado favorecida por un progresivo enfriamiento y por una reacción con la roca encajante que provocaría un aumento en Ca de las soluciones (Lw2). La última fase hidrotermal está representada por un fluido hipersalino (Lw-s) con una importante disminución del Ca en solución, debido a la cristalización de los carbonatos. Este fluido hipersalino representa uno de los últimos eventos hidrotermales del Sistema Central.

Se han realizado análisis de Cl, Br y Na según la técnica "crush-leach" de Yardley et al. (1993) en los cuarzos sin mineralizar, en cuarzo con mineralización de W-Sn y en fluoritas. La relación Cl/Br (molar) es de 710 para los fluidos altamente salinos (Lw2) atrapados en los cuarzos estériles seleccionados, lo que les hace comparables a la del agua del mar (655),

previamente a la precipitación de halita. Los fluidos tempranos asociados al W(Sn) presentan valores superiores (1010) y los fluidos asociados a fluoritas tienen relaciones Cl/Br (molar) de 3850, lo que indica una relación con la disolución de evaporitas por fluidos débilmente salinos. En conclusión hay que hacer constar que los distintos tipos de mineralizaciones del Sistema Central están relacionados con diferentes procesos y mecanismos de precipitación.

**Agradecimientos:** Este estudio ha sido financiado con los fondos del proyecto JOU-CT93-0318 (CEE-DG XII-G) de la Unión Europea y con una beca de "Formación de Personal investigador" de la C.A.M.

## CROMITITAS PODIFORMES REFRACTARIAS EN LA TRANSICION MANTO-CORTEZA. PROPUESTA DE MODELO GENETICO EN EL YACIMIENTO MERCEDITA (CINTURON OFIOLITICO MOA-BARACOA, CUBA).

J. Proenza<sup>(1,2)</sup>, F. Gervilla<sup>(3)</sup> y J.C Melgarejo<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología. Instituto Superior Minero-Metalúrgico de Moa. Las Coloradas s/n. 83320, Moa, Holguín, Cuba.

<sup>(2)</sup> Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n 08028, Barcelona.

<sup>(3)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada) y Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.

El yacimiento Mercedita es un depósito de cromitas podiformes localizado en el Cinturón Ofiolítico Mayarí-Baracoa (parte oriental de la Isla de Cuba). Los cuerpos de cromititas presentan geometría lenticular concordante con la foliación y lineación de las peridotitas encajantes. Las peridotitas encajantes son esencialmente harzburgitas, aunque en la mayoría de los casos, las cromititas presentan una envolvente dunitica de espesor variable. La composición química de la cromita presenta un rango de variación de la relaciones #Cr (100Cr/(Cr+Al)) entre 41.53 y 53.30, y #Mg (100Mg/(Mg+Fe)) entre 61.70 y 77.57.

Este reducido intervalo composicional (contenido de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 34.44 y 42.5% en peso y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 25 y 33% en peso) es típico de cromititas podiformes de grado refractario (Leblanc y Violette, 1983). Una característica importante de las lentes de cromititas es que engloban cuerpos tabulares de gabros, alineados paralelamente a la orientación de la lente. Las relaciones de las cromititas con el encajante indican texturas de reemplazamiento. En los contactos de las cromititas con los cuerpos de gabros englobados, los granos de clinopiroxeno y plagioclasa son reemplazados por cromita. En estos contactos los cristales de cromita contienen inclusiones de clinopiroxeno de igual composición al clinopiroxeno presente en el gabro englobado, lo cual es una evidencia de reemplazamiento del gabro.

Las características esenciales de las cromititas de Mercedita son: a) asociación de los cuerpos de cromitita a potentes secuencias de harzburgitas y dunitas; b) cuerpos tabulares de gabros englobados en las cromititas y c) texturas de reemplazamiento de gabro por cromitita. Estas características son difícilmente explicables a partir de un modelo clásico (Lago et al., 1982) de precipitación directa de cromita en conductos de circulación magmática.

En este trabajo se sugiere que un ambiente intraoceánico de transición entre una zona de suprasubducción y una cuenca de *back arc* es el más favorable para explicar la mayoría de los rasgos de las cromititas que forman el yacimiento Mercedita. En este contexto, fundidos hidratados y relativamente oxidados de la placa que subduce, pueden ascender por flujo poroso a través de harzburgitas permeables de una antigua litosfera oceánica.

Cuando estos fundidos alcanzan la base de la corteza, son refractados hacia el contacto peridotita-gabro (los gabros son impermeables al flujo poroso; Toramaru y Fujii, 1986). El flujo de fundido a lo largo de este contacto, en una litosfera enfriada por conductividad,

favorece la reacción del fundido, tanto con las peridotitas como con los gabros, así como su progresivo enfriamiento por conductividad.

En el caso de fundidos relativamente oxidados (como los invocados aquí), el enfriamiento hace que el fundido entre en el campo de estabilidad de la espinela, dando lugar a la disolución de piroxenos, plagioclasas, olivinos y a la cristalización de cromita (Hill y Roeder, 1974). Extensos volúmenes de cromitas con composición homogénea pueden ser explicados asumiendo un sistema abierto y bajas tasas de enfriamiento para la litosfera en una zona de suprasubducción con continuo aporte de fundido. Estos presentan una composición constante al estar en equilibrio con las dunitas que constituyen los canales de alimentación (Kelemen et al., 1995).

Este modelo permite explicar: 1) las relaciones espaciales entre la cromita y las rocas encajantes, sobre todo la presencia de los cuerpos de gabros incluidos; 2) el quimismo mineral de la cromita (rica en Al), considerando que la cromita en equilibrio con basaltos de *back arc* presentan relaciones de Cr y Ti similares a los de la cromitas cristalizadas a partir de MORB (Arai, 1994); 3) la presencia de minerales hidratados como inclusiones en la cromita, lo cual estaría de acuerdo con la naturaleza hidratada del magma parental.

#### **Referencias:**

- Arai, S. (1994). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **59**, 279-293.  
Hill, R. y Roeder, P. (1974). *J. Geol.* **82**, 709-729.  
Kelemen, P.B., Whitehead, J.A., Aharonov, E. y Jordahl K.A. (1995). *J. Geophys. Res.* **100**, 475-496.  
Lago, N.L., Rabinowicz, M. y Nicolas, A. (1982). *Journal Petrol.* **23**, 103-125.  
Leblanc, M. y Violette, J.F. (1983). *Econ. Geol.* **78**, 293-301.  
Toramaru, A. y Fujii, N. (1986). *J. Geophys. Res.* **91**, 9239-9252.

## CONCENTRACION Y FRACCIONACION DE Pt Y Pd EN ARSENIUROS DE NIQUEL DEL YACIMIENTO DE Ni-Cu DE KYLMAKÖSKI (CINTURON DE NICKEL DE VAMMALA, SUROESTE DE FINLANDIA)

F. Gervilla<sup>(1)</sup>, H. Papunen<sup>(2)</sup> y K. Kojonen<sup>(3)</sup>

- (1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-C.S.I.C.), Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.  
(2) Institute of Geology and Mineralogy, University of Turku, FIN-20500 Turku 50, Finlandia.  
(3) Geological Survey of Finland, Betonimiehenuja 4, FIN-02150 Espoo, Finlandia.

El yacimiento de Ni-Cu de Kylmaköski se localiza en el suroeste de Finlandia, en el extremo suroriental del Cinturón de Nickel de Vammala. La mineralización encaja en un cuerpo máfico-ultramáfico diferenciado de edad precámbrica (1.856 Ma; Papunen, 1980), y está cortada por diques leucocráticos, generados por la intrusión de fundidos graníticos procedentes de la fusión parcial de los gneisses circundantes (Marshall y Mancini, 1994).

Los sulfuros de Ni-Cu presentan, principalmente, una textura diseminada, intergranular entre los cristales *cumulus* de olivino, la cual ha sido interpretadas por Papunen (1980) a partir de la cristalización de un líquido sulfurado inmiscible segregado del magma silicatado. No obstante, en el yacimiento se observan, además, filones de sulfuros de decenas de metros de longitud y entre 10 y 20 cm de espesor, que se enriquecen lateralmente en arseniuros de níquel. Estos filones muestran hastiales de cloritita y sus zonas más ricas en arseniuros de níquel se asocian, sistemáticamente, a diques leucocráticos.

En la mineralización filoniana del yacimiento de Kylmaköski se pueden diferenciar tres asociaciones minerales: 1) una asociación de sulfuros de Fe-Ni-Cu compuesta por pirrotina, pentlandita y calcopirita, con menores cantidades de cubanita, esfalerita y argentopentlandita; 2) una asociación mineral en la que los sulfuros de Fe-Ni-Cu son reemplazados por niquelina y gersdorfitita, y que contiene, además, abundantes granos de pequeño tamaño (<20  $\mu\text{m}$ ) de sudburyita (PdSb) y menores proporciones de molibdenita, ullmanita, stibnita, galena y breitaupthita; 3) una asociación de arseniuros de níquel localizada en pequeñas fracturas en la cloritita de los hastiales, compuesta por niquelina, maucherita y cobaltita, con menores proporciones de calcopirita, cubanita, sperryllita ( $\text{PtAs}_2$ ), sudburyita, electrum, galena, altaita y pilsenita.

Estas asociaciones se generaron mediante la removilización, por medio de la intrusión de fundidos graníticos, de unas paragénesis magmáticas originadas por la segregación de un líquido residual rico en As a partir del líquido sulfurado, tras la cristalización de la solución sólida monosulfurada. La composición química de la gersdorfitita y la cobaltita en las asociaciones 2 y 3 indica una temperatura de equilibrio de 500-600°C, congruente con la del pico metamórfico de los gneisses del entorno (~600-670°C; Marshall y Mancini, 1994), durante el cual se generaron los fundidos graníticos.

En el depósito de Vammala se pueden observar evidencias de la diferenciación magmática descrita ya que aparece una mineralización primaria tardía (~800°C) compuesta por niquelina y maucherita con calcopirita, cubanita y pentlandita intersticiales. En esta

asociación la niquelina muestra un contenido medio de Pd de 50 ppm, y la maucherita de 75 ppm. Estos minerales contienen, además, abundantes inclusiones submicroscópicas ( $< 1\mu$ ) de sudburyita, galena, altaita y electrum.

Mientras que en la asociación 1 no se ha encontrado ni Pt ni Pd, la asociación 2 contiene abundante Pd en forma de sudburyita y en solución sólida en la niquelina (hasta 38 ppm). La asociación 3 es especialmente rica en Pt, el cual se concentra mayoritariamente en la sperrylita y, en menores cantidades, en la cobaltita y la pilsenita (hasta un 1% en peso). En esta asociación, el Pd se concentra en los escasos cristales de sudburyita existentes, en solución sólida en la maucherita (~102 ppm) y, en menor proporción, en la cobaltita más rica en Ni (~25 ppm).

La distribución del Pt pone de manifiesto un comportamiento geoquímico incompatible ya que se concentra, preferentemente, en las fases arseniuradas más tardías. El Pd, sin embargo, aunque muestra contenidos en la mineralización arseniurada mil veces superiores a los de la sulfurada (Papunen, 1989), se concentra en forma de sudburyita. El Pd restante se disuelve en la red de la niquelina o, preferentemente, en la de la maucherita (cuando esta fase está presente en la asociación mineral), tal y como predicen los resultados experimentales en el sistema Pd-Ni-As a 450°C (Gervilla et al., 1994). En la mineralización tardimagmática de Vammala, la fraccionación de Pd entre niquelina y maucherita es mucho menos acusada, lo cual está igualmente de acuerdo con los resultados experimentales a 790°C, en el citado sistema.

### **Rereferencias:**

- Gervilla, F., Makovicky, E., Makovicky, M. y Rose-Hansen, J. (1994). *Econ. Geol.* 89: 1630-1639.
- Marshall, B. y F. Mancini (1994). *Chem. Geol.* 116: 203-227.
- Papunen, H. (1980). *Geol. Soc. Finland, Bull.* 52: 129-145.
- Papunen, H. (1989). In M.J. Prendergast & M.J. Jones (Eds) *Magmatic sulfides-the Zimbabwe volume*. IMM, London, 165-176.

## **CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E IMPLICACIONES GENÉTICAS DE LAS MINERALIZACIONES DE CROMITA DE CALZADILLA DE LOS BARROS (BADAJOZ)**

S. Monterrubio<sup>(1)</sup> y R. Lunar<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. E.U.P. de Zamora.

<sup>(2)</sup> Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense.

Los macizos serpentiniticos de Calzadilla de los Barros -Cerro Cabrera y Cabeza Gorda se encuentran asociados espacialmente a rocas precámbrico-cámbricas de naturaleza detrítica, calcárea y volcánica del Dominio Zafra-Monesterio. Las serpentinitas no inducen metamorfismo de contacto en el encajante, muestran paragénesis compatibles con el metamorfismo regional, las esquistosidades presentes coinciden con las locales, muestran contactos subconcordantes con los materiales que las engloban y su quimismo parece indicar un origen oceánico (Arriola et. al, 1984; Aguayo, 1985). Estas características concuerdan con las de peridotitas de tipo Alpino y han sido interpretadas como olistrolitos dentro de sucesiones precámbricas sinorogénicas (Quesada et al., 1990).

La cromoespinela es habitualmente el único relicto de la paragénesis original de estas rocas, las cuales han sido transformadas a serpentina, magnetita y en menor proporción talco, clorita, carbonatos, ilmenita y ópalo. A pesar de la serpentización total es posible distinguir, en muestras con deformación escasa, pseudomorfos de olivino, piroxenos y localmente anfíbol. En base a un número elevado de estudios petrográficos realizados por ENADIMSA en una campaña de exploración se establece que la roca debió estar formada por harzburgitas que engloban abundantes masas irregulares de dunitas (Nodal, com. pers.).

En Cabeza Gorda la mineralización consiste en un cuerpo lenticular de aproximadamente 30m de longitud por 1,5m de potencia y escasa continuidad en profundidad, mientras que en Cerro Cabrera está formada por fragmentos de cromititas dispersos en varias áreas, sin que se hallan observado in situ. Las muestras analizadas de Cabeza Gorda son predominantemente masivas y muy fracturadas mientras que las de Cerro Cabrera están formadas por acumulados magmáticos de granos redondeados con contenidos variables de silicatos intergranulares.

La composición química de los núcleos de cromita es muy homogénea e indica un origen ofiolítico (Monterrubio, 1991). El Cr y el Al dominan a partes iguales, siendo muy escaso el contenido en Fe<sup>+3</sup>. En los cationes divalentes existe mayor variabilidad entre mineralizaciones de ambos macizos, dominando Mg en Cerro Cabrera y Fe<sup>+2</sup> en Cabeza Gorda. Las mayores heterogeneidades composicionales se observan en los bordes de grano, debido a la alteración que originan los procesos de serpentización y metamorfismo, siendo la zona alterada proporcional a la cantidad de matriz silicatada.

Los bordes de grano muestran enriquecimientos generalizados de Fe<sup>+3,+2</sup> en Cabeza Gorda, mientras en Cerro Cabrera se originan coronas externas enriquecidas en Cr y Fe<sup>+2</sup>. Datos preliminares sobre contenidos de Elementos del Grupo del Platino (EGP) -estudio en curso son acordes con los de las cromititas podiformes.

Como conclusión podemos decir que los caracteres morfológicas, químico-mineralógicos y distribución de EGP concuerdan con las características petrológicas, geoquímicas y tectónicas del encajante y sugieren un origen magmático en un contexto de corteza oceánica. Mas concretamente, siguiendo la clasificación de Dick y Bullen (1984), nos hallaríamos ante peridotitas de Tipo I cuyo origen más probable está en una dorsal mediooceánica.

### **Referencias:**

- Aguayo, J.M. (1985). *Tesis de Licenciatura. Universidad de Bilbao*. 110 p.
- Arriola, A., Cueto, L., Fernández Carrasco, J. & Garrote, A. (1984). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 8: 147-168.
- Dick, H. & Bullen, T. (1984) *Contrib. Mineral. Petrol.* , 86: 54-76
- Monterrubio , S. (1991). *Tesis Doctoral, Universidad Complutense*. 337p.
- Quesada, C. , Apalategui, O., Eguiluz, L., Liñan, E. & Palacios, T. (1990) En: *The pre-mesozoic geology of Iberia. Springer Verlag.*, 252-258.

## A NEW APPROACH TO THE MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF THE Zn (Pb) MINERALIZATION FROM THE PIERREFITTE - CARBOIRE -NERBIOU ORE DEPOSITS. (CENTRAL PYRENEES, FRANCE)

A. Cadarso <sup>(1)</sup>, F. Tollon <sup>(1)</sup>, F. Velasco <sup>(2)</sup>, A. Pesquera <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lab. de Minéralogie de Toulouse. Univ. Paul Sabat. 39, allées J. Guesde. F-31000 Toulouse, France.

<sup>(2)</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología. Univ. País Vasco. Apdo-644. E-48080 Bilbao, Spain.

Stratiform and vein Zn-Pb sulphide mineralizations of Central Pyrenees occur in upper Ordovician and lower Devonian metasediments (Bois J.P. and Pouit G., 1976; Dagallier G., 1981). These materials have been affected by a regional deformation at low-pressure metamorphism (epizone to mesozone) during the Hercynian orogeny. Sphalerite is predominant in ore deposits, being accompanied by galena, pyrrhotite, chalcopyrite and/ or pyrite, and occasionally by magnetite and arsenopyrite. Ni-Co, Ge-Ga, Sn, Pb-Sb, Ag and Au minerals occur as trace components in the sphalerite and its presence (Ge-Ga minerals) is characteristic of this district.

Three Zn-Pb ore deposits, hosted in rocks of different age and nature, have been considered: Carboire, Pierrefitte and Nerbiou (Table 1). In these deposits metamorphic processes have given rise to several textural and mineralogical changes on sulphides, depending of their nature and rheological characteristics. Therefore, brittle minerals such as pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite have a ductil behaviour showing microfolding, kinking and twinning as principal microstructures. Likewise, granoblastic textures have been observed in the sphalerite rich ores.

FEATURES		CARBOIRE	PIERREFITTE	NERBIOU
GEOG. SITUAT.		East-central Pyrenees	Central Pyrenees	Central Pyrenees
GEOL. POSITION		Marimana Dome	Pierrefitte Dome (core)	Pierrefitte Dome (border)
	MAJOR ORE	sph-gal	sph-mgt-gal	sph-mgt-gal-po
	MINOR ORE	po-cpy-py	po-cpy-po-arspy	cpy-arspy-py
	GANGUE	Fe/Mg carb-qtz-chlorite	amph (grun-horn)-chlor	Fe/Mg carb-chlor-qtz
		musc-alb-chloritoid-graph	biot-qtz-Fe/Mg carbonates	biot-musc-amph (grun-horn)
HOST ROCK	(NATURE)	carbonate-bearing schists associated to black shales	sed-volcanic complex (breccias-tuffs-limestones)	banding limestones
HOST ROCK	(AGE)	lower Devonian (Emsian)	upper Ordovician (Ashgill)	lower Devonian (Gedinian)
MORPHOLOGY		stratiform	stratiform-vein type-stockw.	vein type-stratiform
METAMORPHISM		epizone- green schists facies	epizone- green schists facies	epizone- green schists facies
		musc-alb-qtz subfacies	qtz-alb-epid-biot subfacies	qtz-alb-epid-biot subfacies

Table 1. Main features of the Carboire-Pierrefitte-Nerbiou ore deposits, Central Pyrenees.

Electronic microprobe analyses (Cameca SX 50) reveal the following average contents for major and Ge-Ga elements in sphalerite and pyrrhotite from Pierrefitte, Carboire and Nerbiou ore deposits:

	SPHALERITE						PYRRHOTITE						SPHALERITE					
	n	Fe (wt. %)			n	Fe (wt. %)			n	Ge (ppm)			Ga (ppm)					
		mean	min	max		mean	min	max		mean	min	max	mean	min	max			
PIERREFITTE	58	6.8	3.4	10.3	12	59.7	58.6	60.7	76	141	87	971	92	6	720			
CARBOIRE	53	5.86	5.8	7	11	59.3	58.6	59.7	42	68	6	363	70	0	1044			
NERBIOU	8	7.13	7.1	9.4	11	60.3	58.9	61.5	11	12	0	63	81	0	391			

Table 2. Fe (% wt.) / Ge-Ga (ppm) contents in sphalerite and pyrrhotite from the Pierrefitte-Carboire-Nerbiou ore deposits. n= number of samples.

The mineralogical differences between the deposits depend on the quantity and type of trace minerals, as much as the presence or not of some iron minerals (magnetite, pyrrhotite, pyrite- for each deposit. Pierrefitte ores have a wide compositional range, and it is possible to distinguish two types of sphalerites with a particular mineral association : (1) a Fe-enriched set (9-10 % wt.), linked to pyrrhotite and magnetite, and (2) a Fe-depleted set (3-7 % wt.), linked to pyrite, galena, and chalcopyrite. The sphalerites from Nerbiou and Carboire show a more homogeneous composition than Pierrefitte's; on the other hand, the Fe contents in Carboire's (5-7 %) are lower than Nerbiou's (7-9 % wt.).

Ge-sphalerite contents are higher in mineralization hosted by Ordovician rocks (Pierrefitte) than hosted by Devonian rocks (Nerbiou). Anomalous high Ge-Ga minerals, especially in Pierrefitte and Carboire, may due to the presence of tiny Ge-Ga minerals (oxides, sulphides, germanates -Oudin et al., 1988-) included within the sphalerite, as a consequence of the metamorphic remobilization during the Hercynian orogeny. The abundance of these Ge-Ga minerals, as well as the Ni-Co minerals (gersdorffite, cobaltite, ullmanite, etc) may be considered as one of the more notable features of this Pyrenean district.

Regional deformation and metamorphism on banded and cross-cutting sulphide ores suggest a general pre-synkinematic genesis of possible exhalative character (sedex) for the most of the cited mineralizations. In addition, several late hydrothermal stages involving remobilizations (carbonate / quartz vein infilling of possible Alpine-Pyrenean age) associated to distensive tectonics occurs.

#### Acknowledgement:

The realization of this study has been possible thanks to the Basque Government, by means of a grant from the Researchers Formation's Program of the Department for Research, Universities and Education.

#### References

- Bois J.P., Pouit G. (1976). Bull. BRGM. 2ème. sér., sect. II n° 6, pp 543-567.  
 Dagallier G. (1981). Sci. Terre, 24, n°3, pp. 261-266.  
 Oudin E., Pouit G., Tollon F. (1988). Bull. Minéral. 111, pp. 49-63.

## **EL FILÓN ANA (BIELSA, HUESCA): ASPECTOS ESTRUCTURALES E IMPLICACIONES GENÉTICAS**

A. Yuste, I. Subías y C. Fernández-Nieto

Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza

El filón Ana se localiza a unos 2 km al N de la localidad de Bielsa (Pirineos Centrales, Huesca), en el distrito minero de Bielsa-Parzán. Se encuentra, desde el punto de vista geológico, en la Zona Axial Pirenaica (Seguret, 1970) y aparece rellenando una fractura del plutón granítico de Bielsa sobre el cual aparecen areniscas rojas triásicas y, discordantes sobre éstas, calizas cretácicas. Estos materiales constituyen en la zona el autóctono del Manto de Gavarnie, principal accidente tectónico del área de estudio. Cabe destacar la presencia de una serie de fallas E-W, de grandes dimensiones, anteriores a la tectónica de cabalgamientos alpina, ya que éstos las fosilizan, con las que se podría relacionar la fractura ocupada por el yacimiento estudiado.

El filón tiene dirección E-W y buzamiento subvertical, su potencia oscila entre 15 cm y 1.5 m, su longitud mínima es de 124 m y se ha podido estimar un desarrollo vertical de al menos 150 m. Presenta como rasgo estructural más evidente un bandeo constituido por bandas centimétricas a decimétricas de fluorita y galena. En contacto con el hastial S o en todo el filón, cuando la potencia disminuye, el bandeo es más fino y está formado por bandas milimétricas, discontinuas, de sulfuros, fluorita, carbonatos, y barita. Como rasgos específicos hay que destacar: a) la presencia de una banda de fluorita brechoide cementada por galena de unos 15 cm de potencia y escasa longitud, y b) la existencia de encajante granítico dentro del filón, en forma de banda aboudinada discontinua de 60 cm de potencia máxima.

La importante deformación sufrida por la mineralización resulta evidente, especialmente en las zonas de bandeo más fino, donde presenta verdadera estructura milonítica según Bard (1985) y Yardley et al. (1990), con porfiroclastos de cuarzo y carbonatos, rodeados por una matriz de grano fino bandeada y microplegada. La mayor parte de los indicadores de movimiento observados (estrías; escalones de recristalización; pequeño filón oblicuo al principal, desplazado...) señalan un movimiento sinistral con componente vertical. Sin embargo, ocasionalmente se aprecian evidencias de movimiento presuntamente dextral.

Los estudios texturales, incluidos los realizados sobre superficies pulidas de algunos minerales atacadas con ácidos (galena, esfalerita, piritita y fluorita), también evidencian la deformación sufrida por la mineralización, así como un proceso de recristalización muy generalizado.

Estos hechos impiden abordar la génesis del yacimiento independientemente de la deformación a que ha estado sometido. Las características texturales actuales son consecuencia, en su mayoría, de los procesos de deformación y recristalización que han tenido lugar. Por lo tanto, las numerosas inclusiones fluidas presentes en la fluorita, representarían

los fluidos involucrados en la deformación alpina y no los relacionados con el posible depósito primario. Este hecho se ve corroborado al comprobar que los datos microtermométricos procedentes del filón Ana se ajustan muy bien al rango de valores obtenido por Banks et al. (1991) a partir del estudio de venas de cuarzo, de edad alpina, relacionadas con un pequeño sistema de cabalgamientos asociado al Manto de Gavarnie (Pirineos Centrales).

### **Referencias**

- Banks D.A., Davies G.R., Yardley B.W.D., McCaig A.M. & Grant N.T. (1991). *Geochim. et Cosmochim. Acta* **55**, 1021.1030
- Bard J.-P. (1985). Ed. Masson, 181 pp.
- Seguret M. (1970). Tesis Doctoral, Univ. Montpellier, 155 pp.
- Yardley B.W.D., MacKenzie W.S. & Guilford C. (1990). Ed. Longman Scientific & Technical, 120 pp.

## **CARACTERISTICAS MINERALOGICAS Y GEOQUIMICAS DEL DEPOSITO EPITERMAL DE LA GUITARRA (TEMASCALTEPEC, MEXICO)**

A. Camprubi<sup>(1)</sup>, A. Canals<sup>(1)</sup> y E. Cardellach<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departament de CMDM. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

<sup>(2)</sup> Departament de Geologia. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona

El distrito minero de Temascaltepec se halla situado a 150 km al SW de la ciudad de México y forma parte del cinturón de Ag-Au central de México que abarca desde la zona de Taxco al S hasta la de Guanajuato al N. Su explotación se remonta al siglo XVI, centrandose en la actualidad la actividad minera en el sistema filoniano conocido como "La Guitarra"; la producción actual es de 400Tm/día con unas leyes de 4ppm Au y 350ppm Ag y reservas estimadas para el distrito de 1Mt (Espinosa, 1992).

La geología del área está representada por: 1)el complejo metamórfico de Tierra Caliente, con pelitas negras, filitas y esquistos considerado de edad pre-albiense; 2)granitos de afinidad calco-alcalina y de edad laramídica tardía (alpina temprana); 3)riolitas e ignimbritas del cinturón ignimbrítico mexicano (CIM) de edad Oligoceno-Eoceno inferior y 4)basaltos y andesitas del cinturón neovolcánico transmexicano (CNM) (Garcia-Rodriguez, 1982). El sistema de La Guitarra encaja en los granitos y está constituido por un conjunto de filones, de dirección NW-SE y buzamiento subvertical, de carácter polimetálico (Ag-Au-Zn-Pb) de tipo epitermal de baja sulfuración (adularia-sericita) aparentemente relacionado con las últimas manifestaciones hidrotermales del CIM. La potencia máxima de los filones llega en algunos puntos a los 15 m con corridas de hasta 4,5 km y desarrollo vertical máximo de 500 m. El encajante adyacente a los filones presenta asociaciones minerales típicas de alteración propilitica (clorita, epidota) y sericitica.

Se han distinguido tres episodios mineralizantes caracterizados por asociaciones minerales distintas. En el primero de ellos domina la diseminación de sulfuros de metales de base (Cu-Zn-Fe-Pb), junto con cantidades relativamente menores de argentita y sulfosales de plata. El segundo estadio se caracteriza por presentar ua estructura en bandas y una compleja asociación de sulfosales de plata siendo pearceita-polibasita, proustita-pirargirita y tenantita junto con el electrum los principales minerales portadores de los metales preciosos. En el tercer estadio, la mineralización es menos importante volumetricamente, se dispone en forma de vetillas, es el que presenta leyes en Ag-Au más elevadas, siendo la mineralogía similar a la del segundo. El cuarzo, acompañado de pequeñas cantidades de adularia, carbonatos y fluorita, constituye la ganga de los filones y es especialmete abundante en el estadio dos. La estructura del sistema filoniano refleja una historia polifásica que ha dado lugar al desarrollo de brechas intraformacionales sobre todo en los dos primeros estadios.

Estudios microtermométricos en inclusiones fluidas en cuarzo, fluorita y esfalerita han permitido conocer la salinidad y temperatura de los fluidos en los dos primeros estadios de formación del filón. En el primer estadio se observa una correlación positiva entre la T de fusión del hielo (T<sub>mi</sub>) y la T de homogeneización (T<sub>h</sub>), variando la salinidad entre 5 y el 14% en peso de NaCl y Th entre 162 y 212°C, con relaciones NaCl/CaCl<sub>2</sub> de hasta 0.9. En el

segundo estadio a diferencia del primero, las variaciones de T<sub>m</sub> son menores indicando salinidades entre el 5 y 8% en peso de NaCl, siendo las T<sub>m</sub> medidas muy similares (entre 164 y 210°C). Parecidas temperaturas de formación se han obtenido a partir de tres geotermómetros basados en equilibrios minerales: 1)pirotilpinita-pirargirita: 192±5°C; 2)xantocanita-proustita: 192±10°C y 3)estefanita-argentita+pirargirita: 197±5°C. La coincidencia entre los distintos métodos geotermométricos indica una presión de formación para el sistema compatible con la de la mayoría de los sistemas epitermales de metales preciosos (<0.5kb).

La composición isotópica del cuarzo varía entre +14.8 y +19‰ en el primer estadio, entre +10.6 y +23.5‰ en el segundo y entre +15 y +16‰ en el tercero. La δ<sup>18</sup>O del agua en equilibrio calculada a partir de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas varía entre +1.2 y +5.2‰, entre -4.5 y +5.8‰ y entre +4.2 y +5‰ para los tres estadios citados. Estos valores demuestran la presencia en el sistema de fluidos de origen meteórico, así como de fluidos de origen magmático o equilibrados con rocas magmáticas. En el primer estadio es de destacar la correlación positiva entre la salinidad de las inclusiones y los valores isotópicos más pesados del agua, lo que apunta hacia un proceso de mezcla entre soluciones de características químicas e isotópicas compatibles con un origen superficial y soluciones de probable origen magmático. En el segundo estadio, la ausencia de cambios significativos de salinidad parecía indicar que las variaciones en T<sub>m</sub> eran debidas a un simple proceso de enfriamiento del sistema. Sin embargo, los importantes cambios en la δ<sup>18</sup>O del agua sólo pueden ser explicadas a partir de una mezcla entre un fluido de baja temperatura y baja salinidad, similar a uno de los fluidos presentes en el primer estadio, con un fluido de alta temperatura y baja salinidad, de características isotópicas parecidas a las del segundo fluido del primer estadio pero con salinidades inferiores.

La composición isotópica del azufre de los sulfuros del primer estadio varía entre -5.1 y -1.9‰, exceptuando una muestra de galena que presenta un valor de -12.7‰. La poca variación en δ<sup>34</sup>S de los sulfuros apunta hacia condiciones de T, fO<sub>2</sub> y/o pH poco cambiantes durante la precipitación mineral. La δ<sup>34</sup>S del fluido calculada a partir de las temperaturas de las inclusiones fluidas, alrededor de -1‰ no permite diagnosticar el origen de la fuente del azufre en el sistema, dado que este valor es compatible con un origen magmático o con azufre lixiviado de una roca magmática. La integración de datos obtenidos a partir de las diferentes técnicas geológicas y geoquímicas utilizadas en este estudio, ha permitido reconocer el proceso de mezcla como el responsable de la formación de la mayor parte del sistema filoniano de La Guitarra. Este mecanismo no habría podido ser inferido a partir del análisis de los datos procedentes de cada una de técnicas por separado.

### **Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado a través del Proyecto de la UE, CI1\*-CT94-0075)

### **Referencias**

- Espinosa E.G. (1992). Reporte interno inédito. Incremento Industrial Minero S.A. de C.V., México D.F.
- García-Rodríguez P. (1982) Tesis de Licenciatura. Univ. Aut. de San Luis Potosí, 51pp.

## ORIGEN DE LAS MASAS DE CALCITA Y DOLOMITA DEL SECTOR OESTE DEL ANTICLINAL DE BILBAO

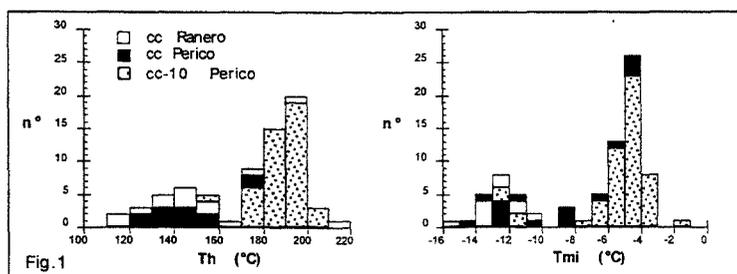
S. Simón <sup>(1)</sup>, A. Canals <sup>(2)</sup> y E. Cardellach <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departament de Geologia. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona

<sup>(2)</sup> Departament de CMDM. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

Los depósitos de calcita de mina Perico y de dolomita de Ranero, se encuentran ubicados en el sector occidental de Vizcaya, próximos a los municipios de Cueto y Ranero respectivamente, distanciados unos 8 Km entre sí. Están encajados, al igual que la mayoría de las mineralizaciones de Fe-Pb-Zn en carbonatos de la Cuenca Vasco-Cantábrica, dentro de materiales del Cretácico Inferior (Aptiense-Albiense), que constituyen los sistemas biosedimentarios urgonianos (Rat y Pascal, 1979). Las reservas probadas en la zona de mina Perico superan el millón de toneladas de calcita, espática en su mayor parte (EVE, com. pers). Tiene forma de bolsada y encaja en las calizas de Jorrios, presentando contactos netos con las mismas. El depósito de dolomita de Ranero está menos definido en cuanto a su forma y tamaño, encaja en las calizas de Ramales y se sitúa cerca de una zona de brechificación hidráulica de escala hectométrica.

