

Boletín de

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 17-1, 1994

Resúmenes de Comunicaciones
XIV Reunión de la S.E.M.
Huelva, 28 – 30 Junio, 1994

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol 17-1

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

XIV REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

Huelva, 28-30 Junio, 1994

Volumen 17-1, 1994

(Resúmenes de Comunicaciones)

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

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

XIV REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA
Huelva, 28 - 30 de Junio de 1994

ORGANIZAN

Sociedad Española de Mineralogía
Departamento de Geología y
Facultad de Ciencias Experimentales de la
Universidad de Huelva

COMITÉ ORGANIZADOR

Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel
Emilio Pascual Martínez
Reinaldo Sáez Ramos
Juan Carlos Fernández Caliani
Ana Requena Abujeta
Teodosio Donaire Romero
Manuel Toscano Macías
Antonio Barrero Avilés

COMITÉ CIENTÍFICO

Purificación Fenoll Hach-Alf
Emilio Galán Huertos
Francisco Velasco Roldán
César Casquet Martín
Emilio Pascual Martínez
Nicolás Velilla Sánchez
Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel
Reinaldo Sáez Ramos

Colaboradores

José Juan Rodríguez Moro
M^a Luísa Fernández Martín
José Antonio Carrero Gil

COMITÉ DE HONOR

Excmo. Sr. D. Francisco Ruiz Berraquero
Presidente de la Comisión Gestora de la Universidad de Huelva

Excmo. Sr. D. Juan Ceada Infantes
Alcalde de Huelva

Excmo. Sr. D. Domingo Prieto García
Presidente de la Diputación Provincial de Huelva

Sra. D^a. Isabel Arcos Dábrio
Presidenta de la Cámara de Comercio, Industria y Navegación de Huelva

Sr. D. Aurelio Barreda Mora
Vicepresidente de el Monte Caja de Huelva y Sevilla

Sr. D. Augusto Martínez González
Director Comercial, Exploración e I+D de Rio Tinto Minera S.A.

BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

Volumen 17-1, 1994

ÍNDICE

LÓPEZ GALINDO, A.; TORRES RUIZ, J. y GONZÁLEZ LÓPEZ, J.M.- Método de cuantificación mineralógica en depósitos con sepiolita-paligorskita	1
SUÁREZ BARRIOS, M.; VICENTE RODRÍGUEZ, M.A.; FLORES GONZÁLEZ, L.V. y MARTÍN POZAS, J.M.- Estudio de retención de N-Butilamina de los centros activos de paligorskita natural y activada.	3
VICENTE RODRÍGUEZ, M.A.; SUÁREZ BARRIOS, M.; LÓPEZ GONZÁLEZ, J.D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.- Caracterización físico-química de una saponita española.	5
MORA, M.A.; SÁNCHEZ, C. y ACOSTA, A.- Análisis térmico comparativo de la adsorción de compuestos orgánicos (grupos: amida, carbonilo) en soportes arcillosos.	7
SÁNCHEZ BELLÓN, A.; MORAL CARDONA, J.P. y SEBASTIAN PARDO, E.- Estudio composicional y genético de las esmectitas del tránsito Mio-Plioceno de las Cuencas de Vera y Sorbas (Almería)	9
RODRÍGUEZ MATEOS, F.- Estudio de un nuevo tonstein localizado en la Cuenca Carbonífera Central Asturiana	11
ROCHA, F. and GOMES, C.F.- Stratigraphic interest of the clay fraction from the "Areias De Esgueira" Formation (Aveiro, Portugal)	12
GARCÍA DEL CURA, M.A.; LA IGLESIA, A. y ORDÓÑEZ, S.- Estudio de la fracción silicatada en la "Piedra Bateig" (Neógeno de la Provincia de Alicante): Un ejemplo de glauconización en un medio marino somero	14
ALÍAS, L.J. y SÁNCHEZ, A.- Mineralogía de arcillas de una catena de suelos en la Sierra de Mojantes (Caravaca, Murcia)	16
FERNÁNDEZ, M.T.; DELGADO, M.J. y ORTIZ, R.- Mineralogía de suelos desarrollados sobre riolitas en el sureste español (Mazarrón, Murcia)	18
LINARES, P.; ALÍAS, L.J. y MARÍN, P.- Mineralogía del limo en fluvisoles calcáricos de la Vega Alta del Segura (Murcia)	20
MARTÍNEZ SÁNCHEZ, J. y LÓPEZ LIMIA, B.- Caracterización mineralógica de las arcillas de suelos desarrollados en el karst del Calar del Mundo (Albacete)	22
PARRAS, J.; RODAS, M.; LUQUE, F.J. y ACOSTA, A.- Caracterización mineralógica y cerámica de las pizarras del Ordovícico Medio de la Provincia de Ciudad Real	23
FERRAZ, E.O.; SILVA, J.B. and GOMES, C.F.- Properties and applications of bentonites from Porto Santo Island (Madeira archipelago)	25
SILVA, J.B.; FERRAZ, E.O. and GOMES, C.F.- Assessment of ceramic applications of pyroclastic tuffs from Madeira Island	26
CRAVERO, F.; GONZÁLEZ, I.; GALÁN, E. y DOMÍNGUEZ, E.- El caolín de Misud (Argentina). Geología, mineralogía y aplicaciones	27
GALÁN, E.; APARICIO, P.; MIRAS, A. y MICHAILIDIS, K.- Propiedades técnicas del caolín de Griva (Macedonia, Grecia)	28
BALLBÉ LLONCH, E.; NAVARRETE LÓPEZ-COZAR, J. y DE LA FUENTE CULLELL, C.- Estudio mineralógico de arcillas cerámicas de Rincón de Soto (La Rioja)	29
MESA, J.M. y POLVORINOS, A.J.- Caracterización y propiedades cerámicas de arcillas empleadas en materiales arqueológicos en El Rinconcillo (Cádiz)	30
POLVORINOS, A.J.- Caracterización mineralógica y procesado digital de imágenes de las cerámicas romanas del Alfar de El Rinconcillo (Cádiz)	31
JORDÁN, M.M.; BOIX, A. y SANFELIU, T.- Análisis mineralógico por DRX y SEM/EXD de fragmentos cerámicos ibéricos de un poblado de Mijares (Castellón)	32

LAPUENTE, P. y RAMÍREZ, P.- Estudio mineralógico y textural de ladrillos de tres monumentos mudéjares de Calatayud (Zaragoza)	34
LEÓN, M.; CARRETERO, M.I.; MIRAS, A.; ROBREDO, J. y GALÁN, E.- Caracterización y posibilidades de aprovechamiento de las arenas silíceas de la unidad Aljibe (Olvera, Cadiz)	36
ORTIZ, P.; MAYORAL, E.; GUERRERO, M.A. y GALÁN, E.- La piedra caliza de la sierra de Estepa (Sevilla). Caracterización y propiedades	37
LAPUENTE, P.- Catodoluminiscencia de los mármoles blancos de la Península Ibérica	39
ARANA, R. y PÉREZ SIRVENT, C.- Alteración de materiales en el Palacio Episcopal de Murcia	41
HERNÁNDEZ, J.M.; MANCHEÑO, M.A.; FERNÁNDEZ, M.T. y ARANA, R.- Estudio de las canteras de procedencia de la roca monumental de la ciudad de Lorca (Murcia)	43
MONTEALEGRE, L.; BARRIOS, J. y ROS, F.- Caracterización de material de canteras y comparación con sillares de monumentos cordobeses	45
SÁINZ DE CUETO TORRES, F.J. y AÑORBE URMENETA, M.- Valoración de la calidad de la roca monumental de la ciudad de Zamora	47
VELHO, J. and GOMES, C.F.- Particle structure characterization of calcined kaolin	49
DELGADO, H. and GOMES, C.F.- X-ray diffraction quantification of calcium carbonate fillers in printing and writing papers	50
HERRERO, J.M. y RODRÍGUEZ LASO, M.D.- Una aplicación de los estudios mineralógicos por difracción de Rayos X a la restauración de papel	52
DÍEZ TORRES, J. A.; PERUCHO, A. y OLALLA, C.- Relaciones entre las características geotécnicas y la mineralogía de una formación arcillosa profunda en la Cuenca del Duero	54
JUAN ABRIL, M.A.; SANFELIU, T. y DE LA FUENTE CULLELL, C.- Estudio mineralógico y reactividad de áridos de la Torreta (Castellón)	55
ÁNGEL, M.C.; FONTAO, I.; LEIRO, A.; LÓPEZ, S.; MATEO, B. y PRENDES, N.- Morfología de los geles reactivos del hormigón	56
BOIX, A.; JORDÁN, M.M. y SANFELIU, T.- Caracterización del particulado mineral en un área urbana con diversos focos puntuales de contaminación atmosférica	58
LEBLANC, M.; BENOITHMAN, D. and LUCK, J.M.- Ferruginous precipitates by bacteria from acidic mine water in the Camoules Pb-Zn deposit (France)	59
FERNÁNDEZ-CATUXO, J.; CORRETGÉ, L.G. y SUÁREZ, O.- Influencia de los elementos menores en la estabilidad de la andalucita en rocas graníticas del Macizo Ibérico	61
SUÁREZ, O.; CUESTA, A. y CORRETGÉ, G.- Los anfíboles de las rocas ígneas del Complejo de Tapia	63
PASCUAL, E. y DONAIRE, T.- Piroxenos en rocas tonalíticas del batolito de Los Pedroches	65
ARRANZ, E.; LAGO, M. y VAQUER, R.- Rasgos composicionales de turmalinas en granitoides de la unidad de Aneto en el plutón de la Maladeta (Huesca)	67
SOLÉ, J.; DELALOYE, M. y ENRIQUE, P.- Edades aparentes de K-Ar de las biotitas y feldespatos potásicos del batolito granítico Hercínico del Montnegre (Cadenas Costeras Catalanas). Evidencias de un calentamiento regional durante el límite Triásico-Jurásico	68
FERNÁNDEZ SOLER, J.M.- Características y petrogénesis de las rocas ácidas de Cabo de Gata (Almería)	69
ARRANZ, E.; LAGO, M.; CUENCA, G.; CANUDO, I.; ODIN, G.S. y COSCA, M.- Mineralogía de depósitos volcanoclásticos del Mioceno Inferior en el sector de Lanaja-Peñalba (Cuenca del Ebro, Huesca)	71
LAGO, M.; POCOVI, A.; ARRANZ, E.; VAQUER, R. y BASTIDA, J.- Composición mineralógica y geoquímica del magmatismo calco-alcálido, Autuniense, del sector de Reznos-La Quiñonería-Sauquillo de Alcázar (Soria)	73
FERRÉS, M. y ENRIQUE, P.- Granitos de afinidad alcalina en el batolito calcoalcálido de las Cadenas Costeras Catalanas (NE península Ibérica)	75
DUMITRESCU, R.; LAGO, M.; ARRANZ, E.; BASTIDA, J.; VAQUER, R. y LAPUENTE, P.- Mineralogía y geoquímica del magmatismo Triásico alcalino del sector SE de la Cadena Ibérica (Teruel y Castellón)	77
HIGUERAS, P. y MORATA, D.- El magmatismo alcalino Silúrico del sinclinal de Almadén. Un ejemplo de diferenciación polibárica	79
EUGERCIOS, L.; HUERTAS, M.J. y VILLASECA, C.- Los plutones de Alpedrete y la Atalaya Real: dos tipos de granitos comunes en la Sierra de Guadarrama	81

DONAIRE, T. y PASCUAL, E.- Relaciones petrogenéticas entre los dos principales grupos de granitoides del batolito de Los Pedroches	83
BATEMAN, R.; DE LA ROSA, J.D. and CASTRO, A.- Mineral chemical disequilibrium and hybridization in the Santa Olalla pluton (pyroxene gabbro-quartz cordierite monzonite), Spain	85
MUÑOZ, M. y SAGREDO, J.- Reajustes mineralógicos y geoquímicos producidos durante el metamorfismo de contacto de diques basálticos (Fuerteventura, Islas Canarias)	86
GONZÁLEZ, A.; MANGAS, J.; PÉREZ-TORRADO, F.J.; CLOCCHIATTI, R. y MASSARE, D.- El conjunto volcánico de Bandama (Gran Canaria): vulcanología y estudio de inclusiones vítreas y fluidas en fenocristales de olivino	88
DE LA ROSA, J.D. y CASTRO, A.- Aplicación de la microscopía Nomarski al estudio de la zonación en plagioclasa de granitoides. Implicaciones en mezcla de magmas	90
ALFONSO ABELLA, P. y MELGAREJO J.C.- Evolución de las pegmatitas de Berilo-Columbita-Fosfato del Cap de Creus	92
LÓPEZ MORO, F.J.; MARTÍN POZAS, J.M. y LÓPEZ PLAZA, M.- Caracterización óptico-estructural de los feldespatos potásicos de las anateixitas del Domo del Tormes (Prov. de Salamanca y Zamora)	94
LEBLANC, M. and GERVILLA, F.- Evidence for fluid-rich melts in mantle from phlogopite-albite-quartz inclusions in chromite from the Beni Bousera lherzolite massif (Morocco)	96
TORNOS, F.; CASQUET, C.; GALINDO, C. y CABALLERO, J.M.- El skarn de Arroyo Zancado: Un caso peculiar de skarn de tipo Ca-Fe en la Sierra de Guadarrama (S.C.E.). Petrogénesis y cronología	98
DELGADO MARTÍN, J.; SOLER, A. y ARCOS BOSCH, D.- Mineralogía y geoquímica de las rocas escapolíticas del Batolito de la Maladeta: origen e implicaciones preliminares	100
HIGUERAS, P.; MORATA, D. y MUNHÁ, J.- Metamorfismo de bajo-grado en facies prehnita-pumpellita en las metabasitas del sinclinal de Almadén. Datos preliminares	102
JIMÉNEZ MILLÁN, J. y VELILLA, N.- Asociaciones metamórficas con espinelas y silicatos de Mn-Fe de la zona central de Ossa-Morena (Macizo Ibérico Meridional)	104
CÁMARA ARTIGAS, F.- Retrogradación de inclusiones minerales en granates del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas, SE de España)	106
CÁMARA ARTIGAS, F.- Preservación de fábricas ígneas en metabasitas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas, SE de España)	108
GARUTI, G.; TORRES-RUIZ, J. y GAZZOTTI, M.- Cuproiridsita-cuprorhodsita-malanita y otros sulfuros de Ir, Rh y Pt en cromitas de los macizos ultramáficos de Finero (Alpes Occidentales, Italia) y Ojén (Cordillera Bética, España)	110
MORALES RUANO, S. y FENOLL HACH-ALÍ, P.- Mecanismos de formación de los intercrecimientos de esferalerita y calcopirita en el Charcón (Aguilas, Murcia)	112
MORALES RUANO, S. y FENOLL HACH-ALÍ, P.- La argentopentlandita de el Charcón: un ejemplo de argentopentlandita asociada a hidrotermalismo de rocas ácidas	114
BORREGO, J.; LÓPEZ, M.; MORALES, J.A. y PENDÓN, J.G.- Origen de los agregados de sulfuros de hierro en sedimentos de los estuarios de la costa de Huelva (S.O. de España)	116
LISO, M.J.; MURCIEGO, S.; RODRÍGUEZ, M.A. y LEÓN, M.- Caracterización de la descloizita de Santa Marta (Badajoz)	118
MORATA, D.; AGUIRRE, L.; PUGA, E. y DEMANT, A.- Ceolitas en basaltos jurásicos de las zonas externas de las Cordilleras Béticas. Datos preliminares	120
LA IGLESIA, A.; MARFIL, R.; FERNÁNDEZ SANTÍN, S. y CHONG-DÍAZ, G.- Neoformación de zeolitas y minerales de arcilla en los "caliches" de los depósitos de nitratos y yodatos de la región de antofagasta (Norte de Chile)	121
CUEVAS, J.; MEDINA, J.A.; CASAS, J.; MARTÍN RUBÍ, J.A.; TORRES, M.R.; ÁLVAREZ, A. y LEGUEY, S.- Heulandita asociada a arcillas-Mg en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Cuenca Neógena de Madrid)	123
BAULUZ, B.; MAYAYO, M.J.; FERNÁNDEZ-NIETO, C. y GONZÁLEZ LÓPEZ, J.M.- Mineralogía y geoquímica del Devónico de la Cordillera Ibérica	125
MORAL CARDONA, J.P.; SÁNCHEZ BELLÓN, A.; LÓPEZ AGUAYO, F. y CABALLERO, M.A.- Caracterización mineralógica y petrológica de las arenas de la Cuenca Baja del Guadalete (Provincia de Cádiz)	127
GUILLÉN-MONDÉJAR, F.; ARANA, R. y LÓPEZ AGUAYO, F.- Mineralogía de las unidades tectosedimentarias diferenciadas en la Cuenca Neógena de Lorca (Murcia)	129

MAYAYO, M.J.; BAULUZ, B. y GONZÁLEZ LÓPEZ, J.M.- Mineralogía y geoquímica de los carbonatos de la Cuenca de Calatayud (Zaragoza)	131
YUSTA, I.; HERRERO, J.M. y VELASCO, F.- Geoquímica de los carbonatos Urgonianos del Cretácico Inferior en el anticlinal de Bilbao (Cuenca Vasco Cantábrica)	133
MORO, M.C.; CEMBRANOS, M.L.; GIL, M.; FERNÁNDEZ, A. y PÉREZ DEL VILLAR, L.- Nuevas aportaciones al conocimiento geoquímico y mineralógico de los cherts variscíticos silúricos del sinforme de Alcañices (Zamora, España)	135
NIETO, L.M.; JIMÉNEZ MILLÁN, J. y MORATA, D.- Mineralogía y geoquímica de costras de Fe-Mn en materiales del Jurásico en el sector oriental de la Zona Subbética	137
PÉREZ SIRVENT, C.; GARRIDO MEDINA, M.M.; ARANA, R. y LÓPEZ AGUAYO, F.- Aportaciones a la especiación de Fe(II) en medio sulfúrico	139
FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. y PRIETO, M.- Cristalización de soluciones sólidas estronciánita-witherita	141
GARRIDO, S.; LÓPEZ-ANDRÉS, S. y FERNÁNDEZ-DÍAZ, L.- Cristalización de (Sr,Ca)CO ₃ en sistemas difusión-reacción	143
PINA, C.M.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. y PRIETO, M.- Relaciones de topotaxia en la transformación fosgenita-cerusita	145
YUSTA, I.; VELASCO, F. y HERRERO, J.M.- Metodología de análisis por FRX en pastillas y perlas y su aplicación a la exploración geoquímica	147
POLVORINOS, A.J. y ALMARZA, J.- Integración de imágenes Landsat y variables geoquímicas de las rocas graníticas del área de Mérida (Badajoz)	149
BARRIGA, F.J.A.S.- Mineral deposits in ophiolites	150
CIENFUEGOS, I.; GARCÍA GIL, M.F.; ORTEGA, E. y PALERO, F.- Una base de datos gráfica en la Faja Pirítica Española como apoyo a la exploración minera	152
RUIZ, C. y SAMPER, J.- Las rocas encajantes de la mineralización aurífera en el yacimiento La Zarza (Huelva)	153
PASCUAL, E.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; SÁEZ, R.; TOSCANO, M. y DONAIRE, T.- Petrología y geoquímica de tobas vítreas del área de Aznalcóllar (Faja Pirítica Ibérica)	155
RELVAS, J.M.R.S.; BARRIGA, F.J.A.S.; BERNARDINO, F.B.C.P.; OLIVEIRA, V.M.S. y MATOS, J.X.- Ore zone hydrothermal alteration in drill hole IGM-LS1, at Lago Salgada, Grândola, Portugal: a first report on pyrophyllite in a central stockwork	157
TOSCANO, M.; MESA, J.M. y RUIZ DE ALMODÓVAR, G.- Datos de DRX de la aureola de alteración hidrotermal asociada a "Masa Valverde"	159
TOSCANO, M.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G. y SÁEZ, R.- Variación composicional de las sericitas de alteración hidrotermal en sulfuros masivos: "Masa Valverde" (Huelva)	161
RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; PASCUAL, E.; MARCOUX, E.; SÁEZ, R. y TOSCANO, M.- Mineralogía de las zonas de alteración cloriticas asociadas a los sulfuros masivos del área de Aznalcóllar	163
PONS, J.M. y MAESTRE, A.J.- Modelo de zonación para el yacimiento de sulfuros masivos polimetálicos de "Arroyo de los Frailes"	165
LEBLANC, M. and ARNOLD, M.- Sulfur isotopic evidence for the genesis of distinct mineralizations in the Bleida copper deposit (Morocco)	166
MORO, M.C.; BARROS, F.A.; CEMBRANOS, M.L.; FERNÁNDEZ, A. y PÉREZ DEL VILLAR, L.- Composición mineralógica, química e isotópica de las mineralizaciones de barita de Aveleda (Bragança, Portugal)	168
MELGAREJO, J.C. y AYORA, C.- Mineralizaciones sedimentario-exhalativas del Carbonífero del SW de las Cordilleras Costeras Catalanas	170
JORGE, S.; MELGAREJO, J.C. y AYORA, C.-Las mineralizaciones sedimentario-exhalativas Carboníferas del Mas del Mestre, Alforja, Cataluña: zonación, estructura y mineralogía	172
PUJALS, I. y OVEJERO, G.- Controles estructurales y alteraciones hidrotermales de las mineralizaciones SEDEX (Zn) del Ordovícico de La Val D'Aran (Pirineo Central, España)	174
IBÁÑEZ, J.A.; VELASCO, F. y PESQUERA, A.- La mineralización de Zn-Pb de Mina Carmina (Sierra de la Demanda): un posible depósito SEDEX	176
CUERVO, S.; ARIAS, D. y TORNOS, F.- Contexto geológico de las mineralizaciones de Ba-Pb-Zn-(Cu) de la comarca de La Babia (León)	178
MANTECA, J.I.; GUILLÉN, M. y MORALES, M.L.- La excepcionalidad mineralógica de los yacimientos de la Sierra de Cartagena	180

MANTECA, J.I.- Importancia de los carbonatos complejos en las paragénesis minerales de la sierra de Cartagena y su repercusión en la economía de los yacimientos	182
LÓPEZ CIRIANO, A.; YUSTE, A. y FERNÁNDEZ-NIETO, C.- Aspectos geológicos y mineralógicos del indicio de As-Fe-Pb-Zn-(Bi-Sb-Ag-Au) de Loscos (N-Teruel, Cadena Ibérica Oriental).	184
MORALES RUANO, S.; FENOLL HACH-ALÍ, P. y BOTH, R.- Mineralogía, geoquímica y metalogenia de los yacimientos hidrotermales del SE de España (Aguilas-Sierra Almagrera)	186
HIGUERAS, P.; PARRAS, J. y SÁNCHEZ, C.- Procesos de alteración asociados a la removilización hidrotermal de cinabrio en el yacimiento de "Las Cuevas" (Almadén, Ciudad Real)	188
QUÍLEZ, E.; MORATA, D.; VINDEL, E.; SIERRA, J. y LÓPEZ GARCÍA, J.A.- Zonación mineral y movilidad química asociadas a los procesos de alteración hidrotermal en la mineralización de W (\pm Sn,Mo) de Cabeza Lijar (Sistema Central Español)	190
QUÍLEZ, E.; VINDEL, E.; SIERRA, J.; CATHELINÉAU, M.; BOIRON, M.C. y LÓPEZ GARCÍA, J.A.- Caracterización del proceso hidrotermal en la mineralización de W de El Estepar (Sistema Central Español)	192
ROIG, A. y CANALS, A.- Caracterización de las condiciones de formación de Mina Berta (F-Pb-Zn) (Cadenas Costero Catalanas): datos mineralógicos y de inclusiones fluidas	194
TORNOS, F.; SPIRO, B.; SHEPHERD, T.J.; RIBERA, F. y NADEN, J.- Las mineralizaciones de oro del sector meridional de la zona Asturoccidental Leonesa: evolución en profundidad de un sistema hidrotermal sinmetamórfico	196
SUBIAS, I.; FANLO, I.; YUSTE, A. y FERNÁNDEZ-NIETO, C.-Caracterización isotópica de los yacimientos de F-Pb-(Ag)-Zn-Ba del Alto Aragón Occidental	198
CANALS, A. y CARDELLACH, E.- Composición isotópica del plomo y del azufre en galenas de los filones de baja temperatura de las Cadenas Costeras catalanas	200
MARCOUX, E. y SÁEZ, R.- Geoquímica isotópica de plomo de las mineralizaciones hidrotermales tardihercínicas de la Faja Pirítica Ibérica	202
SOLER, A. y ROMER, R.L.- Sistemática de U-Pb y Pb-Pb de los skarns asociados al granito de Andorra: edades U-Pb y consideraciones sobre el origen de los metales	204
DELGADO MARTÍN, J.; SOLER, A. y ARCOS BOSCH, D.- Geoquímica de elementos de tierras raras en skarns de la Maladeta (Vall D'Arán, Lleida): discusión sobre el origen de los fluidos mineralizantes	206
REGUILÓN, R.M.; ARRIBAS, A. y MARTÍN-IZARD, A.- Las mineralizaciones intragraníticas de U y P en el granito de Alburquerque (Badajoz), España	208
MARTÍN-IZARD, A.; ARRIBAS, A. y ARNAIZ, J.- Comportamientos geoquímico del uranio y otros elementos acompañantes fuera de zonas tectonizadas y en sus proximidades en Mina Fe, Ciudad Rodrigo, Salamanca	210
MANGAS, J.; PÉREZ-TORRADO, F.J.; REGUILÓN, R. y MARTÍN-IZARD, A.- Mineralizaciones de tierras raras ligadas a los complejos intrusivos alcalino-carbonatíficos de Fuerteventura (Islas Canarias)	212
DELGADO MARTÍN, J.- EQMIN: una aproximación didáctica al cálculo termodinámico de reacciones minerales mediante una hoja de trabajo tipo Lotus 1-2-3	214
REQUENA, A.; FERNÁNDEZ CALIANI, J.C. y GOZÁLVEZ, J.L.- Aplicación multimedia al estudio de la simetría espacial uni- y bidimensional de las pinturas Mudéjares del Monasterio de La Rábida	215
COSTA, F.; CAMPRUBÍ, A.; SALVANY, M.C.; SÁEZ, G.; ARCAS, A. y MELGAREJO, J.C.- El complejo minero neolítico de Gavà: datos geológicos para la historia de la minería	217
CASTILLO, M. y MESA, J.M.- Combustión de piritas: problemas contaminantes en las minas onubenses (1866-1900)	219
TORRALBA, A.- Antonio Machado Núñez (1815 - 1896) y la enseñanza de la mineralogía en la Universidad de Sevilla (1846-1813)	220
GAGO-DUPORT, L.; VILLAR, M.P. y LÓPEZ AGUAYO, F.- Características geoquímicas y mineralógicas asociadas al proceso de formación de mullita en ambientes naturales.	222
PIÑERO, M.; GAGO-DUPORT, L. y SANTOS, A.- Estudio cuantitativo por difracción de R-X de la cristalización de cordieritas a partir de vidrios de composición $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	224
Índice de autores	225
Normas de presentación de manuscritos	229
Ficha de inscripción SEM	233

METODO DE CUANTIFICACION MINERALOGICA EN DEPOSITOS CON SEPIOLITA-PALIGORSKITA

A. LOPEZ GALINDO ⁽¹⁾, J. TORRES RUIZ ⁽¹⁾ y J.M. GONZALEZ LOPEZ ⁽²⁾

(1) Instituto Andaluz de Geología Mediterránea - Dpto. Mineralogía y Petrología. CSIC - Univ. Granada.