Se ha llevado a cabo un estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en muestras de calcita espática procedentes de mina Perico y de Ranero e isotópico (C y O) en calcitas y dolomitas de ambas localidades con el fin de identificar el origen y las condiciones de formación de estas concentraciones de carbonatos así como su posible relación con los indicios metálicos de Zn-Pb(F) de la zona. Los datos de inclusiones fluidas en las calcitas de mina Perico ponen de manifiesto la presencia de dos fluidos con temperaturas y salinidades contrastadas (fig. 1): un fluido I de baja salinidad (6% en peso equivalente de NaCl) y temperaturas de homogeneización cercanas a los 200°C, y un fluido II de salinidad elevada (17% en peso equivalente de NaCl) y temperaturas de homogeneización entre 130 y 160°C. Los datos de las inclusiones en las calcitas de Ranero son parecidos a los del fluido II de mina Perico aunque se observa una mayor dispersión de las temperaturas de homogeneización. Todo ello parece indicar que tanto las calcitas de mina Perico como las de Ranero, registran los dos eventos hidrotermales separados en el tiempo ya señalados por Herrero et al., (1988) en las mineralizaciones de fluorita de la zona de Carranza-Lanestosa



Los datos de los isótopos estables de carbono y oxígeno presentan en un diagrama  $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$  una distribución bien diferenciada en función de la procedencia de las muestras, si

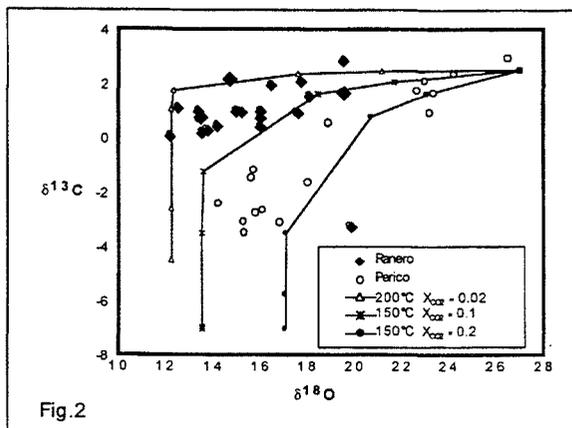


Fig.2

bien en las dos localidades se observa una correlación positiva entre ellos (fig.2). La pendiente de la línea de correlación en los carbonatos de la zona de Ranero es menor que en los de la zona de Perico, si bien ambas líneas se cruzan en un punto con composiciones similares a las de los carbonatos encajantes. Si se asume una misma temperatura de formación para los dos depósitos, tal y como se ha podido deducir a partir de los datos de las inclusiones fluidas, la distinta distribución de las muestras puede modelizarse como un

intercambio entre un fluido de composición original de  $\delta^{18}\text{O} = +3\%$  (SMOW) y  $\delta^{13}\text{C} = -6\%$  (PDB) y la caliza regional en condiciones de  $X_{\text{CO}_2}$  del fluido cambiantes. Así, los fluidos asociados a la formación de la calcita de mina Perico presentarían contenidos en  $\text{CO}_2$  entre el 10 y 20%, comparados con los contenidos entre el 2 y el 10% en los fluidos de Ranero. Con respecto a los datos isotópicos existentes de toda la zona Vasco-Cantábrica se observa que los carbonatos asociados a mineralizaciones de Zn-Pb tienen composiciones parecidas a las obtenidas en la zona de Ranero. Tan sólo los carbonatos en los depósitos de Fe de Gallarta (Gil, 1991), siguen una distribución parecida a los de mina Perico, por lo que es interesante hacer notar que estos fluidos ricos en  $\text{CO}_2$  no parecen estar relacionados con los carbonatos asociados a mineralizaciones de Zn-Pb ni del área estudiada ni en general de la cuenca Vasco-Cantábrica.

## Referencias

- Rat P. & Pascal A. (1979). *Geobios*, Mém.spec.3,385-399  
 Herrero J.M.; Pérez-Alvarez M.; Touray J.C. & Velasco F. (1988). *Bull. Minéral.* **111**, 413-420.  
 Gil P.P. (1991) Tesis doctoral, Univ. del País Vasco, 344pp.

## LAS MINERALIZACIONES DE Zn-Pb EN LOS CARBONATOS TRIASICOS DE PONTONS (BARCELONA)

F. Grandia<sup>(1)</sup>, E. Cardellach<sup>(1)</sup> y A. Canals<sup>(2)</sup>

(1) Departament de Geologia. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona.

(2) Departament de CMDM. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

Las mineralizaciones de Zn-Pb de Pontons constituyen el ejemplo más representativo de depósitos de metales de base encajados en series carbonatadas mesozoicas de los Catalánides. A finales de los años 70 fueron objeto de una campaña de exploración por parte de Río Tinto Minera, S.A. habiéndose estimado unas reservas de 0.5Mt con una ley media del 8% (Zn+Pb) y de relaciones de Zn/Pb de 10/1 (del Palacio, 1980). Estos depósitos se hallan situados a unos 50 km al SW de Barcelona y estan emplazados dentro de los niveles de plataforma del Muschelkalk inferior, el cual se ha dividido en cuatro unidades. La tres inferiores definidas por Calvet y Ramon (1987) como Unidad de Olesa, Unidad de la Vilella Baixa y Unidad de El Brull, están total o parcialmente dolomitizadas (dolomías "grises") debido a fenómenos diagenéticos tempranos a partir de un mecanismo de tipo reflujó (Henton, 1990).

La mineralización se desarrolla en el contacto entre la caliza de la Unidad de la Vilella Baixa y la dolomía "gris". A escala de yacimiento, este límite es totalmente planoparalelo condicionando el carácter estratiforme del cuerpo mineralizado. Sin embargo, existen otras estructuras mineralizadas como pequeños filones o venas. Si bien la presencia de paleokarstificaciones de origen meteórico ha dado lugar a la elaboración de hipótesis singenéticas de relleno kárstico en anteriores trabajos (Andreu et al., 1987), los datos aportados en este estudio apuntan hacia un origen claramente epigenético de la mineralización con procesos de karstificación netamente posteriores.

La paragénesis mineral primaria está constituida por pirita, esfalerita y galena, junto con pequeñas cantidades de dolomita tipo "saddle". La esfalerita se presenta en forma de niveles de 5 a 10 cm de potencia, distinguiéndose dentro de ellos dos conjuntos de bandas claramente diferenciados y sucesivos en el tiempo. La más tardía, muestra un significativo incremento en cadmio respecto a la más temprana. Con frecuencia, la galena desarrolla estructuras de reemplazamiento sobre el bandeado de esfalerita. La paragénesis primaria ha sido alterada por procesos de meteorización tardíos, transformando gran parte de la mineralogía original en carbonatos de Zn (calaminas) y de Pb y en óxidos de hierro.

En el estudio microtermométrico realizado en inclusiones fluidas en esfalerita se han obtenido unas temperaturas de fusión de la última fase sólida (hielo o hidrohalita) alrededor de -23°C indicando salinidades superiores al 23% en peso eq. de NaCl, y temperaturas de homogeneización entre 60 y 80°C. Los datos de los isótopos de C y O de muestras del encajante reflejan una escasa o nula interacción con el fluido hidrotermal ya que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre +23 y +25‰ (SMOW) y de  $\delta^{13}\text{C}$  entre 0 y +2‰ (PDB) coinciden con los de la dolomía "gris" reportados por Henton (1990). Estos valores contrastan con los de la dolomía tipo "saddle", más pobres en  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$ :  $\delta^{18}\text{O}$  de +21.5 a +23.5‰ (SMOW) y  $\delta^{13}\text{C}$  entre +1.4 y

-2.9‰ (PDB). La  $\delta^{34}\text{S}$  de la esfalerita presenta valores entre -1.3 y +3.8‰, menos variables que los de la galena:  $\delta^{34}\text{S}$  entre -25.5 y +1.7‰. La inhomogeneidad tanto de los valores como de su distribución en los depósitos sugieren una probable fuente de azufre a partir de la reducción bacteriana o termoquímica de sulfato de origen evaporítico.

Las características geológicas y geoquímicas del yacimiento de Pontons coinciden con las de los depósitos tipo MVT (Anderson y Macqueen, 1987). La génesis de esta mineralización estaría relacionada con la circulación de fluidos hidrotermales en la serie triásica, que depositarían los sulfuros en zonas geoquímicamente favorables, como puede ser el límite entre la dolomía "gris" y las calizas. La ausencia de estructuras de disolución del encajante parece indicar una reducción del sulfato "in situ" en el lugar de la precipitación de los sulfuros. Asimismo, la escasez de dolomita hidrotermal en este depósito sugiere que el contenido de metales en el fluido fue lo suficientemente elevado como para inhibir la precipitación de los carbonatos (Anderson y Garven, 1987).

La edad de la mineralización es incierta pero es posible que exista una relación con los filones de baja temperatura encajados en materiales hercínicos, muy abundantes en los Catalánides, considerados algunos de ellos como de edad mesozoica (Cardellach et al., 1990), aunque no puede descartarse una edad posterior.

## Referencias

- Anderson G.M. & Garven G. (1987). *Econ. Geol.* **82**, 482-488  
Anderson G.M. & Macqueen R.W. (1987). *Ore deposits models*, G.A. of Canada, 79-90  
Andreu A., Calvet F., Font X. & Viladevall M. (1987). *Cuad. de Geol. Iber.* **11**, 779-795  
Calvet F. & Ramon X. (1987). *Cuad. de Geol. Iber.* **11**, 141-169  
Cardellach E., Canals A. & Tritlla J. (1990). *Acta Geologica Hispanica* **25**, 75-81  
Del Palacio J. (1980). Informe interno. Río Tinto Minera, S.A.  
Henton J.M. (1990). *PhD thesis*. Univ. Durham.

## **DEPÓSITOS SEDEX DE EDAD CARBONÍFERA DE ULLDEMOLINS, CATALUÑA: ESTRUCTURA Y MINERALOGÍA**

C. Canet, J.C. Melgarejo

Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

Las series carboníferas del SW de las Cordilleras Costeras Catalanas constan, a grandes rasgos, de un tramo basal con lilitas (Tournaisiense), un tramo detrítico grueso (Viseense), un tramo intermedio esencialmente pelítico (Namuriense Inferior) y un potente tramo turbidítico (Namuriense Medio-Superior). El tramo intermedio contiene diversos depósitos del tipo sedimentario-exhalativo (sedex). Los depósitos de Ulldemolins son uno de los ejemplos más relevantes; sobre ellos se realizaron algunas labores de exploración en los años 60.

En el sector de la mina del Bessó, la mineralización es estratiforme y aflora a lo largo de unos 700 m, con una potencia media de 1,5 m. Hasta el momento no se han reconocido raíces filonianas. El tramo mineralizado, asociado a niveles de carbonatos, se dispone entre un paquete de pizarras de varias decenas de metros de espesor. A pocos metros del techo, no obstante, se dispone un paquete de conglomerados y areniscas gruesas de varios metros de potencia. Una serie similar se obtiene a 1 km al sur, donde existe otro indicio (indicio de El Molí del Pont).

En el tramo mineralizado pueden establecerse diversas unidades en función de su mineralogía y textura. En general, el depósito consta de alternancias de orden centimétrico a milimétrico de los siguientes tipos de niveles monominerálicos: de feldespatos potásicos de grano muy fino, de grosularia, de clorita, de epidota y anfíbol, de dolomita y de sulfuros (esencialmente, calcopirita, galena, esfalerita, pirita), a los que en ocasiones acompañan magnetita y scheelita.

Las mineralizaciones han sido, en primera instancia, afectadas por las deformaciones y metamorfismo regional hercínicos, con el desarrollo de una esquistosidad poco marcada que afecta a la mayoría de los minerales anteriormente citados. El metamorfismo regional es ligeramente anterior a la deformación, y es de grado bajo.

Las mineralizaciones se ven intruidas por diques de pórfidos graníticos tardihercínicos, los cuales producen localmente removilizaciones de los sulfuros en fracturas, recristalización de los carbonatos, silicificación y una segunda generación de calcosilicatos, enmascarándose la textura y mineralogía originales.

En conexión con el emplazamiento de los pórfidos se producen diques de pocos decímetros de anchura de brecha magmática, en la que se reconocen fragmentos de gran tamaño de la mineralización.

### **Referencias:**

Melgarejo, J.C. (1993). Colección Monografías ITGE, 103.

## NOTA SOBRE LA PRESENCIA DE SULFOARSENIUROS DE COBRE EN MINERALIZACIONES FILONIANAS DEL MUSCHELKALK DE VILLAHERMOSA DEL RIO (CASTELLÓN)

L.E. Ochando.<sup>(1)</sup>, J.M. Casanova<sup>(1)</sup>, V. Esteve<sup>(2)</sup>, M.M. Reventós<sup>(1)</sup>, J. Bastida<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología. Univ. de Valencia. Avda. Dr. Moliner, 50, 46100-Burjassot. Valencia

<sup>(2)</sup> Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaime I. Castellón

En mineralizaciones filonianas desarrolladas en calizas del Muschelkalk de Villahermosa del Rio (Castellón) se ha localizado por vez primera la presencia de fases de sulfosales. Una de estas fases caracterizada por técnicas de difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (SEM) ha sido identificada desde el punto de vista químico y cristalográfico como una fase similar a la tennantita, de fórmula química ideal  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ .

La tennantita siempre se presenta de forma masiva asociada a otros sulfuros de cobre muy minoritarios como la calcosina y la calcopirita. Junto a la tennantita también se encuentran otras fases minerales, producto de alteraciones, como son : azurita, malaquita, tirolita y olivenita.

Dado que los cristales de tennantita no permiten la utilización de las técnicas cristalográficas convencionales de determinación estructural se ha utilizado el método de Rietveld en este estudio preliminar. Los datos cristalográficos obtenidos confirman que se trata de una fase cúbica, isoestructural con la tetrahedrita (Lima de Faria, 1994), de simetría  $I43m$ ,  $a=10.214(2)$  Å. Actualmente el refinamiento presenta un problema de orientación preferencial que está en estudio.

### Referencias

Lima de Faria, J. (1994). “Structural Mineralogy . Kluwer Academic Publishers

## **EL DEPOSITO EL COBRE; CUBA: ESTRUCTURA Y MINERALOGIA**

X. Cazañas<sup>(1,2)</sup>, J.C. Melgarejo<sup>(2)</sup>, A. Luna<sup>(3)</sup>, H. Barrabí<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Geología y Paleontología del MINBAS, La Habana, Cuba.

<sup>(2)</sup> Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona.

<sup>(3)</sup> Empresa Geominera Oriental, UEG, Santiago de Cuba, Cuba.

El depósito El Cobre se conoce desde 1530, siendo la mina más antigua en América. En la actualidad la mina beneficia cobre a partir de calcopirita, aunque hay recientes perspectivas para Pb-Zn y Au. Se localiza a unos 13 km de la ciudad de Santiago de Cuba, y encaja en la secuencia media (grupo El Cobre) del arco de islas volcánicas Paleogénico. La secuencia media es la más extendida en el arco, y se halla constituida por lavas y rocas vulcanosedimentarias. Las composiciones de estas rocas varían desde basálticas a riolíticas, con predominio de la andesitodacítica. En la base de la unidad la tendencia es toleítica y hacia techo pasa a ser calcoalcalina (García, 1994). El depósito abarca dos tipos de mineralización: filoniana y estratiforme.

La mineralización filoniana es la que ha sido explotada clásicamente, y la única que se encuentra hoy día en explotación. La profundidad de la zona mineralizada, reconocida mediante sondeos, alcanza como mínimo los 500 m de profundidad. Los cuerpos mineralizados presentan tendencia filoniana subvertical, aunque en diversos sectores hay disposición en stockwork. Se localizan a lo largo de una fractura regional (falla El Cobre), que tiene más de 40 km de longitud. La zona mineralizada sobre esta fractura abarca unos 1500 m, con una anchura máxima de 140 m. Alrededor de los cuerpos mineralizados hay intensos fenómenos de alteración caolinítica, clorítica, silicificación y piritización.

En el exocontacto de las vetas se reconoce siempre una franja de piritización de alcance centimétrico a decimétrico. En detalle, cada veta presenta bandeado interno, con tendencia al desarrollo de crecimientos en peine y texturas drúsicas o geódicas. La ganga es generalmente cuarzo, aunque son comunes cristales de anhidrita y de calcita a cualquier profundidad; a menudo aparece epidota. Los minerales metálicos más comunes son piritita y calcopirita, con cantidades subordinada de galena, esfalerita, hessita y telururos de Hg y de Bi.

Las menas estratiformes son de descubrimiento reciente (Luna, 1989; Barrabí, 1992). En este momento está siendo investigado su potencial en metales base y Au. Estas menas se encuentran en los flancos NE y NW del yacimiento, y una falla las separa de los depósitos filonianos. La mineralización consta de lentejones de anhidrita de espesor decamétrico y textura nodular, con menores cantidades de carbonatos.

Estos niveles presentan localmente mineralización diseminada de esfalerita, galena, piritita y calcopirita. No obstante, estos sulfuros aparecen también en vetas de grosor decimétrico en las tobas infrayacentes. Los niveles de sulfatos y carbonatos pasan lateralmente a depósitos estratiformes de óxidos de Mn, de unos 4 metros de espesor.

La disposición relativa de los dos tipos de mineralización, filoniana-stockwork y estratiforme en su parte superior, responde a un modelo exhalativo submarino. Concretamente, la

mineralización se asocia a rocas piroclásticas calcoalcalinas, aunque se asocia a episodios de vulcanismo ácido, por lo que puede clasificarse como vulcanogénica.

Por otra parte, en la parte alta de la secuencia media afloran numerosos cuerpos estratiformes de manganeso, muchos de los cuales han sido beneficiados en el pasado (Cazañas y Melgarejo, 1996). También hemos reconocido en este tramo mineralizaciones estratiformes de sulfuros de varios metros de espesor, con evidencias de retrabajamiento por corrientes submarinas de fondo. Por consiguiente, cabe esperar nuevos depósitos vulcanogénicos de sulfuros masivos en Cuba Oriental.

### **Referencias:**

- Barrabí, H. (1992). *CNFG*. Inédito. La Habana, Cuba.  
Casaña, X y Melgarejo, J.C. (1996). *Geogaceta*, **20**, 1539-1541.  
García y Méndez, (1994). *Resúmenes del II Congreso Cubano de Geología*, 81-82.  
Luna, A. (1989). *CNFG*. Inédito. La Habana, Cuba.

## **LAS MINERALIZACIONES FILONIANAS DE SCHEELITA ASOCIADAS A LA GRANODIORITA DE SANTA COLOMA (ANDORRA): INCLUSIONES FLUIDAS Y GEOQUIMICA ISOTOPICA.**

M.R. Espinola, A. Soler., D. Arcos

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universidad de Barcelona. Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona

**Introducción:** En el Orógeno Hercínico del Pirineo Central han sido descritas diversas tipologías de depósitos de wolframio: skarns (Soler 1977 y Soler 1990); filones (Espinola et al., 1996); diaclasas intragraníticas (Soler 1990 y Espinola et al., 1996); diseminaciones en materiales Cambro-Ordovícicos (Ayora et al., 1986). Con el objetivo de caracterizar los fluidos mineralizantes, se ha llevado a cabo un estudio mineralógico, petrológico, microtermométrico e isotópico de estos filones.

**Geología:** El sector está constituido por metasedimentos paleozoicos de bajo a muy bajo grado metamórfico. Dichos materiales fueron estructurados durante la Orogenia Hercínica, mediante una tectónica polifásica que dio lugar a la formación de diferentes generaciones de pliegues y cabalgamientos (Casas et al., 1989). Posteriormente tuvo lugar la intrusión de un pequeño stock granodiorítico, responsable de la formación de una pequeña aureola de metamorfismo de contacto que oblitera la microestructura regional. Mediante la geobarometría de intercambio catiónico: geotermómetros Grt-Bt (Ferry y Spear 1978), Grt-ilm (Poncowy et al 1991) y el geobarómetro Grt-Plg-Bt-Ms-Q (Hoisch 1990), se han determinado las condiciones de intrusión del cuerpo ígneo en  $2,6 \pm 0,6$  kbar y  $550 \pm 40$  °C.

**Filones:** Los filones estudiados encajan en los metasedimentos regionales con una dirección aproximada NE-SW, buzamiento hacia el NW y potencia < 3cm. Los contactos con el encajante son netos desarrollándose un greisen incipiente. La mineralización se produce en tres estadios: a) un primer estadio dominado por minerales aluminicos como dravita, moscovita, clorita, además de cuarzo (mayoritario), calcita, ilmenita, pirrotina y scheelita; b) el segundo es fundamentalmente sulfurado con löellingita, galena, arsenopirita, calcopirita, pirita, además de scheelita y c) el tercer estadio está constituido por un episodio polimetálico caracterizado por la precipitación en fracturas de calcopirita, esfalerita, pirrotina, sulfosales de Bi-Pb-Ag y bismuto nativo.

**Condiciones de Formación:** Utilizando el geotermómetro de la arsenopirita (Kretschmar y Scott, 1976) y la composición de la pirrotina, se ha acotado la temperatura de formación de estos filones en un rango de  $460 \pm 110$  °C. Delgado (1995) realiza una síntesis de los trabajos que modelizan el contenido en Fe de la esfalerita en función de la presión y presenta un modelo actualizado. A partir de su modelo obtenemos un rango de presiones de formación de los filones que oscila entre los 3 y 3,5 kbar, y que está en consonancia con la obtenida mediante la geotermobarometría de intercambio catiónico Grt-Plg-Bt-Ms-Q.

**Inclusiones fluidas:** Mediante una platina calentable-enfriable tipo Linkan THMS 600, se ha efectuado un estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas atrapadas en los cristales de cuarzo. Texturalmente se han diferenciado dos tipologías de inclusiones: inclusiones trifásicas formadas por un líquido acuoso, un cubo de halita y una burbuja de vapor y otra generación de inclusiones bifásicas (líquido acuoso y burbuja de vapor). La morfología de las inclusiones

trifásicas es irregular, no superando las 15 micras de tamaño y distribuyéndose de forma irregular en los cristales. Las inclusiones bifásicas presentan un tamaño inferior al de las trifásicas y se encuentran mayoritariamente alineadas en fracturas que afectan a distintos cristales. Todo ello nos hace considerar las inclusiones trifásicas como primarias y las bifásicas como secundarias. La temperatura de fusión del cubo de halita oscila entre 148 y 217 °C. Mediante la calibración de Brown y Lamb (1989) estas temperaturas indican una salinidad de  $31 \pm 1$  % (peso eq. NaCl). La homogenización de las inclusiones trifásicas se produce a líquido en un rango de temperaturas comprendido entre 185 y 257 °C. La temperatura real de atrape obtenida mediante la corrección de presión con los datos de geobarometría de intercambio catiónico oscila entre 280 y 460°C.

**Geoquímica isotópica:** Se han analizado mediante la técnica laser la composición isotópica del oxígeno de 4 cuarzos y 2 moscovitas. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del cuarzo y la moscovita oscilan entre +12.2 - +13.8‰ y +11.0 y +10.6 ‰ (SMOW) respectivamente. Por otro lado se ha analizado la composición isotópica del H de las moscovitas, encontrándose valores de  $\delta\text{D}$  alrededor de -42 ‰ (SMOW). La composición isotópica del fluido en equilibrio con estos minerales a la temperatura de formación de la mineralización es congruente con un fluido metamórfico o equilibrado con rocas metamórficas.

**Conclusiones:** Las mineralizaciones de scheelita asociadas a la granodiorita de Sta Coloma tuvieron lugar entre 280 y 460°C, a partir de un fluido salino (31% peso eq. NaCl) equilibrado con las rocas metamórficas regionales.

**Agradecimientos:** este trabajo se ha financiado mediante los proyectos CICYT n° AMB93-0326, CIRIT n° 1995SGR-00314 y una ayuda del Instuto de Estudios Andorranos. Los análisis isotópicos de oxígeno se han realizado en el laboratorio de Z. Sharp en la Universidad de Lausanne (Suiza).

## Referencias:

- Ayora C. y Casas J.J. (1986). *Min. Dep.* **21**, 278-297  
Brown P.E. y Lamb W. (1989). *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **53**, 1209-1221  
Casas J.M. y Poblet J. (1989). *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. II.* **308**, 427-433  
Delgado J. (1995). *Bol. Soc. Esp. Min.* **18(2)**, 41-42  
Espínola M.R., Soler A. y Arcos D. (1996). *Geogaceta.* **20(7)**, 1586-1589  
Ferry J.M. y Spear F.S. (1978). *Contrib. Mineral. Petrol.* **66**, 113-117  
Hoisch D.T.(1990). *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**, 225-234  
Krestchmar U. y Scott S.D. (1978). *Can. Mineral.* **14**, 364-386  
Pownceby M.I., Wall V.J. y O'Neil H.S.T. (1991). *Amer. Mineral.*, **76**, 1580-1588  
Soler P (1977). *These Ing. Doc. Ecole des Mines, Paris.* 220pp  
Soler A. (1990). *Tesis Doctoral. Universidat de Barcelona.* 886

## GEOCRONOLOGÍA K/Ar DE LOS SKARNS MINERALIZADOS EN As-Au Y DE LAS ALTERACIONES INTRAGRANÍTICAS ASOCIADAS EN EL HERCÍNICO DE LOS PIRINEOS CENTRALES.

J. Solé<sup>(1)</sup>, A. Soler<sup>(1)</sup>, J. Palau<sup>(2)</sup>, M.R. Espinola<sup>(1)</sup> y J. Delgado<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona, Barcelona.

<sup>(2)</sup> Institut Cartogràfic de Catalunya. Barcelona.

<sup>(3)</sup> E.T.S. Ingenieros de Caminos. Univ. de la Coruña. La Coruña.

**Introducción:** El Orógeno Hercínico que aflora en la zona axial de los Pirineos Centrales, presenta diversas mineralizaciones de As-Au asociadas a skarns relacionados con granitoides tardihercínicos que intruyen en los materiales de edad Paleozoica. Estas mineralizaciones suelen presentar, asociadas espacialmente, alteraciones intragraníticas que podrían ser clasificadas como endogreisens. Con el objetivo de poner de manifiesto la posible relación temporal existente entre los skarns mineralizados en As-Au y las alteraciones intragraníticas, se han realizado una serie de dataciones K/Ar de los granitos encajantes (Maladeta, Andorra-Mont Lluís, Sta Coloma y Marimanya), skarns, así como de las alteraciones intragraníticas. La importancia de que estas alteraciones intragraníticas y los skarns se encuentren relacionados genéticamente, y por tanto temporalmente, estriba en que la presencia de las alteraciones puede ser utilizada como criterio de exploración indirecto de la presencia de skarns mineralizados en As-Au.

**Geocronología:** En la granodiorita de Andorra-Mont Lluís se conocen diversos skarns mineralizados así como alteraciones intragraníticas (Soler, 1990). La edad de la intrusión ha sido determinada mediante el método de K/Ar a partir de concentrados de biotita de la granodiorita, obteniéndose edades de  $307 \pm 12$  y  $309 \pm 12$  Ma ( $\pm 2\sigma$ ). La edad obtenida es coincidente, dentro de los márgenes de error, con la obtenida por Romer y Soler (1985) a partir de la datación U-Pb en titanitas ( $305 \pm 3$  Ma) formadas en un endoskarn magmático del mismo sector. Por otro lado las edades obtenidas a partir de los concentrados de feldespato potásico de las mismas muestras, indican edades mucho más jóvenes ( $182 \pm 7$  y  $199 \pm 8$  Ma). Estas últimas edades han sido interpretadas como el resultado de una apertura tardía del sistema K/Ar, como ya pusieron de manifiesto Albarède et al. (1978) en otros sectores del Pirineo. Por este motivo y debido a que las muestras de los skarns contenían feldespato K, no ha sido posible datar el estadio retrógrado de los skarns asociados a la granodiorita de Andorra-Mont Lluís. Por otro lado, se ha datado un concentrado de moscovita procedente de un greisen intragranítico mineralizado, obteniéndose una edad de  $283 \pm 11$  Ma.

La granodiorita de Sta. Coloma se sitúa en el margen este del batolito de Andorra-Mont Lluís, consistiendo en un pequeño stock granodiorítico en el que se encuentran tanto mineralizaciones de tipo skarn como filones de W. La datación K/Ar de un concentrado de moscovita procedente del greisen asociado a los filones indica una edad de las mineralizaciones de W de  $265 \pm 11$  Ma. La edad de la granodiorita de Sta. Coloma se ha determinado a partir de un concentrado de biotita, obteniéndose  $271 \pm 11$  Ma.

Asociadas a la granodiorita de la Maladeta se conocen dos tipologías de mineralizaciones distintas: skarns y greisens intragraníticos (Delgado, 1993). Se ha acotado la edad de la intrusión de la granodiorita de la Maladeta en  $295 \pm 11$  Ma, mediante la datación K/Ar de un concentrado de flogopita formada como resultado del metamorfismo de contacto de la granodiorita sobre los

mármoles devónicos. La datación de la moscovita presente en los greisens intragraníticos indica una edad de  $276\pm 11$  Ma. No ha sido posible datar la edad de los skarns debido a la falta de minerales idoneos.

El skarn de Aurenere se encuentra asociado a la intrusión de Marimanya, la cual es una pequeña intrusión granodiorítica-leucogranítica situada al NE del batolito de la Maladeta (Palau, 1995). Se ha acotado la edad de la granodiorita de Marimanya a partir de concentrados de biotita obteniéndose una edad de  $276\pm 11$  Ma. Palau (1995), mediante el método de Rb/Sr, encuentra edades más antiguas para los diferentes términos de la serie ( $315\pm 6$  a  $293\pm 21$  Ma). Por otro lado se ha obtenido una edad de  $281\pm 11$  Ma a partir de un concentrado de moscovita procedente del skarn de Aurenere.

**Discusión:** Las diferentes edades encontradas pueden agruparse sintéticamente en cuatro grandes conjuntos. El primero de ellos correspondería a las edades alrededor de 300 Ma de los granitoides de Andorra y la Maladeta, que interpretamos como las edades de enfriamiento magmáticas, muy próximas a las edades intrusivas. El segundo conjunto agrupa edades entorno a 275-285 Ma, edades parecidas a las de los granitoides de las Cadenas Costero Catalanas (Solé et al., 1994). Los skarns y alteraciones intragraníticas que presentan esta edad pueden haberse formado por la circulación de fluidos ligados a intrusiones graníticas tardías. El tercer conjunto de edades, entre 265 y 275 Ma puede relacionarse con una circulación hidrotermal importante en buena parte del Pirineo Oriental que ha sido puesta de manifiesto por Briquieu y Innocent (1994). En el caso del granito de Marimanya, si bien la edad obtenida podría interpretarse como la de intrusión, la existencia de dataciones Rb/Sr más antiguas (Palau, 1995) no excluyen la posibilidad de que el sistema K/Ar haya sido abierto por este evento. Esta circulación está ligada probablemente a la extrusión de las rocas volcánicas del Pirineo, que Briquieu y Innocent (1993) datan con U/Pb a  $278\pm 5$  y  $272\pm 3$  Ma. Un último grupo de edades mucho más tardías, encontradas en feldespatos potásicos podrían relacionarse con los episodios de rifting Mesozoico, tal y como ya se ha puesto de manifiesto en las Cadenas Costero Catalanas (Solé et al., 1994) o en los Pirineos (Albarède et al. 1978).

Agradecimientos: este trabajo se enmarca dentro de los proyectos de investigación CICYT nº AMB93-0326 y CIRIT nº 1995SGR-00314. Los análisis isotópicos se han realizado en el Dépt. de Minéralogie de la Universidad de Ginebra (Suiza) y las medidas de K se han hecho en els "Serveis Científico-Tècnics" de la Universidad de Barcelona.

## Referencias:

- Albarède, F., Féraud, G., Kaneoka, I. y Allègre, C.J. (1978). *J. Geol.*, **86**:581-598.
- Briquieu, L. y Innocent, C. (1993). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **319**:623-628.
- Briquieu, L. y Innocent, C. (1994). *Tectonophysics*, **238**:161-181.
- Delgado, J. (1993). Tesis Doctoral, 412 pp. Univ. Barcelona.
- Palau, J. (1995). Tesis Doctoral, 436 pp. Univ. Barcelona.
- Romer, R.L. y Soler, A. (1995). *Mineral. Deposita*, **30**:374-383.
- Solé, J., Delaloye, M. y Enrique, P. (1994). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **17**-1:68.
- Soler, A. (1990). Tesis Doctoral. 886 pp. Univ. Barcelona.

## CLAVES SOBRE LA GENESIS DE YACIMIENTOS DE SILVITA

C. Ayora<sup>(1)</sup>, D. Cendón<sup>(1)</sup>, J. García-Veigas<sup>(2)</sup>, J.J. Pueyo<sup>(3)</sup>, C. Taberner<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Institut de Ciències de la Terra, CSIC, Barcelona

<sup>(2)</sup> Serveis Científic-Tècnics, Universitat de Barcelona

<sup>(3)</sup> Dept. de Geoquímica, Universitat de Barcelona

El origen de los yacimientos de sales potásicas (cloruros y sulfatos) es un tema tradicional de controversia. Los últimos estadios de la evaporación del agua marina actual dan como resultado la formación de sulfatos de magnesio y potasio, mientras que la silvita nunca precipita. Sin embargo, la mayoría de yacimientos de sales potásicas presentes en el registro estratigráfico se componen de silvita y/o carnalita. Para explicar la formación de silvita sedimentaria es necesario suponer un déficit en sulfato de la salmuera evaporítica que impida la formación de sulfatos de magnesio y potasio, y permita la formación de cloruros. Recientemente, Hardie (1996) ha propuesto que el déficit en sulfato en el océano se debe a variaciones seculares del flujo convectivo del agua marina en las dorsales oceánicas en los últimos 600 Ma..

Hemos estudiado el origen de la silvita a partir de la reconstrucción de la evolución química e hidrológica de varias cuencas evaporíticas, con yacimientos (Eoceno sudpirenaico y Messiniense de Sicilia), y sin yacimientos de sales potásicas (Messiniense de Lorca y Triásico de Lorena). La metodología de estudio se ha basado en el estudio mineralógico y petrográfico de las secuencias evaporíticas, el microanálisis de inclusiones fluidas en la halita, el análisis de la composición isotópica de los sulfatos, y en la simulación numérica de escenarios de evaporación. La comparación entre predicciones y observaciones ha permitido reconstruir la evolución hidrológica de las cuencas: grado de restricción, proporción y composición de aportes marinos y continentales, así como la existencia de reciclaje.

Todas las cuencas estudiadas presentan un déficit en sulfato de las salmueras halíticas respecto a la evaporación del agua marina actual. Este déficit no puede explicarse mediante reducción bacteriana del sulfato disuelto. En cambio, la concentración de los solutos mayoritarios queda perfectamente predicha añadiendo una pequeña cantidad de  $\text{CaCl}_2$  a las salmueras de cada cuenca. El origen es incierto: dolomitización, hidrotermalismo, o salmueras diagenéticas. El exceso de  $\text{CaCl}_2$  varía para cada cuenca y se correlaciona con la mineralogía: es menor en la cuenca messiniense de Sicilia, donde la mena potásica más importante es kainita (García-Veigas et al., 1995), y es mayor en la cuenca sudpirenaica, donde se explota la silvita (Ayora et al., 1994b). Lo que es más significativo es que el exceso de  $\text{CaCl}_2$  requerido varía para la misma cuenca (es mayor en la subcuenca catalana que en la navarra, y mayor en Lorca que en Sicilia), e incluso varía para intervalos muy pequeños de la misma secuencia (equivalentes a tiempos del orden de  $10^2$  años). El déficit de sulfato debe atribuirse, pues, a procesos particulares de cada cuenca.

Si bien las salmueras de todas las cuencas estudiadas muestran un exceso de  $\text{CaCl}_2$ , no todas ellas contienen depósitos de sales potásicas. Como evidencia la paragéneis mineral y la caída brusca de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y de  $\delta^{18}\text{O}$  de los sulfatos de la cuenca navarra. La silvita se forma cuando la cuenca evaporítica se cierra prácticamente a la recarga marina (Ayora et al., 1994b, 1995). Si la cuenca es suficientemente profunda se puede llegar a

formar un yacimiento de potasa bajo un régimen endorreico. Sin embargo si la cuenca es somera, como el caso de Lorca, el aporte continental diluye la salmuera residual y recicla la halita marina previamente formada, impidiendo la formación de potasa (Ayora et al., 1994a). Un caso semejante se observa en la cuenca triásica de Lorena, donde además de poca profundidad, nunca se alcanzó un grado de restricción suficiente para la formación de sales potásicas (Fanlo et al., 1997). En conclusión, de acuerdo con nuestra experiencia, no hay ningún argumento para suponer un cambio en la composición química de los elementos mayoritarios del océano. Por lo tanto, tampoco ha habido épocas especialmente aptas para la formación de yacimientos de silvita, sino que ésta depende de la evolución química e hidrológica de cada cuenca en particular.

## Referencias

- Ayora C., García-Veigas J., and Pueyo J.J. (1994a) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 43-55.
- Ayora C., García-Veigas J., and Pueyo J.J. (1994b) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3379-3394.
- Ayora C., Taberner C, Pierre C. and Pueyo J.J. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1799-808.
- Fanlo I., Ayora C. and Hilly J. (1997) Abstract ECROFI XIV, Nancy.
- García-Veigas J., Ortí F., Rosell L., Ayora C., Rouchy J.M. y Lugli S. (1995) *Bull. Soc. Géol. France*, 166: 699-710.
- Hardie L.A. (1996) *Geology*, 24: 279-283.

## **BALANCE GEOQUÍMICO DE LOS PROCESOS DE ALTERACIÓN HIDROTHERMAL EN YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS DEL SINCLINAL DE RIO TINTO, FAJA PIRITICA IBERICA.**

J. Sánchez-España, F. Velasco, I. Yusta

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. E-40080 Bilbao, España

Este trabajo presenta los resultados de un estudio litogeoquímico sobre la alteración hidrotermal asociada a las rocas encajantes de varios yacimientos de sulfuros masivos (Cueva de la Mora, Monte Romero, San Miguel y Concepción), situados al N de la provincia de Huelva. El principal objetivo de esta investigación es el de aportar nuevos datos que ayuden a clarificar algunos aspectos sobre la naturaleza de la alteración hidrotermal asociada a estos yacimientos. Con este propósito se han comparado químicamente rocas alteradas y no alteradas (o sólo regionalmente alteradas), a fin de establecer el comportamiento de los elementos afectados por la alteración.

El área de estudio se sitúa en el flanco norte del Sinclinal de Rio Tinto, una megaestructura de dirección E-W localizada en el extremo NE de la Faja Píritica Ibérica. Los yacimientos estudiados se ubican a techo de los dos primeros episodios volcánicos ácidos del Complejo Vulcano-Sedimentario (Devónico superior-Viseense medio), formados por tobas, brechas y lavas, de composición dacítica a riolítica. Dentro de las zonas de alteración hidrotermal de estos yacimientos, los principales procesos que afectan a estas rocas son la cloritización y la sericitización, aunque también son frecuentes los fenómenos de silicificación, piritización y carbonatación.

Las 130 muestras analizadas incluyen rocas volcánicas intensamente alteradas, recogidas de las zonas de muro de los yacimientos, y rocas aparentemente inalteradas o poco alteradas, de zonas distales a los depósitos. Los análisis químicos se han realizado en el Laboratorio de Mineralogía de la Universidad del País Vasco (Bilbao), mediante fluorescencia de rayos X (WD-FRX), siendo determinados 34 elementos. Asimismo, se han realizado estudios petrográficos y de DRX, con el fin de identificar la mineralogía de la alteración presente en las rocas. Finalmente, para determinar los cambios químicos producidos en las rocas alteradas, se ha utilizado el método de las Isoconas, usando la aproximación por mínimos cuadrados descrita en Baumgartner y Olsen (1994).

Tras comparar los datos geoquímicos de los tres grupos de rocas establecidos (rocas inalteradas, sericitizadas y cloritizadas; Tabla 1), destacan los siguientes aspectos:

1) Las rocas alteradas muestran grandes variaciones composicionales que pueden ser interpretadas como resultado, en parte, de la heterogeneidad litológica del protolito, así como de la variación en la intensidad de los procesos de alteración.

2) Las rocas volcánicas sericitizadas (Fig. 1), presentan un marcado empobrecimiento en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y en menor medida en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , junto a un enriquecimiento en  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , lo cual supone una pérdida de masa total del 35%. Estas rocas no presentan un esperado aumento en  $\text{K}_2\text{O}$ , lo que sugiere que durante este proceso no se produjo un aporte significativo de este elemento, sino más bien, una redistribución del mismo.

3) Las rocas cloritizadas muestran los mayores cambios químicos (> 60% de pérdida de masa), presentando una notable ganancia en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y una gran pérdida de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , y en menor medida,  $\text{CaO}$ . Estas rocas muestran además, mayor contenido en S y metales (Cu, Zn, As) que las rocas no alteradas.

4) Estos cambios químicos reflejarían la destrucción de los principales constituyentes de las rocas volcánicas originales, especialmente del cuarzo y de los feldespatos, con la consiguiente formación de cloritas de Fe-Mg y de moscovita.

Tabla 1.- Parámetros estadísticos calculados para las rocas analizadas.

	1		2		3	
	Q2	IQR/2	Q2	IQR/2	Q2	IQR/2
SiO2	75,03	3,2	72,1	5,69	64,61	3,46
TiO2	0,17	0,1	0,29	0,08	0,18	0,47
Al2O3	13,04	1,72	14,24	2,11	8,37	1,44
Fe2O3t	2,17	0,88	2,91	0,56	14,21	4,15
MnO	0,03	0,01	0,05	0,03	0,1	0,05
MgO	1,02	1,17	2,11	1,76	4,5	1,12
CaO	0,15	0,59	0,66	0,5	0,02	0,08
Na2O	2,23	1,25	1,33	0,55	0,07	0,32
K2O	2,99	1,68	2,89	1,66	0,09	0,08
P2O5	0,03	0,02	0,05	0,04	0,06	0,02
LOI	1,7	0,5	3,3	0,92	5,98	1,15
As	4	4	54	67	72	43
Ba	232	82	427	214	82	69
Cu	4	7	22	16	122	1695
F	432	448	828	221	862	167
Ni	3	2	2	6	2	11
Pb	11	6	22	37	17	32
Rb	63	45	82	54	3	1
S	273	665	128	843	1244	12905
Sr	48	37	83	26	12	6
Zn	42	30	85	18	89	113
Zr	172	55	317	32	126	29

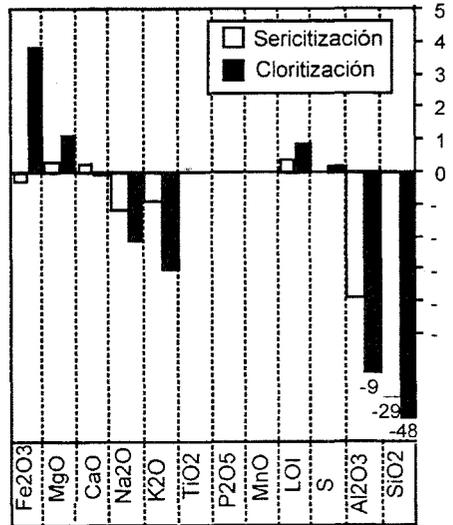


Fig. 1.- Cambio de masa relativo (g/100g) para las rocas volcánicas sericitizadas y cloritizadas en el área de estudio.

Abreviaturas: Rocas volcánicas riolíticas: (1) inalteradas o poco alteradas (n= 57); (2) sericitizadas (n= 6); y (3) cloritizadas (n=9). Elementos mayores en % y trazas en ppm; Fe2O3t: Fe total como Fe2O3; LOI: pérdida al fuego; n: número de muestras; Q2: mediana; IQR: rango intercuartílico.

## EVOLUCIÓN TEXTURAL Y SIGNIFICADO DE LAS MENAS EN LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

F. Velasco<sup>(1)</sup>, J. Sánchez-España<sup>(1)</sup>, A. Pesquera<sup>(1)</sup> y G. R. Almodovar<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento Mineralogía-Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644 E-48080, BILBAO

<sup>(2)</sup> Departamento Geología. Universidad de Huelva. E-21819 La Rábida-HUELVA

Los yacimientos de sulfuros masivos encajados en el complejo volcano-sedimentario de la Faja Pirítica Ibérica forman una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo. Entre estos yacimientos destacan algunos con reservas de cientos de millones de toneladas (Río Tinto, Tharsis, Sotiel, Aznalcóllar, Neves Corvo, Aljustrel, etc). Estos sulfuros se originaron por la actividad hidrotermal asociada al volcanismo (Devónico Superior y Carbonífero Inferior), depositándose junto a las rocas félsicas, lavas y tobas de composición dacítica a riolítica, y algunas pizarras negras.

Tanto las menas como las rocas encajantes sufrieron los procesos de alteración hidrotermal causados por los fluidos mineralizadores, y fueron, con posterioridad, deformadas y metamorfizadas bajo condiciones de bajo grado.

Dentro de cada yacimiento se pueden diferenciar, desde el punto de vista textural y estructural, cuatro principales facies de sulfuros (masivas, bandeadas, brechoides y filonianas) en los que se han descrito muy diferentes texturas. Sin embargo, a pesar de esta variabilidad es posible establecer un espectro continuo de características texturales que permite aclarar algunos problemas relativos a la génesis de estos yacimientos.

La mineralogía de estos yacimientos es relativamente sencilla, con piritita siempre como mineral dominante, acompañada por esfalerita, calcopiritita y galena en proporciones variables. De manera subordinada aparecen tetraedrita, arsenopiritita, magnetita y otros minerales metálicos. La ganga está constituida por cuarzo, carbonatos, moscovita, clorita.

Con objeto de comprender la amplia variación textural que exhiben estas menas, se han considerado tres tipos de yacimientos diferentes: (1) los que están caracterizados por un predominio de las texturas sedimentarias (p.ej. Tharsis); (2) aquellos que presentan predominio de mineralizaciones deformadas y metamorfizadas (p.ej. Concepción); y (3) todos los casos intermedios (p. ej. Aznalcóllar) caracterizados por presentar relictos de texturas deposicionales primarias con variables efectos de recristalización y deformación.

Las texturas que hemos considerado como primarias (deposicionales y diagenéticas tempranas) incluyen a las framboidales, coliformes, esferoidales, grietas de "syneresis", microcristalitos, crecimientos zonados, cristales euhedrales y subhedrales y recrecimientos de tipo "impingement".

Por otro lado, se han identificado una serie de texturas de deformación frágil y dúctil, tales como disolución por presión ("pressure solution"), brechificación y fracturación, texturas granoblásticas y porfiroblásticas, y muy localmente granos elongados, sombras de presión y "grain boundary bulging", este último muy local y pobremente desarrollado. En

cada localidad se puede encontrar un amplio número de texturas, relacionado con la intensidad y extensión de la alteración hidrotermal y el metamorfismo. En general, los procesos de reemplazamiento hidrotermal y diagénesis tardía son los responsables de la obliteración de las texturas primarias, a las que se les superpone los efectos del metamorfismo.

En resumen, el estudio de la distribución e importancia relativa de las texturas estudiadas en las menas de la Faja Pirítica, permite establecer la existencia de tres procesos principales para la formación de estos yacimientos: (a) depósito y diagénesis temprana de los sulfuros, (b) recristalización y reemplazamientos relacionados con la diagénesis tardía y la alteración hidrotermal, y (c) deformación y cambios mineralógicos asociados al metamorfismo de muy bajo a bajo grado, que no implican removilización significativa de los metales.

## PRESENCIA Y SIGNIFICADO DE FUCHSITA EN ENCLAVES ULTRABÁSICOS DE LA ROCA *FRAILESCA* DE ALMADÉN.

D. Morata<sup>(1)</sup>, P. Higuera<sup>(2)</sup>, S. Domínguez-Bella<sup>(1)</sup> y F. Velasco<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real, Cádiz.

<sup>(2)</sup>Dpto. Ingeniería Geológica y Minera. Univ. de Castilla-La Mancha. 13400 Almadén, Ciudad Real.

<sup>(3)</sup>Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao.

Las mineralizaciones de Hg del distrito de Almadén se pueden agrupar en dos grandes tipos (Hall *et al.*, 1996): i) estratoligadas, encajadas en la cuarcita de Criadero (mineralizaciones tipo "*Almadén*"); y ii) epigenéticas, encajadas en materiales diversos (mineralizaciones tipo "*Las Cuevas*" y "*Pilar de la Legua*"), e interpretadas como removilizaciones tectonometamórficas de las anteriores (Jébrak y Hernández, 1995). En ambos casos, las mineralizaciones se caracterizan por presentar una relación con procesos de alteración, que se manifiestan en rocas magmáticas relacionadas. En concreto, se pueden diferenciar dos etapas de alteración: una relacionada con las mineralizaciones estratoligadas, que implica la pseudomorfosis de los minerales ígneos por clorita + carbonatos de Ca-Mg-Fe + sílice; y una segunda etapa, relacionada con las mineralizaciones de tipo epigenético, caracterizada por la formación de pirofilita, caolinita, illita, illita-esmectita y paligorskita, (alteración argilítica, Higuera *et al.*, 1995) y por la destrucción de los minerales relacionados con la anterior etapa de alteración.

Entre las mineralizaciones estratoligadas y la roca piroclástica característica del distrito, la denominada roca "*fraileasca*", puede establecerse una relación geométrica y genética. Esta roca es un piroclasto de lapilli formado por clastos mayoritariamente basálticos, y una matriz arcillosa, aunque suele incluir también fragmentos ultrabásicos con un alto grado de alteración hidrotermal. Los fragmentos volcánicos están constituidos por olivino y piroxeno, con espinela generalmente inalterada. La espinela es rica en cromo (Ortega y Hernández, 1992; Higuera, 1995), y suele aparecer como granos vermiculares incluidos en los cristales de piroxeno. Ocasionalmente, algunos enclaves se encuentran reemplazados por una mica de color verdoso pálido, asociada con dolomita.

Los análisis realizados (microsonda electrónica) sobre estas micas verdes dan contenidos en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> casi siempre superiores al 1%, aunque muy variables (entre 5.91 y 0.19%), lo que permite clasificarlas como fuchsitas. La disposición textural de estas micas cromíferas (en los pseudomorfos de enclaves de rocas ultrabásicos y/o con morfologías vermiculares en el interior de cristales de piroxenos), así como los altos contenidos en Cr analizados en algunos cristales de fuchsita, estarían indicando que el origen de esta mica debe estar relacionado con una alteración precoz(?) de fases previas ricas en Cr (espinelas cromíferas), a partir de fluidos hidrotermales. Este proceso de génesis de la fuchsita se vería confirmado por los elevados contenidos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.67 a 15.83%) y FeO (6.25 a 7.65%) y bajos valores de SiO<sub>2</sub> (31.32 a 35.35%) en algunas de las micas analizadas. Sin embargo, es posible que algunas de las anomalías composicionales observadas sean el resultado de un análisis de una mezcla que incluya restos de espinela cromífera aún sin alterar y fuchsita

neoformada. Saupé (1990) da valores similares en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (11-12%) para fuchsitas por él analizadas procedentes del yacimiento de Nueva Concepción, lo que podría interpretarse también como consecuencia de un análisis mezcla entre espinela y mica.

Las fuertes variaciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observadas en las fuchsitas podrían indicar una paulatina desestabilización de las mismas según avanza el proceso de argilitización, con la consiguiente neoformación de micas tipo illita. Esta secuencia de alteración encuentran apoyo en las dataciones  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  recientemente realizadas sobre cristales de fuchcita (Hall *et al.*, en prensa), obteniendo edades radiométricas que varían entre 365 y 427 Ma., mientras que las dataciones  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  realizadas sobre illitas procedentes de la retrogradación de la fuchcita arrojan edades radiométricas de  $361 \pm 2$  Ma (Hall *et al.*, 1996). Las primeras edades obtenidas se relacionarían con los procesos hidrotermales asociados a la formación de las mineralizaciones estratoligadas, mientras que las más recientes (alteración argilítica) puede relacionarse con las mineralizaciones epigenéticas del distrito minero de Almadén.

En resumen, la presencia de fuchcita y dolomita en los enclaves ultrabásicos de la roca frailesca del distrito minero de Almadén, debe interpretarse como el resultado de un proceso de alteración hidrotermal temprana (+427 Ma) a partir de espinelas cromíferas. La retrogradación total de la fuchcita en illita, sólo ha sido posible en aquellas zonas en las que el grado de pervasividad de los fluidos hidrotermales permitió su retrogradación completa.

#### Agradecimientos

*Este trabajo se ha realizado en el marco de las Ayudas a la Investigación en la Universidad de Castilla-La Mancha (Programas Líneas Precompetitivas y Profesores Invitados), y está encuadrado dentro de los objetivos del IGCP 336.*

#### Referencias

- Hall, C.M.; Higuera, P.; Kesler, S.E.; Lunar, R.; Dong, H. y Halliday, A.N. (1996). *Geogaceta*, **20** (2), 483-486.
- Hall, C.M.; Higuera, P.; Kesler, S.E.; Lunar, R.; Dong, H. y Halliday, A.N. (in press). *Earth Planet. Sci. Lett.*
- Hernández, A.M. (1984) *Tesis Doctoral. Univ. Salamanca*, 120 pg.
- Higuera, P. (1995). *Tesis Doctoral. Universidad de Granada*. 270 pg.
- Higuera, P.; Parras, J. y Sánchez, C. (1995). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **18**, 191-200.
- Jébrak, M. y Hernández, A.M. (1995). *Mineral Deposita*, **30**, 413-423.
- Ortega, E. y Hernández, A.M. (1992). *Chron. Rech. Min.*, **506**, 3-24.
- Saupé, F. (1990). *Econ. Geol.*, **85**, 482-510.

## DATOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS SOBRE EL YACIMIENTO DE NUEVO ENTREDICHO, ALMADÉN, ESPAÑA.

M. Jébrak <sup>(1)</sup>, P. Higuera <sup>(2)</sup>, A. Hernández <sup>(3)</sup>, E. Marcoux <sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Dep. Sciences de la Terre. Univ. de Québec a Montreal. CP 8888A. H3C 3P8 Montreal, Quebec, Canadá.

<sup>(2)</sup> Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. U.C.L.M. E. U. P. Almadén. Pl. Manuel Meca, 1. 13400 Almadén (Ciudad Real).

<sup>(3)</sup> Minas de Almadén y Arrayanes S.A. Cerco de San Teodoro, s/n. 13400 Almadén (Ciudad Real).

<sup>(4)</sup> BRGM. Direction de la Recherche, Departement MGG, BP 6009, 45060 Orleans Cedex, France.

El yacimiento de El Nuevo Entredicho fue descubierto por Minas de Almadén en el año 1987 en proximidad de El Entredicho, y en la actualidad se prepara su explotación minera. La mineralización, de gran riqueza, encaja en materiales piroclásticos básicos de tipo *frailesca*, en los que pueden diferenciarse varias facies lávicas y volcanoclásticas. Dentro de la mineralización se pueden distinguir dos conjuntos: uno inferior, constituido por cinabrio semimasivo, ocasionalmente acompañado de pirita, que reemplaza a la roca frailesca; y uno superior, en el que el cinabrio rellena fracturas abiertas con salbandas de pirofilita, similares a las descritas en Las Cuevas por Higuera *et al.* (1995).

El análisis geoquímico e isotópico (<sup>34</sup>δS) de muestras de mineralización de este yacimiento arroja los siguientes resultados de interés:

■ En las muestras de mineralización (roca total), se aprecian, para concentraciones de mercurio muy variables, valores en el resto de elementos analizados que no muestran en absoluto correlación con aquel. Es especialmente significativa la ausencia de correlación con elementos como As, Sb y Cu, que en los yacimientos de tipo estratoligado sí aparecen correlacionados con mercurio (Sánchez-Hermosilla, *inéd*).

■ El análisis de cinabrio confirma estos datos, mostrando que el mineral puro no contiene apenas elementos menores.

■ El análisis de piritas pone de manifiesto que ésta sí contiene otros elementos, entre los que cabe destacar Hg, Pb, Cu y Ni. Por contra, no contiene Tl, Te, Mo ni Au. El contenido en Ni podría ser un carácter significativo de su relación con procesos magmáticos, si bien la pirita no suele aparecer en relación con las rocas volcánicas del distrito más que como mineral secundario (Higuera, 1995).

■ La signatura isotópica del cinabrio es muy homogénea, arrojando, para cinco muestras analizadas y correspondientes a los dos tipos de mineralización indicados, un valor promedio de 10.63±0.20‰. Estos valores son sensiblemente superiores a los obtenidos en el yacimiento de Almadén, y ligeramente inferiores a los medidos en Las Cuevas (ver Saupé y Arnold, 1992 y Rytuba *et al.*, 1988).

■ La pirita, por su parte, presenta una mayor variabilidad isotópica (10.6-23.4‰), si bien los análisis permiten establecer que cuando aparece asociada a cinabrio presenta valores semejantes a los de éste.

El yacimiento de Nuevo Entredicho presenta, a la vista de estos datos, caracteres singulares con respecto al resto de yacimientos del distrito: 1) encaja exclusivamente en rocas piroclásticas; 2) presenta una signatura geoquímica de la mineralización distinta a la de los yacimientos estratoligados; y 3) su contenido isotópico es diferente tanto al de yacimientos tipo Almadén, como al de yacimientos de tipo Las Cuevas. Su origen podría estar o bien en relación directa con las rocas volcánicas en las que encaja, o bien en relación con una removilización hidrotermal hercínica.

### Referencias

- Higueras, P. (1995). *Servicio de Publicaciones. Univ. Castilla.-La Mancha*. 270 pg.
- Higueras, P.; Parras, J.; Sánchez, C. (1995). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **18**: 191-200.
- Rytuba, J.J.; Rytuba, J.J.; Rye, R.O.; Hernández, A.M.; Dean, J.A.; Arribas Sr., A. (1988). *Abstr. for the Int. Geol. Congr. Washington*.
- Sánchez Hermosilla, M. (en prep). *Proyecto Fin de Carrera. E.U.P. Almadén*.
- Saupé, F. & Arnold, M. (1992). *Geoch. Cosmoch. Acta*, **56**: 3765-3780.

## EVIDENCIAS GEOQUÍMICAS DE CRISTALIZACIÓN DE CROMITAS A PARTIR DE FLUIDOS ENRIQUECIDOS EN VOLÁTILES

R. Gutierrez-Narbona<sup>(1)</sup>, F. Gervilla<sup>(1)</sup>, J.L. Bodinier<sup>(2)</sup>, G. Garuti<sup>(3)</sup> y P. Fenoll Hach-Alí<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, España.

<sup>(2)</sup>Unité de Recherche Géofluides-Bassins-Eau, ISTEEM, Universidad de Montpellier, Francia.

<sup>(3)</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Universidad de Modena. Italia.

El macizo Iherzolítico de Ojén se localiza en la Serranía de Ronda (Málaga), en el sector más occidental del Complejo Alpujárride (Zonas Internas de las Béticas). Este macizo muestra características petrológicas similares al macizo de Ronda donde se ha descrito una zonación constituida por tres dominios tectonometamórficos: 1.-tectonitas con espinela, 2.-peridotitas granulares y 3.-tectonitas con plagioclasa (Van der Wal y Bodinier, 1996). El contacto entre los dominios 1 y 2 se ha definido como un frente de recristalización/percolación y coincide con la transición entre las subfacies Ariegita y Seiland de Obata (1980).

Las cromititas se localizan en dunitas, dentro de las tectonitas con plagioclasa. En el Cerro del Aguila (CDA) y en la Cañada del Lentisco (L), la cromitita se encuentra en forma de pequeños filoncillos anastomosados de espesor centimétrico, localmente asociada a venillas de clinopiroxena. En el Arroyo de los Caballos, se pueden diferenciar tres indicios: el CAB consiste en un cuerpo podiforme de 1,25 m de longitud y 25 cm de espesor, rodeado por una envolvente dunitica; en el ARC, los cuerpos de cromitita aparecen como filoncillos de 1 a 7 cm de espesor asociados al contacto entre dunita y una capa de ortopiroxena, la cromitita llega a penetrar de forma irregular en la ortopiroxena; el ACA consiste en filoncillos de cromitita de 0.5 a 5 cm de espesor localizados en el contacto entre dunitas y dos capas de ortopiroxena; en este indicio la cromitita también penetra dentro de la ortopiroxena aunque de una forma mucho más restringida, localizada sólo en los bordes de la capa. En el indicio CD la cromitita aparece como pequeñas venillas anastomosadas de entre 1 y 5 cm de espesor en los bordes del cuerpo dunitico. La cromita presenta relaciones de Cr# (Cr/Cr+Al) que varían desde 0.44 en las CDA hasta 0.84 en las CD, es decir, aumenta en el siguiente orden: CDA<CAB<L<ARC<ACA<CD.

Esta relación se correlaciona positivamente con el contenido en TiO<sub>2</sub>, excepto para los indicios ARC y ACA, los cuales presentan unos máximos relativos. Las inclusiones sólidas que aparecen en las cromitas de los diferentes indicios consisten en clinopiroxeno, ortopiroxeno, olivino, pargasita, flogopita y wonesita, con menores cantidades de óxidos, sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros de metales base y de EGP (Torres-Ruiz et al, 1996).

Las micas y anfíboles contienen cantidades significativamente importantes de F y Cl. Los espectros de REE normalizados a condritos de los cpx de las cromitas CDA son convexos hacia arriba con empobrecimiento en LREE y un máximo en las MREE. Los de las ortopiroxenas de los indicios ACA y ARC son planos con pendiente positiva, algo más enriquecidos en LREE en el indicio ACA. Todos los espectros de elementos traza normalizados al manto primitivo presentan fraccionaciones positivas de U respecto a Th, de Ta respecto a Nb y de Hf respecto a Zr.

La composición de las inclusiones sólidas indican que la cromita se formó a partir de un fluido rico en volátiles. Así mismo, las fraccionaciones U/Th, Ta/Nb y Hf/Zr ponen de manifiesto la participación en dicho fluido de dos componentes, uno acuoso, como indican las fraccionaciones U/Th y otro probablemente carbonatítico, como indican las fraccionación Ta/Nb y Hf/Zr. La actividad de cada componente varía dependiendo del grado de diferenciación de dicho fluido. La mineralogía de las inclusiones sólidas en las cromitas es indicativa de una alta actividad de S y As durante la precipitación de la cromita. La génesis de los fluidos a partir de los cuales se formó la cromita estaría relacionada con las últimas etapas de evolución del sistema de percolación a gran escala, responsable de la zonación del macizo.

Esta última etapa se caracteriza por reacciones de disolución de ol y formación de cpx a volumen decreciente de fundido, dando lugar a la segregación de pequeñas fracciones de fundido ricas en agua y/o CO<sub>2</sub>. La cromita se formaría a expensas de los cpx, opx y/o ol (los cuales aparecen rediseñados como inclusiones, localmente reemplazados por anfíboles y micas) a partir de estos fundidos tardíos, relativamente oxidantes, a temperaturas de  $\approx 1100^{\circ}\text{C}$ , durante reacciones a disminución de volumen de fluido.

#### **Referencias:**

Obata M. (1980). *J. Petrol.* **21**, 533-572.

Torres-Ruiz J., Garuti G., Gazzotti M., Gervilla F. & Fenoll Hach Ali P. (1993). *Miner. Petrol.* **56**, 25-50.

Van der Wal D. & Bodinier J.L. (1996). *Contr. Miner. Petrol.* **122**, 387-405

## DATOS PALEOCLIMATICOS DEL PLEISTOCENO A PARTIR DE ESTUDIOS ISOTOPICOS ( $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{13}\text{C}$ y $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ )

C. Jiménez de Cisneros<sup>(1)</sup>, E. Caballero<sup>(1)</sup>, J.A. Vera<sup>(2)</sup> y J.J. Durán<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Prof. Albareda 1, 18008, Granada, España

<sup>(2)</sup>Dpto. de Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencias, Universidad, 18071, Granada, España

<sup>(3)</sup>Instituto Tecnológico y Geominero de España, Ríos Rosas 23, 28003, Madrid, España

### Resumen

En este trabajo se realiza un estudio de las variaciones isotópicas del  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  sobre una estalactita procedente de la Cueva de Nerja (Málaga). La datación absoluta se ha realizado mediante el método de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  indicando un depósito continuo entre el intervalo de tiempo de 200.000-150.000 años B.P. Las correlaciones realizadas entre los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  ponen de manifiesto un depósito en equilibrio isotópico de estos materiales lo que permite su uso como indicadores paleoclimáticos. La curva de variación de  $\delta^{18}\text{O}$  indica unas condiciones climáticas frías durante los 180.000 años B.P. y un periodo más cálido a los 160.000 años B.P.

### Introducción

Los espeleotemas de cuevas cuya precipitación tuvo lugar en condiciones de equilibrio isotópico con el agua a partir de la cual se formaron, pueden aportar información sobre los cambios climáticos acaecidos en tiempos pasados, ya que la temperatura de la cueva refleja la temperatura media anual del aire en el exterior de la misma (Wigley & Brown, 1971). En este estudio y a partir del análisis de isótopos estables  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ , y de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  realizado sobre una estalactita procedente de la Cueva de Nerja, se pretende obtener información sobre los cambios climáticos acaecidos en este área durante el Pleistoceno.

### Metodología

La estalactita estudiada presenta un tamaño de 17 cm de largo y de 5 a 2.5 cm de ancho. Se pueden distinguir dos etapas: la primera, la más interna, con textura esparítica y de color blanco y en la cual se aprecian seis bandas de crecimiento con espesores que varían entre 1 y 5 mm, siendo la última más porosa y presentando signos de erosión. La segunda etapa, más externa, presenta una textura micrítica y un color más oscuro, en ella se diferencian un total de cinco bandas de crecimiento con espesores que varían entre 2 y 8 mm, y no se constatan evidencias de una discontinuidad en el depósito de las mismas por lo que podría hablarse de un crecimiento continuo del espeleotema en esta etapa. Entre las diferentes bandas de crecimiento no se detecta la presencia de material detrítico. En total se han analizado 25 muestras para los análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  siguiendo la metodología de McCrea (1950). Las muestras fueron tomadas a lo largo del eje de crecimiento y en dos de las bandas continuas. La edad del material se determinó mediante el método de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ .

### Resultados

Las dataciones de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  indican una edad del material estudiado que oscila entre los 200.000 y 160.000 años B.P. Los resultados del análisis de isótopos estables muestran un rango de variación para el  $\delta^{18}\text{O}$  ente -1.08‰ a -5.36‰, y para el  $\delta^{13}\text{C}$  entre -0.23‰ a -7.95‰. Para obtener información paleoclimática a partir de los datos isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  se deben tener

evidencias claras de que la precipitación del espeleotema tuvo lugar en condiciones de equilibrio. Para ello, y de acuerdo con diversos autores (Hendy, 1971) se realiza una correlación entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  a lo largo de una banda continua de crecimiento en cada una de las etapas diferenciadas. Se constata en ambos casos que no existe correlación, siendo los coeficientes de correlación  $r=0.13$  y  $-0.36$ , por tanto la precipitación ocurrió en condiciones de equilibrio isotópico, además, otra evidencia que corrobora este hecho es la homogeneidad de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  a lo largo de la banda.

En la figura 1 se muestra la curva isotópica de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidos en función del tiempo, pudiéndose observar claramente las dos etapas diferenciadas, siendo la primera, la más antigua, la más fría con valores medios de  $9^\circ\text{C}$ , y corroborándose la existencia de un aumento en la temperatura en las cuatro últimas bandas correspondientes a la segunda etapa con valores medios de  $16.4^\circ\text{C}$ . La comparación de esta curva con las curvas isotópicas suministradas por varios autores Emiliani (1966), Emiliani & Shackleton (1974), Williams et al. (1988) permite distinguir los estadios isotópicos 5 y 6, correspondiendo la etapa primera, al estadio 6 más frío y la segunda al estadio 5 más cálido.

### Conclusiones

La datación absoluta de la estalactita estudiada procedente de la Cueva de Nerja refleja una edad comprendida entre 200.000 y 150.000 años B.P. Mediante estudios isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  se corrobora que la precipitación de estos materiales se realizó en equilibrio isotópico, por lo que se han utilizado para estudios de reconstrucción paleoclimática. La curva de variación del  $\delta^{18}\text{O}$  indica unas condiciones climáticas frías durante los 180.000 años B.P. (estadio isotópico 6) y un periodo más cálido (estadio isotópico 5) a los 160.000 años B.P.

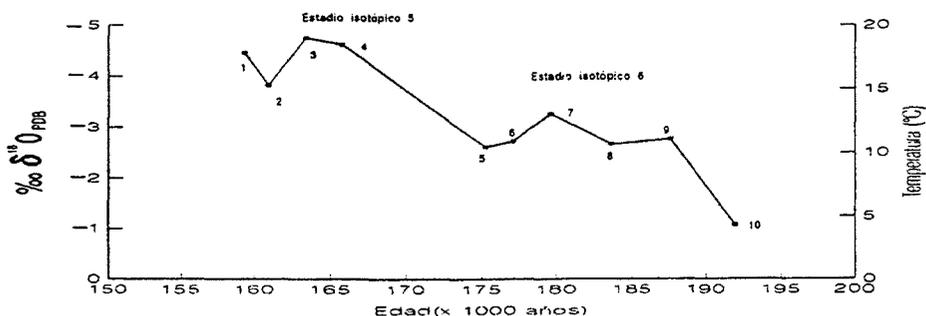


Figura 1

### Referencias

- Emiliani, C. (1966). *Jour. Geol.* **63**, 109.126  
 Emiliani, C. & Shackleton, N.J. (1974). *Science*. **183**, 511.514  
 McCrea, J.M. (1950). *Jour. Chem. Physics*. **18**, 849.857  
 Wigley, T.M.L. & Brown, M.C. (1971) *Layer Met.* **1**, 300.320  
 Williams, D.F. et al. (1988). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **64**, 221.240

## DETERMINACION POR MICROSONDA ELECTRONICA DE ELEMENTOS MINORITARIOS Y TRAZAS EN TURMALINAS

J. García-Veigas <sup>(1)</sup>, S. de Brito <sup>(2,3)</sup>, A. Soler <sup>(2)</sup> y X. Llovet <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Serveis Científic-Tècnics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís 1-3, 08028 Barcelona.

<sup>(2)</sup> Departament de Cristal·lografia Mineralogia i Depòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona.

<sup>(3)</sup> Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Pernambuco. Av. Prof. Helio Ramos s/n, C. Universitaria, 50740-530 Recife PE Brasil.

La Microsonda Electrónica (EPMA) es una de las técnicas más utilizadas en el análisis de componentes mayoritarios en minerales. La determinación precisa de la concentración de componentes minoritarios y trazas, y la estimación de límites de detección requiere la utilización de patrones de composición similar a las muestras para minimizar, entre otros, los errores debidos a las diferencias en los efectos de matriz (ZAF), substracción de fondo y tiempo muerto entre muestras y patrones.

Con objeto de determinar la concentración de elementos minoritarios y trazas con suficiente precisión en el análisis rutinario de turmalinas se han seleccionado 4 cristales de turmalina ópticamente homogéneos y de diferente coloración para ser utilizados como patrones. Tres réplicas de una mitad de cada cristal han sido atacadas y analizadas por vía líquida en un ICP-MS. La otra mitad fue incluida, cortada y pulida en una probeta con objeto de ser utilizada como patrón de EPMA. Tanto los cristales patrón como los problema proceden de las pegmatitas de Capoeiras, Bulandeira, Quintos, Saó José y Batalha, en la Región Nordeste del Brasil.

Los patrones para EPMA deben ser de composición homogénea a escala microscópica, inalterables y libres de inclusiones. Para conocer la homogeneidad de los cristales patrón se han medido las intensidades de pico y fondo de cada radiación característica en un conjunto de puntos distribuidos por todo el cristal. El error relativo estándar ( $E_2$ ) incluye la homogeneidad del patrón y, por ello, es superior al error estadístico asociado al proceso intrínseco de la detección de rayos X ( $E_1$ ) donde  $I_p$  y  $I_b$  son las intensidades medidas en pico y fondo respectivamente (cuentas/segundo), y  $t_p$  y  $t_b$  los tiempos de integración (segundos).

$$E_2 = \frac{\sigma (I_p - I_b)}{X (I_p - I_b)} \times 100 \quad (*) \quad E_1 = \frac{(I_p/t_p + I_b/t_b)^{1/2}}{I_p - I_b} \times 100 \quad (**)$$

$$C_{MDL} = \frac{C_{\text{patrón}}}{I_p - I_b} \text{ ZAF } 3 (I_b/t_b)^{1/2} \quad (*) \quad (*) \text{ para "n" medidas} \quad (**)$$

(\*\*) para cada medida

Las mediciones se han realizado en una microsonda CAMECA SX-50 equipada con cuatro espectrómetros verticales. Con objeto de obtener buenas relaciones pico fondo sin

ocasionar daño en la muestra, las determinaciones se han realizado a un alto potencial (25 kV), elevada intensidad de corriente (30 nA) y tiempos de integración de entre 10 y 50 s. Los cristales utilizados han sido LiF, TAP y PET. En la tabla ajunta se muestra los errores estadísticos (E1) y los errores relativos estándar (E2) para tiempos de integración de 10 y 30 segundos. Nótese que el error estadístico disminuye sistemáticamente al aumentar el tiempo de integración mientras que el error relativo lo hace fundamentalmente para los elementos que registran baja de intensidad (Ip-Ib). Las concentraciones corresponden a las obtenidas por análisis ICP-MS.

Radiación	Cristal	Patrón	Concent. p.p.m.	Tiempo ( Ip - Ib )		E (1)	E (2)	C MLD p.p.m.
				seg.	cts./s	%	%	
Ca-Ka	PET	P-16	1305	10	62,42	5,54	7,84	123
				30	62,18	3,21	6,81	105
Mn-Ka	LIF	P-10	18861	10	321,94	1,83	5,39	109
				30	318,97	1,06	2,24	92
Fe-Ka	LIF	P-16	18265	10	359,23	1,75	2,25	201
				30	360,23	1,01	1,61	117
Cu-Ka	LIF	P-10	7410	10	143,19	3,10	5,93	130
				30	140,28	1,81	6,23	92
Zn-Ka	LIF	P-16	20018	10	425,86	1,65	4,26	201
				30	424,83	0,95	2,27	98
Na-Ka	TAP	P-16	19234	10	300,80	1,93	6,70	228
				30	302,53	1,11	3,58	98
Mg-Ka	TAP	P-17	599	10	46,87	6,61	15,65	64
				30	43,33	4,02	12,21	40
Bi-Ma	PET	P-11	3512	10	17,40	10,07	12,71	383
				30	17,41	5,75	6,77	175
Ti-Ka	PET	P-17	1277	30	138,01	2,13	15,44	34

El cálculo de límites de detección ( $C_{MDL}$ ) se ha realizado utilizando el criterio de las  $3\sigma$ . Dicha expresión proporciona la mínima concentración obtenible, en un intervalo del 99% de confianza que corresponde a una intensidad de pico superior en  $3(Ib/tb)^{1/2}$  la intensidad del fondo. Los límites así calculados son correctos, en las condiciones de trabajo fijadas, para muestras de composición similar a la de los patrones, donde la corrección ZAF es aproximadamente 1.