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

El análisis cuantitativo de las fases minerales presentes en muestras arcillosas ha sido y es objeto de continuo debate. Las técnicas clásicas basadas en difracción de rayos X se han demostrado útiles como método semicuantitativo, aunque su grado de precisión es muy variable en función tanto de errores inherentes al procedimiento como debido a la mayor o menor complejidad de la asociación mineral. El grado de precisión en la cuantificación mineral para muestras de este tipo de depósitos mejora notablemente si, junto a los parámetros obtenidos mediante difracción de R-X, se utilizan datos químicos sobre unos pocos elementos. Con ello se consiguen unos resultados aceptables que evitan numerosas y tediosas técnicas adicionales, tales como agregados orientados con diversos tratamientos. Para utilizar este método es necesario conocer previamente las composiciones químicas de determinadas fases como carbonatos, ilitas, esmectitas, sepiolitas y paligorskitas. Mediante este procedimiento se ha realizado la cuantificación mineral de unas cien muestras pertenecientes a diversos depósitos españoles de arcillas fibrosas.

Difracción de rayos X

Sobre el difractograma de la muestra total se determinan semicuantitativamente los filosilicatos y el resto de minerales presentes. Es preciso hallar, igualmente, la relación entre los picos de la calcita y dolomita (3.03Å y 2.88Å), sepiolita y esmectitas (12.1Å y 14Å) y paligorskita y esmectitas (10.6Å y 14Å).

Análisis químico

Para la mayoría de las muestras sólo será preciso determinar CaO, MgO, K₂O y Al₂O₃. El dato de SiO₂ es conveniente para cuantificar la sílice amorfa. Asimismo es necesario determinar el contenido en sulfatos y cloruros si se detectan cantidades significativas de yeso y halita en difracción de rayos X.

Hoja de cálculo

La lógica seguida en el ordenador es la siguiente (en cursiva y negrita se indican los minerales cuya proporción se asume definitiva):

Difracción de rayos X: En el difractograma se determinan directamente % *cuarzo*, % *feldespato potásico* y % *plagioclasas*. En una primera aproximación, igualmente, % filosilicatos.

Análisis químico: Si se han encontrado yeso y/o halita en rayos X, sus proporciones se calculan bien de forma aproximada en el propio difractograma o, de forma más precisa, a partir de los datos de sulfatos y cloruros en el análisis químico:

% *yeso* = 100 * SO₄²⁻ (%) / 55.81 y % *halita* = 100 * Cl⁻ (%) / 60.68

El calcio está contenido casi exclusivamente en los carbonatos. Así,

CaO_{yeso} = % *yeso* * 23.256 / 100

CaO_{filosilicatos} = % *filosilicatos* * 0.05 / 100 (0.05 % es la media de CaO en arcillas fibrosas)

CaO_{carbonatos} = CaO_{total} - CaO_{yeso} - CaO_{filosilicatos}

CaO_{calcita} = 1.843 * Razón (RX)_{calcita/dolomita} * CaO_{carbonatos} / [1 + (1.843 * Razón (RX))_{calcita/dolomita}]

CaO_{dolomita} = CaO_{carbonatos} - CaO_{calcita}

% *calcita* = CaO_{calcita} * 100 / 56 y % *dolomita* = CaO_{dolomita} * 184.3 / 56

$\% \text{ filosilicatos} = 100 - \% (\text{calcita} + \text{dolomita} + \text{cuarzo} + \text{FdK} + \text{plagioclasa} + \text{yeso} + \text{halita})$

Se puede a continuación determinar la cantidad de sílice amorfa que, en numerosas ocasiones, pasa desapercibida en difracción de rayos X.

$\text{SiO}_2 \text{ filosilicatos} = \% \text{ filosilicatos} * 0.52$ (52 % es la media de SiO_2 en los filosilicatos)

$\text{SiO}_2 \text{ feldespatos} = \% \text{ FdK} * 64.7 / 100 + \% \text{ plagioclasas} * 68.8 / 100$

$\% \text{ ópalo} = \text{SiO}_2 \text{ total} - \% \text{ cuarzo} - \text{SiO}_2 \text{ filosilicatos} - \text{SiO}_2 \text{ feldespatos}$

Las únicas fases que contienen cantidades significativas de potasio en su estructura son illita, interstratificados illita-esmectita y feldespato potásico. Se tiene en cuenta, además, que una pequeña proporción de potasio puede encontrarse en las arcillas neoformadas. Así, se postula lo siguiente:

$\text{K}_2\text{O}_{\text{FdK}} = \% \text{ FdK} * 17 / 100$

$\text{K}_2\text{O}_{\text{arcillas fibrosas}} = \% \text{ filosilicatos} * 0.22 / 100$ (0.22 % es la media de K_2O en las arcillas fibrosas)

$\text{K}_2\text{O}_{\text{illita} + \text{illita/esmectita}} = \text{K}_2\text{O}_{\text{total}} - \text{K}_2\text{O}_{\text{FdK}} - \text{K}_2\text{O}_{\text{arcillas fibrosas}}$

$\% \text{ illita} + \text{illita-esmectita} = \text{K}_2\text{O}_{\text{illita} + \text{I-S}} * 100 / 7$ (7% es la media de K_2O en illita e illita/esmectita)

El dato de aluminio es muy útil para calcular las proporciones de paligorskita y esmectita aluminica. Así,

$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ illita} + \text{illita/esmectita} = \% \text{ I} + \text{I/S} * 26.5 / 100$ (26.5 % es la media de Al_2O_3 en I+I/S)

$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ feldespatos} = \% \text{ feldespatos} * 19 / 100$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ paligorskita} + \text{esmectita aluminica} = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ total} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ I} + \text{I/S} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ feldespatos}$

Para distribuir esta última cifra entre paligorskita y esmectita aluminica se utiliza la razón entre ambos minerales calculada en el difractograma:

Factor 1 = $100 / 1 + \text{Razón (RX)}_{\text{paligorskita/esmectita}}$

Relación $_{\text{paligorskita}} = \text{Factor 1} * \text{Razón (RX)}_{\text{paly/esmec}} * 0.1$ (10 % es la media de Al_2O_3 en paligorskita)

Relación $_{\text{esmectita aluminica}} = \text{Factor 1} * 0.22$ (22 % es la media de Al_2O_3 en esmectita Al)

Suma = Relación $_{\text{paligorskita}} + \text{Relación}_{\text{esmectita aluminica}}$

$\% \text{ paligorskita} = (\text{Relación}_{\text{paligorskita}} / \text{Suma}) * \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ paligorskita} + \text{esmectita aluminica} * 100 / 10$

$\% \text{ esmectita Al} = (\text{Relación}_{\text{esmectita Al}} / \text{Suma}) * \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ paligorskita} + \text{esmectita aluminica} * 100 / 22$

Finalmente, el magnesio determina las proporciones de sepiolita y de esmectita magnésica, una vez deducido el que se encuentra en la estructura de la dolomita, illita, interstratificado illita-esmectita y paligorskita. La dinámica es similar:

$\text{MgO}_{\text{dolomita}} = \% \text{ dolomita} * 40.3 / 184.3$

$\text{MgO}_{\text{illita} + \text{illita/esmectita} + \text{paligorskita}} = \% (\text{I} + \text{I/S}) * 2.75 / 100 + \% \text{ paligorskita} * 11 / 100$

(2.75 % es la media de MgO en illita e illita/esmectita y 11 % es la media de MgO en paligorskita)

$\text{MgO}_{\text{sepiolita} + \text{esmectita magnésica}} = \text{MgO}_{\text{total}} - \text{MgO}_{\text{I} + \text{I/S}} - \text{MgO}_{\text{paligorskita}}$

A continuación se distribuye el magnesio entre sepiolita y esmectita magnésica:

Factor 2 = $100 / 1 + \text{Razón (RX)}_{\text{sepiolita/esmectita}}$

Relación $_{\text{sepiolita}} = \text{Factor 2} * \text{Razón (RX)}_{\text{sepiolita/esmectita}} * 0.25$ (25 % es la media de MgO en sepiolita)

Relación $_{\text{esmectita magnésica}} = \text{Factor 2} * 0.25$ (25 % es la media de MgO en esmectita Mg)

Suma = Relación $_{\text{sepiolita}} + \text{Relación}_{\text{esmectita magnésica}}$

$\% \text{ sepiolita} = (\text{Relación}_{\text{sepiolita}} / \text{Suma}) * \text{MgO}_{\text{sepiolita} + \text{esmectita magnésica}} * 100 / 25$

$\% \text{ esmectita Mg} = (\text{Relación}_{\text{esmectita Mg}} / \text{Suma}) * \text{MgO}_{\text{sepiolita} + \text{esmectita magnésica}} * 100 / 25$

Todos estos cálculos son inmediatos en la hoja de cálculo, siendo necesario introducir sólo unos pocos datos. Además, se pone de manifiesto con este método que, por solapamiento de picos, pasan frecuentemente desapercibidas determinadas fases minerales, como ocurre con la illita y el ópalo.

Este trabajo forma parte del proyecto AMB93-0794 (CICYT) "Depósitos españoles de sepiolita-paligorskita: caracterización geoquímica, micromorfológica y técnica", y del grupo 4065 de la Junta de Andalucía.

ESTUDIO POR RETENCION DE N-BUTILAMINA DE LOS CENTROS ACTIVOS DE PALIGORSKITA NATURAL Y ACTIVADA

M. SUÁREZ BARRIOS⁽¹⁾, M.A. VICENTE RODRÍGUEZ⁽²⁾, L.V. FLORES GONZÁLEZ⁽²⁾ y J.M. MARTÍN POZAS⁽¹⁾

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

La paligorskita es un mineral arcilloso que tiene un amplio campo de utilización en la industria debido a sus propiedades físico-químicas, base de las de aplicación, siendo las más importantes las adsorbentes y las reológicas. La paligorskita tiene una alta capacidad de adsorción, debida a su superficie específica elevada, en comparación con otros minerales arcillosos. Además de las propiedades de superficie específica y porosidad, inherentes a la textura de este mineral, juegan un papel importante en su aplicabilidad como adsorbente o en procesos de catálisis las propiedades químicas superficiales ligadas a sus centros ácidos activos.

En la paligorskita se pueden distinguir tres tipos de centros activos de adsorción: 1-Iones O^{2-} de la capa tetraédrica. 2-Moléculas de H_2O coordinada a los cationes octaédricos terminales. 3-Grupos silanoles Si-OH, en puntos terminales de la capa tetraédrica formados por la ruptura de los enlaces Si-O-Si mediante captación de protones o hidroxilos.

El tratamiento ácido (o activación ácida) produce un aumento de la superficie específica de la paligorskita que debe estar, lógicamente, acompañado de un incremento del número de los centros activos.

En este trabajo se estudia la modificación del número de centros activos presentes en una paligorskita sometida a tratamiento ácido. Se ha utilizado paligorskita procedente del yacimiento de Bercimuel (Segovia) y ha sido sometida a tratamiento ácido progresivo con disoluciones de HCl en concentraciones crecientes de 1N, 3N, 5N y 7N. Este tratamiento produce la disolución de la capa octaédrica de la paligorskita formándose sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica. La determinación del número de centros activos se realizó por medida de la cantidad de n-butilamina retenida por una cantidad determinada de la muestra. Se ponen en contacto 300 mg de muestra con 50 ml de una disolución ciclohexánica de butilamina cuya concentración es de 9×10^{-3} M dejando en reposo a temperatura ambiente durante una semana.

Conociendo la concentración de n-butilamina en la disolución antes y después del proceso de retención, y teniendo en cuenta que cada molécula de butilamina se une a un único centro activo, podemos determinar el número de éstos en la muestra.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla I, en la que también se encuentran los valores de superficie accesible a la butilamina deducidos, así como la relación de este valor con el de superficie accesible al N_2 , éstos últimos calculados por aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de N_2 realizadas también para estas muestras.

Los valores de superficie accesible a la butilamina (S_{BUT}) son siempre menores que los de superficie BET, oscilando la relación S_{BUT}/S_{BET} entre el 36% y el 47%. En ello deben influir por una parte las diferentes condiciones de realización (la adsorción de nitrógeno se efectúa a 77K sobre muestra cuya superficie ha sido previamente limpiada por un proceso de desgasificación mientras que la retención de butilamina se lleva a cabo a temperatura ambiente y en disolución), así como la posibilidad de que el número de centros activos sea bajo con respecto a la superficie o que su accesibilidad sea limitada.

TABLA I

MUESTRA	Nº DE CENTROS ACTIVOS/g X 10 ⁻²⁰	S _{BUT} (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{BUT} /S _{BET} (%)
Paligorskita Natural	2.66	66.5	183	36.3
Pa-1N	3.31	82.7	240	34.4
Pa-3N	3.55	88.7	250	35.5
Pa-5N	4.69	117.2	266	44.4
Pa-7N	4.74	118.5	250	47.4

Como puede observarse el número de centros activos aumenta con la agresividad del ataque, hasta casi duplicarse al tratar la muestra con HCl 7N con respecto a los determinados para la muestra de partida en estado natural, por lo que la activación producida en la paligorskita ha sido importante como se comprueba por el incremento de la superficie de la misma.

CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA DE UNA SAPONITA ESPAÑOLA

M.A. VICENTE RODRIGUEZ^(1 y 2), M. SUAREZ BARRIOS⁽³⁾, J.D. LOPEZ GONZALEZ⁽¹⁾
y M.A. BAÑARES MUÑOZ⁽²⁾

(1) Dpto. de Química Inorgánica. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid.

(2) Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. (3) Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

La saponita es un filosilicato tipo 2:1 trioctaédrico, en el que cationes Mg(II) ocupan las posiciones octaédricas. Su fórmula mineralógica es $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x] [\text{Mg}_{3-y}(\text{Al,Fe})_y] \text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{M}^{1-x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O})$, que deriva de la fórmula teórica del talco $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. En la variedad ferrosa de la saponita una determinada cantidad de Fe(II, III) sustituye al Mg(II) octaédrico, siendo esta sustitución importante a partir de una relación $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{total}}$ de 5:1.