El análisis de elementos mayoritarios (no medidos por ICP-MS) se ha realizado con patrones de microsonda: ortosa (Si, Al), nitruro de boro (B) y fluorita (F). Debido a la baja energía de la líneas  $B K\alpha$  y  $F K\alpha$ , y por tanto su alta absorción en la muestra, se ha confeccionado un programa analítico con dos condiciones de trabajo: 6 kV y 15 nA para B y F, y 25 kV y 30 nA para el resto de elementos. La determinación de boro se ha realizado con un cristal sintético  $Mo/B_4C$ , con especial atención en la determinación del fondo y de los parámetros del discriminador de pulsos. Los tiempos de integración utilizados en el análisis de muestras han sido de 10 s para los mayoritarios y entre 30 y 50 s para minoritarios y trazas. La corrección de efecto matriz (ZAF) aplicada en Cameca SX-50 ha sido la de Pouchou y Pichoir.

## **GEOQUÍMICA DE LOS MATERIALES EN FACIES WEALD DE CAMEROS: RELACIÓN CON LA MINERALOGÉNESIS**

M.P. Mata Campo<sup>(1)</sup>, M.C. Osácar Soriano<sup>(1)</sup> y F. López-Aguayo<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Ciencias de la Tierra.. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12. 50009-Zaragoza..

<sup>(2)</sup> Dpto. Cristalografía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Fac. Ciencias del Mar. Univ. Cádiz. 11510-Puerto Real (Cádiz).

### **Introducción**

La cuenca de Cameros (NO de la Cordillera Ibérica) es una cuenca extensional de edad Jurásico terminal - Cretácico con un potente relleno de unos 8000 metros de sedimentos en facies Weald. Desde el punto de vista mineralógico sus principales peculiaridades consisten en la existencia en algunos puntos de paragénesis características de metamorfismo de muy bajo grado (cloritoide, moscovita/paragonita, paragonita) así como en la presencia de filosilicatos de Li (cookeita) y la presencia de cristales de pirita que pueden desarrollar tamaños importantes. La naturaleza específica del metamorfismo actuante y la relación entre la formación de estos minerales y la historia deformacional de la cuenca es objeto de controversia (Guiraud & Seguret, 1984; Casquet et al., 1992; Mas et al., 1993).

Desde el punto de vista estratigráfico y petrográfico el relleno sedimentario se caracteriza por su gran monotonía: son secuencias silicioclásticas y carbonatadas en las que también hay gran abundancia de terrígenos. Desde el punto de vista geoquímico un estudio anterior (Mata et al., 1996) puso de manifiesto también una gran homogeneidad. No parecen existir grandes diferencias entre la composición química de los materiales que presentan rasgos mineralógicos específicos y el resto; ni siquiera los elementos químicos específicamente ligados a dichas paragénesis Li, Na, S y Fe, presentan concentraciones o variabilidades muy diferentes, sino que parecen diferenciarse únicamente en su distribución. El intento de diferenciar los materiales con asociaciones mineralógicas atribuibles a procesos metamórficos de aquellos que no las presentan mediante criterios geoquímicos no permitió establecer unos rasgos geoquímicos composicionales diferenciales para este metamorfismo. Sus características específicas deben encontrarse mas bien entre las asociaciones entre elementos.

### **Análisis geoquímico**

Mediante el análisis factorial de los datos de concentraciones químicas se ponen de manifiesto las relaciones existentes entre los elementos analizados y se pueden agrupar en factores susceptibles de ser interpretados como los rasgos geoquímicos característicos de algunos de los procesos mineralogenéticos actuantes.

Los resultados establecen como componentes principales de la estructura geoquímica los rasgos que corresponden a su tipo litológico: presencia de filosilicatos y composición carbonatada. Algunos de los factores capaces de explicar un porcentaje más reducido de la variabilidad se pueden relacionar, sin embargo, con el tipo de condiciones predominantes durante la evolución mineralogenética. En especial, el distinto comportamiento del Eu del

resto de las T.R. puede relacionarse con el mismo tipo de fenómenos a los que se atribuyen los contenidos anormalmente altos que aparecen en algunas de los casos analizados que coinciden con medios altamente reductores (Mata, 1997).

La presencia de las asociaciones mineralógicas específicas no altera los rasgos esenciales de los factores principales. La presencia de minerales de S, Li, Na y Fe (moscovita/paragonita, cookeita, piritita) no condiciona ni un aumento importante en el contenido de estos elementos para las muestras que presentan estos minerales, ni que las concentraciones de estos elementos varíen conjuntamente dentro del total de las muestras analizadas, por lo que se puede aceptar que su concentración no está ligada a la presencia de estas fases minerales.

Las diferencias que introducen la presencia de estos minerales se observan en el esquema de la distribución de relaciones entre los elementos analizados, tanto en elementos mayores como en trazas. Desde el punto de vista geoquímico el metamorfismo en este caso, parece actuar como un agente redistribuidor de la composición química preexistente, probablemente condicionado, al menos parcialmente por las condiciones fisicoquímicas desarrolladas en algunos puntos de la cuenca.

## Referencias

- Casquet, C.; Galindo, C. González, J.M.; Alonso, A. y Mas, R. (1992) *Geogaceta*, **11**, 22-25.  
Guiraud, M. & Seguret, M. (1984) In: *Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ.*, **37**, 159-175.  
Mas, R.; Alonso, A. y Guimerá, J. (1993) *Bol. Soc. Geol. Esp.*, **6**, 129-144  
Mata Campo, M.P. ; Osácar Soriano, M.C. y López Aguayo, F. (1996) *Geogaceta*, **22**, 157-160.  
Mata, M.P. (1997) Tesis doctoral, univ. Zaragoza.

## **CARACTERIZACIÓN DEL HIDROTERMALISMO DURANTE LA ETAPA DE DEFORMACIÓN ALPINA EN EL SECTOR DEL VALLE DE BIXESSARRI (ANDORRA).**

M.R. Espinola, A. Soler, D. Arcos y J. Solé

Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. Martí Franqués s/n, 08028 Barcelona.

**Introducción:** Con el objetivo de caracterizar la circulación de fluidos durante la etapa de deformación Alpina en la zona axial de los Pirineos Centrales, se ha realizado un estudio mineralógico, petrológico, microtermométrico y geoquímico de los filones asociados a la fracturación Alpina en el valle de Bixessarri (Andorra).

**Geología:** Los materiales que constituyen la zona estudiada son metasedimentos paleozoicos de grado bajo a muy bajo, con edades comprendidas entre el Silúrico y el Devónico superior, que fueron estructurados durante la Orogenia Hercínica mediante una tectónica polifásica, caracterizada por la formación de diferentes generaciones de pliegues y cabalgamientos (Casas y Poblet, 1989). Posteriormente a estas fases de deformación, tiene lugar la intrusión de un stock granodiorítico de pequeñas dimensiones. Finalmente, el sector es reestructurado durante la Orogenia Alpina a través de fallas y cabalgamientos (Casas et al, 1989 y Poblet, 1991). Asociado a este periodo de fracturación se produce la circulación de fluidos, responsables de la formación de filones que sellan dichas fracturas.

**Filones:** Los filones estudiados en el presente trabajo encajan tanto en la granodiorita como en los metasedimentos regionales. Las potencias son muy variables y oscilan entre menos de un centímetro y 50 centímetros. Estos filones presentan una orientación SW-NE y un buzamiento variable hacia el SE. La mineralogía está compuesta por cuarzo como mineral más abundante, clorita, tremolita, albita, zoisita, calcita, feldespato K, epidota y scheelita. A partir de las alteraciones desarrolladas sobre el encajante granítico se ha acotado el pH del fluido mineralizante entre 5,1 y 4,1.

**Geotermometría isotópica:** Los análisis isotópicos del oxígeno de 14 pares cuarzo-zoisita, cuarzo-clorita y cuarzo-calcita indican una temperatura de formación de estos filones comprendida entre 300 y 430°C.

**Inclusiones fluidas:** Se han estudiado las inclusiones fluidas atrapadas en los cristales de cuarzo. Su tamaño es inferior a 30 micras y a temperatura ambiente son bifásicas y compuestas por una solución acuosa y una burbuja de vapor. Su morfología es irregular y tienen tendencia a formar cristales negativos. Se distribuyen de manera irregular en el cristal, aunque se observa una cierta proliferación de inclusiones en los núcleos de los cristales; localmente se han localizado inclusiones en bandas de crecimiento del cristal, indicando su carácter primario, y alineaciones de inclusiones pseudosecundarias. El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas se ha efectuado con una platina calentable-enfriable de tipo Linkan THMS 600. Las temperaturas eutécticas inferiores a -60°C ponen de manifiesto que nos encontramos ante un fluido de un sistema más complejo que el H<sub>2</sub>O-NaCl y que además del NaCl, hay otras sales en solución tales como CaCl<sub>2</sub>, KCl, FeCl<sub>2</sub>, etc (Potter et al., 1978). Las bajas temperaturas de fusión de la hidrohilita, comprendidas entre los -27 y -32°C (Fig.1), demuestran la presencia en

el fluido del  $\text{CaCl}_2$ , (Roeder 1963). Las relaciones  $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$  calculadas para el fluido oscilan entre 0,3 y 0,55. Las temperaturas de fusión del hielo oscilan entre  $-15$  y  $-25^\circ\text{C}$  ( Fig 1). Utilizando la calibración de Oakes et al (1992), se ha determinado una salinidad expresada en % en peso de sales totales de  $21 \pm 1$  y desglosada en ambos componentes:  $7,7 \pm 1$  % wt  $\text{NaCl}$  y  $11,4 \pm 1$  % wt  $\text{CaCl}_2$ . La homogenización de las inclusiones es a líquido y se produce en un rango de temperaturas comprendido entre 195 y  $245^\circ\text{C}$ , (Fig.2). A partir de las isocoras calculadas (Brown et al, 1989) y de la geotermometría isotópica se ha determinado una presión de formación comprendida entre 1 y 3,5 kbar. Mediante espectrometría Raman se ha puesto de manifiesto la presencia de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  en el fluido.

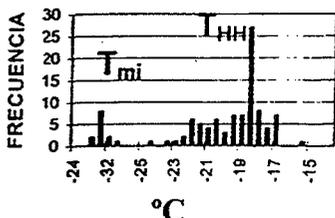


Fig.1. Histograma de las temperaturas de fusión del hielo ( $T_{mi}$ ) e hidrohalita (THH).

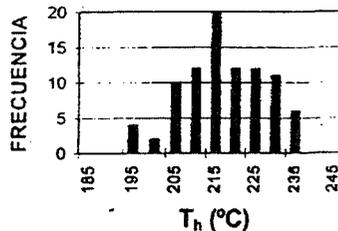


Fig.2. Histograma de las temperaturas de homogenización ( $T_h$ )

**Geocronología:** Mediante la utilización del método del  $\text{K}/\text{Ar}$  a partir de un concentrado de feldespato potásico procedente de los filones, se ha determinado una edad de  $81 \pm 3$  M.a.

**Conclusiones:** El presente trabajo pone de manifiesto la presencia de un hidrotermalismo de edad Alpina en los materiales del zocalo Paleozoico, caracterizado por la circulación de un fluido polisalino a una temperatura cercana a los  $220^\circ\text{C}$  y ligeramente ácido.

**Agradecimientos:** este trabajo se ha financiado mediante los proyectos CICYT n° AMB93-0326, CIRIT n° 1995SGR-00314 y una ayuda del Instituto de Estudios Andorranos. Los análisis isotópicos de oxígeno se han realizado en el laboratorio de Z. Sharp en la Universidad de Lausanne (Suiza).

## Referencias

- Brown P.E. y Lamb W. (1989). *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **53**, 1209-1221  
 Casas J.M. y Poblet J. (1989). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II.* **308**, 427-433  
 Casas J.M., Domingo F., Poblet J. y Soler A. (1989). *Geodinamica Acta* **3(2)**, 135-147  
 Oakes C.S., Simonson J.M. y Bornar R.J. (1991). *Geochim. Cosm. Acta.* **54**, 603-610  
 Poblet, J. (1991). Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 604pp  
 Potter R.W., Clyne, M.A. y Brown D.L. (1978). *Econ. Geol.* **73**, 284-285  
 Roeder E. (1963). *Econ. Geol.* **58**, 167-211

## ALTERACIÓN EXPERIMENTAL DE MATERIALES VOLCÁNICOS A MINERALES 2:1

S. de la Fuente, J. Cuadros, F. Huertas y J. Linares

Estación Experimental del Zaidín (CSIC). C/ Prof. Albareda 1, 18008 Granada, España.

El estudio del equilibrio esmectita-ilita desde el momento de la formación de ambas a partir de materiales volcánicos tiene un gran interés mineralogénico al ser una importante reacción tanto en los procesos diagenéticos como en determinadas alteraciones hidrotermales.

El objetivo de este trabajo es la alteración hidrotermal experimental de materiales volcánicos para deducir las condiciones que favorecen la formación de esmectita, ilita y sus interestratificados.

El material volcánico utilizado ha sido una toba procedente de Los Trancos, Almería, de granulometría comprendida entre 20 y 200  $\mu\text{m}$ , calcinada a 900°C y de composición química: 64.76%  $\text{SiO}_2$ , 14.47%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.44%  $\text{MgO}$ , 0.86%  $\text{CaO}$ , 3.34%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4.97%  $\text{K}_2\text{O}$ .

La toba calcinada se ha hecho reaccionar con distintas soluciones salinas de NaCl y KCl de diferentes relaciones molares Na/K (0.01, 0.1, 1, 10, 100) y con agua desionizada, a temperaturas de 60°C, 80°C, 120°C, 160°C, y durante 60, 90, 180 y 360 días, en reactores de Teflón con carcasa de acero. La relación toba/solución ha sido 1/5 y al finalizar el experimento, soluciones y fases sólidas han sido separadas y analizadas. De la fase sólida se ha extraído la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  por decantación. Dicha fracción ha sido estudiada mediante Difracción de RX y Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.

La DRX evidencia la formación de ilita de baja cristalinidad, en casi todo el rango de razones Na/K, temperaturas (incluso a 60°C) y tiempos. La esmectita se forma preferentemente a altas temperaturas, tiempos largos y en agua desionizada.

La cantidad total de arcilla formada durante las reacciones, ha sido cuantificada mediante IR de Transformada de Fourier. Para ello se ha medido la intensidad de la banda de tensión de OH ( $3620 \text{ cm}^{-1}$ ) de los distintos productos de reacción. La correlación entre la intensidad de esta banda y la concentración de arcilla en mezclas de composición conocida es muy alta.

Según nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se usa espectroscopía infrarroja para cuantificar la presencia de arcilla en mezclas. Nuestros resultados indican que es un método de gran sensibilidad. La cantidad de arcilla formada está en correlación con el tiempo y la temperatura de reacción principalmente.

El análisis del potasio en las soluciones muestra su absorción en la fase sólida; interpretamos que pasa a formar parte de la illita neoformada.

El pH de las soluciones se encuentra en la neutralidad para las muestras con solución salina, siendo algo más ácido para temperaturas mayores e independiente del tiempo. Para las tobas tratadas con agua desionizada, el pH oscila entre 8-9. Pensamos que el pH actúa como determinante en la formación de illita o esmectita. Valores iguales o superiores a 8 propician la precipitación de esmectita (reacción con agua desionizada), mientras que rangos inferiores de pH favorecen la formación de illita.

## ESTUDIO DE LA CINÉTICA QUÍMICA E ISOTÓPICA DURANTE LA PRECIPITACION DE $\text{CaCO}_3$ A $25^\circ\text{C}$ , EN SISTEMA CERRADO.

C. Jiménez, E. Caballero y F.J Huertas

Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Prof. Albareda, 1, 18008, Granada, España

### Resumen

En este trabajo se ha relacionado la cinética química e isotópica de precipitación de calcita a  $25^\circ\text{C}$  en base a la determinación del tiempo que se tarda en alcanzar cada uno de los equilibrios. La precipitación se realiza en sistema cerrado, siendo controlada a partir de la evolución del pH del sistema. El equilibrio químico se alcanza a los 50 minutos desde el inicio del proceso, y el isotópico a los 150 minutos. Se han calculado los fraccionamientos isotópicos entre las distintas especies presentes en el sistema.

### Introducción

El estudio del fraccionamiento isotópico entre las distintas especies del sistema  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ - $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{CaCO}_3$ , muestra una dispersión de valores dependiendo de los distintos autores que lo han estudiado (Bottinga, 1968; Emrich et al., 1970; Turner, 1982; Romanek et al., 1991; etc.), que nos lleva a pensar que algunos de los mismos pueden no corresponder a situaciones de equilibrio isotópico, estando el sistema sometido a fraccionamiento isotópico cinético. El objetivo de este trabajo ha sido el establecimiento de la cinética química e isotópica para las especies  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  disuelto, especies carbonatadas en solución ( $C_T$ ) y el precipitado sólido, durante el proceso de precipitación de  $\text{CaCO}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ , en sistema cerrado. Asimismo se han determinado los valores de fraccionamiento isotópico para el carbono y oxígeno en el equilibrio.

### Material y Métodos

Los reactivos y pH de partida han sido:  $\text{NaHCO}_3$  (0.375M),  $\text{CaCl}_2$  (0.0025M) y pH de 7.2. Las experiencias se han realizado en una caja seca con atmósfera de argón en condiciones de presión (1atm.), temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ) y humedad relativa controlada, con objeto de evitar fraccionamientos entre las distintas especies carbonatadas y el  $\text{CO}_2$  atmosférico. El proceso de precipitación del  $\text{CaCO}_3$  se ha realizado en condiciones de sistema cerrado, a partir de una modificación del método de difusión-reacción descrito por Domínguez-Vera et al., (1996). El polimorfo seleccionado ha sido la calcita y su control se ha llevado a cabo mediante DRX.

Los análisis se han realizado sobre diferentes alicuotas de solución, tomadas a distintos tiempos de 0 a 480 minutos. El estudio de la cinética química se ha realizado a partir de la determinación de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , por absorción atómica. Para el estudio de isótopos estables se han determinado  $\Delta^{13}_{\text{CO}_2\text{-CT}}$ ,  $\Delta^{18}_{\text{CO}_2\text{-CT}}$ ,  $\Delta^{13}_{\text{pptd-CT}}$ ,  $\Delta^{18}_{\text{pptd-CT}}$  calculados a partir de los correspondientes valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{CO}_2$  gaseoso disuelto, de las especies carbonatadas totales en solución y del precipitado sólido. La metodología seguida ha sido una modificada de Turner(1982) y McCrea (1950).

## Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos para las cinéticas químicas desarrolladas a partir de la medida de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en función del tiempo, se muestran en la figura 2. Se puede observar que a partir de un tiempo de 60 minutos aproximadamente, la concentración de calcio en solución se hace constante alcanzando un valor en torno a  $2,4 \cdot 10^{-3}$  g/l, lo que equivale a un valor de 1,9 mg de sólido precipitado.

La cinética isotópica se ha determinado a partir de los valores de fraccionamiento isotópico de carbono y oxígeno entre  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ , especies carbonatadas totales disueltas ( $C_T$ ) y sólido precipitado en función del tiempo. El cálculo de estos valores de fraccionamiento isotópico se realiza a partir de sus correspondientes valores  $\delta$ , donde se ha tenido en cuenta que en  $C_T$  están presentes tres especies iónicas. En la figura 1 se muestra el fraccionamiento para  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  entre dichas fases, en función del tiempo. En ella se puede observar cómo al principio de la precipitación, los valores, tanto para carbono como para oxígeno, presentan una dispersión lógica en un sistema en desequilibrio, pero a partir de unos 150 minutos, el sistema se estabiliza, alcanzando equilibrio isotópico. El desfase, por tanto, entre equilibrio químico e isotópico a  $25^\circ\text{C}$  en las condiciones establecidas, es de 100 minutos aproximadamente. Cabe señalar que se alcanza en el mismo punto para todas las especies estudiadas, además de que siguen tendencias similares, lo que indica que no se producen fraccionamientos por evaporación o burbujeo. Los valores obtenidos en el equilibrio son:  $\Delta^{13}_{\text{CO}_2\text{-CT}}(25^\circ\text{C}) = -9.07 \pm 0.19$  y  $\Delta^{18}_{\text{CO}_2\text{-CT}}(25^\circ\text{C}) = 1.8 \pm 0.22$ ,  $\Delta^{13}_{\text{pptd-CT}}(25^\circ\text{C}) = -1.80 \pm 0.19$  y  $\Delta^{18}_{\text{pptd-CT}}(25^\circ\text{C}) = 2.45 \pm 0.13$ . Al comparar estos datos con los dados por otros autores para este fraccionamiento encontramos que aunque están de acuerdo con ellos, el valor encontrado para el fraccionamiento del carbono gaseoso respecto a la solución es algo más negativo, lo que nos lleva a pensar que puesto que en nuestro procedimiento la precipitación se realiza en sistema cerrado, existe menor probabilidad de fraccionamiento por escape de  $\text{CO}_2$  o evaporación de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esto, por otra parte, es también una ventaja para el estudio del fraccionamiento del oxígeno, puesto que se ha podido determinar su valor ( $\Delta^{18}_{\text{CO}_2\text{-CT}}$  y  $\Delta^{18}_{\text{pptd-CT}}$ ), sin riesgo de problemas de fraccionamiento por pérdida de agua.

## Conclusiones

Durante el estudio de la precipitación de la calcita a  $25^\circ\text{C}$  en sistema cerrado, se ha determinado un desfase de 100 minutos entre el equilibrio químico e isotópico. Los valores netos de fraccionamiento, tanto para el carbono como para el oxígeno, entre las especies que intervienen en el proceso, son:  $\Delta^{13}_{\text{CO}_2\text{-CT}}(25^\circ\text{C}) = -9.07 \pm 0.19$  y  $\Delta^{18}_{\text{CO}_2\text{-CT}}(25^\circ\text{C}) = 1.8 \pm 0.22$ ,  $\Delta^{13}_{\text{pptd-CT}}(25^\circ\text{C}) = -1.80 \pm 0.19$  y  $\Delta^{18}_{\text{pptd-CT}}(25^\circ\text{C}) = 2.45 \pm 0.13$ .

## Referencias

- Bottinga, (1968). *J. Physical Chemistry Geosc.* **172**, 181.190
- Dominguez-Vera, J.M., Jiménez, C. & Garcia-ruiz, J.M. (1996) *XI Simp.GEC, LX Reun.GECC.*, 148.149
- Emrich, K., Enhalt, D.H. & Vogel, J.C. (1970). *Earth Planet. Sci. Letters.* **8**, 363.371
- Romanek, C., Grossman, E. & Morse, E. (1991). *Geoch. Cosmoch. Acta* **56**, 419.430
- Turner, J.V. (1982). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1183.1191

## CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL SISTEMA $\text{BaCrO}_4\text{-BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

A. Fernández<sup>(1)</sup>, R. Martín<sup>(2)</sup>, L. Fernández<sup>(2)</sup> y M. Prieto<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología. Universidad de Oviedo

<sup>(2)</sup> Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid

A pesar del enorme interés que en diversos campos de la ciencia despiertan las soluciones sólidas, son muy pocos los estudios de sustituciones aniónicas. Uno de estos casos es el de la solución sólida completa entre  $\text{BaCrO}_4$  y  $\text{BaSO}_4$ , en la que se sustituyen los grupos sulfato y cromato. Su importancia como mineral natural es muy reducida, pero su estudio tiene un aliciente especial: la posibilidad de extraer por cristalización el Cr (VI), muy contaminante, de las aguas.

La modelización termodinámica del sistema es el paso previo a cualquier trabajo de cristalización de soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas; y uno de los principales problemas que se nos plantea en el sistema  $\text{BaCrO}_4\text{-BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , es la ausencia de datos sobre el grado de idealidad de la solución sólida. El objetivo general de este trabajo es conocer este grado de idealidad y comparar la conducta de equilibrio del sistema solución sólida-solución acuosa (SS-SA), con la que tendría si la solución sólida fuese ideal.

De los modelos termodinámicos SS-SA, el que se muestra más eficaz en la explicación de los fenómenos de cristalización es el propuesto por Lippmann (1971). Se ha elaborado un programa de ordenador que calcula y representa diagramas de Lippmann y los pares composicionales SS-SA que coexisten en el equilibrio o curva de Roozeboom. Ambos se han representado en la figura 1 con trazos discontinuos, considerando la solución sólida ideal.

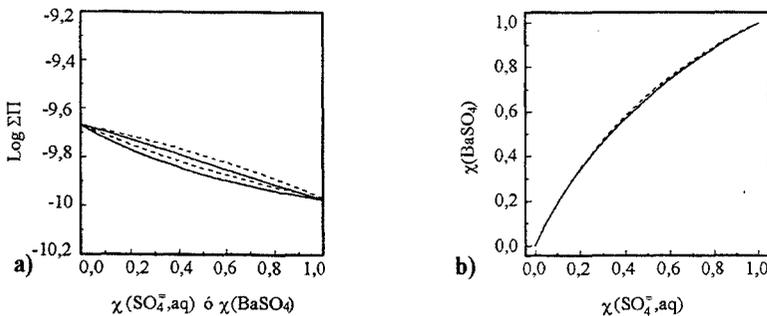


Fig. 1: Diagramas de Lippmann (a) y curvas de Roozeboom (b). En los representados con líneas continuas se han tenido en cuenta los parámetros  $a_0$  y  $a_1$  calculados, mientras que los de líneas discontinuas se obtendrían si la solución sólida fuese ideal.

Conocer los parámetros termodinámicos adimensionales  $a_0$ ,  $a_1$ ... que la ecuación de Redlich y Kister (1948) relaciona con los coeficientes de actividad, es imprescindible para obtener el diagrama de Lippmann y la curva de Roozeboom en sistemas con soluciones

sólidas no ideales. Mediante el método de Madelung-Vegard (Lippmann, 1980) se han calculado estos parámetros  $a_0$  y  $a_1$ . El método se basa en la relación entre parámetros de reticulares, distancias interatómicas y energía cristalina.

Se han crecido varios términos composicionales de la solución sólida utilizando la técnica de gel inerte, tratando de abarcar todo el rango composicional. La composición de los cristales obtenidos se determinó mediante microsonda electrónica y microscopía electrónica de barrido, utilizando electrones retrodispersados. Además, se caracterizaron con rayos X (método de polvo) y se refinaron los parámetros de celda. La variación de estos parámetros con la composición se desvía sólo muy ligeramente de la recta de Vegard (figura 2).

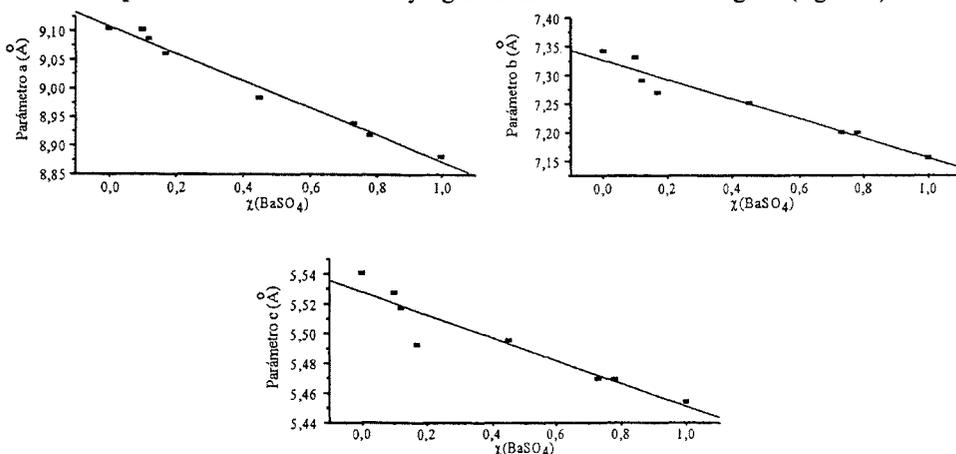


Figura 2: Variación de los parámetros a, b y c con la composición.

A partir de los parámetros, mediante el método de Madelung-Vegard se han obtenido valores de  $a_0 = -0,06$  y  $a_1 = -0,02$ . Estos valores, muy próximos cero y negativos, nos indicarían que la solución sólida es prácticamente ideal, aunque existe una cierta tendencia a la ordenación de los iones sulfato y cromato en la estructura cristalina.

El diagrama de Lippmann y la curva de Roozeboom calculados considerando estos parámetros, se han representado en la figura 1 con líneas continuas, junto con los calculados suponiendo la solución sólida ideal. Ambos son casi indistinguibles, por lo que el comportamiento del sistema  $\text{BaCrO}_4\text{-BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  en condiciones de equilibrio termodinámico es prácticamente el mismo que tendría si la solución sólida fuese ideal.

## Referencias

- Lippmann F. (1977). *N. Jahr. Min. Abh.* **130(3)**, 243  
 Lippmann F. (1980). *N. Jahr. Min. Abh.* **139(1)**, 1-25  
 Redlich O. and Kister A.T. (1948). *Ind. Eng. Chem.* **40(2)**, 345-248

## **ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LAS TRANSICIONES DE FASE EN MONOCRISTALES DE Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

A. Sanz, F. Rull

Dpto Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Ciencias, 47005-Valladolid.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la temperatura sobre la estructura del Sulfato Sódico mediante espectroscopía Raman polarizada.

El Sulfato Sódico sufre varias transiciones de fase a altas temperaturas. La fase estable a temperatura ambiente es la fase V, que pasa a la fase I a más de 515 K. Si se enfría la muestra pasa a una fase III metaestable que revierte lentamente en la fase V a temperatura ambiente (aunque puede mantenerse durante más de un año en ambiente seco). Aunque no hay consenso bibliográfico sobre los pasos intermedios, algunos autores sostienen que la secuencia al calentar es  $V \rightarrow I$  (514 K), y al enfriar  $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow V$ . Otros sostienen que la fase III puede alcanzarse por calentamiento directo de la V, a temperaturas comprendidas entre 453 y 473 K. La presencia de una fase IV entre V y III no ha podido establecerse hasta ahora aunque es materia de controversia en la literatura.

Tres muestras de Sulfato Sódico monocristalino inicialmente en la fase V fueron analizadas registrándose espectros polarizados a temperaturas comprendidas en el intervalo 90 - 460 K. Los espectros Raman fueron obtenidos partiendo de 290 K, y enfriando o calentando la muestra tras lo que se estabilizaba la temperatura durante una hora como mínimo y se procedía al registro. Después, fue calentada a 660 K en un horno y dejada enfriar en ambiente seco para mantener estable la fase III, registrándose de nuevo espectros en las mismas polarizaciones a temperaturas comprendidas en el intervalo 90 - 460 K.

A partir de los resultados obtenidos se discuten los mecanismos de las transformaciones de fase, la estabilidad de las fases III y V y la existencia o no de la controvertida fase IV. Concluyendo, en este último caso que, la fase IV no ha sido detectada por espectroscopía Raman en ninguno de los experimentos realizados.

## LA EVOLUCION DE LA COMPOSICION ISOTOPICA DEL SULFATO OCEANICO DURANTE EL TERCIARIO

C. Ayora<sup>(1)</sup>, C. Taberner<sup>(1)</sup>, D. Cendón<sup>(1)</sup>, J.J. Pueyo<sup>(2)</sup> y C. Pierre<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Institut de Ciències de la Terra, CSIC, Barcelona

<sup>(2)</sup> Dept. de Geoquímica, Universitat de Barcelona

<sup>(3)</sup> Lab. d'Océanographie Dynamique et Climatologie, Univ. P. et M. Curie, París

La composición isotópica del sulfato oceánico es una pieza clave en la reconstrucción del ciclo global del azufre. El tiempo de residencia del sulfato en el océano es varios órdenes de magnitud superior al tiempo requerido para una mezcla completa. Por lo tanto, se espera que los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato disuelto en el océano sean homogéneos en toda la Tierra. Efectivamente, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  son muy próximos a  $+20.0\pm 0.25\%$  y  $+9.45\pm 0.15\%$  en diversas latitudes y profundidades del océano actual.

Holser y Kaplan (1966) y Claypool et al. (1980) han establecido la evolución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en sulfatos marinos a lo largo del Fanerozoico. Estos valores presentan variaciones de hasta 10‰ para sulfatos de la misma edad, e incluso de la misma cuenca. Los autores anteriores proponen una media de los análisis como estimación de la composición isotópica del sulfato marino para cada edad. Sin embargo, la variabilidad de los valores de  $\delta$  puede ser debida a procesos que tienen lugar en la cuenca sedimentaria, como fraccionamiento en la precipitación, reducción bacteriana, o mezcla de sulfatos de fuentes diversas.

Proponemos un método para identificar cuantitativamente estos procesos. Está basado en el análisis sistemático de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de sulfatos en secuencias evaporíticas marinas. Se han realizado simulaciones numéricas de la evaporación en una cuenca en diferentes condiciones de restricción y mezcla de agua. La comparación entre los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato precipitado predichos por los cálculos y los valores analizados se han utilizado para identificar los procesos que han tenido lugar en la cuenca. Una vez reconstruida la evolución de la cuenca, se ha estimado el rango de valores de  $\delta$  más probables para el agua de recarga oceánica.

Las secuencias estudiadas han sido: 1) Cuenca de ante-país sudpirenaica (Eoceno superior); 2) Surco de antepaís precarpático (Mioceno medio); 3) Cuenca messiniense marginal de Lorca (Mioceno superior). La composición isotópica del sulfato disuelto en el océano evolucionó desde valores de  $\delta^{34}\text{S} = +20.2\pm 0.3$  y  $\delta^{18}\text{O} = +8.8\pm 0.5\%$  en el Eoceno superior, hacia valores ligeramente superiores de  $\delta^{34}\text{S} = 21.0\pm 0.8$  y  $\delta^{18}\text{O} = +9.8\pm 0.3\%$  en el Mioceno medio, y valores de  $\delta^{34}\text{S} = 21.4\pm 0.9$  y  $\delta^{18}\text{O} = +9.0\pm 0.9\%$  en el Mioceno superior. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  muestran una constancia desde el Eoceno superior, dentro del rango de incertidumbre. Sin embargo, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  muestran un incremento de hasta una unidad de  $\delta$  durante el Mioceno medio y superior, que no puede atribuirse únicamente a la incertidumbre analítica.

### Referencias

- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. y Zak I. (1980) *Chem. Geol.*, 28: 199-260  
Holser W.T. y Kaplan I.R. (1966) *Chem. Geol.*, 1: 93-135.

## **MINERALOGIA DE LAS FRACCIONES ARENA Y ARCILLA DE SUELOS DESARROLLADOS A PARTIR DE VERITAS BAJO CONDICIONES ARIDAS EN BARQUEROS (MURCIA)**

J.A. Hernández y M.T. Fernández

Dpto. Química Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Quimica. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo.30071 Espinardo.Murcia.

El estudio de la mineralogía de los suelos, especialmente los desarrollados a partir de rocas volcánicas, proporciona datos de particular interés para el conocimiento de las vías de alteración y evolución de los minerales primarios contenidos en las mismas en las condiciones climáticas actuales. Al objeto de ampliar el conocimiento que se tiene acerca de los cambios y transformaciones que experimentan los minerales contenidos en el material original, se ha llevado a cabo el estudio de la mineralogía de las fracciones arena y arcilla, así como de la roca subyacente, de cuatro perfiles de suelos desarrollados sobre un afloramiento de veritas (Fúster y col., 1967; López y Rodríguez, 1980), próximo a la población de Barqueros (Murcia), en condiciones climáticas áridas, con una precipitación anual media entre 300 y 350 mm.

El estudio de la verita subyacente a los perfiles se ha realizado en lámina delgada por microscopía de polarización al igual que la fracción arena, tras las adecuadas separaciones en este último caso, mientras que la fracción arcilla se ha estudiado por difracción de rayos X, tanto en polvo como en agregado orientado tras diversos tratamientos: saturación en Mg, K, Li, etc.

En lámina delgada la verita se presenta con una textura porfídica hipocristalina, matriz constituida por pequeños cristales de sanidina, flogopita, diópsido y menas metálicas junto a vidrio volcánico de color parduzco o rojizo. Los fenocristales son mayoritariamente de flogopita y diópsido con cantidades variables de olivino y ortopiroxeno. El apatito, bastante frecuente en todas las láminas, se encuentra tanto formando parte de la matriz como en fenocristales. La alteración en la verita se manifiesta por la aparición de numerosas zonas de cristalización de calcita, costras calizas, carbonatación o serpentización de fenocristales o por el relleno de poros y huecos por un material arcilloso de color verde o amarillento.

La fracción pesada de la arena fina (50-250  $\mu$ ) está constituida principalmente por piroxenos y flogopita, acompañados en menor proporción por olivino, cromita, anfíboles, turmalina y, en algunos casos, circón, pleonasto, apatito, anatasa, broquita, titanita, granate y clorita. Los piroxenos pertenecen a la serie diópsido-hedembérgita y enstatita-hiperstena, con pigeonita ocasional. Los clinopiroxenos predominan en la fracción de 50-100  $\mu$  mientras el contenido en ortopiroxenos es mayor en la arena más gruesa (100-250  $\mu$ ). Los anfíboles presentes son richterita y riebeckita, que se concentran en la fracción de 50-100  $\mu$ . La fracción ligera es esencialmente la misma en todos los perfiles y está constituida esencialmente por cuarzo, sanidina y flogopita. También se observa clorita, moscovita, analcima y vidrio volcánico diversamente coloreado (verde, pardo, púrpura).

**Tabla 1.-Minerales pesados (%) Fracción 50-100  $\mu$**

Muestra	Clp	Orp	Flog	Oliv	Rich	Rieb	Cro	Esp	Tur	Clor	Circ	Grn	Apat
I-A1	37	24,5	13,5	3	5	4,5	4	4	1,5	1,5	0,5	0,5	0
I-A2	37	29	14	5,5	5,8	1	3,5	1	2	0,5	0	0	0
I-B	45	21	15,5	0	4	2,5	4,5	0,5	3,5	0	0,5	0	0,5
II A	37,5	25	9,5	2	9,5	1,5	7	2	2	1	1	1	1
III A	22,5	9,5	8,5	8	2	4	10	0,5	8,5	2	8	5	0
III B	41,5	18	6,5	5	2,5	5	4	0	6	1	3	2,5	0,5
IV A	49,5	19,5	9	2,5	0,5	2	4	2	2,5	0	4	3,5	0

Clp: Clinopiroxenos; Orp: Ortopiroxenos; Flog: Flogopita; Oliv: Olivino; Rich: Richterita; Rieb: Riebeckita; Cro: Cromita; Esp: Espinela; Tur: Turmalina; Clor: Clorita; Circ: Circón; Grn: Granate; Apat: Apatito

Por su parte, la fracción arcilla muestra un escaso grado de cristalinidad a juzgar por la baja intensidad y simetría de las reflexiones que aparecen en difracción de rayos X. Dicha fracción está constituida, en general, por una mezcla de filosilicatos de entre los que esmectita, vermiculita e illita representan la mayor proporción. Aparecen también trazas de caolinita y clorita así como feldespatos entre los minerales no laminares. Cabe señalar también la presencia de minerales interstratificados dada la gran cantidad de bandas de difracción situadas entre 10Å-18Å y que a juzgar por la zona de ángulos en que aparecen así como el comportamiento que presentan a la difracción de rayos X tras los diversos tratamientos a que se les ha sometido, se trata de minerales intermedios, en general, entre esmectita-vermiculita, esmectita-illita e illita-vermiculita, en proporción variable.

Los resultados expuestos parecen indicar que la alteración conduce, en primer lugar, a la formación de esmectita a partir del olivino, piroxenos y anfíboles que, progresivamente, evoluciona por incorporación de Mg, elemento muy abundante en el medio, hacia la formación de vermiculita. A su vez la tendencia de la flogopita es la de alterarse para formar vermiculita por pérdida de K interlaminares. Cuando la pendiente favorece un drenaje más intenso -perfil I- el lavado más acentuado de bases y sílice conduce a la aparición de una todavía muy pequeña cantidad de caolinita.

## Referencias

- Fúster, J., Gastesi, P., Sagredo, J & Feroso, M. 1967. Estudios Geol., 23, 35-69.  
López, J. & Rodríguez, E. 1980. Estudios Geol., 36, 5-63.

## ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE SUELOS. UN SISTEMA DE PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN BASADO EN REDES NEURONALES Y ALGORITMOS GENÉTICOS.

M. Ortega<sup>(1)</sup>, F.J. García<sup>(2)</sup>, J.M. Alía<sup>(3)</sup>, J. Bravo<sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Departamento de Informática. Universidad de Castilla-La Mancha.

<sup>(2)</sup> Departamento de Ciencia y Tecnología Agroforestal. Universidad de Castilla-La Mancha.

<sup>(3)</sup> Departamento de Química Física. Universidad de Castilla-La Mancha.

Las redes neuronales se han utilizado ampliamente en la solución de problemas complejos en diversas ramas de la ciencia y de la tecnología. Su utilización para predecir funciones no lineales se ha comprobado ampliamente. La ventaja de las redes neuronales sobre otros métodos, es que su entrenamiento puede llevarse a cabo mediante patrones que se le presentan en orden o aleatoriamente a la red hasta que se produce la convergencia de ésta. Una vez entrenada la red neuronal puede predecir el resultado deseado, ante una entrada.

El caso que tratamos es el análisis de suelos de la zona de regadíos del Vicario en Ciudad Real. A modo de ejemplo vamos a presentar los resultados para los parámetros de Esmectita, Caolinita e Ilita en función de la capacidad de la muestra tratada.

En la figura 1 pueden verse los datos recogidos y la gran variabilidad de ellos por lo que el problema presenta bastante dificultad computacional.

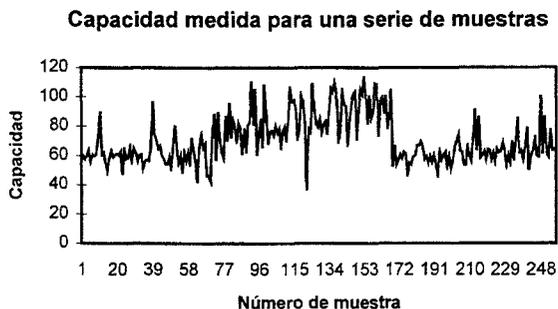


Figura 1. Capacidades medidas para una serie de muestras.

Como primer paso en el estudio se analizan las contribuciones de los distintos componentes obteniendo un ajuste polinómico de grado 3 con un coeficiente de correlación de 0.93. El ajuste da unos buenos resultados considerando la media, pero es incapaz de representar los picos de la función.

La representación gráfica respecto a la Esmectita demuestra que esta presenta la mayor contribución a la capacidad del sistema con un coeficiente de correlación de 0.97 en el ajuste polinómico de grado 3. De hecho la representación gráfica de la caolinita o la ilita respecto a la capacidad demuestra que son estos componentes los que aumentan los dientes de sierra de la

función, circunstancia que produce el peor ajuste de los datos de la suma de contribuciones respecto del caso de la esmectita.

Nuestro trabajo consiste en el intento de mejora de estos resultados utilizando para ellos sistemas basados en redes neuronales. Para ello hemos entrenado distintos tipos de redes neuronales desde las más extendidas, las denominadas de tipo Backpropagation con una capa intermedia, pasando por las que tienen una retroalimentación de las entradas de tipo recurrente, las que conectan directamente la entrada con la capa de salida, además de la capa intermedia para terminar con las redes denominadas GRN (General Regression Networks) en las que hemos utilizado además un método de optimización basado en un algoritmo genético que se ha mostrado más eficaz en la generalización de los resultados.

Sobre el aspecto de la generalización necesaria de nuestro sistema hay que reseñar que para evitar que el sistema simplemente sea capaz de recordar los datos señalados hemos dividido el conjunto de datos obtenidos en dos subconjuntos : uno de ellos sirve como datos de entrenamiento de las redes neuronales, mientras que el otro subconjunto formado por un 10 % de los patrones elegidos aleatoriamente sirve de test de los resultados.

#### **Referencias:**

M. Ortega, J. Bravo et al., IV Congreso Internacional de Nuevas Tecnologías Informáticas, La Habana, 21-24 Febrero de 1994, Un sistema de detección de la posición de un sonido utilizando redes neuronales.

Rumelhart, D.E., McClelland, J.L. y el grupo PDP, "Introducción al Procesamiento Distribuido en Paralelo", Alianza Psicología, 1992.

Feldman, J.A. "Computing with structured connectionist networks", Comm. of the ACM, 31 (2), 170-187 (1988).

## CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS CON HORIZONTE ÁRGICO EN EL PARQUE NATURAL CABO DE GATA-NÍJAR. ALMERÍA.

J.A. Sánchez Garrido, S.T. Sánchez Gómez, F. del Moral y D. Collado

Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Almería.

### Introducción.

Se caracteriza mineralógicamente los suelos desarrollados sobre dos tipos de material original, por un lado sobre los *glacis* (perfiles 9 y 20) y por otro, sobre materiales coluviales del complejo volcánico de *Cabo de Gata*, en particular sobre las *Dacitas* y *Riodacitas*, (Perfiles, 12, 16 y 58).

Los perfiles se han muestreado en el Parque Natural *Cabo de Gata-Níjar*, dentro de la hoja 1046 (*Carboneras*).

### Metodología.

Se ha llevado a cabo el análisis mineralógico mediante difracción de RX de agregados orientados solvatados con etilenglicol (Brunton, 1965), con dimetil sulfóxido (González *et al.*, 1968), y tratamientos térmicos donde las muestras de agregados orientados han sido sometidas a una temperatura de 550°C durante 4 horas, y enfriadas en un desecador. Estos agregados orientados se han rodado en un difractómetro Rigaku miniflex de Ni y radiación  $K\alpha$  de Cu, empleando para el análisis semicuantitativo los poderes reflectantes de Schultz, 1964 y Barahona, 1974, modificados para rendija automática.

### Consideraciones generales.

Mayoritariamente los perfiles presentan un perfil tipo *Ap-Bt-BC<sub>K</sub>-C<sub>K</sub>* ó *Ap-Bt-BC<sub>K</sub>-Cm<sub>K</sub>*. Estos suelos tienen la característica común de encontrarse protegidos, al menos parcialmente de la erosión al localizarse en lugares topográficamente favorables con pendientes menores del 7%, ya que en todos los casos la erosión hídrica es de escasa intensidad. Los suelos presentan una profundidad variable dependiendo de la presencia o no, de un horizonte petrocálcico, un elevado porcentaje de elementos finos y un bajo o moderado contenido en materia orgánica en el superficial, con un grado de mineralización alto, a juzgar por los valores de la relación C/N. Los pH alcanzan valores próximos a 8, siendo muy uniforme en todos los perfiles. Los valores de C.I.C. oscilan entre valores bajos ó moderados, salvo en el perfil 58 que son moderadamente altos. Todos los horizontes presentan una intensa coloración debido a un fuerte proceso de rubefacción, ligado al contenido en óxidos de hierro deshidratados.

En todos los horizontes de los perfiles estudiados, se observa una proporción variable de *minerales primarios*, frente a los *filosilicatos*, con un contenido en *calcita* que oscila entre el 0% en el perfil 16 y el 71 % en el perfil 20, paralelamente al incremento del *CaCO<sub>3</sub> equivalente*. La presencia de *Dolomita*, en los perfiles 9 y 58, podría ser debida, a un proceso de neoformación, a partir del CO<sub>2</sub> atmosférico y/o producido por la actividad microbiana, y a la riqueza en Mg del medio, puesta de manifiesto por su abundancia en el complejo de cambio del suelo.

El mineral más abundante en la fracción arcilla es la *Ilita*. En todos los horizontes aparecen minerales del tipo *Caolinita*, salvo en el Horizonte C<sub>K</sub> del perfil 12, en el que además abundan las *Esmectitas* de neoformación. Como minerales acompañantes de la fracción arcilla se detecta en bajas proporciones carbonatos e *interestratificados* (Ilita-Esmectita).

## Referencias

- Barahona Fernández, E. (1974).- *Arcillas de ladrillería de la Provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral.U. de Granada.pp.398.
- Brunton, J. C. (1965).- *Vaporglycolation*. Am. Miner. 40. pp. 124-126.
- Gonzalez García, F y Sanchez Camazano. (1968).- *Differentiation of Kaolinite form chloride by treatament with dymetyl-sulfoxide*. Clay Min. 7. pp. 447-451.  
de Industria y Energía. pp. 151.
- Sánchez J.A.(1992).- *Las Tierras de la Hoja de Carboneras*. Tesis U.Granada.p.650.
- Schultz, L. G. (1964).- *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. Geol. Surv. Prof. Paper. Vol. 391-C.

## ANÁLISIS DE IMAGEN Y ANALIZADOR LASER DE TAMAÑO DE PARTICULA: DOS TÉCNICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE ARCILLAS FIBROSAS

A. Yebra<sup>(1)</sup>, A. López-Galindo<sup>(1)</sup> y S. Carnicelli<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC - Univ. Granada. España

<sup>(2)</sup> Dipartimento di Scienza del Suolo e Nutrizione della Pianta. Univ. Firenze. Italia.

La sepiolita y la paligorskita son arcillas fibrosas cuyas numerosas propiedades las hacen aplicables en el mundo de la industria (Alvarez, 1984; Galán, 1996). Presentan una alta anisotropía y, puesto que sus características físico-químicas y eventual aplicación dependen ampliamente de su textura y estructura, es necesario conocer y cuantificar de forma adecuada estos aspectos básicos. A priori resulta difícil abordar el estudio textural de este tipo de partículas, dado que el análisis granulométrico convencional (tamizado, microscopía óptica, sedimentación por gravedad, centrifugación, analizador láser) es útil en partículas equidimensionales (Svarovsky, 1990). Como problema adicional, la sepiolita y la paligorskita presentan con frecuencia poblaciones de fibras de diferente forma y tamaño, dando lugar a agregados muy diversos, incluso dentro de la misma muestra. En estos casos, las medidas de tamaños de fibra podrían no corresponder con la realidad.

El estudio de las fibras individualizadas, sin alterar la textura original del conjunto de la muestra, sólo puede abordarse de forma satisfactoria con la ayuda del microscopio electrónico de barrido y posterior análisis digital de las imágenes resultantes (Dilks y Graham, 1985; Evans *et al.*, 1994). Las principales ventajas radican en su bajo coste, relativo automatismo y rapidez. El objetivo de este trabajo es comprobar la eficacia de este método de medida, así como comparar los resultados con aquellos procedentes del analizador láser de tamaño de partícula. Las muestras estudiadas corresponden a sepiolitas y paligorskitas procedentes de Calatayud (Zaragoza), Cerro Batallones, Vicálvaro y Parla (Madrid) y Yuncillos (Toledo). Para la medida de partículas mediante láser se utilizó un granulómetro GALAI<sup>®</sup> CIS-1. Las muestras fueron inicialmente molidas hasta un tamaño menor de 75  $\mu$ , dispersadas y sometidas posteriormente a ultrasonidos durante 10 segundos, con el fin de deshacer los agregados de fibras. Las imágenes de la muestra original fueron obtenidas en un equipo SEM Zeiss<sup>®</sup> DSM 950, en un rango de amplificación entre 200X y 20000X, y posteriormente digitalizadas. Los programas usados han sido MIP4adv, v. 4.3 (Micron<sup>®</sup> España SA) y Xpace-ImageWorks, v. 5.3 (PCI<sup>®</sup> Inc. Ontario, Canadá).

En cada microfotografía se midieron, al menos, 100 fibras. Las operaciones dentro de la escala de grises elegida se realizaron a través de medias aritméticas entre los valores de cada pixel y sus vecinos. El tamaño de la matriz del filtro aplicado es diferente en cada caso, siendo el de 3x3 el menor de los utilizados en este trabajo. Las transformaciones bidimensionales realizadas son matemáticamente equivalentes a una transformada de Fourier combinada con la restauración posterior de la imagen modificada. El tipo de filtro aplicado se ha elegido en función de la calidad inicial de la fotografía: filtros de paso bajo o *low-pass filters* (siendo éste un filtro de baja frecuencia que se obtiene promediando entre sí los valores de gris en una matriz rectangular de convolución con un valor entre 0 y 255 para X y para Y), para limpiar

las imágenes de efectos de bandeo y/o ruidos derivados de la obtención de las mismas (*average filter*); y filtros de paso alto o *high-pass filters* (operadores que realzan las altas frecuencias y minimizan las bajas) para resaltar y delimitar los bordes de las fibras (*sharp filter* y *edge filter*).

Los resultados preliminares evidencian que la técnica de análisis mediante láser tiende a subestimar el tamaño real de las fibras, como consecuencia de la clara anisotropía que presentan estas arcillas en cuanto a su forma. La diferencia entre ambas técnicas es particularmente elevada donde el porcentaje de arcillas fibrosas representa valores superiores al 80% del total, ya que, en estos casos, la distribución del tamaño de fibra es muy heterogéneo. En los casos donde la varianza de valores dados por el análisis de imágenes es muy alta, esto es, muestras poco homogéneas en cuanto al tamaño de la fibra, los tamaños medidos por el analizador láser son excesivamente bajos, lo que podría ser consecuencia de la rotura de las fibras más largas derivada de la desaglomeración de los agregados durante la molienda previa y empleo de ultrasonidos. En las muestras en las que están bien representadas otras arcillas magnésicas (esencialmente estevensita), los valores obtenidos son bastante próximos (longitud y área de las partículas).

La técnica del granulómetro es, por tanto, únicamente aplicable en muestras donde el porcentaje de arcillas fibrosas sea muy elevado y, además, éstas presenten una distribución muy homogénea respecto a su tamaño, dado que el analizador láser mide indiscriminadamente todas las fases minerales. La técnica del análisis digital de imágenes, sin embargo, permite separar y medir, mediante el empleo de los filtros adecuados, las diferentes partículas, y poner de manifiesto otros parámetros de gran interés, tales como anchura, estado de agregación, microporosidad y grado de orientación, entre otros.

*Este trabajo forma parte del proyecto DGES PB95-1271-C02-01 y del Grupo RNM-0179 (J. de Andalucía).*

#### Referencias

- Alvarez A. (1984). *Dev. Sedim.* **37**, 253-287.  
Dilks A y Graham SC (1985). *J. Sediment. Petrol.* **55** (3), 347-355.  
Evans J *et al* (1994). *J. Sediment. Res.* **64** (2), 334-338.  
Galán E (1996). *Clay Miner.*, **31**, 443-453.  
Svarovsky L (1990). In: *Principles of powder technology*. MJ Rhode (Ed.): 40-69.

## EVOLUCION DIAGENETICA DE LOS FILOSILICATOS DE LA CUENCA DEL GOLFO SAN JORGE (ARGENTINA)

E. Estrada <sup>(1)(2)</sup> y C. Brime <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Argentina

<sup>(2)</sup>Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, Oviedo, España.

Los materiales cretácicos de las formaciones Meseta Espinosa y Cañadón Seco, pertenecientes al Grupo Chubut (Cuenca del Golfo San Jorge, Argentina) están siendo estudiados con el fin de establecer su caracterización mineralógica y geoquímica, determinar su evolución diagenética y sus variaciones tanto laterales como en profundidad. Esta información, obtenida en el sector SE de la cuenca permitirá establecer su correlación con los resultados obtenidos en otras partes la citada cuenca (Rodrigo Gainza et al., 1984; Decastelli y Destefano, 1990; Destefano y Decastelli, 1990). Los sedimentos estudiados han derivado de rocas ígneas de composición intermedia procedentes de un margen continental activo, depositados en la cuenca durante el Jurásico y Cretácico Inferior (Estrada, 1996). Estos materiales podrían proceder de las rocas volcánicas intermedias de la Formación Lonco Trapial (Jurásico Medio) que cubren la parte central y sur de la Patagonia.

Las muestras seleccionadas proceden en su totalidad de recortes de perforación de tres sondeos de producción realizado por la Empresa TOTAL en el sector SE de la Cuenca del Golfo San Jorge (Argentina). El intervalo de muestreo es de 50 metros bajo boca de pozo. La identificación en las muestras de los minerales de la arcilla presentes, tanto fases discretas como las interestratificadas, se realizó mediante difracción de rayos X de la fracción <2µm siguiendo los criterios establecidos por Moore y Reynolds (1989).

La fracción <2µm está formada por caolinita y clorita en pequeñas cantidades. Las fases más abundantes son esmectita y el interestratificado desordenado I/S. El contenido de esmectita en el interestratificado I/S disminuye al aumentar la profundidad (Fig. 1) y la deshidratación de los minerales de la arcilla se realiza con dos máximos (Fig. 2), en modo similar al propuesto por Perry y Hower (1970, 1972) y no con un único máximo como propuso Burst (1959, 1969). El primer pico marcaría el inicio de la illitización de la esmectita, mientras el segundo marca la fase de illitización más activa que dará lugar finalmente a la aparición de orden en la interestratificación.

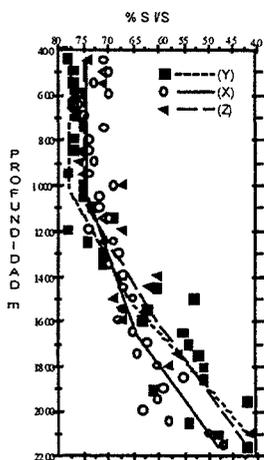


Fig. 1. Variación del % S en I/S con la profundidad.

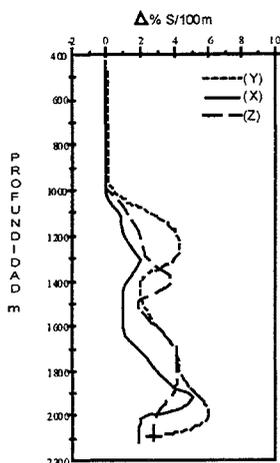


Fig. 2. Curva de deshidratación del I/S.

Los tres sondeos estudiados muestran unos resultados muy parecidos y las mayores diferencias entre ellos estriban en la distinta velocidad de disminución del contenido en esmectita del I/S (Figs. 1 y 2). Estas diferencias pueden ser debidas a dos causas: diferencias en el gradiente geotérmico o diferencias en el quimismo del medio que podrían inhibir la illitización de la esmectita. La separación entre ambos picos de deshidratación indica la existencia en la cuenca de un gradiente geotérmico bajo, especialmente para los sondeos X e Y. Por tanto la mayor velocidad inicial en los sondeos X e Y podría indicar un medio mas rico en K que favorecería la illitización.

*Los autores agradecen a la Compañía TOTAL S.A., y en especial a D. R. Clavijo, por el acceso a las muestras y datos que hicieron posible este trabajo.*

## Referencias

- Burts J.F. (1959) *Clays and Clay Minerals, Proc. 6th Natl. Conf. 1957*, 327-341.  
 Burts J.F. (1969) *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **53**, 73-79.  
 Decastelli O.O. y Destefano M.C. (1990) *Actas XI Cong. Geol. Arg., S. Juan, I*: 7-10.  
 Destefano M.C. y Decastelli O.O. (1990) *Actas XI Cong. Geol. Arg., S. Juan, II*: 157-160.  
 Estrada E. 1996. Seminario de Investigación. Universidad de Oviedo, 81pp.  
 Moore D.M. and Reynolds R.C. (1989). Oxford University Press, 332pp.  
 Perry E. A., Jr. and Hower J. (1970) *Clays and Clay Minerals* **18**, 165-177.  
 Perry E. A., Jr. and Hower J. (1972) *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **56**, 2013-2021.  
 Rodrigo Gainza L.A., Decastelli O.O., Destefano M.C., Iñiguez Rodriguez M.A., y Seiler J.O. (1984). *Actas IX Cong. Geol. Arg., S. C. de Bariloche, 7*, 86-105.

## **GEOPHYSICAL SURVEY AND LITHOSTRATIGRAPHICAL CHARACTERIZATION OF ALVARÃES KAOLIN DEPOSIT (PORTUGAL)**

E. Ferraz<sup>(1)</sup>, M. Matias<sup>(1)</sup>, F. Rocha<sup>(1)</sup> and C. Gomes<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

The “Couto Mineiro de Alvarães” is geologically located in the Alvarães basin (NW Portugal), in the Central Iberian Zone of the Hesperian Massif, west of the Vigo-Régua shear zone (Fig. 1). The Alvarães basin is filled by Tertiary/Quaternary sedimentary deposits covering an area of about 20 km<sup>2</sup> and with thicknesses varying from 30 to 70 m. The sedimentary deposits, located nearby the residual deposits, are mainly composed by two units: 1) an upper unit, “white kaoliniferous sand”, composed by intercalated layers of kaoliniferous sands and refractory white-greyish clays (“Barro D”); the average thickness of this unit is 4 m; 2) a lower unit, “Reddish heavy clay”, composed by sands and reddish clays (“Barro vermelho”); the thickness of this unit can attain 15 m, locally. In places, underneath the sedimentary kaolin lies the residual kaolin which genesis is related to the alteration of the regional two-mica granite.

There are important reserves of heavy clay and both sedimentary and residual kaolin that have been exploited by local ceramic plants since 1958. These industrial raw materials, particularly those related to the sedimentary deposits, are exploited in several quarries. Very recently, a new horizon of white heavy clay was found underneath the “heavy reddish clay”.

The present work deals with the application of geophysical methods to the study of a dual kaolin deposit, sedimentary and residual, in terms of stratigraphy and bedrock topography, and the comparison of the data obtained with information achieved from lithostratigraphical studies carried out on the exploitation fronts. The determination of the composition and volume of the materials, the depth of the bedrock and the thickness of different layers, is an important contribution for the appraisal of the potentialities of the deposit, that are unknown so far.

The applied geophysical methods consisted on resistivity techniques, in particular Wenner tripotential soundings, and seismic refraction profiles. Paralelamente, procedeu-se ao estudo litoestratigráfico da extensa (cerca de 500 m, com uma altura de 15~20 m) frente de exploração, com recurso a métodos sedimentológicos, mineralógicos e geoquímicos.

Electrical soundings were carried out 50 m apart, along the main pathways and with a general E-W orientation. This particular strike might correspond to the sedimentary basin main feeding direction. Soundings were interpreted in an interactive way with appropriate software in a PC environment. Before the final model was achieved, comparison was carried out between the different soundings so that a final coherent interpretation model is proposed.

A long seismic refraction profile was carried out with a rough E - W orientation and interpretation was carried out on a PC automatically. The interpretation of both seismic and resistivity surveys were compared so that a better overall geophysical model was achieved.

O estudo litoestratigráfico efectuado na frente de exploração permitiu definir diversas unidades informais e ensaiar um modelo de correspondência entre estas unidades e as unidades geofísicas e também entre os seus respectivos limites.

**MINERALOGICAL PARAMETERS USED AS LITHOSTRATIGRAPHIC  
MARKERS: SERRINHA FORMATION OF THE DOURO BASIN  
(CARBONIFEROUS, NW PORTUGAL)**

A. Pinto de Jesus<sup>(1)</sup>, F. Rocha<sup>(2)</sup>, C. Gomes<sup>(2)</sup> and M.J. Lemos de Sousa<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento e Centro de Geologia, Fac. Ciências do Porto, Praça de Gomes Teixeira, 4050 Porto, Portugal

<sup>(2)</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

The so called Douro Basin, located in the NW of Portugal, consists of a narrow and elongate zone that is part of the Central Iberian Zone of the Hesperian Massif. It exhibits an intramontain character and is dated as lower Stephanian C according to both paleobotanic (Wagner and Sousa, 1983) and paleozoologic (Eagar, 1983) records.

In the SE sector of the basin, the most complete sequence of Lower Stephanian C is represented by Germunde outcrop. This sequence, named as Serrinha Formation, according to Pinto de Jesus (1987) comprises several members and distinctive lithofacies (breccia, conglomerate, sandstone, claystone, shale and coal).

The present work deals with the utilization of the mineral composition evolution based on the study of samples representative of the several lithofacies defined in the diverse Serrinha Formation members. On the other hand, illite crystallinity assessment based on the Kubler index was utilized as lithostratigraphic marker to determined paleoambiental evolution.

Twenty four samples from the Germunde profile of Serrinha Formation had been studied. The mineralogical study of these samples, particularly of their clay fractions, was based mainly on X-ray diffraction (XRD) determinations, carried out in both total sample and <2 $\mu$ m fractions. Qualitative and semi-quantitative determinations of clay and non-clay minerals were carried out on both type of samples. Clay mineral composition was determined in oriented specimens. For semi-quantitative determinations of clay and non-clay minerals, criteria recommended by Schultz (1964) and Thorez (1976) had been followed.

Mineral composition of the samples is dominated by quartz and mica/illite. Pyrophyllite is present in several samples, sometimes in significant amounts. Illite crystallinity, based on the Kubler index, was assessed along the vertical sequence. It allowed the subdivision of the lithostratigraphic sequence in several units.

The results obtained so far allowed the definition of several informal lithostratigraphic units as well as the establishment of a model for the correspondence of these units with the stratigraphic units defined on the basis of other criteria.

## References

- Eagar, R.M.C. (1983). *Mem. Serv. Geol. Portugal* **29**, 179-185
- Pinto de Jesus (1987). *Ann. Soc. Géol. Nord CVI*, 209-217
- Schultz, L.G. (1964). *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* **391-C**, 1-31
- Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals*. G. Lellote, Dison, Belgique
- Wagner and Sousa (1983). *Mem. Serv. Geol. Portugal* **29**, 127-152

## IDENTIFICACION DE PRODUCTOS REACTIVOS EN HORMIGONES

N. Prendes<sup>[1]</sup>, J. Soriano<sup>[1]</sup> y M. Montoto<sup>[2]</sup>

<sup>[1]</sup> CEDEX-Ministerio de Fomento. Alfonso XII, 3 y 5. 28014. Madrid.

<sup>[2]</sup> Departamento de Geología. Petrofísica. Universidad de Oviedo. Arias de Velasco s/n. 33005 Oviedo.

La evidencia de alteraciones en obras de hormigón, como fisuras, exudaciones, "pop out", etc. [Annales (1990); Clark, L.A. et al. (1992)], generadas por diferentes reacciones entre los áridos y la pasta, hace del análisis petrográfico un método eficaz en su identificación, localización y cuantificación. Las más frecuentes son los ataques por sulfatos y la reacción álcali-árido. La fase más característica de la primera es la ettringita (sulfoaluminatos de calcio), de simetría hexagonal. Su crecimiento es por nucleación cristalina, generándose procesos expansivos al fijar las moléculas de agua intersticial en su estructura [Larive et al. (1992)]. La reacción álcali-árido, igualmente expansiva, da lugar a geles compuestos, de baja simetría (monoclínicos y triclínicos), de carácter osmótico [Dent-Glasser et al. (1981) y Guédon, J.S. et al. (1992)], y con una gran capacidad de absorción catiónica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ). Esta característica ha sido utilizada por Natesaiyer, K. et al. (1988) para introducir iones o trazadores en el gel y, posteriormente, seguirlo con técnicas microscópicas. Natesaiyer & Hover (1989), proponen la utilización de una sal de uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), ya que consideran que, además de ser un buen fluorocromo -por su radiactividad- es absorbido rápidamente por el gel, facilitando su localización por microscopía de fluorescencia [Natesaiyer et al. (1991)].

En probetas con ettringitas, al aplicar el fluorocromo de uranilo, la microscopía de fluorescencia no proporciona ningún tipo de información; es decir, no se produce la fijación del trazador en su red cristalográfica. En cambio, en probetas con geles silicocalcoalcalinos, estos se ponen de manifiesto (zonas amarillo-verdosas) por absorción del trazador en su red cristalográfica.

La integración de la información petrográfica y de fluorescencia, en un procesador digital, da lugar a mapas de patologías, confirmándose posteriormente por M.E.B..

Un estudio más detallado constata, en algunos casos, la existencia de ambas fases en un mismo hormigón, tal y como se había sugerido por parte de Larive et al. (1992), Soriano, J. (1994) y Johansen et al. (1993). El que además el fluorocromo de uranilo nos de sólo información de los geles pone de manifiesto, por una parte, su selectividad, y que las ettringitas no tienen un carácter osmótico, tal y como pensaba Metha, P.K. (1986), para explicar su expansión. Esta circunstancia plantea otro problema y es el establecer la secuencia genética de formación. En este sentido, la información facilitada por M.E.B. señala que la primera fase en desarrollarse es la reacción álcali-árido, debilitando el hormigón y favoreciendo la entrada de agua en su interior, removilizando las ettringitas primarias y dando lugar a ataques por sulfatos.

Los mapas de distribución de la reactividad, combinados con la petrografía, pone de manifiesto que los "air void" se rellenan de estos geles, lo que hace pensar que constituyen cámaras de expansión, donde se concentran estos productos, minimizando los efectos de este tipo de reacciones [Guédon, J. S. et al. (1992)]. Asimismo, en áridos silíceos, aparecen "reaction rims" que dan lugar a geles por aporte de  $\text{Si}^{4+}$  del árido.

## Referencias

- \* Annales (1990). FNB-FTNP-SNBATI. Cah. Techn. Ins. Bat. Trav. Pub. 3,45.
- \* Clark, L.A. et al. (1992). In Brith. Cem. Ass. Special number. 1,43.
- \* Dent-Glasser, L.S. & Kattaoka, N. (1981). Pr. 5<sup>th</sup> Int.Conf. AAR. 66, 79.
- \* Guédon, J.S.; Martineau, F. & Le Roux, A. (1992). Bul. Li. Lab. P. et Ch. 21,29
- \* Johansen, Thaulow & Skalny (1993). In Cement and Concrete Res. 5, 17, 23-29
- \* Larive et Louarn (1992). 9th Int. Conf. on AARin Conc. 1,27,31
- \* Metha, P.K. (1986). VII Cong. Int. Quim. Cem. V. I. 11-121
- \* Natesaiyer, K. & Hover, C. (1988). Conc. Inter. 25,29.
- \* Natesaiyer, K. & Hover, C. (1989). Cem. Conc. Res. 19. 770,778.
- \* Natesaiyer, K.; Stark, D. & Hover, C. (1991). In concrete intern. 25,28.
- \* Sims, I. Hunt, B.J. & Miglio, B.F. (1992). A.C.I. Special publ. 267,287.
- \* Soriano, J. (1994). en Rev. INGEOPRES. Aridos y Horm. 15, 18,21.

## PETROGRAFIA DE MARMOLES ORNAMENTALES

M<sup>a</sup>.C. Angel<sup>[1]</sup>, J.A. Laguna<sup>[1]</sup> y N. Prendes<sup>[2]</sup>

<sup>[1]</sup> CEDEX-Ministerio de Fomento. Alfonso XII, 3 y 5. 28014. Madrid.

<sup>[2]</sup> Consultor.

Se han estudiado varias muestras de una cantera del NW peninsular, determinando sus características petrofísicas [Delibes, A. (1991)] por una parte, y la composición mineralógica, por otra (ASTM C 503-89 y UNE 22-181-85) que son los parámetros que definen su calidad como roca ornamental. El tratamiento estereológico de los datos [Amstuz, G.C. et al. (1972)], mediante análisis discriminante, permite clasificar la roca, de acuerdo con los grupos establecidos por Alvarez et al. (1991).

La utilización del proceso digital de imágenes aporta información, cuantitativa, sobre distribución de fases, áreas, etc., de forma rápida y fiable [Allard, B. et al. (1988)]. El proceso consiste, básicamente, en la captura y mejora de las imágenes obtenidas por petrografía, con diferentes tipos de luz (natural y polarizada), así como variando la posición del polarizador [Alvarez, A. et al. (1991) y Angel M<sup>a</sup>C. et al. (1996)]. Por otra parte, al registrar las coordenadas de cada campo podemos hacer mosaicos que permiten un tratamiento integral de la muestra, evitando problemas de cuantificación incompleta de fases en el borde del campo. Sobre la imagen mejorada, y por algoritmos de multisegmentación, mediante la reasignación de rangos de niveles de gris a una única fase [Martínez, A. (1993)], obtenemos la mineralogía. En esta imagen, por extracción de bordes de granos y ejecutando el algoritmo de "thinning" deducimos los elementos lineales (borde de grano, fisuras, maclas, etc.). A partir de ellos, deducimos los parámetros para clasificar la muestra y que, en este caso, son: área (S); perímetro (P), diámetro mayor ( $D_{my}$ ); diámetro menor ( $D_{mn}$ ); diámetro equivalente ( $D_e$ ); factor de forma circular ( $F_c$ ) y centros de gravedad ( $C_x, C_y$ ) [Angel, M<sup>a</sup>C. et al. (1996)]. No hemos considerado, sin embargo, la cuadratura y elongación, propuesta por Alvarez et al (1991), ya que la orientación la obtenemos del feret X y el factor de forma circular ( $F_c$ ), por otra parte, da el hábito de cada grano que, a su vez, podemos relacionar con la elongación a partir de los datos del diámetro equivalente ( $D_e$ ).