La estructura de la saponita es muy similar a la de la beidellita y la vermiculita. Suquet (1975) encontró que presenta celdillas unidad monoclinicas, de dimensiones aproximadas de $5 \times 9 \text{ \AA}$, $\beta=97-100^\circ$ y un espaciado interlaminar de unos 15 \AA . Las propiedades adsorbentes de este silicato están siendo bastante estudiadas en los últimos años (Suquet, 1975; Watanabe & Sato, 1988).

La saponita utilizada en el presente trabajo es una muestra procedente del yacimiento de Yuncillos (Toledo), suministrada por la empresa TOLSA, S.A. Dada su alta pureza, ha sido utilizada tal como nos fue suministrada, sin someterla a ningún proceso de purificación. Solamente pequeñas cantidades de sepiolita (que se manifiesta como un leve hombro a 12 \AA en la caída del pico principal de la saponita), cuarzo y feldespatos han sido observadas como impurezas. El análisis químico de la muestra indica que ésta contiene un elevado porcentaje de Mg(II), siendo éste el catión mayoritario en su capa octaédrica, acompañado por cantidades muy pequeñas de Al(III) y de Fe (III).

El espaciado basal del silicato es de $14,8 \text{ \AA}$, aumentando hasta $17,2 \text{ \AA}$ al solvatar con etilenglicol y disminuyendo hasta $9,8 \text{ \AA}$ al calcinar a 550°C . La reflexión (060) se sitúa en $1,522 \text{ \AA}$, valor intermedio entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas, pero más cercano a estas últimas. El valor del índice de Biscaye, I_B (Biscaye, 1965) en el agregado orientado de esta muestra resultó ser de 0,96.

El análisis cuantitativo de la muestra, realizado aplicando el Método de los Poderes Reflectantes a los difractogramas de rayos X, dio la siguiente composición: filosilicatos, 96 %; cuarzo, 3 % y feldespatos, 1 %.

Se estudió el comportamiento térmico del silicato mediante sus correspondientes diagramas ATD y ATG. La curva ATG muestra como principales efectos una primera pérdida de peso, hasta unos 200°C , atribuible al agua adsorbida y otra posterior, entre $800-900^\circ\text{C}$, debida a la pérdida de los hidroxilos de constitución; habiendo entre ambos una pequeña pérdida de peso manifestada como una suave pendiente en la curva. Esto se refleja en la curva ATD como un intenso pico endotérmico centrado a 146°C para el primer efecto y otro, también endotérmico y mucho más débil, situado a 825°C para la pérdida de los hidroxilos. Tras este último proceso se forma MgSiO_3 (enstatita). Post (1984) encontró estos efectos a 148 y 810°C en la saponita de Ballarat (California).

En cuanto a su espectro infrarrojo, presenta una primera banda centrada a 3636 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración de tensión de los grupos hidroxilo y de las moléculas de agua, cuya banda de deformación aparece a 1656 cm^{-1} . Centrada a 1006 cm^{-1} se sitúa la ancha banda característica de la capa tetraédrica del silicato. A 660 y 448 cm^{-1} aparecen las

bandas de tensión de los enlaces Mg-O y Mg-OH, respectivamente.

El área superficial de esta muestra, obtenida a partir de su isoterma de adsorción de N₂ a 77K, resultó ser de 161 m²/g, valor bastante alto para una esmectita y que es debido, en parte, al pequeño tamaño de partícula de la muestra utilizada.

Referencias

- BISCAYE, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Amer. Bull.* 76, 803-832.
- POST, J.L. (1984): Saponite from near Ballarat, California. *Clays and Clay Minerals*, 32, 147-153.
- SUQUET, H.; DE LA CALLE, C. and PEZERAT, H. (1975): Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*, 23, 1-9.
- WATANABE, T. and SATO, T. (1988): Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Sci.*, 7, 129-138.

ANÁLISIS TÉRMICO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS (GRUPOS: AMIDA, CARBONILO) EN SOPORTES ARCILLOSOS

M.A. MORA, C. SÁNCHEZ y A. ACOSTA

Area de Cristalografía-Mineralogía. Univ. Castilla-La Mancha.

En el presente trabajo se muestran los resultados del análisis comparativo de la adsorción de dos compuestos orgánicos comerciales, empleados en la limpieza e impermeabilización de superficies pétreas, por dos tipos de filosilicatos: Caolinita y Sepiolita.

La caracterización de los soportes arcillosos se realizó por difracción de Rayos X, análisis químico y análisis termogravimétrico, comprobándose la presencia de caolinita y sepiolita.

En cuanto a los compuestos orgánicos, al tratarse de productos comerciales, se les entiende una composición compleja, obteniéndose tan solo información sobre los grupos funcionales presentes, susceptibles de reaccionar con los soportes arcillosos. Su caracterización se realizó por espectroscopía infrarroja. Para uno de ellos (compuesto I) se observó las bandas de absorción características de los grupos amidas y grupos alcohol. Para el segundo de ellos (compuesto II) se observan las bandas características de grupos carbonilos con la presencia de carbonos aromáticos sustituidos.

La adsorción se realizó sobre los materiales arcillosos en estado natural y precalentados a 150°C durante 2 horas (según el método propuesto por Shuali, 1991). El proceso se realizó por contacto en medio líquido sumergiendo una cantidad de adsorbente en un volumen de adsorbato durante dos períodos de tiempo (2 y 4 semanas), al término del cual se extrajo el adsorbato sobrante y se secaron las muestras a temperatura ambiente.

Una vez realizada la adsorción se evaluó esta por el análisis del contenido de C y N, por espectroscopía infrarroja y desorción termoprogramada (TPD), cuyos datos se expresan a continuación:

De los diagramas de espectroscopía infrarroja se puede observar la aparición de las bandas de los adsorbatos empleados, sobre las bandas del filosilicato, confirmándose la adsorción de dichos compuestos.

En el caso de la caolinita se observa como el contenido en C y N totales medidos expresan una adsorción mayor, a dos semanas, para la muestra natural que para la precalentada. En cuanto a las muestras tratadas a cuatro semanas se observa, en cambio, como la muestra precalentada incrementa la cantidad adsorbida. En cuanto a los resultados obtenidos en los termogramas (TPD), se observa la aparición de nuevas bandas de pérdida de peso al margen de la presentada para la caolinita como consecuencia de la pérdida de los aniones OH⁻ de la estructura. La posición relativa de estas nuevas bandas respecto a esta nos señala la posición del adsorbato en la estructura y su fuerza de unión.

De esta forma para la muestra de caolinita natural se observa la aparición de unas bandas solapadas para el compuesto I. Este solapamiento es consecuencia de la presencia de mezclas en dicho compuesto. Para la muestra precalentada se produce una mejor resolución de dicha banda. De igual modo se puede comprobar la evolución de la misma con respecto al tiempo. Con segundo compuesto se observa un comportamiento análogo, si bien en este caso se pueden identificar dos bandas claramente diferenciadas en lugar de las solapadas observadas, observadas para el compuesto I.

Para la sepiolita el análisis del contenido de C y N medido expresa como la muestra precalentada incorpora una cantidad de adsorbato mayor que la natural, para los dos tiempos considerados. Su termograma es más complejo que el de la caolinita al aparecer tres pérdidas de peso, si bien podemos aplicar el mismo criterio anterior tomando la última banda como la relacionada con la pérdida de los OH⁻ de la estructura.

El comportamiento térmico observado para la sepiolita con el compuesto I es muy similar al de la caolinita, si bien en este caso se observa como la banda de adsorción aparece a temperatura más elevada, posiblemente debido a la estructura fibrosa de la sepiolita, además de solapamientos de bandas, como en el caso anterior.

Con todo ello se puede concluir:

1.- Las muestras sometidas a pretratamiento térmico presentan por lo general, una adsorción mayor frente al compuesto I, mientras las naturales lo hacen frente al compuesto II.

2.- Indistintamente del adsorbato, la muestra fibrosa presenta mejor adsorción que la muestra laminar.

3.- El tiempo de contacto no se muestra como un factor determinante en el mecanismo de la adsorción, que demuestra ser función directa de la estructura del filosilicato, así como del tipo y tamaño molecular del adsorbato.

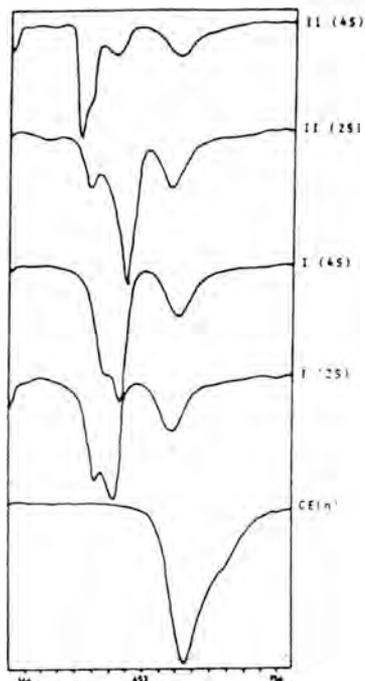


Fig.1.- Representación gráfica de los TPD correspondientes a la Caolinita

Referencias

SHUALI, U; YARIV, S; STEINBERG, M; MÜLLER, M; KAHR, G; RUB, A. (1991): Thermal analysis of pyridine-treated sepiolite and palygorskite. Clay Mineral, 26,497-506.

ESTUDIO COMPOSICIONAL Y GENÉTICO DE LAS ESMECTITAS DEL TRÁNSITO MIO-PLIOCENO DE LAS CUENCAS DE VERA Y SORBAS (ALMERÍA)

A. SÁNCHEZ BELLÓN⁽¹⁾, J.P. MORAL CARDONA⁽¹⁾ y E. SEBASTIAN PARDO⁽²⁾

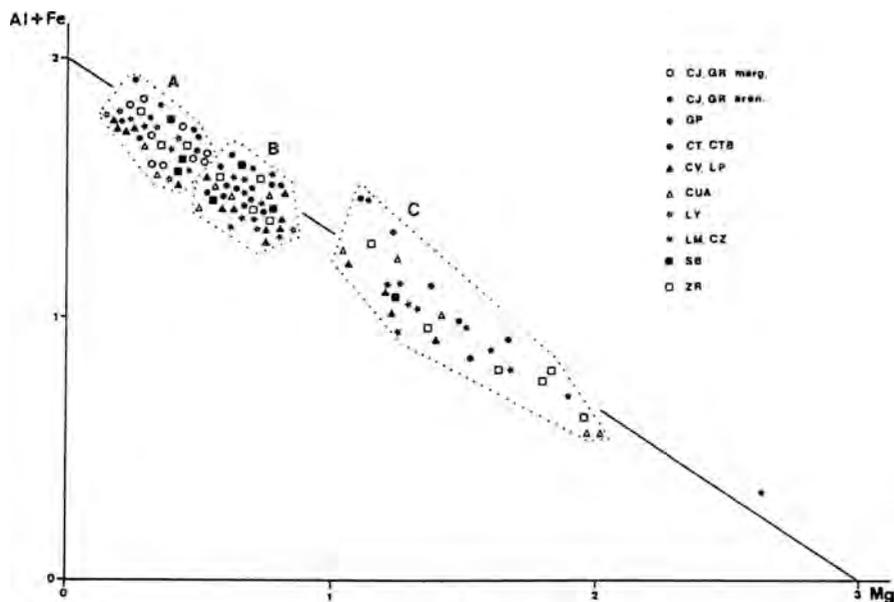
(1) Dpto. de Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz.

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

Las cuencas de Vera y Sorbas, que se sitúan en el sureste peninsular, en la provincia de Almería, son dos de las cuencas neógenas intramontañosas del sector oriental de las Cordilleras Béticas. Se han estudiado las esmectitas pertenecientes a trece series, ocho de la cuenca de Vera (CJ, GR, GP, CT, CTB, CV, LP y CUA) y cinco de la cuenca de Sorbas (LY, LM, MP, SB y ZR), constituidas fundamentalmente por materiales margosos cuyas edades están comprendidas entre el Messiniense superior y el Plioceno inferior; correspondiéndose por tanto con el conocido tránsito Mio-Plioceno.

En esta comunicación se pretende establecer a partir del estudio composicional de las diferentes esmectitas los posibles orígenes de las mismas. Para ello se ha realizado con anterioridad un estudio mineralógico de la fracción arcillosa de los sedimentos mediante difracción de rayos X a fin de conocer la abundancia de las esmectitas, así como su asociación con otros minerales de la arcilla. La composición química de las esmectitas se ha calculado a partir de datos de microanálisis realizado mediante Espectrometría de Energía Dispersiva de rayos X (EDS). Los espectros químicos han sido recogidos por un sistema Kevex 80000 acoplado a un TEM Zeiss EM 10C y un sistema Link acoplado a un TEMSCAN Jeol 1200 EX.

El análisis químico de las esmectitas estudiadas nos permite distinguir diversos tipos composicionales (ver Fig. 1, en la que se representa la composición de la capa octaédrica).



En primer lugar esmectitas ricas en hierro y aluminio (con 1.5 a 1.9 átomos de Fe y Al en la capa octaédrica) y pobres en magnesio (menos de 0.5 átomos de Mg), a las cuales hemos denominado beidellitas aluminico-ferricas, grupo A de la fig. 1. En segundo lugar, esmectitas con una capa octaédrica en la que la suma de Fe y Al se sitúa entre 1.25 y 1.65, y el contenido de Mg entre 0.5 y 1, a las cuales llamamos beidellitas magnésicas, grupo B de la fig. 1. Por último también se han encontrado esmectitas ricas en magnesio (con 1 a 2 átomos de Mg) que poseen hierro y aluminio en cantidades moderadas (entre 0.5 y 1.25 átomos de Fe y Al en la capa octaédrica) y que nombraremos saponitas aluminico-férricas, grupo C de la fig. 1.

Las esmectias de tipo beidellita aluminico-férrico, están presentes en todas las secuencias, si bien en proporciones diferentes. Así, son las únicas esmectitas de las margas de las series de CJ y GR y son las más abundantes en las series de LY, CZ y SB. Estas series son las que muestran ausencia o un bajo contenido de paligorskita, y en ellas las esmectitas son el componente fundamental de la fracción arcilla. Todos estos hechos, unido a que estas secuencias son las de mayor carácter detrítico nos hace pensar que han sido heredadas a partir de suelos desarrollados en áreas circundantes. El origen detrítico de las beidellitas aluminico-férricas ha sido puesto de manifiesto por muchos autores.

A partir de estas beidellitas detríticas, y en medios más confinados con una alta concentración de magnesio, se habrían producido transformaciones tales como la entrada de Mg en la capa octaédrica que generaría las beidellitas magnésicas presentes sobre todo en las series de GP, CT, CTB, CV, LP, CUA, LM y ZR. En estas series se ha comprobado mediante un estudio geoquímico de la fracción arcillosa de los sedimentos el mayor contenido de magnesio en el medio de depósito.

En estas mismas secuencias se han encontrado algunas esmectitas de tipo saponita aluminico-férrica, asociadas también con paligorskita. Para estas esmectitas se propone un origen de neoformación en medios alcalinos ricos en Mg en los que un valor de pH inferior a 8 favorece su formación. La presencia de interestratificados I-S de tipo ilita-beidellita magnésica o ilita-saponita-alumínica sería un testigo de transformaciones de ilitas a esmectitas en estos medios ricos en magnesio.

Por último, también se ha encontrado beidellitas magnésicas y saponitas aluminicas en las areniscas (y no en las margas) de los olistostromas de CJ y GR en la cuenca de Vera. Estas esmectitas también están presentes en las turbiditas tortonienses infrayacentes a la serie de CJ, con las cuales se relacionan genéticamente los cuerpos areniscosos de los olistostromas, tal y como ha puesto de manifiesto la presencia de clinoptilolita en ambas posiciones. Todo esto, unido al carácter detrítico de las dos series, nos hace descartar la herencia de estas esmectitas a partir de suelos desarrollados en áreas circundantes. Antes al contrario, la asociación con clinoptilolita y ópalo CT y la cercanía a coladas volcánicas (veritas), nos hace pensar en un origen para estas esmectitas magnésicas a partir de la alteración de las rocas volcánicas durante la diagénesis.

ESTUDIO DE UN NUEVO TONSTEIN LOCALIZADO EN LA CUENCA CARBONÍFERA CENTRAL ASTURIANA

F. RODRÍGUEZ MATEOS

P. Sotón. HUNOSA. Asturias.

El significado más aceptado del término "tonstein" se refiere a capas arcillosas de composición dominante caolinítica, y que suelen aparecer asociadas a sucesiones de carbón. La importancia de los tonstein como niveles guía y su posible utilización en correlaciones estratigráficas ya fué puesta de manifiesto en varias cuencas europeas así como en ésta.

El problema de establecer correlaciones precisas entre secciones diversas en la Cuenca Carbonífera Central Asturiana no siempre es sencillo de resolver, utilizándose en ocasiones para dicho fin determinadas capas de carbón que no siempre son bien identificadas. Por lo tanto, la localización de otro "tonstein" en C.C. Asturiana es de gran interés.

Hasta ahora se conocía un "tonstein", el de la capa Lozanita (así denominada en el posto Sotón) y otro más en las cercanías de Oviedo.

La nueva localización de un nivel identificado mediante análisis térmico diferencial, así como por microanálisis mediante dispersión de energía de rayos X, acompañados de estudios de microscopía electrónica de barrido, como de caolinita: $Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$, es para nosotros de gran importancia a los efectos ya indicados.

Dicho nivel se encuentra dentro de una capa de carbón unos metros por encima de la denominada "1^{er} REFUGIO", en el Paquete Entrerregueras en el pozo Sotón.

En la actualidad está en curso, por nuestra parte, su interpretación estratigráfica y sedimentológica.

Los estudios realizados han puesto de manifiesto la presencia mayoritaria de caolinita, aunque a diferencia del tonstein de la capa Lozanita este es más rico en fósforo y pobre en hierro y potasio.

STRATIGRAPHIC INTEREST OF THE CLAY FRACTION FROM THE "AREIAS DE ESGUEIRA" FORMATION (AVEIRO, PORTUGAL)

F. ROCHA and C. GOMES

Dpto. de Geociências. Universidade de Aveiro. Portugal

In Esgueira, northern suburb of Aveiro town (northwest region of Portugal) the position in the local stratigraphic column of the so-called "Areias de Esgueira" formation is still undefined, being placed in the interval upper Cretaceous-Pleistocene.

At the northern side of the Esgueira valley, in a place known as Olhos de Água, occurs the outcrop studied for the first time by Choffat (1900) and later on by other authors, such as: Costa (1937), Lauerjat (1982) and Bernardes (1986).

The "Areias de Esgueira" are composed of brown to yellow sands, medium to coarse grained but gradually finer towards the top, showing cross-bedding and black clayey intercalations containing marcassite nodules and remains of fossil plants as well as brown to red clayey intercalations. Several thin ferruginous crusts do occur either on top of the brown to red clayey layers or on top of the fine sandy layers.

Based on sedimentological and paleontological data Lauerjat (1982) and Bernardes (1986) consider the "Areias de Esgueira" as being deposited in channels of a deltaic system during a regressive period.

Table I - Mineralogical results

Lithologies	<38 m Fraction	<2 m Fraction
Sands and Gravels (Plio-Pleistocene)	Qz (35%), Fs (55%), FK (10%)	K (95%), I (5%), 10-14 (t)
"Areias de Esgueira"		
Sands	Qz (30%), Fs (60%), FK (7%), P (3%), Goe (t)	K (85%), I (15%), KS (t), Lep (t)
Iron rich crusts	Qz (15%), Fs (15%), FK (5%), Goe (65%), Lep	K (80%), I (20%), Lep, C (t), 10-14 (t)
Black clays	Qz (40%), Fs (40%), FK (20%), P (t), Gy (t)	K (43%), I (50%), S (7%), 10-14 (t)
Brown/red clays	Qz (35%), Fs (50%), FK (10%), P (5%), Goe (t), Lep (t)	K (40%), I (60%), 10-14 (t), Lep (t)
"Argilas de Aveiro" (Campanian-Maastrichtian)	Qz (50%), Fs (35%), FK (10%), P (5%), Goe (t)	K (30%), I (60%), S (10%), 10-14 (t)

Qz: Quartz; Fs: Phyllosilicates; FK: K-Feldspar; P: Plagioclase; G: Goethite; Lep: Lepidocrocite; Gy: Gypsum; K: Kaolinite; I: Illite; C: Chlorite; S: Smectite; KS:Kaolinite-Smectite; 10-14: Irregular interstratification 10-14; (t)- traces.

These paper deals with the mineralogical study of the "Areias de Esgueira", particularly of the clay components, based mainly on X-ray diffraction (XRD) determinations, carried out in both the less than 38 m and 2 m fractions. Qualitative and semi-quantitative determination of clay and non-clay minerals has been done in both fractions.

Table I contains, in a synthetical form, the results achieved by the mineralogical studies corresponding to a sequence of sedimentary layers from the Olhos de Água outcrop, from the "Argilas de Aveiro" formation, considered to belong to upper Cretaceous and positioned at the base of the "Areias de Esgueira", up to Plio-Pleistocene sands and gravels at the top, corresponding to old beach deposits.

The composition of the clay fractions point out to a gradual evolution, in global terms, of the environment of deposition and to particular local discontinuities and changes of some physico-chemical parameters.

When the experimental data obtained is compared with the already known corresponding data for the "Argilas de Aveiro", assumed to have been deposited in a tidal flat-barrier island environment, and for the Tertiary formations occurring in the region (Rocha & Gomes, 1992), it appears that "Areias de Esgueira" represents a regressive and gradual evolution of the environment prevailing during late Cretaceous.

References

- BERNARDES, C. (1986): A sedimentologia de depósitos do Cretácico superior entre Aveiro e Mira (Portugal). Monografia, Univ. Aveiro, 58 p.
- CHOFFAT, P. (1900): Recueil de monographies stratigraphiques sur le system crétacique du Portugal. Deuxième étude: Le Crétacique supérieur au Nord du Tage. Mem. Dir. Serv. Geol. Portugal, pp. 201-287.
- COSTA, J. C. (1937): O Neocretácico da Beira Litoral. Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciências Porto, 1ª série, 5, 34 p.
- LAUVERJAT, J. (1982): Le Crétacé supérieur dans le Nord du Bassin Occidental Portugais. Tese, Univ. P. et M. Curie, Paris VI, 717 p.
- ROCHA, F. & GOMES, C. (1992): Fibrous clay minerals as morphoclimatic markers in the Aveiro sedimentary basin. Miner. Petrogr. Acta, Univ. Bologna, XXXV-A, pp. 217-226.

ESTUDIO DE LA FRACCIÓN SILICATADA DE LA "PIEDRA BATEIG" (NEOGENO DE LA PROVINCIA DE ALICANTE): UN EJEMPLO DE GLAUCONTIZACIÓN EN UN MEDIO MARINO SOMERO

M.A. GARCIA DEL CURA^(1 y 2), A. LA IGLESIA⁽¹⁾ y S.ORDOÑEZ⁽²⁾

(1) Inst^o Geología Económica. C.S.I.C. Madrid.

(2) Dpto. Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante.

La denominada comercialmente "Piedra Bateig", también conocida como Piedra o Caliza de Novelda ha sido una roca profusamente utilizada en edificación desde el siglo XIX principalmente en Alicante, Madrid y Valencia y continua siendo un material constructivo muy utilizado en la actualidad ya que se trata de un material fácilmente trabajable cuyas variedades cromáticas aumentan su posibilidades decorativas.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la fracción silicatada, insoluble en ácido clorhídrico 1 N, de la "Piedra Bateig". Para ello se han utilizado las técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, usando la técnica EDAX para el análisis químico de las partículas.

La "Piedra Bateig" es una roca calcárea bioclástica, con cantidades variables de terrígenos: cuarzo (monocristalino, sin inclusiones patentes y con abundantes inclusiones de anhidrita y sales, cuarzos autigénicos heredados del Trias, y policristalino de variado tamaño de cristal); algo de feldespato (ortosa y microclina e indicios de plagioclasa), y en menor cantidad fragmentos de rocas metamórficas: metacuarcitas y pizarras; e indicios de moscovitas detríticas, turmalina y zircón. Su asociación faunística (foraminíferos, briozoos, equinodermos, algas rojas,...) así como las estructuras sinsedimentarias presentes denotan un medio marino somero. Con el microscopio petrográfico se observa cemento silíceo en forma de cuarzo en roseta y calcedonia (calcedonita y lutcina) llamando especialmente la atención la presencia de masas glauconíticas (en el sentido morfológico), cuya génesis y relación con los restantes elementos silicatados de este material es el objetivo principal de este trabajo. El estudio mediante MEB de la glauconita refleja su carácter de fase autigénica de hábito en roseta generada por relleno-sustitución de elementos esqueléticos. La composición mineralógica de las cinco variedades actualmente comercializadas de Piedra Bateig: Blanca (1), Azul (2), Llana (3), Diamante (4) y Fantasía (5) se muestra en la tabla 1 y la composición de las fracciones silicatadas en la tabla 2.

TABLA 1

	1	2	3	4	5
CALCITA	65	70	60	75	75
DOLOMITA	10	10	10	10	5
CUARZO	15	15	25	10	10
FELDESPATO	TR	TR	TR	<5	TR
FILOSILICATOS	10	5	5	5	10
CRISTOBALITA	TR	TR	-	TR	

TABLA 2

	1	2	3	4	5
ESMECTITA	25	25	15	10	10
MICA	70	65	85	60	80
PALIGORSKITA	<5	5	TR	30	10
CAOLINITA	<5	<5	<5	<5	-

La difracción de rayos X indica la existencia, en todas las muestras, de dos tipos de mica (ambas dioctaédricas) de muy diferente cristalinidad. En los agregados orientados, en el pico a 10 Å aparece un hombro hacia los 10,30 Å que delimita claramente un pico ancho asimétrico. Superpuesto a éste aparece otro pico agudo a 10,04 Å. Por tratamiento con etilenglicol el pico a 10,30 Å se desplaza hacia 10,5 - 10,6 Å quedando inalterado el de 10,04 Å. El MET confirma la existencia de dos poblaciones de cristales de mica que se pueden diferenciar fácilmente por su composición química. Así, se han obtenido las siguientes fórmulas químicas para cada uno de los tipos:

- Mica cristalina: $(\text{Si}_{6,90}\text{Al}_{1,10})(\text{Fe}_{0,27}\text{Al}_{3,54})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_{1,71}$.

- Mica poco cristalina: $(\text{Si}_{7,78}\text{Al}_{0,22})(\text{Fe}_{0,39}\text{Al}_{2,54}\text{Mg}_{1,18})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_{0,66}\text{Ca}_{0,13}$.

La presencia conjunta de fases de mica cristalina altamente potásica, con mica de baja cristalinidad, hinchable de bajo contenido en potasio y esmectita sugiere un proceso de glauconitización, que fué abortado por la deposición de los carbonatos.

La presencia de paligorskita, puesta de manifiesto tanto por DRX, como por MEB y MET, cabe ser interpretada como una fase autigénica, probablemente relacionada con la génesis de las fases cementantes silíceas, que a su vez proceden de la disolución de esqueletos silíceos en ambiente moderadamente alcalino.

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT (AM 93-0019).

MINERALOGIA DE ARCILLAS DE UNA CATENA DE SUELOS EN LA SIERRA DE MOJANTES (CARAVACA, MURCIA)

L. J. ALÍAS y A. SÁNCHEZ

Dpto. Q. Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

El estudio comparativo de los minerales de la arcilla en el material original y en el suelo es una línea de investigación interesante a la hora de conocer la génesis del suelo y su grado de desarrollo. En este trabajo se estudian ocho perfiles de suelos pertenecientes a una catena que, de Norte a Sur, comprende Calcisoles pétricos, Kastanosems pétricos, Kastanosems cálcicos, Leptosoles réndricos, Calcisoles háplicos y Calcisoles pétricos, y diferentes muestras de rocas carbonatadas, a los que se les ha extraído su fracción silicatada, siguiendo métodos totalmente aceptados que se recogen en Alfás et al. (1977). El estudio del agregado orientado y del polvo de las muestras de arcilla se ha realizado por difracción de rayos X y la interpretación de los difractogramas según Thorez (1975).