Los resultados indican que el  $D_e=0.9$  mm, lo que asemeja su tamaño de grano al de Carrara [Laurenzi, M. et al. (1992)]. Las coordenadas  $C_x, C_y$  evidencian una distribución homogénea de los granos en la muestra. Con estos valores, y asignando a cada punto  $C_x, C_y$  el área equivalente, podemos generar el modelo de distribución teórico de los granos que nos sirve para comparar la muestra estudiada con las bases de datos de imágenes de mármoles de diferente procedencia. La red de fisuración es de carácter transgranular, lo que facilita el proceso de alteración por absorción de agua y su circulación en el interior del material, condicionando los parámetros petrofísicos. Desde este punto de vista, y de acuerdo con la norma ASTM (1989) no sería un mármol idóneo para su uso como material ornamental [Delibes, A. (1991) y Louis, M. (1996)].

Podemos concluir que de los cinco grupos establecidos por Alvarez et al. (1991) lo podríamos asignar al denominado mármol de Carrara, aunque presenta una serie de características que lo diferencian, siendo de menor calidad que el anterior y, por lo tanto, con una mayor tendencia a la alteración, de acuerdo con Louis, M. (1996).

## Referencias

- \* Allard, B. & Sotin, C. (1988). *Comp. and Geosc.* **14**, 261, 269.
- \* Alvarez, A.; Plana, F. & Puig, A. (1991). *Bol. Soc. Esp. Min.* **14**, 39, 45.
- \* Amstutz, G.C & Giger, H. (1972). *Journ. of Microsc.* **95**, 145, 164.
- \* Angel, M<sup>a</sup>C; Martínez, J. et al. (1996). *Geogaceta*. **20(3)**, 721, 22.
- \* ASTM C 503-89<sup>el</sup>. *Stdr. Spec. Marble Dim. Stone*. 37.
- \* Delibes, A. (1991). *Curso de Patología. E.S.A.C.M.* **1**, 93, 116
- \* Laurenzi, M. & Mecchi, A.M. (1992). *Mat. de Constr.* **42**, 5, 25.
- \* Louis, M. (1996). *I Jorn. Patol. Mater. Constr.* 36 pgs.
- \* Martínez, A. (1993). *Tesis Doctoral. Univ. Oviedo*. 235.
- \* UNE 22-181-85. *Mármoles y calizas ornamentales*. 2, 5.

## ESTUDIO DEL ESTADO DE AGREGACIÓN DE ARCILLAS ESPECIALES EN DISPERSIONES ACUOSAS: TIEMPO DE SUCCIÓN CAPILAR

C. Viseras<sup>(1)</sup>, A. López-Galindo<sup>(2)</sup> y G.H. Meeten<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Fac. Farmacia. Univ. de Granada.

<sup>(2)</sup> Instituto Andaluz de ciencias de la tierra, CSIC-Univ. Granada.

<sup>(3)</sup> Schlumberger Cambridge Research. Cambridge, United Kingdom

Las suspensiones de arcilla en medio acuoso son sistemas dispersos heterogéneos bifásicos, en los que el tamaño y estado de agregación de las partículas de fase interna son los principales responsables de las propiedades del conjunto. El estudio de la microestructura de estos sistemas suele abordarse mediante el análisis de sus propiedades reológicas, o caracterizando el proceso de separación espontánea de las fases. Son menos frecuentes los estudios de separación inducida mediante aplicación de una diferencia de potencial o de presión. En el último caso, se hace pasar la fase dispersante a través de la torta formada por la práctica totalidad de la fase dispersada (Meeten y Lebreton, 1993). Esta última herramienta la hemos usado en el estudio del estado de agregación de diferentes arcillas (esmeclitas, sepiolita y paligorskita) en suspensiones acuosas. En concreto, la fuerza responsable de la filtración es la succión capilar que se genera cuando se pone en contacto la dispersión (encerrada en un cilindro) con un papel de filtro. Para ello, se elaboraron dispersiones en las condiciones expresadas en la tabla siguiente:

Gramos en 100 ml de agua	2				10			
Velocidad de mezcla (RPM)	1000		8000		1000		8000	
Tiempo de mezcla (min)	1	10	1	10	1	10	1	10

El mezclador elegido para elaborar los sistemas fue el modelo L4RT de Silverson Machines, Ltd., Reino Unido, empleando un cabezal diseñado para la reducción del tamaño de sólidos granulares y la elaboración de dispersiones coloidales. Una vez interpuesta la arcilla en el agua, se llevaron a cabo medidas a tiempo cero, y se mantuvo la dispersión en agitación continua durante 24 horas, a 30 rpm, en mezcladores tipo "rodillo sin fin" de Luckham Multimix Ltd., Reino Unido. Pasado este tiempo, se realizaron nuevas medidas. Por último, se elaboró un grupo de sistemas, en las mismas condiciones antes citadas, que fue diluido con soluciones de diferente pH (a 290 ml de dispersión se le adicionaban 10 ml de solución con diferente pH), manteniendo la fuerza iónica constante mediante el empleo de soluciones de KCl. Tras la dilución se mantuvieron las botellas en agitación a 30 rpm durante 48 horas, para posteriormente realizar nuevas medidas.

El ensayo de CST se realizó con un dispositivo modelo 200 de Triton Electronics Ltd., Reino Unido, que consta de un cilindro hueco de acero inoxidable, que se introduce en una placa en la que existen unos electrodos situados en dos circunferencias concéntricas con el centro del cilindro. El conjunto se sitúa sobre un papel de filtro (Whatman 17 Chr), de manera que al depositar la dispersión en el cilindro (unos 2 ml), la presión capilar del papel filtra el líquido que

avanza en dirección al primer par de electrodos. La medida del tiempo requerido para que el líquido filtrado avance desde una a otra circunferencia es el tiempo de succión capilar (CST).

## Resultados y conclusiones

El CST del sistema depende del estado de agregación de sus partículas, siendo mayores los valores obtenidos con sistemas fuertemente floculados, lo que se interpreta como resultado del efecto estabilizador de la estructura en gel (Meeten y Smeulders, 1995).

El análisis de los sistemas elaborados empleando diferentes condiciones de mezcla permite establecer una relación entre la energía de mezcla (función del tiempo y velocidad de mezcla), y el CST. Existe cierta controversia respecto al efecto de la velocidad de mezcla en la energía de interposición. Así, algunos autores expresan la energía de mezcla como una función del cuadrado de la velocidad multiplicado por el tiempo, en tanto que otros emplean el cubo de la velocidad por el tiempo (Viseras *et al.*, 1996). Nuestros resultados no permiten diferenciar entre una y otra, siendo ambas relaciones consistentes con los valores de CST obtenidos. El valor de CST depende también de la forma de las partículas, encontrándose que los CST de suspensiones de arcillas laminares son mucho mayores que aquellos de las arcillas fibrosas. Los ensayos realizados a muestras con diferente pH, demuestran el efecto que la fuerza iónica del medio tiene en el estado de agregación de las partículas. Las suspensiones a pH básico vieron modificados sus resultados de CST, en tanto que las de pH neutro y ácido no presentaban cambios significativos en el tiempo de succión capilar.

Las medidas del tiempo de succión capilar son una herramienta sencilla y de bajo coste para estudiar el estado de agregación de sistemas sólido-líquido. Se ha constatado el efecto que las condiciones de mezcla tienen sobre el estado del sistema, deduciéndose que el conocimiento de la "historia" de una dispersión es fundamental para explicar sus propiedades.

*Este trabajo forma parte del proyecto DGES PB95-1271-C02-01 y del Grupo RNM-0179 (J. de Andalucía).*

## Referencias:

- Meeten G.H. & Lebreton C. (1993). *Journal of Petroleum Sci. & Engineering*, **9**, 155-162.  
Meeten G.H. & Smeulders J.B.A.F. (1995). *Chem. Engineering Sci.*, **50**, 1273-1279.  
Viseras C., Meeten G.H., López Galindo, A., Cerezo, A. & Rodríguez, I.C. (1996) *Adv. in Clay Miner.* 252-254.

## APTITUD DE LOS GRANITOS DEL GUADARRAMA PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES VITROCERAMICOS

M.S. Hernández- Crespo<sup>(1)</sup>, M. Romero<sup>(1) (2)</sup> y J.M. Rincón<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Lab. de Mats. Vitrocerámicos, Inst. E. Torroja de Ciencias de la Construcción, CSIC, Madrid.

<sup>(2)</sup> dirección actual: Dept.of Materials Science, Imperial College, London, UK

Los principales componentes de las rocas de tipo granítico, tales como las dioritas, granitos y granitoides, contienen fundamentalmente: cuarzo, feldespatos y minerales micáceos, que normalmente por separado o combinados en pastas de tipo cerámico se usan en la producción de diversos materiales cerámicos. Así, las denominadas porcelanas triaxiales se formulan a partir de pastas cerámicas conteniendo: cuarzo, feldespato y caolín, en cuyo diagrama ternario de composición existen zonas de puntos eutécticos que permiten la formación de una abundante fase líquida (vítreo) a elevadas temperaturas en las que se nuclean y crecen cristalizaciones fundamentalmente de Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (García-Verdúch, 1967).

Así pues, a partir de rocas de tipo granítico se ha demostrado ya hace unos años que con la separación conveniente de los minerales micáceos, pueden formularse vidrios y porcelanas de tipo triaxial corrigiendo convenientemente su composición de partida. Asimismo, el uso de granitos para la producción de vidrio hueco ha quedado también suficientemente demostrado hace tiempo (Requena, 1975). Sin embargo, no se ha considerado hasta ahora la posibilidad de uso de las rocas de tipo granítico para la producción de vidrios con alta tendencia a la nucleación y cristalización controlada con el fin de obtener materiales de tipo vitrocrystalino o vitrocerámico. Estos materiales, intermedios entre el vidrio (generalmente isotrópico y de carácter "amorfo") y los materiales cerámicos tradicionales (de naturaleza policristalina fundamentalmente), se obtienen a partir de un vidrio precursor u original, que por tratamientos térmicos controlados dan lugar a la nucleación y crecimiento de fases cristalinas, generándose un material policristalino sobre una fase vítrea residual, pero moldeado por los procedimientos habituales en la industria vidriera (Rincón y Romero, 1996).

Recientemente, se está comprobando que este proceso de vitrificación/ desvitrificación controlada puede ser especialmente útil para el reciclado y/o inertización de residuos radiactivos (Rincón e Hidalgo, 1995) y/o no- radiactivos (Manfredini, Pellacani y Rincón, 1997). Por tanto, en el presente trabajo se ha discutido la aptitud de diversos granitos del Guadarrama para la producción de materiales de tipo vitrocerámico para la industria de la Construcción. La elevada proporción de residuos, tanto de materiales de canteras como de los polvos de serrerías, podría ser reciclada como productos vitrocerámicos, tal y como ya se expuso de forma general por Rincón y Romero en 1996.

Así pues, diversos granitos y granitoides del Guadarrama convenientemente seleccionados de las zonas Central, Este y Oeste han sido caracterizados en cuanto a su composición química y mineralógica, granulometría, fusibilidad, utilizando los métodos habituales de caracterización de materiales, discutiéndose su aptitud para la producción de materiales vitrocerámicos.

## **Agradecimientos**

La presente investigación está siendo posible gracias a un Proyecto de la Dirección General de Investigación, Consejería de Educación y Cultura, de la Comunidad Autónoma de Madrid, N°:06M/ 028/ 96, a quien se agradece la financiación del presente trabajo.

## **Referencias**

- García-Verduch, A.(1967). *Bol.Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **6**, 43.48.
- Requena, J. (1975). *Tesis Doctoral, Univ. Complutense*.
- Rincón J. Ma. y Romero, M.(1996). *Materiales de Construcción*, **46**, 242.243.
- Rincón , J. Ma. e Hidalgo, M. (1995). *Bol.Soc. Esp. Ceram.Vidr.***26**, 227.234.
- Manfredini,T., Pellacani G. C. and Rincón, J. Ma. (1997). *Glass-Ceramic Materials.Fundamentals and Applications*, Edit. Mucchi Eds., Modena, Italia.
- Rincón, J. Ma. y Romero M.(1996). *Geogaceta* **20**, 1552.1553.

## APTITUD DE LAS ROCAS BASÁLTICAS PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS DE VIDRIO DE REFUERZO (GRC)

J. Cáceres<sup>(1)</sup>, J.E.García-Hernández<sup>(1)</sup>, M. Romero<sup>(2)</sup> y J.M. Rincón<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Depto. de Edafología, Universidad de La Laguna. Tenerife,

<sup>(2)</sup> Instituto E. Torroja de Ciencias de la Construcción, Lab.de Mats.Vitrocéramicos, CSIC, Madrid.

Se ha obtenido fibra de vidrio en forma de lana, a escala de laboratorio, a partir de tres muestras de rocas basálticas de las Islas Canarias. La lana de roca se emplea extensamente como aislamiento térmico y acústico. La aptitud de estas rocas para su fibrado, estudiada mediante las curvas de viscosidad, mejora considerablemente con la adición de calcio y magnesio. Las fibras experimentales obtenidas tanto a partir de las rocas directamente, como mezcladas en diferentes proporciones con  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ , se han caracterizado en lo referente a la composición química, la microestructura y propiedades térmicas y mecánicas. Se han comparado con fibras comerciales de lana de roca, permitiendo comprobar que son bastante semejantes, lo que hace prever unas buenas cualidades para estas fibras que se obtienen a partir de basaltos.

En la terminología de las fibras de vidrio, se denomina "lana" a un entramado de fibras cortas (longitud del orden de cm) sin orden aparente alguno, en contraste con el filamento continuo o vidrio textil. El término "lana mineral" hace referencia a las materias primas de partida, que pueden ser rocas, escorias o composiciones sintéticas análogas a las de los vidrios convencionales, si bien estas últimas se suelen referir exclusivamente como *lana de vidrio* (Öhberg, 1987). La lista de materias primas empleadas en la obtención de lana de rocas y escorias es considerablemente extensa: -granito, calcita, pizarra, basalto, diabasa, gabro, etc.

Las rocas de tipo basáltico presentan una serie de ventajas por sí mismas: composición química y mineralógica relativamente homogénea, abundancia y óptima temperatura de fusión (en tomo a 1100- 1300 °C), todo la cual las hace, a priori, muy aptas para el procesado a escala industrial. La investigación acerca del uso de basaltos para la producción de fibra es amplia, y actualmente son numerosas las plantas industriales de producción de lana de roca a partir de basalto, repartidas por todo el mundo. Destacan la excelente resistencia de las fibras continuas de basalto al medio fuertemente alcalino, aspecto de vital importancia debido al elevado pH del cemento tipo Portland durante su hidratación (cercano a 13) (Wojnarovits, 1988). En España, las rocas basálticas se localizan en Cataluña (Olot) y, de forma masiva, no sólo en las Islas Canarias, sino también en el Campo de Criptana. Cáceres et al 1993 han realizado estudios preliminares sobre la obtención de fibras a partir de estos basaltos. Las rocas de partida son dos basaltos olivínico-augíticos (Cáceres et al 1996).

Las curvas de viscosidad-temperatura se han estimado a partir de la composición química, usando el modelo propuesto por Lakatos y col., 1981 para silicatos fundidos formadores de lana mineral. El rango óptimo de viscosidad para la formación de lana mineral en el proceso de fibrado a partir del fundido es de 5 a 15 dPas entre 1500 y 1400 °C. La distribución de diámetros es bastante amplia para las fibras obtenidas experimentalmente, y disminuye por efecto de los aditivos en la composición original. El estudio por TEM revela la presencia de cristalizaciones y una elevada separación de fases, que junto a los datos de DRX

y ATD nos hace prever una alta tendencia a la desvitrificación para este tipo de fibras. Teniendo en cuenta que ello la pérdida de resistencia mecánica, por la aparición de microgrietas entre los cristales y la fase vítrea residual, la temperatura máxima de trabajo para estas fibras se sitúa en torno a 500 °C.

## Referencias

- Öhberg, L. *Ann. Occup. Hyg.* (1987), **31**. 529.545.  
Wojnarovits, L. *Glastech. Ber.* (1988), **61**. 157.160.  
Caceres, J., Rincón, J. Ma. y col. (1993). *Glass Technology*, **34**.159.162.  
Lakatos, T., Johansson, I. G. and Simmingsköld, B. *Glasteknisk Tidskrift*, (1981), **36**. 51.55.  
Cáceres, J., García- Hdez, J.E. and Rincón, J. Ma. (1996). *Mats. de Construcción*, **46**, 61.78

## **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CERAMICO DE LOS MATERIALES DEL GRUPO ENCISO (CUENCA DE LOS CAMEROS), LA RIOJA**

J. Parras<sup>(1)</sup>, C. Sánchez<sup>(2)</sup>, J. Alonso-Azcárate<sup>(3)</sup>, M. Rodas<sup>(4)</sup>, R. Mas<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. U.C.L.M.

<sup>(2)</sup> Laboratorio de Mineralogía Aplicada. Facultad C.C. Químicas. U.C.L.M.

<sup>(3)</sup> Dpto. Geología. Fac. Ciencias Experimentales. Univ. de Huelva.

<sup>(4)</sup> Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Geológicas.U.C.M.

<sup>(5)</sup> Dpto. Estratigrafía. Fac. Geológicas.U.C.M.

La cuenca de Cameros está situada en el extremo noroccidental de la Cordillera Ibérica, encontrándose al SE del macizo paleozoico de la Sierra de la Demanda. Está limitada por las cuencas terciarias del Ebro al N, mientras que al S queda limitada por las cuencas del Duero y Almazán. Presenta una elevada velocidad de subsidencia y tasa de sedimentación, que produce una acumulación vertical de sedimentos continentales de hasta 5000 metros de potencia (Mas et al., 1993). Esta cuenca ha sido dividida en dos grandes subcuencas: Cameros Oeste y Cameros Este, donde se localizan los grupos Enciso y Urbión.

El grupo Enciso está constituido por sedimentos depositados en sistemas lacustres carbonatados de tipo rampa de baja energía y bajo gradiente (Alonso-Azcárate, 1997), caracterizados por presentar un importante contenido en materiales siliciclásticos. El grupo Enciso representa el máximo desarrollo de los sistemas lacustres a lo largo de todo el relleno de la Cuenca, apareciendo incluso algunos episodios con influencia marina en la formación Leza (Alonso y Más, 1993).

El principal objetivo que se plantea con la realización de este trabajo ha sido evaluar las posibles aplicaciones cerámicas de las margas arcillosas del grupo Enciso, puesto que las arcillas calcáreas son usadas habitualmente para la fabricación de productos cerámicos porosos (mayólica, cottoforte y pasta blanca). Los primeros trabajos realizados sobre las propiedades cerámicas de materiales en zonas adyacentes (lutitas del grupo Urbión), pusieron de manifiesto su aptitud como materia prima para la fabricación de productos gresificados de pasta roja (Parras et al., 1996).

Los ensayos realizados han consistido en la caracterización mineralógica, química y granulométrica de cuatro muestras seleccionadas correspondientes a las series de Ambasaguas (AMB), Leza (LEZ), Grávalos (GRA) y Munilla (MUN), así como en la determinación de las propiedades de moldeo y cocción de estos materiales. Por último, se ha estudiado el color de cocción que presentan las probetas cocidas y las transformaciones mineralógicas sufridas por las muestras durante el proceso de cocción.

La mineralogía de las muestras está formada fundamentalmente por filosilicatos y carbonatos (calcita) como corresponde a materiales de carácter margoso, con porcentajes menores de cuarzo y feldespato. La illita es el mineral de la arcilla predominante en todas las muestras, además de clorita en las muestras GRA y MUN.

La granulometría de la pasta cerámica está representada por las fracciones arcilla (<2 micras), limo fino-medio (2-20 micras) y limo grueso (20-60 micras). La fracción arena fina (60-200 micras) sólo aparece en porcentajes significativos (5%) en la muestra GRA. Esta muestra se caracteriza por presentar baja proporción de fracción arcilla, lo que se traduce en una plasticidad mínima (el índice de plasticidad es 5). En el resto de muestras la fracción arcilla oscila entre un 20-35% y la fracción limo fino-medio entre un 60-70%. Esta mayor proporción de fracción fina proporciona a la pasta cerámica mayor plasticidad, aunque insuficiente para el moldeo por extrusionado, excepto en los resultados obtenidos para la muestra AMB, donde el límite líquido es 37 y el índice de plasticidad es 15, siendo bastante aceptables para este tipo de moldeo.

Los ensayos de cocción realizados sobre probetas prensadas en el rango de temperatura de cocción de los productos porosos (950-1050 °C), muestran que la contracción lineal está próxima al 1%, mientras que los valores obtenidos para la absorción de agua son del 20% para la muestra GRA, que presenta menor contenido en carbonatos. Para el resto de muestras la absorción de agua y la porosidad abierta son elevadas, debido a su mayor proporción de carbonatos.

Con el incremento de la temperatura las muestras MUN y LEZ experimentan una variación del color de tonos rosa pálido a amarillo claro, a temperaturas superiores a 1100 °C, mientras que en las muestras GRA y AMB se observa un color rojo claro con tendencia hacia rojo oscuro y marrón.

Por otra parte, se han estudiado las transformaciones mineralógicas durante el proceso de cocción. Los minerales residuales son ilita y cuarzo. La ilita deshidroxilada se mantiene hasta los 900-950 °C. El cuarzo permanece en todas las muestras durante la cocción, aunque disminuye la intensidad de las reflexiones a medida que aumenta la temperatura de cocción. Las principales fases neoformadas a partir de estas materias primas ricas en carbonatos son aluminosilicatos de calcio como gehlenita y plagioclasas cálcicas, además de silicatos de calcio como larnita y wollastonita. Se ha observado la existencia de una fase intermedia identificada como óxido de calcio presente en el rango de temperaturas entre 850-950 °C.

Los resultados de los ensayos cerámicos realizados ponen de manifiesto que las arcillas margosas del grupo Enciso (excepto la muestra GRA) presentan una cantidad elevada de carbonatos para la fabricación de productos porosos, por lo que sería necesario mezclar con otras materias primas exentas de estos minerales para reducir la porosidad del producto final, pudiéndose usar las lutitas del grupo Urbión para tal fin.

*Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto DGICYT PB94-0054.*

## Referencias

- Alonso A.; Mas J.R. (1993). *Cuadernos de Geología Ibérica*, 17, pp: 285-310.  
Alonso Azcárate J. (1997). Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid.  
Mas J.R.; Alonso A.; Guimerá J. (1993). *Rev. Soc. Geol. Esp.*, 6 (3-4), pp:129-144.  
Parras J., Sánchez C., Barrenechea J.; Luque F. J.; Rodas M., Mas J.R. (1996). En: *Advances in Clays Minerals*. (eds: M. Ortega, A. López-Galindo, I. Palomo).

## **ESTUDIO DE LOS PARAMETROS DE MOLDEO Y SECADO DE ARCILLAS CERAMICAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA (CIUDAD REAL)**

C. Sánchez<sup>(1)</sup>, S. Bustos<sup>(1)</sup>, J. Parras<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Laboratorio de Mineralogía Aplicada. Facultad C.C. Químicas. U.C.L.M.

<sup>(2)</sup> Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. U.C.L.M.

Las fases de moldeo y secado, previas a la cocción, son de gran importancia en la elaboración de los productos cerámicos, pasando desapercibidas generalmente aún cuando conlleva graves problemas posteriores.

En la fase de moldeo, el escaso control del agua de amasado da lugar a la obtención de una pasta cerámica poco homogénea, que puede dar lugar a defectos posteriores como: deformaciones del producto en verde, roturas de secado y/o cocción, incremento de la absorción de agua, menor resistencia mecánica, heladicidad, etc.

La fase de secado consiste en la eliminación por evaporación del agua contenida en el producto cerámico (agua de amasado más la humedad intrínseca de la materia prima). Durante el secado el agua migra desde el interior del producto hacia la superficie, en función de la velocidad de difusión y de evaporación. Un secado deficiente podrá generar defectos durante la cocción derivados de la humedad remanente en los productos (Estrada y Espinosa de los Monteros, 1982).

El trabajo que aquí se presenta consiste en el estudio de los parámetros de moldeo y secado, realizado sobre muestras arcillosas de la zona de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real). Esta área es actualmente la principal zona productora de cerámica estructural de la provincia, dedicada básicamente a la fabricación de bovedilla, ladrillo hueco y teja.

Los materiales estudiados corresponden a arcillas sedimentarias cuyos bancos de explotación alcanzan potencias de 8-10 m, depositadas de forma discordante sobre los relieves paleozoicos de naturaleza pizarrosa. Se han estudiado diversos frentes en cada cantera, obteniéndose una muestra industrial (muestras SC-1, SC-2, SC-3). La metodología empleada para su estudio ha consistido en la caracterización mineralógica y química de las materias primas, análisis granulométrico, estudio de la plasticidad, y diagramas de contracción absoluta y rehidratación.

La mineralogía de estas muestras presenta un elevado contenido en filosilicatos (64-78%) de naturaleza ilitico-caolinítica, con ligeros contenidos en esmectita (9% en la muestra SC-3). El porcentaje restante está constituido esencialmente por cuarzo, feldespatos y carbonatos (calcita y/o dolomita). El análisis químico pone de manifiesto que los contenidos mayoritarios corresponden a SiO<sub>2</sub> (37-44%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17-23%). Además se aprecian contenidos significativos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-9%) y de CaO y MgO, relacionados con la presencia de carbonatos.

A partir del análisis granulométrico y la representación de los valores de las diversas fracciones en el diagrama de Winkler, estas materias primas son adecuadas para la fabricación de productos cerámicos de gran formato.

El estudio de la plasticidad ha consistido en la determinación de los límites de Atterberg (límite líquido, límite plástico, límite de retracción e índice de plasticidad). De la representación de estos valores en el diagrama de Casagrande se deduce en primer lugar que las muestras SC-1 y SC-2 son aptas para el moldeo por extrusión, mientras que la muestra SC-3 presenta una plasticidad elevada, por lo que ha sido necesario complementarla con la adición de arenas silíceas (10%) para reducir este parámetro. El agua necesaria para el amasado oscila entre 21-43% (muestra SC-2), 22.5-45% (muestra SC-1) y 23.5-52% (muestra SC-3).

Del estudio de las curvas de secado se deduce un alto porcentaje en fracción fina, con un contenido en agua de poros alrededor del 14%. La mínima desviación de las curvas obtenidas respecto de las curvas hipotéticas, manifiesta un secado muy uniforme. La contracción máxima se presenta al inicio del secado (6-6.5%) y un punto crítico en torno al 14%, a partir del cual la contracción es mínima (<0.2%) y el secado puede acelerarse.

De las curvas de rehidratación se desprende que existe un incremento de absorción de agua entre un 1.5-2% en las primeras 24 horas (muestras SC-1 y SC-2), manteniéndose posteriormente constante. Sin embargo, la muestra SC-3 sufre una fuerte reabsorción de agua (3%) a las 48 horas, alcanzando la humedad de equilibrio a partir del octavo día. Estas bajas capacidades de rehidratación evitan que se produzcan defectos previos a la cocción.

De los datos experimentales obtenidos se puede concluir que las muestras arcillosas estudiadas, de naturaleza ílítico-caolinítica, por su granulometría y plasticidad, pueden ser empleadas en la fabricación de productos cerámicos de gran formato (bovedilla, teja) mediante moldeo por extrusión. La mínima humedad de amasado requerida oscila entre el 21-23.5%, evitándose con ello defectos de moldeo y elevadas contracciones durante la fase de secado. A partir de las curvas de secado se deducen dos etapas. Una primera etapa que deberá ser lenta, ya que es donde se presentan las contracciones más elevadas, y una segunda etapa marcada por el punto de humedad crítica, a partir de la cual el proceso puede verse acelerado sin peligro de que se produzcan deformaciones.

Posteriormente al secado, las muestras presentan una ligera capacidad de rehidratación (<3%) a 48 horas, valores que se mantienen prácticamente invariables hasta los 9 días del ensayo. Esto hace que al pasar al horno con un bajo porcentaje de agua de reabsorción se evite la aparición de roturas durante la cocción.

*Este trabajo ha sido subvencionado por la Consejería de Industria de la J.C.C.L.M. y el Fondo Social Europeo.*

## **Referencias**

Estrada D.A. y Espinosa de los Monteros J. (1982). *Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.* 21-6. 327-337.

## **COMPORTAMIENTO TERMICO DE LAS MATERIAS PRIMAS USADAS EN LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS DE CERAMICA ESTRUCTURAL EN SANTA CRUZ DE MUDELA (CIUDAD REAL)**

C. Sánchez<sup>(1)</sup>, J. Parras<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Laboratorio de Mineralogía Aplicada. Facultad C.C. Químicas. U.C.L.M.

<sup>(2)</sup> Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. U.C.L.M.

Al igual que la mayoría de las zonas dedicadas a la explotación de materiales arcillosos para la fabricación de cerámica estructural, las explotaciones del área de Santa Cruz de Mudela presentan una gran variabilidad composicional, cuyo conocimiento y control resulta de gran interés para prever el comportamiento de estas materias primas durante el proceso de fabricación. Así, existen canteras que suministran a las fábricas materias primas cuya mineralogía está formada por cuarzo, filosilicatos y feldespato, y otras donde la presencia de materiales margosos y/o niveles carbonatados intercalados con las arcillas, hacen que estas materias primas presenten un contenido considerable en carbonatos (calcita y/o dolomita).

El principal objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento durante el proceso de cocción de tres tipos de materias primas utilizadas en la fabricación de cerámica estructural. El control de la temperatura de cocción ejerce un papel fundamental en la fabricación de estos materiales, si bien se tiende a disminuir esta temperatura para minimizar el coste global de los mismos, lo que en ocasiones puede dar lugar a un mayor número de defectos del producto cocido y por tanto una reducción de la calidad.

La metodología seguida ha consistido en la realización de análisis termo-mecánicos y diagramas de cocción. Del mismo modo, se han estudiado las transformaciones mineralógicas sufridas por la materia prima durante la cocción, y su influencia en determinadas propiedades del producto cocido: resistencia mecánica, color de cocción, etc.

Como se ha citado anteriormente, la proporción y tipo de carbonatos ha sido el criterio de clasificación de estas materias primas. La muestra SC-2 se caracteriza por la ausencia de carbonatos, en la muestra SC-1 se ha observado que la proporción de carbonato (calcita) es inferior al 8%, mientras que, la muestra SC-3 destaca por su contenido en carbonatos (calcita y dolomita) próximo al 25%.

Esta composición mineralógica se refleja de igual forma en el comportamiento de las muestras durante el análisis dilatométrico. En el inicio se aprecia una contracción debida a la eliminación del agua de moldeo. A partir de 250 °C se observa un continuo proceso de expansión, cuyo máximo valor es del 1%. La temperatura de inicio de la contracción está relacionada con la mayor o menor proporción de los minerales refractarios (Parras, 1996). De esta forma, en la muestra SC-2 que presenta mayor contenido en caolinita (22%) se inicia la contracción a partir de los 850 °C, mientras que en la muestra SC-3 donde el porcentaje de caolinita es de un 6%, este proceso se inicia a 800 °C. En esta muestra a la temperatura de 850 °C se observa un fenómeno de expansión provocado por la formación de un silicato de Ca y

Ca-Mg, como se ha podido confirmar mediante el estudio de las muestras cocidas por difracción de rayos X, coincidente con el incremento de la resistencia mecánica a partir de 900-950 °C.

En el rango de temperatura entre 800-950 °C, los resultados a partir de los parámetros de absorción de agua y contracción lineal, en las tres materias primas estudiadas, muestran que la materia prima SC-2 presenta la contracción lineal a 950 °C más alta (3%).

Con el incremento de temperatura la composición mineralógica de las muestras se verá modificada por la formación de nuevos minerales. Se ha observado cómo a medida que aumenta la temperatura de cocción existe una variación en las intensidades de las principales reflexiones de la ilita. Según Wansard (1990), esto es debido a la reorganización estructural de la ilita por la pérdida de los iones OH<sup>-</sup> durante el calentamiento. La neoformación de hematites en las muestras SC-1 y SC-2 está relacionada con la recristalización de geles amorfos de hierro, junto con el hierro procedente de la destrucción de los filosilicatos (Parras, 1996). Como consecuencia de la destrucción de los carbonatos existentes en la muestra SC-3 se forman: gehlenita, diopsido y plagioclasa cálcica. Es de destacar la ausencia de óxido de calcio que es una fase muy reactiva (García Verduch, 1991). En la muestra SC-1 los minerales neoformados son plagioclasa, en cuya estructura se inserta el Ca procedente de la destrucción de la calcita, y de mullita a partir de los filosilicatos. En la muestra SC-2 además de hematites, el mineral formado como consecuencia de la descomposición de los filosilicatos es la mullita.

Los minerales formados durante el calentamiento condicionan el color de cocción que presentan las piezas cerámicas. En la materia prima con mayor proporción de carbonatos (SC-3) el hierro queda incluido en la estructura de los silicatos neoformados, observándose que los productos de cerámicos muestran un color de cocción rojo claro, con valores del índice cromático a\* próximos a 22, siendo necesario añadir algún aditivo que incremente el color para determinados productos de cerámica estructural. En las muestras SC-1 y SC-2 el hierro cristaliza como hematites y los valores de este índice están cercanos a 30.

La presencia de carbonatos en las arcillas cerámicas se hace especialmente significativa en los fenómenos de expansión por humedad, donde aquellas que presentan mayor porcentaje muestran menores valores de expansión (<0.02 mm/m).

*Este trabajo ha sido subvencionado por la Consejería de Industria de la J.C.C.L.M. y el Fondo Social Europeo.*

## **Referencias**

- García Verduch, A. (1991). *Técnica Cerámica*, **194**, pp: 418-421.  
Parras, J. (1996). Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid, 327 pp.  
Wansard, G.(1990). *Bull. Soc. Belge Geol.*, **99**, **2**, pp: 207-219.

## **CORRELACION ENTRE LAS CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LA DIATOMITA DEL YACIMIENTO DE RIO SECO (PERU)Y SUS PROPIEDADES CERAMICAS**

J.R. Rodríguez Liechtenheldt<sup>(1)</sup>, J. García Iglesias<sup>(2)</sup>, F. Blanco Alvarez<sup>(2)</sup>, J. Loredó Pérez<sup>(2)</sup>

(1) Facultad de Ingeniería de Minas. Universidad Nacional de Piura. Perú.

(2) E.T.S. Ingenieros de Minas. Universidad de Oviedo. Independencia, 13. 33004. Oviedo. España.

El yacimiento de diatomita de Río Seco (Región Grau, Perú), se presenta en un contexto de horsts y grabens en rocas de edad precámbrica y cámbrica, donde las depresiones están rellenas de sedimentos terciarios y cuaternarios pertenecientes a la formación Zapallal (Mioceno Superior), que en la zona del yacimiento presenta una potencia del orden de los 120 m y está formada por arcillas con intercalación de niveles de fosfatos y areniscas con interestratificaciones de lutitas y limolitas. Es característica de esta formación la presencia de paquetes horizontales de bentonitas y diatomitas.

Dada la calidad media-baja de estas diatomitas no resultan adecuadas para su utilización en aplicaciones tradicionales; por lo que sería necesario buscar nuevos campos de aplicación. De cara a evaluar las posibilidades de utilización de las mismas en la industria cerámica, se han estudiado muestras representativas del yacimiento, para su caracterización y ensayos correspondientes.

Del estudio geoquímico de las muestras se deduce que presentan un valor promedio en SiO<sub>2</sub> bastante bajo (66,6 %) en comparación con diatomitas comerciales. Sus valores en impurezas como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, N<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultan algo elevados.

Los altos contenidos en álcalis (Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O) y en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presentan estas diatomitas se correlacionan con la presencia de feldespatos y éstos, por su carácter fundente justifican las temperaturas relativamente bajas a las que se consigue la sinterización de la sílice de la diatomita, por formación de fase vítrea. La presencia de óxido de hierro como impureza de la diatomita, actúa como colorante, dándole al producto final tonalidad marrón-rojiza, similar a la de ciertos productos comerciales.