La fracción silicatada presenta una mineralogía en la que la illita y la caolinita predominan en la mayoría de los horizontes del suelo y en la roca carbonatada de la que proceden, en la que, junto al cuarzo, son los únicos minerales existentes. En los horizontes A se ha observado la existencia de vermiculita y clorita acompañando a los anteriores, mientras que en los horizontes petrocálcicos y cálcicos de la ladera y piedemonte septentrional y en los cálcicos de ambas orientaciones hay una formación incipiente de smectitas. El piedemonte meridional de la Sierra está formado por suelos con un horizonte Cmk dentro de los 50 cm superficiales en el que la montmorillonita de alta carga es el mineral predominante de la arcilla y el resto de los ya mencionados están en menor proporción.

La arcillización, como ya han puesto de manifiesto otros autores en formaciones calizas similares, entre ellos Alfás y Hernández (1982), González et al. (1984), etc., consiste en una herencia de caolinita, illita y cuarzo del material calizo subyacente y una transformación de la illita a vermiculita y clorita en los horizontes A. En los horizontes de acumulación de carbonatos, excepto en los petrocálcicos de la solana, la degradación de la illita prosigue hasta la formación de smectitas. El horizonte petrocálcico de los suelos desarrollados en la solana representa una discontinuidad litológica; formado bajo condiciones edáficas distintas de las actuales, está muy enriquecido en montmorillonita, mineral que representa el 70 por ciento del residuo filosilicatado de la costra.

Para ilustrar los resultados, se adjuntan las figuras 1 y 2. La primera representa el comportamiento más general de los horizontes A formados a partir de la roca carbonatada; en ella se puede observar que la illita, predominante en la roca, es heredada por el suelo junto con la caolinita, pero, mientras que la proporción de esta última aumenta al pasar de la caliza al suelo, la de illita, disminuye relativamente, debido a la transformación parcial que sufre hacia vermiculita y clorita. En la figura 2 se exponen los difractogramas de A.O. del horizonte Cmk en los que se puede observar el predominio de las smectitas, puesto de manifiesto en el desplazamiento que sufre el pico a 1.4 nm hacia espaciados próximos a 1.7 nm al solvatar el agregado orientado en etilenglicol.

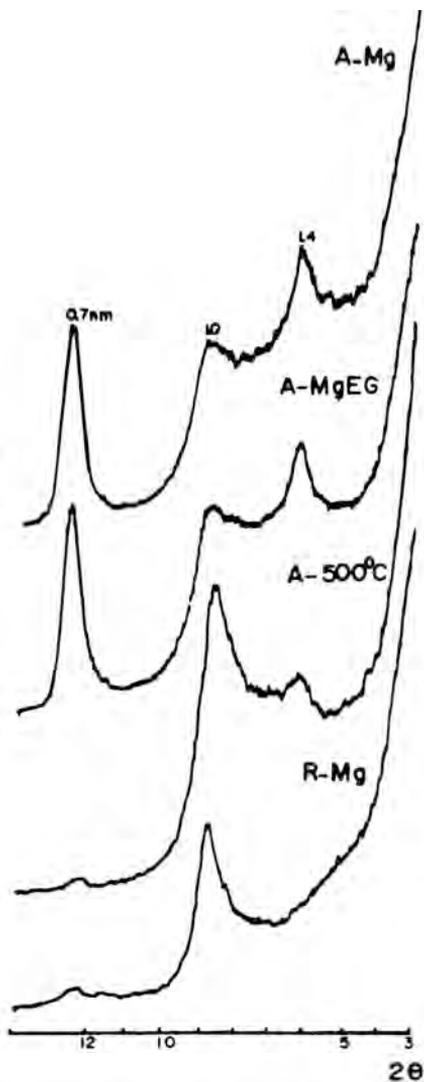


Fig. 1.- Difractogramas A.O. de arcilla del horizonte A y la roca del perfil P-4

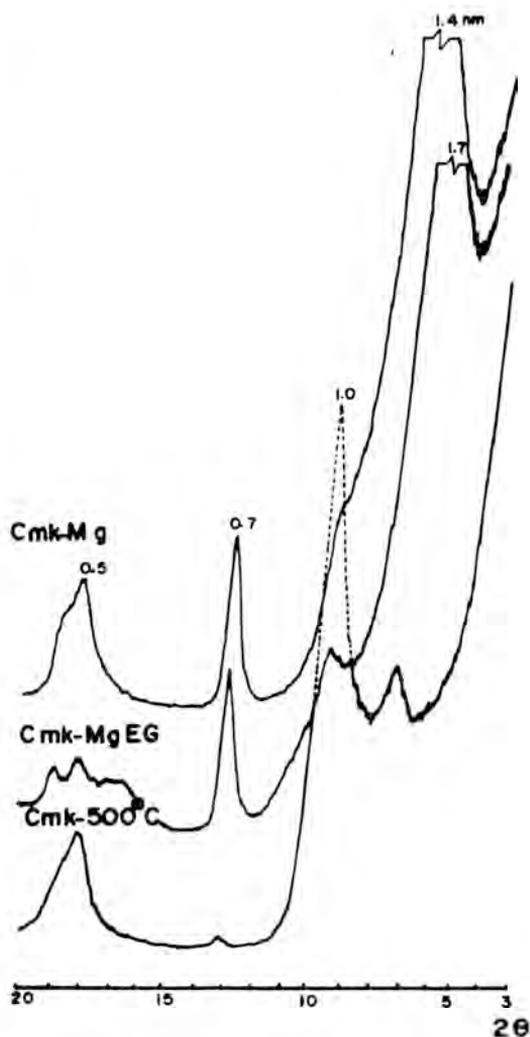


Fig. 2.- Difractogramas A.O. de arcilla del horizonte Cmk del perfil P-8

Referencias

- ALÍAS, L. J., LINARES, P. y ORTIZ, R. (1977): Suelos forestales de la Sierra de la Pila. An. de Edaf. y Agrob., XXXVI, nums. 9-10, 1029-1046.
- ALÍAS, L. J. y HERNANDEZ, J. (1982): La fracción arcilla de suelos de alta montaña sobre roca carbonatada. III. Rendolls. An. de Edaf. y Agrob., 41, 2177-2186.
- GONZÁLEZ, J. L., MÉRIDA, J., CORRAL, L. y PANEQUE, G. (1984): Génesis y evolución de los minerales de la arcilla en suelos forestales de la reserva de Grazalema (Cádiz). I Congreso Nac. Ciencia Suelo, II, 971-980.
- THOREZ, J. (1975): Phyllosilicates and clay minerals. Ed. G. Lelotte. Disson. Bélgica.

MINERALOGÍA DE SUELOS DESARROLLADOS SOBRE RIOLITAS EN EL SURESTE ESPAÑOL (MAZARRÓN, MURCIA)

M^a. T. FERNÁNDEZ , M^a. J. DELGADO y R. ORTIZ

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

En el Sureste peninsular aparece ampliamente representado un vulcanismo neógeno en el que se pueden reconocer hasta cuatro grandes conjuntos petrológicos, siendo el de naturaleza calcoalcalina-potásica y shosonítica especialmente abundante en el sector meridional de la Región de Murcia.

En los alrededores de Mazarrón se encuentran muy bien representados afloramientos de riolitas que presentan, según los lugares, un enriquecimiento en micas, especialmente biotita, cordierita o sanidina, y que han sufrido alteraciones hidrotermales.

La meteorización de estas rocas y los procesos de edafogénesis en unas condiciones climáticas con unos regímenes de humedad arídico y de temperatura térmico han originado suelos con perfiles de tipo A-C y A-R en los que el horizonte superficial pasa gradualmente a la roca madre, generalmente poco consolidada debido a la alteración supergénica. En frecuentes ocasiones, se aprecia en profundidad una acumulación de carbonato cálcico.

En este trabajo se estudia la composición mineralógica del material original, fracción pesada de la arena fina y las arcillas de cuatro perfiles de suelos, un Calcisol háplico, un Regosol eútrico y dos Kastanosem cálcicos (F.A.O., 1988), desarrollados a partir de estas rocas riolíticas.

Las rocas presentan una textura porfídica, con matriz en gran parte vítrea. Los fenocristales son de plagioclasas, macladas y zonadas, biotita, sanidina, en cristales tabulares y cuarzo generalmente fracturado. La biotita es muy abundante en dos de los perfiles y aparece con textura fluidal. Como minerales accesorios se encuentran apatito, espinela, zircón, y, en ocasiones, cordierita.

La fracción pesada de la arena fina es relativamente abundante y esta caracterizada por la muy escasa presencia de opacos naturales y de alteración. Los minerales mayoritarios son biotita, apatito y granate y, en bastante menor proporción, zircón, espinela, epidota, turmalina, glaucofana, corindón y moscovita.

Los filosilicatos presentes en la fracción arcilla de estos suelos son esmectitas e ilitas y pequeñas cantidades de caolinita. Se ha comprobado que las esmectitas están constituidas por montmorillonita, que casi siempre son de alta carga. También aparecen entre los minerales no laminares cuarzo y feldespatos. No se han apreciado diferencias cualitativas ni cuantitativas importantes de estos minerales de unos perfiles a otros, aunque sí se ha observado un ligero descenso de caolinita en profundidad.

Teniendo en cuenta la mineralogía de las rocas subyacentes, se puede pensar que los minerales de la arcilla presentes en el suelo resultan de la transformación de los minerales primarios. Aunque la formación de esmectitas en los suelos desarrollados a partir de rocas ígneas está generalmente ligada a la alteración de rocas básicas (Loughnan, 1969; Martín de Vidales, 1983; Singer, 1978 y 1984), se pueden encontrar como mineral secundario a partir de rocas ácidas en regiones con escasa precipitación (Barshad, 1966; Loughnan, 1969; Melfi et al., 1983; Bech et al., 1983). Asimismo, Tardy et al.(1973) propone una secuencia de alteración de rocas graníticas con una evolución convergente de biotita y plagioclasas hacia

montmorillonita en climas áridos y ligada a la segregación de carbonato cálcico. La presencia de feldspatos en la fracción arcilla y el escaso contenido en caolinita, ponen de manifiesto que la alteración ha sido poco intensa.

Referencias

- BARSHAD, I. (1966): En Proceeding of the International Clay Conference.
- BECH, J. et al.. (1983): Étude des sols formés sur les granites du Maresme, (Catalogne, Espagne). Cah. OR.S.T.O.M. 20, nº 3, 209-221.
- F.A.O. (1988): FAO-UNESCO Soil Map of the World. Revised Legend. World Soil Resources Report 60, Roma
- LOUGHNAN, F.C. (1969): Chemical weathering of the silicate minerals. Elsevier Publ. New York. 154 p.p.
- MARTÍN DE VIDALES, J.L. et al.. (1983): Procesos de alteración, génesis y estabilidad mineral de suelos volcánicos (Volcán de Piedrabuena. Ciudad Real). IV. Mineralogía y génesis de las arcillas. Anales Edaf. y Agrob. 42,1463-1483.
- MELFI, A.J. et al..(1983): Ganitic weathing: a Brazilian study. Journal of Soil Science, 34, 841-851.
- SINGER, A. (1978): The nature of basalt weathering in Israel.Journal of Soil Science, 125, 217-225.
- SINGER, A. J. (1984): Clay formation in saprolites of igneous rocks under semiarid to arid conditions, Negev, Southern Israel. Journal of Soil Science, 137, 332-340.
- TARDY, Y. et al.. (1973): Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. Geoderma, 10, 271-284.

MINERALOGIA DEL LIMO EN FLUVISOLES CALCÁRICOS DE LA VEGA ALTA DEL SEGURA (MURCIA)

P. LINARES, L.J. ALIAS, y P. MARIN

Dpto. Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

El limo representa una fracción granulométrica del suelo constituida esencialmente por partículas de los minerales del material original resistentes a la meteorización o en vías de alteración más o menos avanzada, cuyo tamaño (2-20 μm \varnothing para el limo fino; 20-50 μm \varnothing para el grueso) hace laboriosa su separación y estudio. Su conocimiento arroja luz sobre la génesis, fertilidad y diversas propiedades del suelo.

En cuanto a fertilidad del suelo en potasio se refiere, no solamente tiene interés la arcilla, sino también el limo y la arena, ya que contienen diversos minerales portadores de potasio, tales como feldespatos y micas, que constituyen una importante reserva de este nutriente, liberado en ocasiones en cantidades sustanciales (Sadusky y Sparks, 1985).

A fin de completar el estudio mineralógico de los Fluvisoles calcáricos de la Vega del Segura como base de su fertilidad potásica, del que ya se ha dado cuenta del relativo a sus fracciones arcilla y arena (Linares et al., 1993a; Linares et al., 1993b) se presentan aquí los resultados obtenidos en el estudio del limo.

Se ha operado con 59 muestras (28 de subhorizontes Ap y 31 de subhorizontes C) correspondientes a 14 pedones de Fluvisoles calcáricos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia) muy detalladamente estudiados por uno de los autores (Marín, 1992) y cuyas características y datos analíticos generales figuran en otro lugar (Marín et al., 1993).

Las fracciones limo han sido obtenidas a partir de la tierra fina desprovista de carbonatos, materia orgánica y óxidos de hierro, pasada por tamiz de 50 μm y una vez eliminada la arcilla, por sedimentación y sifonado. A partir de ellas se han obtenido los difractogramas de R.X. utilizando un equipo Philips con tubo de Cu, goniómetro vertical, monocromador de grafito y panel de registro electrónico, a una velocidad de exploración de $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ y de papel de 1 cm min^{-1} .

Los diagramas de DRX de polvo y de A.O. de la fracción limo fino (2-20 μm) son bastante similares en todas las muestras, aunque algunos perfiles contienen dolomita.

Ofrecen un gran número de efectos, de acuerdo con la composición mineralógica bastante compleja. Presentan efectos a 14 \AA y órdenes superiores que corresponden a clorita, cuya proporción disminuye sensiblemente al pasar de los horizontes Ap a los C. Intensa aparece la reflexión a 10 \AA , de micas bien cristalizadas. La reflexión en la zona de 7 \AA puede corresponder al 2º orden de la clorita y el 1º de la caolinita.

Entre los minerales no laminares, el cuarzo es con creces el más abundante, con muy intensas reflexiones tanto a 3.34 como a 4.26 \AA ; su proporción aumenta en profundidad. Por otra parte, es evidente la presencia de feldespatos, ya que aparecen bien definidos efectos de difracción en la zona de 3.20 \AA . Es muy general que aparezcan en esta zona dos picos, uno a 3.18-3.20 \AA , adscribible a las plagioclasas, y otro en la de 3.22-3.24 \AA , propio de los feldespatos potásicos. Resulta curioso que la intensidad de algunas reflexiones de los tectosilicatos aparezcan también reforzadas en el diagrama de A.O., en particular la 002, es decir paralela al plano de exfoliación perfecta 001.

Los difractogramas de polvo y A.O. de la fracción de 20-50 μm son muy parecidos en todas las muestras, con la excepción de las que contienen dolomita. La clorita prácticamente es inexistente. El efecto a 10 \AA es poco intenso, aparece como un pico agudo de micas bien cristalizadas, sin que apenas se observen órdenes superiores. Se presenta un pico a 7 \AA , muy débil, que debemos asignar al segundo orden de la clorita, pero también a la existencia de caolinita, cuya presencia en estas fracciones más gruesas puede explicarse si se supone que todavía haya microagregados de este tamaño (20-50 μm) que la contengan.

Entre los minerales no laminares, el cuarzo es el componente mayoritario, el siguiente grupo en importancia es el de los feldespatos, con efectos de difracción poco o medianamente intensos en la zona de 3.18-3.24 \AA , asignable el de 3.18 a las plagioclasas y el de 3.24 \AA a los feldespatos alcalinos.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el contenido de los limos en minerales portadores de potasio (feldespatos y micas) es bajo. El solapamiento de las reflexiones de los distintos minerales hace prácticamente imposible una estimación cuantitativa, por lo que, con objeto de determinar la proporción relativa entre los distintos minerales, se han medido en los diagramas de polvo de las dos fracciones limo las áreas de la reflexión 001 de la clorita (14 \AA) y micas (10 \AA), la 002 de los feldespatos (3.18 y 3.24 \AA), la 110 para el cuarzo (2.45 \AA) y la 104 para la dolomita (2.88 \AA). A partir de los resultados obtenidos se han calculado las relaciones entre las áreas relativas 3.24/3.18 \AA (Fd.K/Plag.), 2.45/(3.18+3.24 \AA) (Q/Tect.) y 2.45/10 \AA (Q/Mica) como estimación aproximada de la variación de las proporciones relativas en que se encuentran estos minerales en los limos. Aunque muy sometidas a error, estas relaciones indican que el limo grueso se enriquece en los minerales más resistentes, es decir, en cuarzo frente a tectosilicatos y micas y en feldespatos potásicos frente a plagioclasas, sin que los valores medios reflejen diferencias importantes entre los horizontes Ap y C.

Referencias

- LINARES, P.; MARÍN SANLEANDRO, P. y ALÍAS, L.J. (1993): Relación entre el potasio asimilable y la mineralogía de arcillas en los Fluvisoles de la Vega Alta del Segura. Bol. Soc. Esp. Min. 16: 13-20.
- LINARES, P.; MARÍN SANLEANDRO, P. y ALÍAS, L.J. (1993): Mineralogía de la fracción arena de suelos de la Huerta murciana. Bol. Soc. Esp. Min. 16-1. 133-134
- MARÍN SANLEANDRO, P. (1992): Características generales y aspectos mineralógicos de la fertilidad en potasio de los suelos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia). Tesis doctoral. Universidad de Murcia. 199 pp.
- MARÍN SANLEANDRO, P.; LINARES, P. y ALÍAS, L.J. (1993): Características macromorfológicas y analíticas generales de los Fluvisoles de la Vega Alta del Segura (Murcia): efectos de la acción antrópica. En Ortiz Silla, R. (Ed) Problemática geoambiental y desarrollo. 2, 479-487.
- SADUSKY, M.C. y SPARKS, D.L. (1985): Dynamics of potassium release from the sand fractions of Coastal Plain soils. Agron. Abstr. Am. Soc. of Agron., Madison, Wi. 151.

MINERALOGÍA DE LAS ARCILLAS DE SUELOS DESARROLLADOS EN EL KARST DEL CALAR DEL MUNDO (ALBACETE)

J. MARTÍNEZ SÁNCHEZ y B. LÓPEZ LIMIA

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

El macizo del Calar del Mundo, en el extremo más septentrional de la Sierra de Segura, se caracteriza morfológicamente por ser una extensa plataforma a una altitud media de 1.600 metros. Las condiciones bioclimáticas definen un área de montaña mediterránea, con temperaturas medias de 9°C, una precipitación anual de 639 mm., y un promedio de 30 días de nieve al año a partir de los 1.200 metros de altitud.

Litológica y estructuralmente el macizo se incluye en el dominio del Prebético Interno, caracterizado por un predominio de materiales carbonatados de edad cretácica y una tectónica de pliegues suaves y fallas. Este macropliegue, con una superficie aproximada de 55 km², es un sistema kárstico actualmente colgado respecto al nivel de base freático. Las condiciones ambientales han favorecido una intensa karstificación, esencialmente superficial, reflejada en la alta densidad de dolinización (17,4 dolinas/km²) y la presencia de algunos poljés, así como de extensos campos de lapiaces; formas que se localizan preferentemente a partir de los 1.300 m., alcanzando su máximo desarrollo en la cumbre del Calar.

En el presente trabajo se estudia la mineralogía de las arcillas de los suelos desarrollados en este karst, comparando diferentes situaciones de alteración. Para ello se han analizado 22 muestras, situadas en puntos asociados a condiciones morfológicas y bioclimáticas distintas: la altitud de las áreas muestreadas varía entre 1.300 y 1.600 metros; 10 de las muestras se han tomado en dolinas, donde la vegetación se reduce a gramíneas y matorral xerófilo, a distintas profundidades y diferenciando zonas de ladera y el fondo de las depresiones. Las restantes muestras corresponden a suelos de poljés, siguiéndose la misma diferenciación en profundidad que para las dolinas. En estas grandes depresiones se ha muestreado siguiendo un corte topográfico e incluyendo las áreas próximas a los sumideros. En estas zonas la vegetación está representada por *pinus nigra* y *quercus ilex*. Así mismo, existe una diferenciación según la orientación de las áreas seleccionadas, que introduce variaciones en cuanto a las condiciones climáticas.

La caracterización mineralógica se ha llevado a cabo mediante el estudio de la arcilla por difracción de rayos X, tanto en polvo como en agregado orientado de la arcilla saturada con magnesio, solvatación con etilenglicol y calentamiento a 500°C, así como saturación con potasio y prueba de Greene-Kelly para identificación de smectitas. Los minerales mayoritarios son illita y caolinita, acompañados de vermiculita y clorita en menor proporción y en ocasiones, smectitas y paligorskita. Se trata de minerales procedentes de la disolución de la roca madre carbonatada, heredados en gran parte o que han sufrido una ligera transformación.

CARACTERIZACION MINERALOGICA Y CERAMICA DE LAS PIZARRAS DEL ORDOVICICO MEDIO DE LA PROVINCIA DE CIUDAD REAL

J. PARRAS ⁽¹⁾, M. RODAS ⁽²⁾, F.J. LUQUE ⁽²⁾ y A. ACOSTA ⁽³⁾

(1) Dpto. Ing. Geológica y Minera. (3) Area de Cristalografía-Mineralogía. Univ. Castilla-La Mancha.

(2) Dpto. Cristalografía-Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

Los materiales pelíticos del Ordovícico medio (Llanvirmiense-LLandeiloiense) aparecen de forma dispersa en la provincia de Ciudad Real, situados a techo de la Cuarcita Armoricana, fosilizados por materiales Neógeno-Cuaternarios que están constituidos por conglomerados, arenas, areniscas y depósitos de pie de monte.

Los afloramientos estudiados se localizan en el sector de Los Montes (NO de Ciudad Real) y en las proximidades del Campo de Calatrava.

Estas pizarras presentan coloraciones variadas: de negro a verde oscuro en muestra fresca, a pardo-violeta en muestras más alteradas; y en general son de grano muy fino. En lámina delgada se observa una orientación preferente de los filosilicatos y segregaciones de óxidos de hierro.

El estudio mineralógico realizado por difracción de Rayos X muestra que estos materiales están constituidos esencialmente por filosilicatos (85-90%) y cuarzo (5-10%). Existen otras fases minerales, tales como feldespatos, hematites-goethita y alunita, que no suponen en conjunto más del 5%. La illita es el mineral de la arcilla más abundante (50-75%), seguido de caolinita y clorita. Además aparecen como minoritarios y ocasionalmente, paragonita, esmectita e interstratificados (Moscovita-Paragonita, Clorita-Vermiculita).

La determinación de los parámetros cristaloquímicos de la illita (Tabla 1) pone de manifiesto su carácter dioctaédrico, además del escaso grado de paragonitización y fengitización (Fig.1). Los valores del índice de KÜBLER obtenidos corresponden a unas condiciones de metamorfismo de muy bajo grado.

AFLORAMIENTO	d_{002}	d_{060}	b_0
BOLAÑOS	9.976	1.497	8.973
LUCIANA	9.977	1.496	8.981
CASAS DEL RIO	10.001	1.498	8.986
CORRAL	9.995	1.497	8.983

Tabla 1. Parámetros cristaloquímicos medios de la illita para los distintos afloramientos.

Los análisis químicos realizados muestran que la proporción de SiO₂ es superior al 50%, la de Al₂O₃ (20-30%), la suma de óxidos alcalinos oscila alrededor del 5%, la proporción de Fe₂O₃ es muy variable desde 1-2% hasta 12%; el contenido en Ca y Mg es muy bajo, excepto para el Mg en las muestras ricas en clorita.

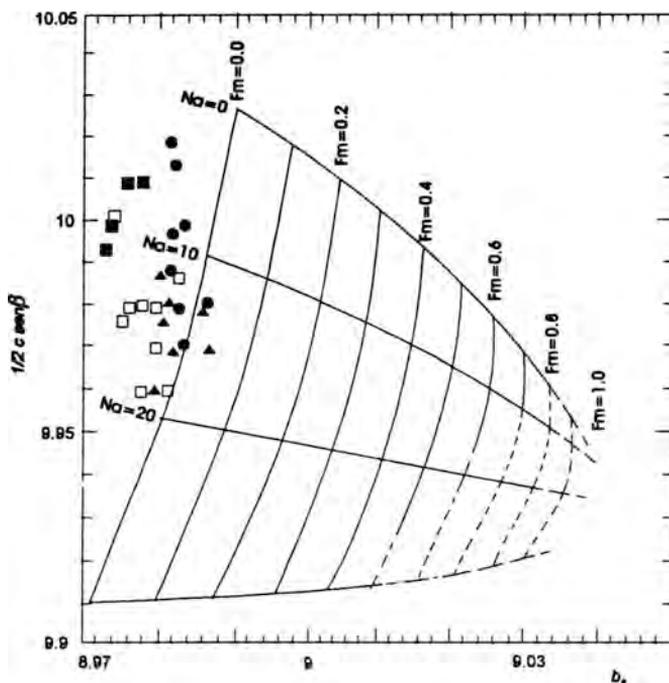


Fig.1.- Representación gráfica de los valores de espaciado basal d_{002} y parámetro b_0 . Bolaños (\blacktriangle), Casas del Río (\blacksquare), Luciana (\square), Corral (\bullet). (Según Guidotti et al. 1992).

La caracterización tecnológica de estos materiales ha consistido en: análisis granulométrico, determinación de la densidad real y aparente de las probetas, determinación de los límites plástico-líquido, así como el índice de plasticidad. Por otra parte se ha determinado su comportamiento térmico a distintas temperaturas obteniéndose datos sobre contracción, flexión, absorción de agua, etc.

Según los resultados obtenidos a partir de las determinaciones físico-químicas, así como de la mineralogía presente, estos materiales son susceptibles de uso en la industria de arcilla cocida así como en la de cerámica de revestimiento, siendo aconsejable, para ésta última, analizar los procesos de mejora de la materia prima mediante la adición de desgrasantes adecuados.

Referencias

GUIDOTTI, C.V.; MAZOLLI, C.; SASSI, F.P. y BLENCOE, J.G. (1992): Compositional controls on the cell dimensions of $2M_1$ muscovite and paragonite. *Eur. J. Mineral.* 4, 283-297.

PROPERTIES AND APPLICATIONS OF BENTONITES FROM PORTO SANTO ISLAND (MADEIRA ARCHIPELAGO)

E.O. FERRAZ, J. B. SILVA and C.F.GOMES

Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro. Portugal

Porto Santo is a small island, part of the Madeira archipelago, far 50 Km approximately to the northeast of the Madeira island. It has an area of about 70 Km², the climate is mild (temperatures ranging in the interval 13 - 25°C). Mean annual precipitation is estimated at 380 mm, almost all precipitation taking place from October up to March. Landscapes are typical of semi-arid regions.

Porto Santo is a volcanic island composed mainly of pyroclastic rocks intruded in places by trachyte or trachyte-andesite rocks and a network of young basaltic dykes. Sedimentary rocks, such as: limestone, eolianitic calcareous sand and clay of bentonite type do occur as well.