El material confeccionado con estas diatomitas para los ensayos de laboratorio, presenta una temperatura inicial de deformación de 1273°C y una temperatura de fusión de 1574°C, y dado que la sinterización tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 850 y 1000°C, muy por debajo de las temperaturas de deformación mencionadas, esto sería un factor favorable más para las posibilidades cerámicas de estas diatomitas. Además, el material presenta un buen comportamiento en molienda que permite obtener un buen empaquetamiento de partículas, y minimizar los problemas de contracción ligados a procesos de conformado de piezas y de cocción.

El material "cerámico" obtenido por cocción se sometió a análisis normativos de propiedades (contracción, porosidad, textura, dureza, color, absorción de agua, succión, resistencia a la compresión) (Tabla 1).

Temper. (°C)	Contracción (%)	Porosidad abierta (%)	Absorción de agua (%)	Dureza (HRB)	Succión (g/cm <sup>2</sup> /min)	Resistencia a compresión (kg/cm <sup>2</sup> )
850	5.5	24	11.61	19	0.17	404.24
900	12.0	9.6	6.25	55	0.05	649.10
950	15.5	3.0	0.1	90	0.0	888.65
1000	18.2	1.7	0.0	98	0.0	1477.25

Tiempo de cocción: 4 h

Tabla 1.

Estos resultados confirman el interés que tendrían las diatomitas de Río Seco para su empleo en la fabricación de materiales cerámicos comerciales.

## ANÁLISIS DEL PROCESO DE LIMPIEZA DE ROCAS ORNAMENTALES MEDIANTE RADIACIÓN LÁSER. (I. CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN)

I. Gobernado-Mitre, J. Medina y A.C Prieto

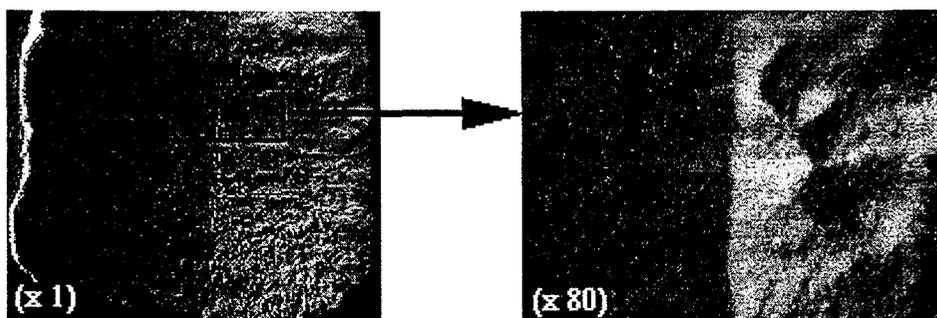
Departamento de Física de la Materia Condensada. Cristalografía y Mineralogía.  
Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid. (España).

En los últimos años, la tecnología láser se ha utilizado con gran éxito para la limpieza de muy variados tipos de sustratos, entre los que se incluyen semiconductores, metales, dispositivos electrónicos, vidrio, etc. (Zapka *et al.*, 1991, Lu *et al.*, 1993, Lee *et al.*, 1994). La primera aplicación de esta tecnología a la conservación y restauración de obras de arte tiene lugar en la década de los setenta (Asmus, 1973), y desde entonces los avances para conseguir un control perfecto del proceso de limpieza han sido notorios. En este trabajo presentamos un resumen de nuestros primeros resultados en la limpieza mediante radiación láser de muestras pétreas procedentes del Palacio de Santa Cruz de Valladolid, consistentes básicamente en materiales calizos. Cooper *et al.* (1992) han demostrado que la radiación láser de 1060 nm es la más eficiente y al mismo tiempo selectiva para la interacción con este tipo de materiales. En esta primera etapa abordaremos la optimización del proceso de limpieza mediante la selección de los parámetros experimentales idóneos que aseguren y eviten daños o alteraciones al material objeto de limpieza (Gobernado-Mitre *et al.*, 1996).

Una primera inspección visual del almohadillado del Palacio de Santa Cruz, muestra que estos materiales están apreciablemente degradados y cubiertos por una costra negra cuyo espesor varía significativamente de unas zonas de la fachada a otras. El análisis de DRX efectuado indica que existen tres fases mineralógicas principales: dolomita, yeso y pequeñas cantidades de cuarzo. Los espectros microRaman e infrarrojo confirman así mismo la presencia de dolomita y yeso. La presencia de yeso es debida, presumiblemente, a un proceso de degradación de dolomita por reacción con SO<sub>2</sub> atmosférico. Mediante análisis de SEM+EDX, se confirma la existencia de Ca, Mg y Si, detectándose además pequeñas cantidades de Fe, K y Al, elementos que se encuentran mayoritariamente en la superficie de la piedra analizada. Elementos como el Fe, Si y Al han sido detectados en la capa contaminante sobre mármol Pentélico, y su presencia ha sido asociada a la deposición de polvo y contaminantes de la atmósfera (Maravelaki *et al.*, en prensa 1997). En nuestro caso en concreto hay que tener en cuenta que Al y K podrían proceder también de una pátina consistente en sulfatos aluminicopotásicos, aplicada en procesos de restauración previos. Tras caracterizar el material, el primer objetivo consiste en comprobar que el haz incidente procedente de un láser pulsado de Nd:YAG (1064 nm) es capaz de eliminar efectiva y selectivamente la costra negro-grisácea que cubría las muestras recogidas, sin dañar ni alterar la composición química y la morfología de la piedra. La gran efectividad del proceso de limpieza se observa claramente en la Figura 1, donde se recogen en imagen real y detalle micrográfico la acción láser sobre una muestra procedente del almohadillado de la fachada del Palacio de Santa Cruz. (Palacio Renacentista, S. XV).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas en diversas zonas antes y después del proceso de interacción, indican que la radiación láser no provoca perturbaciones morfológicas en el material. Sin embargo, es necesario controlar y optimizar la profundidad de interacción del láser, con el fin de ser capaces de eliminar únicamente la capa deseada. Para optimizar la selectividad del proceso, se han realizado varios experimentos utilizando distintas energías por pulso (100, 200 y 400 mJ/pulso), y distinto número de pulsos sobre una misma zona de la piedra (desde 1 a 8 pulsos). Mediante observación por microscopía óptica se observa que 6 pulsos a 400 mJ/pulso eliminan el material situado en una capa de aproximadamente 0.4 mm de espesor, es decir, no sólo las partículas contaminantes sino también parte del material pétreo subyacente. Además, con esta energía y número de pulsos, la comparación entre el análisis de EDX en las regiones contaminadas y el registrado en las

zonas sometidas al proceso de limpieza indica que elementos como Fe, Al y K desaparecen totalmente después de la interacción láser, y la concentración de Si disminuye significativamente. En contraste, la utilización de 2 a 4 pulsos con energías de 100-200 mJ/pulso producen una eliminación más progresiva de la capa negra, al mismo tiempo que se observan cambios graduales en las concentraciones de Fe, Si, Al y K. Por lo tanto, el grado de interacción láser-material es una variable que debe y puede ser optimizada mediante una adecuada selección de los parámetros experimentales, siendo éstos principalmente la energía por pulso y el número de pulsos efectuados sobre una misma zona del material.



**Figura 1.** Micrografías (x1) y (x80) de muestras antes y después de la interacción láser.

## Referencias

- Asmus, J.F., (1973), *Studies in Conservation* **18**, 49.
- Cooper, M.I., Emmony, D.C., Larson, J., (1992), *Proceedings of the 7th International Congress on deterioration and conservation of stone*, Lisbon, Portugal, p. 1307.
- Gobernado-Mitre, I., Medina, J., Calvo, B., Prieto, A.C., Leal, L.A., Pérez, B., Marcos, F. y de Frutos, A.M., (1996), *Appl. Surf. Sci.*, **96-98**, 474-478.
- Lee, S.J., Imen, K., Allen, S.D., (1993), *J. Appl. Phys.*, **74**, 7044.
- Lu, Y-F, Aoyagi, Y., (1994), *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L430.
- Maravelaki, P.V., Zafiropoulos, V., Kylikoglou, V., Kalaitzaki, M., Fotakis, C., *Spectrochim. Acta* (en prensa, 1997).
- Zapka, W., Ziemlich, W., Tam, A.C., (1991), *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2217.

## ANÁLISIS DEL PROCESO DE LIMPIEZA DE ROCAS ORNAMENTALES MEDIANTE RADIACIÓN LÁSER. (II. CONTROL Y DIAGNÓSTICO MEDIANTE LIBS)

I. Gobernado-Mitre, J. Medina y A.C. Prieto

Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía.  
Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid. (España).

En la primera parte de este trabajo hemos estudiado la influencia de los principales parámetros experimentales en los resultados adquiridos después del proceso de limpieza con radiación láser de materiales pétreos procedentes de la fachada frontal del Palacio de Santa Cruz de Valladolid. Un control completo de este proceso de limpieza puede conseguirse mediante la incorporación de la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), método analítico capaz de proporcionar un eficiente "diagnóstico" on-line del proceso de eliminación de las partículas contaminantes (Gobernado-Mitre *et al.*, en prensa 1997).

Los cambios observados en las composiciones elementales antes y después del proceso de limpieza son de gran utilidad para incorporar un método de control on-line que nos permita detener el proceso en el momento óptimo. La técnica LIBS (Radziemski y Cremers, 1989) se basa en el análisis espectroscópico de la emisión de un plasma intenso generado al focalizar la radiación láser en forma de pulsos sobre la muestra. El acoplamiento de este sistema de detección al proceso de limpieza nos permite, por tanto, conocer los elementos químicos que están siendo eliminados en cada interacción láser-material. Por otra parte, una de las ventajas que esta técnica ofrece es que el láser utilizado para la limpieza del material es el mismo que para la sonda LIBS, creando el plasma de emisión correspondiente.

En concordancia con los análisis de SEM+EDX (recogidos en la parte I de este trabajo), los espectros LIBS antes y después de la limpieza con láser (Figura 1) indican que elementos como Mg y Ca, al ser componentes del sustrato, permanecen inalterados. Por otro lado, elementos como Fe y Si desaparecen después de la interacción láser. La presencia de Ca es observable a través de sus líneas espectrales de 315.9, 317.9, 370.6 y 373.7 nm. Las bandas espectrales de Al se encuentran solapadas con las de Mg en esta región y las correspondientes al K son observables a 766.5 y 769.9 nm. Debido a la gran sensibilidad de la técnica LIBS a los metales, también se ha detectado la presencia de Ti en la costra de recubrimiento de las muestras analizadas.

El control o "diagnóstico" del proceso de limpieza con láser se consigue, por tanto, registrando consecutivamente los espectros LIBS en la región espectral adecuada. Las muestras fueron montadas sobre una mesa motorizada XYZ con control computerizado, que asegura en todo momento el correcto posicionamiento y focalización del haz incidente sobre el material. El sistema de adquisición de datos se programa para que automáticamente se calcule una determinada relación de intensidades relativas entre bandas de emisión que han sido, de modo previo, adecuadamente seleccionadas.

Teniendo en cuenta nuestros resultados experimentales (Figura 1) la relación elegida fue  $I_{Fe}(274.20nm) / I_{Mg}(285.02nm)$ . El láser emite pulsos en la misma zona de la muestra hasta que la relación seleccionada llega a un valor previamente optimizado e introducido como umbral en el programa de control. Cuando esta relación de intensidades relativas alcanza un valor menor al prefijado el láser deja de emitir pulsos y la muestra es desplazada automáticamente hasta un nuevo posicionamiento. A continuación, el proceso de limpieza se reanuda en la nueva posición. Las distancias de posicionamiento X e Y deben optimizarse previamente al propio proceso de limpieza para evitar solapamientos entre las diversas posiciones y los perniciosos efectos de sobrelimpieza y, al mismo tiempo, se asegura que el láser efectúa un barrido completo de la muestra. Éste es un parámetro que puede ser introducido en el

programa de control y que es directamente dependiente tanto de las condiciones experimentales del montaje como de los parámetros de optimización del haz incidente.

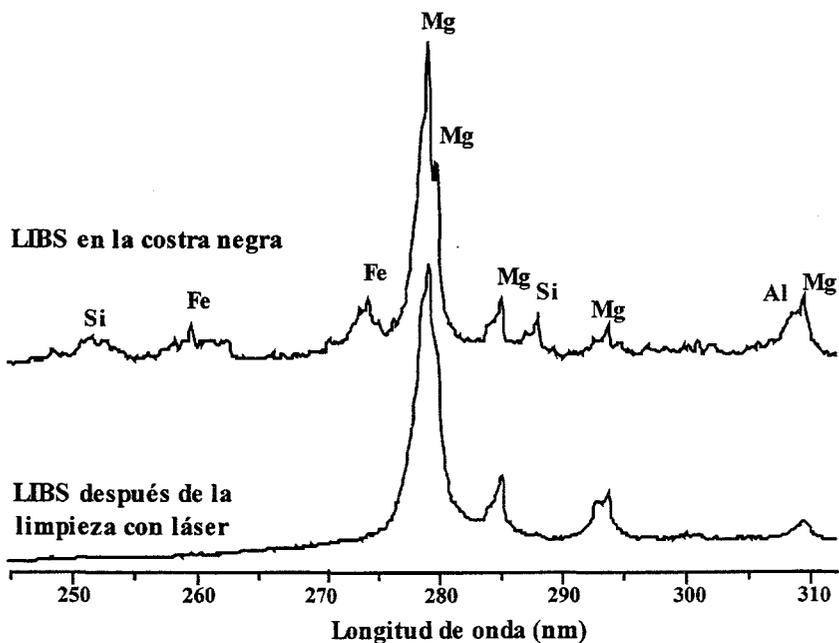


Figura 1.- Espectros LIBS obtenidos con 2 pulsos en la región espectral de 245 - 310 nm.

## Referencias

Gobernado-Mitre, I., Prieto, A.C., Zafiropulos, V., Spetsidou, Y., Fotakis, C., (en prensa 1997), Appl. Spec.

Radziemski, L.J., Cremers, D.A., "Spectrochemical Analysis Using Laser Plasma Excitation", in Laser Induced Plasmas and Applications, L.J. Radziemski and D.A. Cremers Eds. (Marcel Dekker, Inc., New York, 1989), Chapter 7, p. 295.

## ESTUDIO DE LAS ALTERACIONES EN EL CLAUSTRO DEL MONASTERIO DEL PAULAR (MADRID)

V. López-Acevedo, M. Algaba, M. García-Romero, J.L. Martín-Vivaldi, B. Soutullo

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Fac. C.C. Geológicas. U.C.M. 28040 Madrid.

El "**Claustro de la Monja**" (s. XV) es de estilo gótico, de planta cuadrada y con un amplio jardín-cementerio en su interior. Los muros que dan al jardín (interiores), están construidos en sillería de piedra calcárea que se apoya en un zócalo de granito, sobre el que se asientan los ventanales. Los muros exteriores, están realizados en mampostería, con los elementos estructurales y decorativos en piedra calcárea. En las galerías N, E y O se abren las antiguas celdas cartujanas y en la S, se abren comunicaciones con otras dependencias. En todos hay signos de alteración, derivados fundamentalmente de la presencia de humedades y subsecuente cristalización de sales. La búsqueda de los tratamientos más apropiados para eliminar los efectos destructivos de dichas sales constituye el objetivo de este trabajo (subvencionado por la C.A.M., proy. 61/94). Para llevarlo a cabo se examinaron las patologías presentes, en relación con los materiales afectados, su posición en el muro, etc., se analizaron características ambientales (clima, hidrología, etc.) y finalmente, se identificaron más de doscientas muestras mediante difracción de rayos X. La recogida de éstas se realizó en época seca.

Las patologías observadas son, por orden de importancia: **manchas de humedad** de dos tipos, unas que ascienden desde el nivel del suelo (la **presencia de vegetación** que esporádicamente se asocia con ellas, indica la posibilidad de inundaciones temporales). Las otras se sitúan bajo las ventanas, en las paredes interiores del claustro. **Descamaciones y pérdidas de materia**: producidas por la formación de subeflorescencias que afectan fundamentalmente a los elementos de piedra calcárea. También hay eflorescencias en el abujarado de los granitos, marcando la línea del zócalo capilar, etc. Fenómenos de **arenización** que afectan al granito, mortero y piedra calcárea. Localmente se observan **tinciones, manchas de oxidación**, etc.. Las sales más frecuentes y abundantes en todas las paredes del claustro son los **sulfatos de magnesio**, excepto en la O y S interiores, donde domina la **picromerita** ( $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ). Les siguen en importancia el **nitro** y la **thenardita**. Se localizan en cualquier posición, con respecto al nivel del suelo, y sobre todo tipo de soportes. Las piedras calcáreas se han identificado como dolomías y se ha detectado yeso en todas las muestras procedentes del mortero.

Estas observaciones hacen destacar la importancia de dos fuentes de agua: la "**fugada**" que escapa de la complicada red de drenaje subterránea original de este recinto, y la "**meteorológica**" que penetra a través de las juntas de las ventanas. Para su eliminación sería imprescindible: restaurar la red de drenaje inicial o construir otra alternativa y evacuar el agua almacenada en la primera, además de reparar las ventanas para minimizar el efecto del agua meteorológica. El siguiente paso para la eliminación de eflorescencias sería la limpieza de estas. No se aconseja la impermeabilización de los materiales afectados ya que, si se analiza la procedencia de los iones constituyentes de las sales más abundantes del claustro, los sulfatos de magnesio, se tiene el yeso del mortero, que proporciona el ( $SO_4^{2-}$ ) y la dolomía de sillares y elementos decorativos que proporciona el ( $Mg^{2+}$ ), siendo ambos materiales esenciales e

insustituibles en la edificación. Es decir, si no se garantiza la eliminación absoluta y definitiva de humedades en las paredes del claustro, continuarán formándose sulfatos de magnesio y cualquier obturación tendrá efectos indeseables (reducir la transpiración y la velocidad de secado, aumentar la altura del zócalo capilar, trasladar las humedades a otros lugares de la edificación,...). En este sentido, se recomiendan otras técnicas, basadas en facilitar la evaporación de manera permanente, como los "**sifones de aireación**", que al aumentar la superficie de secado, complementarían las mejoras efectuadas en la red de drenaje. Su bajo coste, pequeña incidencia estética y ausencia de otros riesgos los hacen muy recomendables en este caso.

## ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE CERÁMICAS IBERICAS DEL SURESTE DE LA PENINSULA IBERICA

T. Tortosa<sup>(1)</sup> y J.M. Rincón<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. de Arqueología del Centro de Estudios Históricos, CSIC, Madrid

<sup>(2)</sup> Instituto E. Torroja, Laboratorio de Materiales Vitreos y Cerámicos, CSIC, Madrid.

Se presenta una aproximación al estudio arqueométrico de un grupo de cerámicas pintadas en color rojo vinoso pertenecientes al denominado *estilo Elche-Archena*. Su presencia está atestiguada en diversos yacimientos del Sureste de la Península Ibérica, localizados en la zona de las actuales provincias de Alicante y Murcia (Risquez et al. 1995) Este material propio de la cultura ibérica, tiene una datación en los siglos II- I a. C. Del total de muestras analizadas -130- se han seleccionado 36 procedentes de tres yacimientos que corresponden a tres zonas geográficas bien diferenciadas de nuestra área de estudio:

- El poblado de La Alcudia (Elche, Alicante), en la zona del curso bajo del río Vinalopó, que contiene una cerámica de pasta de color beige, generalmente. Iconografía: con tipos femeninos o masculinos no guerreros-cazadores.
- El poblado de La Serreta (Alcoy, Alicante), en la zona de la montaña alicantina, cuya cerámica es de pasta anaranjada. Iconografía: habitualmente con tipos masculinos guerreros-cazadores.
- La necrópolis del Cabecico del Tesoro (Verdolay, Murcia) con cerámica de pasta beige/clara. Iconografía: con signos vegetales y animales. Aunque estos signos son identificables con los constatados en La Alcudia, su realización y su composición son diferentes.

Debemos destacar la relevancia del primer asentamiento que, a pesar de sus problemas de datación y contextualización, es uno de los yacimientos más importantes del ámbito ibérico: Fué ciudad protohistórica con un importante taller de escultura (V-IV a. C.), como lo demuestran las piezas encontradas y, posteriormente conserva la mayor producción de cerámica pintada ibérica de toda esta zona con tipos iconográficos sólo atestiguados en este asentamiento (Sanchez et al. 1996). Los análisis de las pastas cerámicas proporcionan un dato más a nuestras hipótesis de trabajo que son: por un lado, constatar el intercambio de vasos entre la Alcudia de Elche, centro alicantino de estos productos y algunos yacimientos de la zona murciana, como Archena; y, por otro, individualizar los talleres de este área geográfica. Estos tipos de análisis realizados con técnicas de análisis por dispersión de energías de rayos X han aportado interesantes informaciones tanto para cerámicas ibéricas (Bertet 1973; Rincón 1985; Castelo y Rincón 1986), como para otros momentos culturales (Jornet, 1980). Las muestras recogidas representan el 10% del material total en cada yacimiento dándose los análisis de una muestra representativa de cada yacimiento en la Tabla I.

Estos datos trasladados a diagramas de correlación ( $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), han permitido confirmar las principales características que constataban las informaciones

tipológicas e iconográficas (Fig. 1). Se visualizan dos grupos diferenciados: La Alcudia y la Serreta. En el espacio central se ubican las muestras del Cabecico del Tesoro. Posiblemente estos tres grupos de cerámicas, salvo algunas muestras que no cumplen la directriz general, correspondan a tres lugares de producción diferente.

Tabla I. Análisis SEM/ EDX de muestras más representativas de cada yacimiento<sup>(1)</sup>

Oxido muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
La Alcudia	63.0	20.3	0.86	5.00	1.95	1.23	6.38	0.71	0.19	0.28
La Serreta	51.5	24.3	0.31	2.90	2.05	7.27	3.21	1.20	0.61	----
El Cabecico	54.3	16.8	0.60	4.28	5.30	8.42	7.84	0.75	1.17	0.41

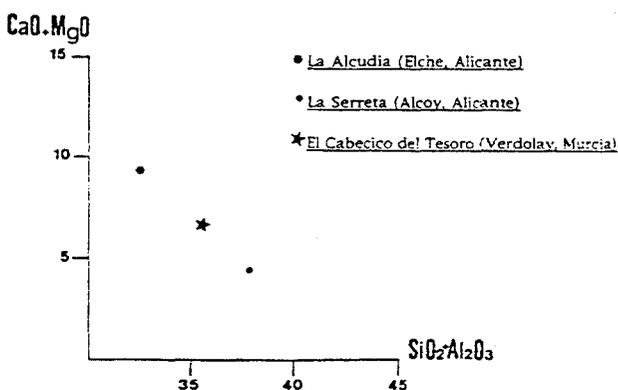


Fig. 1.- Diagrama de correlación de los contenidos en óxidos alcalinotérreos frente a la suma de sílice + alúmina

\* Trabajo realizado en el marco del Proyecto de Investigación financiado por la DGICYT n' PS- 93-0006, *Iconografía y territorio en época ibérica: las cuencas del Vinalopó y del Segura*.

<sup>(1)</sup> Análisis realizados por D. Andrés Amorós Rodríguez del Laboratorio de Microscopía Electrónica de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, a quien agradecemos su colaboración. Se ha utilizado un equipo de microanálisis EDX 200 Link acoplado a un microscopio electrónico de barrido SEM Jeol JSM- 840.

## Referencias

- Bertet, J. (1973). *Trabajos Varios del SIP*, 45
- Bastida, J. y Beltrán, V. (1986), *Bol. Soc.Esp. Ceram. Vidr.* 25, 231.235.
- Castelo, Ma. J.; Rincón, J.Ma. (1986). *Cong.Nac.Micr.Electr.XIV, SEME*, 117.120.
- Jornet, A. (1980). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 60, 271.285.
- Rincón, J.Ma.(1985) . *Cástulo V* (M<sup>o</sup>. Cultura, E.A.E), Madrid, 329.ss.
- Rísquez, C.; Sánchez, A.; Cañabate, M.L. (1995). *Trab. Antrop. e Etn.* 35 (3), 353.368.
- Sánchez, A.; Cañabate, M.L.; Lizcano, R. (1996). *Archaeometry*, 38, 1, 151.164.

## CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS Y EL ESTUCADO DE LAS PINTURAS MURALES DE MEDINA SIDONIA (CADIZ).

S. Domínguez-Bella<sup>(1)</sup>, D. Morata-Céspedes<sup>(1)</sup> y S. Montañés Caballero<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Cristalografía, Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Universidad de Cádiz. Puerto Real. 11510. Cádiz.

<sup>(2)</sup>Arqueólogo urbano. Ayuntamiento de Medina Sidonia. 11170. Cádiz.

En este trabajo se realiza la caracterización de los pigmentos minerales utilizados como colorantes en las pinturas murales romanas, así como de los componentes minerales empleados en las diferentes etapas de preparación de la superficie a decorar del yacimiento arqueológico de las Construcciones romanas de Medina Sidonia (Cádiz). Los hallazgos que sirven de base al estudio se realizaron en el contexto de un conjunto monumental compuesto por diversas estructuras arquitectónicas Altoimperiales, que fueron reestructuradas en torno al siglo III de nuestra era, a partir de la elevación de los espacios, a base del vertido de escombros procedentes de lugares de habitación que presumimos cercanos a este lugar (Montañés, 1993; Montañés, *en prensa*). Es en este relleno intencionado (de entre 1 y 2 m de potencia) en el que se han localizado los fragmentos de pintura mural, trozos de mortero de revestimiento parietal y estucos, que son analizados en este trabajo.

En este trabajo se han utilizado técnicas habituales en la Mineralogía aplicada a los estudios arqueométricos (Bearat, 1996), tales como la difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, con análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X (EDX).

Estas pinturas, en las que aparecen representados motivos geométricos, florales, de animales y humanos, son similares a las de yacimientos arqueológicos romanos muy conocidos en el suroeste de la Península Ibérica, tales como Itálica, Colonia, etc. (Abad Casal, 1991; García Ramos *et al.*, 1976, 1978), por lo que podríamos encuadrarlas dentro de un estilo denominado provincial. En las de Medina Sidonia, sin embargo, se aprecia un cuidado excelente, tanto en la preparación del soporte, como en la ejecución pictórica de los distintos motivos.

No obstante, casi siempre suelen existir diferencias entre los distintos yacimientos, en especial en lo relativo a la preparación de la superficie a pintar, basada normalmente en el empleo de materiales autóctonos, tales como la arena, la cal, el mármol, calcita o fragmentos de conchas, de cerámica, etc., componentes todos ellos de las sucesivas capas de material (intonaco, arriccio, capa pictórica), depositadas sobre los muros a decorar.

Las sucesivas capas de material presentan como valores promedio unos espesores de 2.5 mm para la capa de estuco fino más externa, 6 mm para una capa intermedia, de color algo más oscuro y alta porosidad, y entre 15 y 80 mm, para la capa interior depositada sobre el muro de obra, de granulometría más grosera (intonaco).

Los pigmentos correspondientes a los diferentes colores y tonalidades que aparecen en estas pinturas han sido identificados mediante difracción de rayos-X y análisis mediante EDX, resultando en líneas generales la siguiente mineralogía: *blanco*, formado por calcita; *negro*,

con presencia de calcita, carbono orgánico y restos de azul egipcio; *verde*, con calcita, micas del tipo celadonita-glaucionita y, en algunos casos, sales de Cu; *azul*, con una mezcla de azul egipcio (cuprorivaíta sintética) y calcita; *rojo*, con calcita y hematites; *amarillo*, con calcita y óxidos de hierro, en especial goethita y pardo, con calcita y óxidos de hierro y Mn. No obstante se ha confirmado por diferentes técnicas, una cierta diversidad composicional en algunos de los colores presentes, lo que indica la existencia de distintas fases, ya sea minerales o sintéticas dentro de un mismo tipo de color, dando tonalidades diferentes, detectables por análisis colorimétrico.

Mediante microscopía óptica se ha estudiado la composición mineralógica y las texturas presentes en las tres diferentes capas del enlucido de las paredes, claramente diferenciadas entre sí, así como de aspectos texturales de la superficie pintada (superposición de capas pictóricas, técnica de aplicación, etc).

La microscopía electrónica de barrido ha permitido analizar las características texturales de las superficies pictóricas y la morfología y caracteres exoscópicos de los granos minerales presentes en las sucesivas capas del estucado, permitiendo su comparación con materias primas locales, especialmente en el caso de los granos de cuarzo; al objeto de determinar la procedencia de dichas materias primas y si su origen es o no local. De dicho estudio se deduce que los materiales utilizados en la preparación de las superficies pictóricas presentan un origen local, en concreto se trata de arenas cuarcíferas de origen fluvial, de los depósitos cuaternarios próximos a la localidad de Medina Sidonia, a los que se añaden fragmentos de calcita de origen sedimentario y fragmentos de diferentes tamaños de cerámica, procedente del triturado de ladrillos o tejas.

*Este trabajo ha sido parcialmente financiado mediante el Proyecto de Investigación OT 85/95, suscrito entre la Universidad de Cádiz y la Diputación Provincial de Cádiz, y desarrollado dentro del Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM 0114 .*

## **Referencias**

- Abad Casal, L. (1991) La pintura mural romana en España. Madrid.
- Bearat, H. (1996). *Archaeometry*, **38**, (1), 85-95.
- García Ramos, G.; Justo Erbez, A. y Abad Casal, L. (1976). *AEspA*, **49**, 141-157.
- García Ramos, G.; Linares Lopez, M.D. y Abad Casal, L. (1978). *AEspA*, **50-51**, 295-310.
- Montañés Caballero, S. (1993). *Revista de Arqueología*, **146**, 32-39.
- Montañés Caballero, S. (en prensa). *Anuario Arqueol. de Andalucía*.

## CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE CUENTAS DE COLLAR VERDES DEL NEOLÍTICO EN LA PROVINCIA DE CÁDIZ.

S. Domínguez-Bella<sup>(1)</sup>, D. Morata<sup>(1)</sup>, J. de la Rosa<sup>(2)</sup> y J. Ramos-Muñoz<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real, Cádiz.

<sup>(2)</sup>Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21819 Palos de la Frontera (Huelva).

<sup>(3)</sup>Area de Prehistoria. Departamento de Filosofía, Geografía e Historia. Universidad de Cádiz. 11002. Cádiz.

En la Península Ibérica son frecuentes los estudios arqueológicos en los que se cita la presencia de cuentas de collar de color verde, del VI al II milenios antes de nuestra era. Estas cuentas presentan una mineralogía diversa, aunque las más abundantes son las elaboradas con aluminio-fosfatos, en particular, variscita y metavariscita. Este estudio se ha realizado sobre una serie de cuentas de collar verdes procedentes de dólmenes de la Sierra y Campiña de la provincia de Cádiz, en concreto, los de El Tomillo y Alberite, datado este último mediante <sup>14</sup>C en el VI milenio a.c. (Ramos y Giles, 1996). Las cuentas de collar suelen presentar morfologías cilíndricas y en barril, con unas medidas que oscilan entre los 4 y 30 mm de longitud y unos 4-16 mm de radio.

La caracterización de estas cuentas de collar se ha realizado utilizando las siguientes técnicas analíticas: microscopía óptica (MO), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de infrarrojos (IR), microscopía electrónica de barrido con microanálisis cualitativo (MEB-EDX) y análisis de roca total mediante espectroscopía de masas por plasma inducido, con ablación láser (LAM-ICP-MS). Mediante estas técnicas se ha determinado la naturaleza mineralógica de las cuentas, resultando estar elaboradas, mayoritariamente en variscita y metavariscita (DRX); así como el quimismo de las mismas, mediante EDX y LAM-ICP-MS.

Dada la restricción geológica de los yacimientos de estos minerales en la Península Ibérica, prácticamente asociados en su globalidad a pizarras negras del Silúrico en los catalánides, Zamora, N de Portugal, W de Galicia y N de Huelva (Moro *et al.*, 1995), resulta claro que estos materiales arqueológicos son netamente alóctonos respecto a la localización en estos dólmenes, encuadrados geológicamente en terrenos del Mioceno Superior y del Subbético Medio, de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas.

A fin de intentar precisar el área fuente de las materias primas utilizadas en la elaboración de estas cuentas de collar, se han estudiado muestras de variscita y otros aluminio-fosfatos, representativas de los principales afloramientos de la Península Ibérica, aplicándoles las mismas técnicas que se emplearon en la caracterización de las cuentas de collar. Se han observado algunas complicaciones a la hora de estudiar el quimismo de las variscitas, ya que muestras procedentes de un mismo afloramiento presentan importantes variaciones geoquímicas, lo que ha impedido asignar un patrón tipo a cada uno de los afloramientos estudiados. No obstante, las mayores similitudes mineralógicas (presencia casi exclusiva de variscita y metavariscita), petrográficas (relaciones texturales) y geoquímicas (contenidos en FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V, Mo, Cu y Ni) encontradas, se corresponden con algunos de los tipos de variscitas de Zamora.

La constatación experimental del carácter alóctono de los materiales utilizados para la elaboración de las cuentas de collar en los dólmenes estudiados, confirma la existencia de sociedades tribales, con modos de producción agropecuarios, capaces de generar excedentes en su producción, que adquieren por vía intercambio materiales “exóticos” que logran un carácter de prestigio. Esto avala las contradicciones parentales dentro de formaciones sociales tribales, así como la existencia de una circulación de materiales desde el norte hacia el sur de la Península en esta época histórica (Domínguez-Bella y Morata, 1995).

*Este trabajo se ha realizado en el marco del Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-0114. Agradecemos a los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva las facilidades dadas en el uso de SEM y LAM-ICP-MS.*

## **Referencias**

- Domínguez-Bella, S. y Morata, D. (1995). *Zephyrus*, **XLVIII**, (en prensa).
- Moro, M.C.; Gil, M.; Montero, J.M.; Cembranos, M.L.; Pérez del Villar, L. y Fernández A. (1995). *Bol. Geol. Minero*, **106**, 233-249.
- Ramos, J. y Giles, F. (Eds.) (1996). *El dolmen de Alberite (Villamartín). Aportaciones a las formas económicas y sociales de las comunidades neolíticas en el NE de Cádiz*. Servicio de Publicaciones, Univ. Cádiz y Ayuntamiento de Villamartín, 366 pp.

## ESTUDIO MINERALÓGICO DE LAS CERÁMICAS IBÉRICAS DEL YACIMIENTO DE ALARCOS (CIUDAD REAL)

J. Parras<sup>(1)</sup>, M. Fernández<sup>(2)</sup>, C. Sánchez<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Ingeniería Geológica y Minera. EUPA - UCLM

<sup>(2)</sup> Codirectora de la excavación del Yacimiento Arqueológico de Alarcos

<sup>(3)</sup> Lab. Mineralogía Aplicada. Fac. CC. Químicas. UCLM

El yacimiento arqueológico de Alarcos está situado sobre el cerro del mismo nombre, junto al P.K. 232 de la carretera nacional 430 (Badajoz-Valencia), a 8 Km de Ciudad Real capital. Se trata de un asentamiento excepcional por diversas circunstancias, entre las que cabría destacar: *su gran extensión* (en torno a 33 Has.); *representar una amplia secuencia cultural*, que abarca desde la edad del Bronce hasta la actualidad, con un hiatus en la época romana; y por último *la riqueza de sus materiales*. Destacan especialmente los periodos de ocupación Ibérica (finales del S. VI a.C.) y medieval. Durante el primero de ellos se desarrolló una gran ciudad que contaba con un santuario religioso, manteniendo contactos comerciales con distintas áreas de la península. Durante el segundo periodo se construye un castillo que será testigo de una de las más cruentas batallas entre musulmanes y cristianos, conocida con el nombre de "La Batalla de Alarcos".

Desde 1984 se vienen realizando en este yacimiento excavaciones arqueológicas de carácter sistemático bajo la dirección de D. Alfonso Caballero Klink, D. Antonio de Juan García y D<sup>a</sup> Macarena Fernández Rodríguez, auspiciados por la Junta de Castilla – La Mancha y el Excmo. Ayuntamiento de Ciudad Real.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la composición mineralógica de los fragmentos de cerámicas ibéricas del yacimiento de Alarcos (Ciudad Real), para poder así establecer la temperatura de cocción, así como determinar la posible procedencia de la materia prima empleada en la fabricación de estas cerámicas.

Las piezas seleccionadas se hallaron en los sectores IV y IV-E, excavados durante la campaña de 1987. Del sector IV proceden tres fragmentos de barniz rojo (muestras BR) localizados en la zona del santuario ibérico, en las cuadrículas 19 (BR-2) y 23 (BR-3 y BR-4). El resto de fragmentos corresponden a cerámica con decoración pintada (muestras CP), cerámica de cocina (muestras CC) y cerámica gris (muestras G) además del resto de muestras de barniz rojo, que corresponden al sector IV-E, cortes 9 (muestras BR-5 y 7), 11 (BR-6), 15 (BR-1), 18 (CP-1,2 y 3; CC-1,2,3, y 4; G-2,3, y 4) y 24 (BR-8), donde se ubica la ciudad propiamente dicha. Del mismo modo se ha realizado un estudio mineralógico del barniz empleado en la decoración de estas últimas muestras.

La metodología seguida en este trabajo ha consistido en el estudio mineralógico por difracción de rayos X. El análisis químico se ha realizado mediante fluorescencia de rayos X, determinándose los óxidos mayoritarios. Los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG), han sido elaborados como apoyo a la difracción de rayos X. Por último se ha llevado a cabo el estudio óptico mediante lupa binocular y microscopio petrográfico, para observar el carácter homogéneo o heterogéneo de la matriz, así como poder reconocer y establecer la naturaleza de los desgrasantes usados.

A partir del estudio por DRX de las muestras cerámicas se han distinguido tres asociaciones minerales. En la tabla siguiente se recogen los datos correspondientes a dichas asociaciones, además de la composición mineralógica de los pigmentos empleados:

Asociación	Mineralogía	CP	CC	G	BR
I	Cuarzo, Ilita, Calcita, Gehlenita	*			*
II	Cuarzo, Ilita, Calcita	*	*	*	*
III	Cuarzo, Ilita		*	*	
Pigmento	Cuarzo, Hematites, Magemita				*

La presencia de gehlenita en las cerámicas correspondientes a la asociación I ha servido para establecer que la temperatura de cocción fue superior a 850 °C, mientras que la permanencia de las reflexiones de la ilita pone de manifiesto que no se sobrepasaron los 950 - 1000 °C. La existencia de calcita en esta asociación se atribuye al efecto del enterramiento sufrido por las cerámicas. Esta calcita secundaria se ha formado a partir de soluciones ricas en CO<sub>3</sub>Ca y aparece rellenando los poros. Este origen secundario se ha podido corroborar mediante el análisis térmico diferencial, por el inicio del efecto endotérmico a una temperatura próxima a los 700 °C, y un máximo del endotérmico a los 800 °C.

Los desgrasantes utilizados en esta asociación han sido, además de cuarzo, fragmentos de roca volcánica y en algunas muestras se aprecian piroxenos, indicando que la materia prima empleada para la fabricación de estas cerámicas pudo ser autóctona, ya que se han podido emplear para su manufacturación los suelos pardos de alteración asociados al vulcanismo del Campo de Calatrava. En determinadas muestras (BR) se ha identificado pirofilita, mineral frecuente en las pizarras paleozoicas del área.

Las asociaciones II y III se diferencian tan sólo por la presencia de calcita. En la mayoría de los casos esta calcita es de origen secundario, similar a las de la asociación I, mientras que solamente en una muestra (CC-1) aparece calcita de naturaleza primaria, con un máximo endotérmico a 825 °C. En la asociación III, donde no aparece calcita, el argumento empleado para establecer la temperatura de cocción ha sido la observación de la intensidad de las reflexiones a 10, 5 y 4.48 Å de la Ilita. Wansard (1990) a partir de la variación de las intensidades de estas tres reflexiones con la temperatura, establece que el valor de la razón entre la intensidad de la reflexión a 4.48 Å y a 5 Å está comprendido entre 0.8 y 1.4 a temperaturas entre 300-500 °C; y de 2-2.3 a temperaturas comprendidas entre 600-1000 °C. En estas tres muestras de la serie CC la temperatura de cocción ha sido superior a 600 °C puesto que el valor obtenido para esta razón es mayor a 1.5.

La mineralogía de los pigmentos está constituida por cuarzo, hematites y magemita. La importancia en la identificación de este último mineral estriba en considerar la posibilidad de que estas cerámicas hubieran sido realizadas en un ambiente reductor, bien debido al tipo de horno, o bien relacionado con la presencia de materia orgánica (Navarrete et al., 1991).

## Referencias

- Navarrete, M<sup>a</sup>.S.; Capel, J.; Linares J.; Huertas, F.; Reyes E. (1991). Univ. Granada. Servicio de Publicaciones. pp: 249.
- Wansard G. (1990). Bull. Soc. Belge Geol., 99, 2, pp:207-219.

## **LA MINERÍA Y MINERALOGÍA EN LA COMUNIDAD VALENCIANA Y SU BIBLIOGRAFÍA, DESDE 1750 HASTA LA ACTUALIDAD**

J.M. Casanova, L.E. Ochando, R. Gozalo

Depto. de Geología. Universidad de Valencia. Avda. Dr. Moliner, 50, 46100-Burjassot. Valencia

Elaborar una recopilación bibliográfica es una tarea previa e imprescindible en el desarrollo de cualquier tipo de investigación histórica. La finalidad de este trabajo es conocer la bibliografía existente sobre temas de minería y mineralogía en la Comunidad Valenciana, con el fin de ampliarlo históricamente a posteriori. En la actualidad no existe ningún trabajo sobre Historiografía y Bibliografía sobre esta temática, únicamente se han publicado dos repertorios bibliográficos sobre Geología (Sos, V. & Sanfeliu, T., 1983).

Se han seleccionado aquellos trabajos publicados en prensa científica, libros y folletos, además de algunos manuscritos y trabajos de investigación no publicados, independientemente del origen del autor/es y del lugar de publicación. Posteriormente se hace un breve análisis histórico de esta documentación bibliográfica, para lo cual se ha llevado a cabo una periodización en 8 etapas cuyos límites vienen marcados por los acontecimientos que han determinado la mineralogía y minería en España. Se hace hincapié en los autores y publicaciones que han contribuido en cada uno de estas etapas al conocimiento y desarrollo de la mineralogía y minería en esta Comunidad.

**1750-1808.** En 1752 se crea en Madrid el Gabinete de Historia Natural, dentro del cual se sitúa la llegada a España de Guillermo Bowles. En 1777 se crea la primera escuela de Ingenieros de Minas en Almadén, además de aprobarse la creación de la Real Sociedad Económica de Amigos del País de Valencia y su Reino, la cual encargó en 1803 al naturalista Sánchez Cisneros la creación en Valencia de un Gabinete de Historia Natural dando a conocer las rocas y minerales del Reino. Entre 1795 y 1797 Cavanilles publica, fruto de sus viajes por el Reino de Valencia, un trabajo que es lectura obligada para conocer su minería a finales del siglo XVIII.

**1808-1825.** Periodo de escasa actividad que viene marcado por La Guerra de la Independencia (1808-1814) y comienzo del Reinado de Fernando VII.

**1825-1849.** En este periodo se sientan las bases de la minería moderna en España con la aprobación en 1825 de la Ley de Minería y la creación de la Dirección General de Minas. Unos años después se creará el Real Cuerpo Facultativo de Minas aprobándose en 1835 la creación de la Escuela de Minas de Madrid. Sin embargo, es un periodo de escasa actividad marcado por la agitación social y por las guerras carlistas (1833-1840).

**1849-1873.** Periodo de gran actividad que viene marcado por la creación en 1850 de la primera Comisión del Mapa Geológico de España. También aparecen un gran número de publicaciones relacionadas con temas de minería. Destacar los trabajos que ingenieros de Minas como Madrid Dávila, Botella de Hornos, Cutoli y Lagoanere, Amar de la Torre, Yegros o el médico y naturalista Juan Vilanova y Piera. realizan sobre minería y geología de esta Comunidad.

**1873-1910.** Se reorganiza el Mapa Geológico. Destacan los trabajos sobre Valencia de Cortazar, Pato y Vilanova y Piera. En 1871 se crea la Sociedad Española de Historia Natural en cuyas revistas publicarán autores como Quiroga y Rodríguez, Vilanova y Piera, Fernández Navarro, Boscá Casanoves, Jiménez de Cisneros o Calderón y Arana.

**1910-1936.** Se crea en 1913 la Sección de Valencia de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Destacar las comunicaciones verbales recogidas en sus Actas sobre hallazgos mineralógicos realizados por Beltrán Bigorra, Boscá Casanoves, Boscá Seytre o Trullenque Esteve. Asimismo resalta la intensa actividad de Jiménez de Cisneros publicando sobre temas de geología y mineralogía de Alicante.

**1936-1965.** Periodo de escasa actividad marcado por la Guerra Civil y una lenta recuperación posterior. Destacar los trabajos de San Miguel de la Cámara y Sos Baynat.

**Desde 1965.** Destacar la labor investigadora realizada en las Universidades, debido a la creación de las Facultades o Secciones de Geología, así como los trabajos del actual Instituto Tecnológico Geominero de España, como el Proyecto MAGNA (1972), la elaboración de los Mapas Metalogenéticos y el Plan Nacional de Abastecimientos de Materias Primas Minerales (1974) entre los que se incluyen para esta Comunidad el estudio de los recursos de Ba, Sr, Co y Hg.

## **Referencias**

- Bowles,G. (1775). *Introducción a la Historia Natural, y a la Geografía Física de España*.  
Cavanilles,A.J. (1795-1797). *Observaciones sobre la Historia Natural, Geografía, Agricultura, Población y Frutos del Reyno de Valencia*. 2 vols.  
Donat,J (1971-1973). *Repertorio de bibliografía geológica y espeleológica Valenciana*.  
Sos,V. & Sanfeliu,T (1983). *La Geología de la provincia de Castellón y su bibliografía*.  
Sos, V. (1970). *Introducción a la mineralogía de la provincia de Castellón*.

## **DIDACTICA DE LA MICROSCOPIA OPTICA ASISTIDA POR ORDENADOR: DESARROLLO DE UNA PRACTICA VIRTUAL CON EL MICROSCOPIO POLARIZANTE**

J. Alvarez, J. Medina, A.C. Prieto, J. Rodriguez, F. Rull

Dpto. Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Ciencias, 47005-Valladolid

La Microscopía Óptica constituye uno de los bloques más interesantes en la didáctica de la Cristalografía y Mineralogía en los primeros cursos de las Facultades de Físicas, Químicas y Geológicas. Su interés radica en la confluencia de aspectos macroscópicos y microscópicos que afectan a partes tan interesantes de la disciplina como simetría cristalina, propiedades físicas y anisotropía, interacción de las ondas electromagnéticas y la materia, etc.

Sin embargo, se trata de un terreno arduo para el alumno que no tiene posibilidades de llevar a la práctica esos conceptos mediante la experimentación con un microscopio polarizante, herramienta que, por otro lado, es uno de los componentes económicamente más exigentes de los laboratorios de prácticas en Cristalografía y Mineralogía. Un condicionante adicional es el tiempo necesario para que el alumno se familiarice y experimente con conceptos de microscopía, excesivamente limitado si se reduce a los recursos temporales y materiales a los que se puede acceder habitualmente.

El objetivo de este trabajo ha sido desarrollar un programa de ordenador que permite el trabajo "virtual" con un microscopio polarizante. La aplicación forma parte de un conjunto de programas de Didáctica de la Cristalografía asistida por ordenador, cuyo planteamiento general consiste en el desarrollo de herramientas que completen las técnicas tradicionales usadas en los laboratorios de prácticas.

El programa gestiona una serie de imágenes reales digitalizadas en un microscopio polarizante y una selección de cristales. La gestión de las diferentes imágenes hace que puedan simularse giros de platina, placas auxiliares, etc., con un resultado equivalente a la práctica con el microscopio real. Las principales posibilidades que se contemplan en el programa son:

- 1.-Selección de un cristal (isótropo, anisótropo: uniáxico, biáxico).
- 2.-Elección de orientación.
  - 2.1-Utilización de luz plano-polarizada:
    - Color, forma y hábito cristalino, diafanidad, brillo, fractura, exfoliación, pleocroismo.
  - 2.2-Utilización de luz plano-polarizada con analizador cruzado:
    - Giros de Platina: colores de interferencia, extinción.
  - 2.3-Utilización de luz polarizada convergente:
    - Giros de Platina: Figuras de interferencia.
    - Placas auxiliares: Determinación del signo óptico.

En el presente trabajo se discuten además las ventajas didácticas y limitaciones que, a nuestro juicio, estas técnicas virtuales de enseñanza de la Cristalografía y Mineralogía presentan.

## ¿ ES ACERTADO ESCRIBIR *MINERALES FORMADORES DE ROCAS* EN UN TEXTO EN CASTELLANO ?

D.B. Moreiras Blanco

Departamento de Geología. Instituto de Química Organometálica "Enrique Moles". Universidad de Oviedo.

Cuando en un texto se lee "*minerales formadores de rocas*" el lector dispone de múltiples opciones ante la palabra *formadores*. Uno de los significados que normalmente no se desea expresar con esa serie de palabras es el siguiente: "los minerales son agentes activos en la formación de las rocas" esto es, los minerales actúan como puede actuar un panadero en su panadería. Cuando el texto es de geología o, más concretamente, de mineralogía se supone que el lector optará por un significado muy diferente que podría explicarse como sigue: se está hablando de los "minerales como elementos que constituyen las rocas" esto es, las rocas son acumulaciones de individuos minerales.

Esa serie de palabras se encuentra en textos en castellano que han sido traducidos del inglés, donde es muy utilizada la acepción del verbo inglés *to form* idéntica a *to constitute*. Lo que aquí se discute es la conveniencia o no conveniencia de la traducción literal al castellano de ese verbo adjetivado: ¿ se necesita un adjetivo así ? ¿ es necesario describir la función que los minerales cumplen en las rocas ? Cuando se usa tal serie de palabras en castellano parece que se está restringiendo la amplitud del término *minerales* a aquellos que más frecuentemente aparecen en las rocas, y parece que el usuario de la serie hace énfasis en ello; sin embargo si se escribiese "*minerales de las rocas*" en la mayoría de casos donde figura en el original inglés *rock-forming minerals* ya tendríamos explícita esa restricción; por supuesto que aquí caben tanto los minerales considerados frecuentes en las rocas como aquellos que pueden ser considerados rarezas, aunque sean abundantes en una roca de una cierta localidad. Al mismo tiempo no se escatima información alguna y no se sugiere a ningún lector que los minerales desarrollan alguna actividad.

Para el autor de esta comunicación sería deseable que cesase el uso del término *formador* en las obras de mineralogía o de petrología. En ciertas frases de escritos descriptivos no estaría mal que se hablase de los *minerales petrográficos* o expresiones similares, si conviniese.

Este es un ejemplo de una de las numerosas palabras cuya utilización en el lenguaje escrito ( y hablado ) es discutible y que el autor considera que podrían ser objeto de un trabajo en común por los miembros de la Sociedad Española de Mineralogía. Se someterá a la consideración del colectivo una serie de términos en un intento de mejorar el uso del idioma por los propios miembros y por los que de ellos reciben información, caso de los estudiantes, por ejemplo.

Se propone alcanzar un consenso para que el uso del idioma y la calidad de las traducciones sean mejorados, ganando concreción los conceptos y evitando el uso de

expresiones que tienen sentido en algún otro idioma pero que carecen de él en su traducción literal al castellano. Si los miembros de la S.E.M emplean términos acertados en sus propios documentos, si colaboran para que se incorporen a lo habitual entre miembros de otros colectivos, su aportación sería admirable.

## ESPECTROSCOPIA RAMAN Y MICROSCOPIA ULTRAVIOLETA DE INCLUSIONES FLUIDAS ACUOSAS Y ORGANICAS EN FLUORITAS DE TURON.

Morales-Ruano, S. <sup>(1)</sup> y Beny, C. <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. (CSIC-UGR). Facultad Ciencias. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada España.

<sup>(2)</sup> SMN (Service Minier National) / PEA (Département Procédés Études et Analyse) / CMI (Unité de Caractérisation Minérale). BRGM BP 6009, 45060 ORLEANS CEDEX 02 Francia.

El H<sub>2</sub>S es un gas poco frecuente en la naturaleza, que aparece con bastante frecuencia en los "gases naturales" o como componente minoritario de algunos fluidos mineralizantes. No obstante, se conoce muy poco sobre la presencia del H<sub>2</sub>S en inclusiones fluidas (IF) y sobre el significado genético de las IF ricas en H<sub>2</sub>S. Por otro lado, asociadas a las rocas carbonatadas Triásica del Complejo Alpujarride de las Cordilleras Béticas (Sur de España) aparecen numerosos depósitos estratoligados de F-Pb-Zn-(Ba). Una de estas localidades es el depósito de Turón (Gervilla et al., 1985), que está constituido mayoritariamente por fluorita, que aparece con textura bandeada (resultante de la alternancia de tres tipos de bandas diferentes, denominadas generacion I, II y III) o con textura masiva. Las IF de este trabajo se localizan en su mayoría en la generación II de la fluorita bandeada y en la fluorita masiva.

El estudio petrográfico y microtermométrico de las diferentes tipos de IF identificadas en ambos tipos de fluoritas revela la presencia de las siguientes poblaciones (Morales et al., 1997a y b): IF acuosas (denominadas B1, B2, B3, B4 y B5 en la fluorita bandeada y M1, M2, M3 y M4 en la fluorita masiva) e IF con líquidos orgánicos (denominadas O1 en la fluorita bandeada, y O2 y O3 en la fluorita masiva). Entre las inclusiones acuosas de ambos tipos de fluorita es posible establecer una correlación, de forma que B1≈M1; B2≈M2; B3≈M3; B4≈M4, pero la abundancia relativa de ambos tipos es diferente: B1≈M1; B2<M2; B3<M3; B4>>>M4, mientras que el tipo B5 no se ha encontrado en la fluorita masiva.

En este trabajo se aborda el estudio mediante microsonda Raman y/o microscopía ultravioleta de los once tipos de IF descritos anteriormente. Se caracterizan las IF secundarias ricas en H<sub>2</sub>S así como los demás tipos encontrados, se establece una cronología relativa de las diferentes poblaciones de IF y se apunta el "grado de madurez" de los líquidos orgánicos. A partir de estos datos, se pretende determinar la historia local de circulación de los fluidos, elucubrar sobre la fuente del azufre, el proceso de formación del H<sub>2</sub>S y las condiciones que permiten la migración del H<sub>2</sub>S.

Los principales resultados obtenidos del estudio microtermométrico se reflejan en la Tabla 1. En la Tabla 2 se detallan de forma semicuantitativa los resultados obtenidos del estudio con microsonda Raman realizado para identificar y cuantificar el contenido en volátiles de los diversos tipos de IF. Por último, en la Tabla 3 se sintetizan algunos de los resultados más significativos de la caracterización mediante microscopía ultravioleta de las IF con líquidos orgánicos.

A partir de este estudio, se deduce lo siguiente:

\* Las IF estudiadas reflejan un proceso de "overheating" de las IF más antiguas (B1/M1, B2/M2, B3/M3) como resultado de fluidos tardíos más calientes (B4/M4).

Tipo Compo.	B1 H2O-(CO2)- NaCl-CaCl2	M1 H2O-(CO2)- NaCl-CaCl2	B2 H2O-CO2- NaCl-CaCl2	M2 H2O-CO2- NaCl-CaCl2- O.M.- sulfuros-KCl	B4 H2O-CO2- H2S-(CH4)- S8-NaCl- CaCl2	M4 H2O-H2S- CH4-(CO2)- NaCl
Tm H2S					-96.0 a -91.0	-90 a -89
Tm CO2					-65.4 a -63.8	n.d.
T e	-50 a -45	-50 a -45	-65 a -50	-85 a -70	<-50°C	hasta -70
Tm hh	-28.0 a -23.0	-27.0 a -22.3			-36.0 a -33.0	n.d.
Tm ice	-24.1 a -9.2	-21.9 a -6.9			-8.3 a -1.3	-27.0 a -20.6
Tm ???	1.1 a 14.2	8.4 a 23.6				
Tm cl					13.3-18.7	17.8-20.3
Thp					30.1-31.6 y 38.7-43.7 (L)	50.9-53.1 (L)
T H	161 a 218	148 a 171	238 a 295	191 a 197	287 a 343	207 a 243
Salinidad			33.9 a 37.8	32 a 33		

Tabla 1. Datos microtermométricos de los diversos tipos de IF caracterizados.

	CO2	M.C.	CH4	H2S	S8
B1	X	---	---	---	---
M1	XX	XX	---	---	---
B2	XXX	XX	---	---	---
M2-A	XXX	XX	XX	---	---
M2-B	X	X	XXX	---	---
B3	XXX	---	XXX	---	---
M3	XXX	---	XXX	---	---
B4	XXXXX	X	X	XXXXX	XXX
M4	X	---	XXX	XXXXX	X
B5	---	---	---	---	---

Tabla 2. Microsonda raman de volátiles  
 ---= No detectado X= Ocasional XX= Escaso  
 XXX= Abundante XXXX= Muy abundante

Tipo	Fases	Fluoresc. UV
O1	Gas+ líquido anaranjado	No
O2	Gas	No
O3	Gas+ líquido marrón +varios sólidos	Si

Tabla 3. Caracterización con microscopía ultravioleta de las IF orgánicas.

\* Hay una sucesión de fluidos de este tipo: A: salmueras de cuenca (B1/M1); B: fluidos heterogéneos de más altas temperaturas (B2/M2, B3/M3); C: salmueras ricas en H2S en equilibrio con fases ricas en vapor de CO2 (o CH4) y H2S (B4/M4); D: fluidos tardíos de baja temperatura y salinidad (B5).

\* El H2S se debe a una avanzada "maduración termal" de la materia orgánica más una reducción de sulfatos. El lixiviado previo de los metales por los fluidos hipersalinos permite la acumulación de H2S sin que precipite formando sulfuros.

\* Las inclusiones orgánicas reflejan la evolución diagenética (y post-diagenética?) y sirven para ilustrar la historia evolutiva de la cuenca sedimentaria.

## Referencias

- Gervilla, Torres-Ruiz, Martín y Fenoll (1985). *Bol. S.E.M.*: 219-228,  
 Morales, Fenoll, Touray y Barbanson (1997a). *IV bienial SGA meeting*: in press.  
 Morales, Touray, Fenoll y Barbanson (1997b). *XIV ECROFI meeting*: 215-216.

## TURMALINA Y MICAS RICAS EN LI-F-CS EN EL ÁREA DE VALDEFLORES (CÁCERES, ESPAÑA)

Pesquera A.<sup>1</sup>; Gil Crespo P.P.<sup>1</sup>; Torres Ruiz J.<sup>2</sup> y Velilla N.<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Bilbao.

<sup>(2)</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Granada.

En los metasedimentos ordovícicos del área de Valdeflores se ha producido un metasomatismo importante con formación de turmalinitas y micas ricas en Li-F y Cs. En este sector se encuentran también numerosos filones con mineralizaciones de Li-Sn.

Las turmalinitas aparecen en forma de: (1) rocas masivas de color verde oscuro a negro, y tamaño de grano fino; (2) láminas ricas en turmalina paralelas a la estratificación, alternando con lechos ricos en cuarzo. La turmalina muestra un hábito prismático automorfo-subautomorfo, de tamaño de grano de fino a muy fino (20 a 500  $\mu\text{m}$  de longitud), y color verde a marrón amarillento. Algunos cristales muestran al microscopio una zonación irregular y variable. Los principales silicatos asociados son el cuarzo y micas. La arsenopirita es relativamente común en zonas próximas a los filones mineralizados en los que encontramos cuarzo, mica blanca, fluorapatito, ambligonita-montebrazita, casiterita, fluorita, topacio y feldespato potásico.

Las turmalinas pertenecen a la serie chorlo-dravita, situándose en los diagramas ternarios Al-Fe-Mg y Ca-Fe-Mg en los campos correspondientes a los granitoides pobres en Li y rocas metasedimentarias. La proporción  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  varía desde 0.54 a 0.87 y aumenta con el contenido de Al en la posición Y. Los resultados analíticos así como las relaciones sustitucionales no indican una cantidad apreciable de componente elbático. Las sustituciones principales requeridas para describir el rango composicional de la turmalina responden mayormente a los vectores de intercambio:  $\text{FeMg}_{-1}$ ,  $\text{AlNa}_{-1}\text{Mg}_{-1}$ ,  $\text{AlOMg}_{-1}(\text{OH})_{-1}$ ,  $\text{CaMg}_2\text{Al}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-1}$ .

Las mica blanca de las rocas turmalinizadas es de grano muy fino (< 150  $\mu\text{m}$ ) y varían desde moscovita lítica-fengita hasta lepidolita, conteniendo hasta un 7% en F, 5.25  $\text{Li}_2\text{O}$ , 1.65-10%  $\text{FeO}$ , y 8-10%  $\text{K}_2\text{O}$ . La mica blanca de las venas presenta un tamaño de grano fino a grueso (< 1cm) mostrando bajos contenidos en  $\text{FeO}$  (< 1.80), F (< 5%) y  $\text{Li}_2\text{O}$  (< 3%). La biotita, de tamaño de grano muy fino (< 120  $\mu\text{m}$ ), presenta una coloración variable y su composición se desvía de las soluciones sólidas annita-siderofilita-flogopita-eastonita. Se caracterizan por un contenido relativamente alto en  $\text{Cs}_2\text{O}$  (0.93-2.09%), F (1.8-3.30%), con déficit en  $\text{K}_2\text{O}$  (4.20-6.57%).

Los datos petrográficos y mineralógicos sugieren que fluidos hidrotermales ricos en B-Li-F-Cs derivados de un sistema granítico han reaccionado con mica blanca y biotita de los metasedimentos para formar turmalina y micas ricas en Li-Cs y F. Los filones mineralizados representan las fracturas por donde ascendieron los fluidos hidrotermales. La ausencia de turmalina en los filones puede interpretarse como resultado de la baja concentración de Fe y Mg y/o alcalinidad de los fluidos. La inestabilidad de la turmalina en estas condiciones hace que, en consecuencia, el sistema libere la mayor parte del boro hacia los metasedimentos circundantes produciéndose la turmalinización.

**CARACTERIZACIÓN DE CARGAS MINERALES EMPLEADAS EN FILMES DE POLIETILENO CON APLICACIONES AGRÍCOLAS MEDIANTE DRX Y ESPECTROSCOPIA IR Y RAMAN.**

F. Rull<sup>1</sup>, J. Rodríguez<sup>1</sup>, J. Medina<sup>1</sup>, F. Arroyo<sup>2</sup>, J. Fagoaga<sup>2</sup>, A. Marin<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Física Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias. 47005- Valladolid.

<sup>(2)</sup> Lab. ATD, Dirección de Plásticos, Repsol Química S.A. Embajadores 183, 28045- Madrid

Las cargas minerales juegan un importante papel en la modificación de las propiedades físicas de polímeros con aplicaciones industriales, agrícolas o alimentarias. En general estas cargas se usan para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto polimérico así como su resistencia al envejecimiento. En otros casos, estas cargas también se usan para mejorar las propiedades ópticas de los materiales y en particular, en el caso de los filmes de Polietileno empleados en agricultura, para optimizar la respuesta del material a la luz visible y radiación infrarroja.

Dentro de este contexto, abordamos en el presente trabajo la caracterización de algunas de las cargas minerales más usadas por la industria de fabricación de películas de Polietileno con aplicación como cubiertas de invernaderos.

Mediante las técnicas de difracción de R-X en polvo policristalino, IR y Raman se ofrece una caracterización de los materiales y se discute su papel en la modificación de las propiedades físicas de las películas de Polietileno.

## Indice de Autores

ALGABA, M.	143	ESTRADA, E.	115
ALIA, J.M.	28,109	FENOLL HACH-ALI, P.	89
ALMODOVAR, G.R.	83	FERNANDEZ DIAZ, L.	23,28
ALONSO AZCARATE, J.	131	FERNANDEZ NIETO, C.	37,63
ALONSO OLAZABAL, A.	31,35	FERNANDEZ, A.	103
ALVAREZ, J.	21,155	FERNANDEZ, L.	103
ANGEL, M.C.	123	FERNANDEZ, M.	151
ARANA, R.	39,41	FERNANDEZ, M.T.	39,41,107
ARANGUREN, A.	31	FERRAZ, E.	117
ARCOS, D.	75,97	FONTAN, F.	43
AYORA, C.	79,106	GARCIA HERNANDEZ, J.E.	129
AZCONA, E.M.	37	GARCIA IGLESIAS, J.	27,137
BANKS, D.	53	GARCIA NAVARRO, F.J.	28,109
BARRABI, H.	73	GARCIA ROMERO, M.	143
BASTIDA, J.	47,72	GARCIA VEIGA, J.	79,93
BLANCO, F.	137	GARCIA, C.	25
BODINIER, J.L.	89	GARCIA, E.	51
BOIRON, M.C.	51	GARUTI, G.	89
BOUABDELLI, M.	49	GERVILLA, F.	29,55,57,89
BOUGADIR, B.	49	GOMES, C.	13,117,119
BRAVO, J.	109	GONZALEZ MARTIN, P.	23,28
BRIME, C.	115	GOZALO, R.	153
BUSTO, S.	133	GRANDIA, F.	69
CABALLERO, E.	91,101	GUILLEN, F.	39,41
GOBERNADO MITRE, I.	139,141	GUTIERREZ NARBONA, R.	89
CACERES, J.	129	HERNANDEZ CRESPO, M.S.	127
CADARSO, A.	61	HERNANDEZ, A.	87
CATHELINEAU, M.	51	HERNANDEZ, J.A.	107
CAMPRUBI, A.	65	HIGUERAS, P.	85,87
CANALS, A.	65,67,69	HUERTAS, F.	99
CANET, C.	71	HUERTAS, F.J.	101
CARDELLACH, E.	65,67,69	JEBRAK, M.	87
CARNICELLI, S.	113	JIMENEZ DE CISNEROS, C.	91
CARRACEDO, M.	31,35	JIMENEZ, C.	101
CASANOVA, J.M.	72,153	JIMENEZ, J.	25
CAZAÑAS, X.	73	KELLER, P.	43
CEDON, D.	79,106	KOJONEN, K.	57
CLAUSELL, J.V.	47	LAGO, M.	45,47
COLLADO, D.	111	LAGUNA, J.A.	123
CUADROS, J.	99	LARREA, F.	31,35
DE BRITO, S.	93	LEMONS DE SOUSA, M.J.	119
DE LA FUENTE, S.	99	LINARES, J.	99
DE LA ROSA, J.	149	LLOVET, X.	93
DE PAZ, C.	25	LOPEZ ACEVEDO, V.	143
DEBAN, L.	25	LOPEZ AGUAYO, F.	95
DEL MORAL, F.	111	LOPEZ ANDRES, S.	23,28
DEL VALLE, A.	33	LOPEZ GALINDO, A.	113,125
DELGADO, J.	77	LOPEZ, F.	39,41
DIAZ DE MERA, Y.	28	LOPEZ, J.A.	51,53
DOMINGUEZ, BELLA, S.	85,147,149	LOREDO PEREZ, J.	27,137
DURAN, J.J.	91	LUNA, A.	73
ESPINOLA, M.R.	75,77,97	LUNAR, R.	59
ESTEVE, V.	72	MARCOUX, E.	87

MARTIN CRESPO, T.	53	SERRA, J.	45
MARTIN VIVALDI, J.L.	143	SIMON, S.	67
MARTIN, R.	103	SOLE, J.	77,97
MARTINEZ GONZALEZ, R.M.	47	SOLER, A.	75,77,93,97
MAS, R.	131	SORIANO, J.	121
MATA CAMPO, M.P.	95	SOUTULLO, B.	143
MATIAS, M.	117	SUBIAS, I.	37,63
MEDINA, J.	21,139,141,155	TABERNER, C.	79,106
MEETEN, G.H.	125	TOLLON, F.	61
MELGAREJO, J.C.	29,55,71,73	TORTOSA, T.	145
MONTAÑES, S.	143	VAQUER, R.	45
MONTEERRUBIO, S.	59	VELASCO, F.	61,81,83,85
MONTOTO, M.	121	VERA, J.A.	91
MORAL, A.	25	VINDEL, E.	51,53
MORATA, D.	49,85,147,149	VISERAS, C.	125
MOREIRAS BLANCO, D.B.	157	YEBRA, A.	113
NIÑO, M.P.	33	YUSTA, I.	81
OCHANDO, L.E.	72,153	YUSTE, A.	63
ORDOÑEZ ALONSO, A.	27		
ORTEGA, M.	109		
OSACAR SORIANO, M.C.	95		
PALAU, J.	77		
PAPUNEN, H.	57		
PARRAS, J.	131,133,135,151		
PESQUERA, A.	43,61,83		
PIERRE, C.	106		
PINTO DE JESUS, A.	119		
POELLO, J.J.	106		
PRENDES, N.	121,123		
PRIETO, A.C.	25,139,141,155		
PRIETO, M.	1,103		
PROENZA, J.	29,55		
POEYO, J.J.	79		
PUGA, E.	49		
RATBI, S.	47		
RAMOS, J.	149		
REVENTOS, M.M.	72		
RINCON, J.M.	127,129,145		
RIVAS, A.	21		
ROCHA, F.	117,119		
RODA, E.	43		
RODAS, M.	131		
RODRIGUEZ LIECHTENHELDT, J.R.	137		
RODRIGUEZ, J.	155		
RODRIGUEZ, M.	33		
ROMERO, M.	127,129		
RULL, F.	21,105,155		
SANCHEZ ESPAÑA, J.	81,83		
SANCHEZ GARRIDO, J.A.	111		
SANCHEZ GOMEZ, S.T.	111		
SANCHEZ, C.	131,133,135,151		
SANZ, A.	105		
SAUPE, F.	7		

**SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA**  
**Instrucciones a los Autores para la publicación de manuscritos**

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Tres Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

**Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.**

**I- Trabajos originales y revisión de artículos**

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

**1./ Planificación**

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

**2./ Título**

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo

**3./ Título abreviado**

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

**4./ Nombre(s) de autor(es)**

Deberá incluirse el primer nombre **completo** y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) **completa(s)** del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

**5./ Resumen - Abstract**

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

**6./ Palabras clave - Key Words**

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

## 7./ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras, con objeto de que el total de páginas impresas no exceda de 10.

Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté y Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté y Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco *et al.*, 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley y Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

- Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir así: *itálica*

. en **negrita**, deberán ir así: **negrita**.

**Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordperfect 5.1 para compatibles PC.**

## 8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

Bliss, N.W. y MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973-990.

Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217-229.

Guinier, A. (1956): *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod ed., Paris, 736 p.

McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, eds. Manchester University Press, 379-423.

Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. Thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.

\_\_\_\_ y Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their

potencial as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.

\_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

### 9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán tal cual (o reducidas) y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere tamaño de números de 8p, un espaciado interlinea de uno y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura máxima de las tablas será de 13,5 cm (para reproducir a doble columna) o de 6,5 cm (para reproducir a una columna). La altura máxima de ambos tipos de tablas será de 19 cm (incluida cabecera de la tabla, y pie de tabla si lo hubiera)

### 10./ Figuras

El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

### 11./ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

## II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

-----

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.

**NOTA IMPORTANTE:** Los gastos de edición del exceso de fotos y paginas impresas, así como las fotografías en color se cargaran a los autores una vez evaluado su coste.

**Ficha de Inscripción**

Nombre .....Apellidos.....

Domicilio, Código Postal .....

Fecha y Lugar de Nacimiento .....

Teléfono part.:.....Teléfono trabajo: ..... Profesión.....

Fax:..... Correo Electrónico .....

Dirección del Centro de Trabajo, Código Postal .....

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; estudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio ;  
Interesado en los siguientes temas: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos ;  
Inclusiones Fluídas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.: .....

Fdo.: .....

Cuotas vigentes para el año 1997			
Socio ordinario	6.000 Ptas.	Socio estudiante	3.000 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	12.000 Ptas. (Empresas, Bibliotecas, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.	Honorario:	Exento

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía o autorización de cargo a tarjeta de crédito VISA. Las cuotas de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, con cargo a tarjeta Visa o cuenta bancaria, cumplimentando estos datos:

✕ .....

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía  
Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la

TARJETA VISA Nº: (doce dígitos),.....Fecha de Caducidad.....

o a la cuenta que poseo en la siguiente entidad:

BANCO/CAJA DE AHORROS .....Código.....

Sucursal/Agencia.....Código..... Población.....

Número de cuenta (20 dígitos) .....

Domicilio entidad .....

Atentamente, ..... Firma

Nombre y Domicilio .....

✕ .....

Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros .....

Sucursal y dirección .....

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la Tarjeta VISA o cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente, ..... Firma

Firmado: Sr. D. ....

Domicilio: .....

Nº Tarjeta VISA (doce dígitos).....Nº Cuenta completo (20 dígitos).....