The pyroclastic rocks consist mainly of bedded trachytic hyaloclastites, some coarse grained others fine grained like tuffs.

Bentonite, whose mineralogical, chemical and some technological properties are dealt with in this paper is considered to be the alteration product, under seawater, of the volcanoclastic rocks, specially of the finest grained. Bentonite deposits have appreciable reserves, estimated as not less than 3 million tones. The bentonite masses are locally called "massapez" or "salão". So far, bentonite has not been commercialized. However, local people have been using the commonly called "salão" in the roofing of their houses, as an impermeable coating on top of a structure built up with cane and straw. In modern houses bentonite roof coating has been substituted by imported roof tiles.

As regards with mineral composition bentonite contains very little impurities, associated to a smectite of nontronite type exhibiting medium crystallinity. In many places, about 95% of the clayey material, in wet conditions, passes through the 400 mesh sieve.

To the less than 38 µm fraction of the natural bentonite corresponds the following chemical data: SiO₂ - 55.75%; Al₂O₃ - 17.75%; TiO₂ - 1.59%; Fe₂O₃ - 8.94%; MnO - 0.08%; MgO - 3.98%; CaO - 2.16%; Na₂O - 1.81; K₂O - 0.62%; H₂O+ - 7.11%.

Properties, such as: specific surface area, cation exchange capacity, viscosity and oil absorption were assessed before and after alkaline and acid activation.

ASSESSMENT OF CERAMIC APPLICATIONS OF PYROCLASTIC TUFFS FROM MADEIRA ISLAND

J. B. SILVA, E. O. FERRAZ and C.F. GOMES

Dpto. de Geociências, Universidade de Aveiro-3800 Aveiro, Portugal

Madeira island is located in the Atlantic Ocean, southwest of the Iberian Peninsula, between approximate latitudes 32° 30' and 33° 31' N and longitudes 16° 30' and 17° 30' W with an area of 741 Km², 58 Km length and 23 Km width. Madeira is the youngest island of the Madeira archipelago, has a volcanic origin and the emerged volcanic relief has its highest point, 1864 m, at Pico Ruivo. The submarine base of the Madeira volcanic complex is a tholeiitic basalt with an isotopic age about 115 Ma and the emerged volcanic and sedimentary rocks have ages, from about 5 Ma up to Holocene. The exposed volcanic complex is composed mainly of effusive and pyroclastic rocks with sources in several eruption centers.

Porto Santo is second largest island of the archipelago, located to the northeast of Madeira island at a distance of 50 Km, approximately. Porto Santo island has a mild climate all year round, the maximum temperature ranging from 18 up to 25°C. Precipitation is low, the mean annual precipitation being estimated at 380 mm. Porto Santo is also a volcanic island, composed mainly of effusive and pyroclastic rocks.

At the Camacha area, in Madeira island, where the pyroclastic tuffs dealt with in this paper do occur with appreciable reserves, the mean altitude is about 700 m. Climate is mild, the mean minimum air temperature is around 11°C and the mean maximum air temperature is around 19°C. The mean annual precipitation is estimated around 700 mm.

In Madeira island there are not clay deposits. All the clay based manufactured products, pottery, have been made with mixtures of local tuffs and kaolinitic clays imported from Portugal. However, in Porto Santo, bentonite clays with significant reserves do occur, although never being commercialized.

The present paper deals with the chemical and mineralogical characterization of tuffs from the Camacha area and with the assessment of some ceramic properties of mixtures of these tuffs and bentonite from Porto Santo in order to achieve the improvement of relevant ceramic properties, such as: plasticity, viscosity, green-dry shrinkage, dry-fired shrinkage and green, dry and fired mechanical strength. The results obtained appear to be favorable, at least, for pottery uses.

The Camacha tuffs, show brown or red colours, are very fine grained and exhibit clay-like facies. About 95% passes through the 400 mesh sieve.

Chemical analysis data are as follows: SiO₂ - 28.15%; Al₂O₃ - 22.98%; TiO₂ - 6.83%; Fe₂O₃ - 28.96%; MnO - 0.17%; CaO - 0.23%; MgO - 0.98%; Na₂O - 0.49%; K₂O - 0.06%; H₂O⁺ - 11.27%. Crystalline clay minerals were not clearly identified by X-ray diffraction. However, weakly crystalline clay minerals such as halloysite and allophane could be identified by transmission electron microscopy.

EL CAOLIN DE MISUD (ARGENTINA). GEOLOGIA, MINERALOGIA Y APLICACIONES

F. CRAVERO⁽¹⁾, I. GONZALEZ⁽²⁾, E. GALAN⁽²⁾ y E. DOMINGUEZ⁽¹⁾

(1) Dpto. de Geología. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca, Argentina.

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

En la República Argentina existen tres áreas principales de explotación de arcillas caoliníferas, dos ubicadas en la Patagonia en las provincias de Chubut y Santa Cruz y una en la Provincia de Neuquén. El yacimiento Misud forma parte del distrito minero de la Provincia de Neuquén con una producción anual de 30.000 toneladas. Se encuentra en la Formación Challacó, Jurásico Medio, de origen fluvial, compuesta por secuencias granodecrecientes que se inician con conglomerados y areniscas conglomeráticas, que pasan gradualmente a areniscas, y culminan con arcillas caoliníticas. Las capas arcillosas son cuerpos tabulares, subhorizontales, de 3 a 30 m de potencias y de más 10 km de corrida donde se han abierto numerosas explotaciones.

La arcilla de este yacimiento, el más importante del área, se usa en la industria cerámica para la fabricación de sanitarios. De la explotación actual se extrae principalmente la arcilla gris masiva, APM112, y como subproducto la arcilla amarilla, APM113, que alternan en bancos de 2-3 m de potencia. Hacia la parte superior la arcilla adquiere coloraciones amarillentas y se hacen más frecuentes las intercalaciones limo-arenosas.

De acuerdo con la composición isotópica de la caolinita (Cravero y Chivas, com. pers.) este depósito se formó por un proceso de meteorización desarrollado durante el Jurásico Inferior a Medio sobre vulcanitas ácidas del Grupo Choiyoi, de edad Carbonífero Superior-Triásico Superior. El material de alteración fue después transportado y depositado en un medio fluvial.

Para establecer los usos más adecuados del caolín se seleccionaron dos muestras representativas de los niveles actualmente en explotación. La composición mineralógica global es cuarzo (5-35%) y filosilicatos (65-95%). En la fracción menor de 2μ el contenido en filosilicatos es del 97% y el componente mayoritario es caolinita (95%) parcialmente ordenada, con interstratificado I/S. La composición química de las muestras corrobora perfectamente estos resultados con porcentajes de SiO_2 entre 50-65% y Al_2O_3 de 23-30%. Hay que destacar el alto porcentaje de Fe_2O_3 (9%) en la muestra APM113. Los resultados del análisis granulométrico indican que se trata de arcillas limosas con porcentajes de $\approx 80\% < 20\mu$. El límite líquido está comprendido entre 17 y 22.

La representación de los resultados obtenidos en los diagramas de Fiori et al (1989), que relacionan composición química y mineralógica con usos de los materiales cerámicos, indican que la arcilla APM112 es apta para fabricar gres y cerámica blanca. En el caso de la APM113 su alto contenido en hierro la hace inadecuada para la fabricación de este tipo de cuerpos cerámicos. De acuerdo con la granulometría, estas arcillas son idóneas para la fabricación de piezas con alto porcentaje de perforaciones y, teniendo en cuenta los datos de plasticidad, las piezas deben ser preferentemente grandes.

Estos resultados ponen de manifiesto que el uso actual de la arcilla tipo APM112 es adecuado. En el caso de la 113, se podría utilizar para ladrillos refractarios previa mezcla con arena y materiales aluminosos para disminuir la plasticidad y aumentar la refractariedad, respectivamente. En este caso lo más conveniente sería añadir arena de corindón, cordierita, o materiales similares.

Referencias

FIORI C.; FABBRI B.; DONATI G. y VENTURI I. (1989): Mineralogical Composition of the Clay Bodies Used in the Italian Tile Industry. *Applied Clay Science*, 4: 461-473.

PROPIEDADES TÉCNICAS DEL CAOLÍN DE GRIVA (MACEDONIA, GRECIA)

E. GALAN⁽¹⁾, P. APARICIO⁽²⁾, A. MIRAS⁽¹⁾ y K. MICHAILIDIS⁽²⁾

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Sevilla.

(2) Dpto. of Geology. Aristotle University of Thessaloniki. Greece.

El caolín de Griva se ha formado por la alteración meteórica de las rocas gabraicas de la parte superior del complejo ofiolítico Geuvgueli de la zona geotectónica de Peonia (Mercier, 1968; Bebien, 1983; Michailidis et al., 1993).

El caolín estudiado está compuesto por caolinita con pequeños porcentajes de vermiculita y plagioclasas, y trazas de cuarzo, anfíboles y esmectitas. El análisis químico presenta altos porcentajes de Fe_2O_3 (2.60), MgO (2.83), CaO (2.82) y Na_2O (0.82). Más del 50% del caolín bruto es $<20\mu\text{m}$, con un 20% de fracción $<2\mu\text{m}$. La caolinita es desordenada con índices de cristalinidad de: 1.15 (índice de Stoch), 0.4 (índice de Liètard) y 6 (índice de Hughes & Brown). Además en el espectro de IR ha desaparecido el doblete $3669\text{-}3652\text{ cm}^{-1}$ lo que también confirma que la caolinita es desordenada. La morfología de los cristales de caolinita es bastante irregular, están muy fracturados, y no forman los característicos agregados laminares pseudo hexagonales. Los análisis con EDAX sobre paquetes de caolinita pusieron de manifiesto trazas de Fe, Mg y Ca y sobre los mismos se reconocieron pequeños agregados de calcita.

El comportamiento de la suspensión de caolín en agua es pseudoplástico a viscosidades bajas y se transforma en prácticamente newtoniano a partir de 15 rpm. La viscosidad mínima se conseguía siempre para un porcentaje de sólidos del 70% (450 cps a 12 rpm), con lo cual está dentro del rango que debe presentar un buen caolín para la mayoría de sus aplicaciones industriales (≤ 500 cps para un 70% de sólidos).

La blancura en crudo de la fracción $<100\mu\text{m}$ del caolín es del 65%, y aumenta al 83% para la fracción $<20\mu\text{m}$, debido a la disminución de impurezas oscuras en esa fracción. Este último valor unido a la facilidad de dispersión y al elevado porcentaje de fracción $<20\mu\text{m}$ lo hacen aconsejable para su uso como carga de papel y pinturas. Sin embargo, el desorden estructural que presenta la caolinita impide que sea recomendable para la fabricación de caucho (Yvon et al, 1980).

Respecto a sus propiedades cerámicas, este caolín presenta un límite líquido del 48% y un límite plástico del 34%, con un rango de cocción ideal entre 1050 y $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Todo ello indica que puede ser un material cerámico de cierta calidad, aunque con una contracción lineal ligeramente alta. La blancura de la fracción $<20\mu\text{m}$ disminuye a menos del 60% después de la cocción, debido a la liberación del hierro procedente de la destrucción de vermiculita. Esto hace que no se pueda utilizar en cerámica blanca, aunque sí para pastas de lozas y sanitarios.

En resumen, se puede indicar que el caolín estudiado podría utilizarse como carga para la fabricación de papel, plásticos y pinturas, y en cerámicas que no requieran altos porcentajes de blancura después de la cocción.

Referencias

- BEBIEN, J. (1983): L'association ignée de Géuvguéli. *Ofoliti*, 8(3): 293-302.
- MERCIER, J. (1968): Etude géologique des zones internes des Hellenides en Macedoine central (Grèce). 1^{re} Thèse. *Ann. Geol. des Pays Hellen.*, 20: 596 pp.
- MICHAILIDIS, K.; TSIRAMBIDES, A. y TSAMANTOURIDIS, P. (1983): Kaolin weathering crusts on gabbroic rocks at Griva, Macedonia, Greece. *Applied Clay Science*, 8, 19-36.
- YVON, J.; CASES, J.M.; LIETARD, O.; GARIN, P. y LHOTE, F. (1980): Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels chargés. *Clay Minerals* 15, 351-368.

ESTUDIO MINERALÓGICO DE ARCILLAS CERÁMICAS DE RINCÓN DE SOTO (LA RIOJA)

E. BALLBE⁽¹⁾, J. NAVARRETE LOPEZ-COZAR⁽²⁾ y C. DE LA FUENTE CULLELL⁽³⁾

(1) Dpto. de Productos Naturales, Biol. Vegetal Sanitaria y Edafología. Universidad de Barcelona.

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

(3) Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Universidad de Barcelona.

La caracterización mineralógica de los materiales detríticos destinados a constituir materia prima para la industria cerámica es un tema de gran interés desde la perspectiva del aprovechamiento industrial de estas mineralizaciones, puesto que su identidad mineralógica es el factor condicionante de mayor importancia sobre un comportamiento cerámico.

El presente trabajo forma parte de un estudio más amplio que trata de establecer la mineralogía y aptitudes cerámicas de las arcillas de los yacimientos de La Rioja, y se concreta en el estudio del yacimiento de Rincón de Soto y en las determinaciones de la mineralogía y quimismo de estos materiales detríticos.

En este trabajo se ha realizado en primer lugar un estudio del marco geológico en el que se encuentra ubicado el yacimiento de Rincón de Soto (La Rioja). Posteriormente se ha procedido a realizar un muestreo sistemático del yacimiento que presenta niveles muy potentes de hasta 50 metros, de alternancia de limos y arcillas rojas con intercalaciones de areniscas y otras intercalaciones de niveles muy finos de yesos, en algunas zonas. Sobre las muestras recogidas se ha realizado un análisis granulométrico para diferenciar las distintas fracciones. Para la caracterización mineralógica se ha practicado el análisis por DRX, y el análisis químicos se ha efectuado con la aplicación de ICP.

El estudio geológico revela que estas arcillas forman parte de la denominada "Formación Alfaro", que es característica del Mioceno del valle del Ebro, y abarca pisos y niveles del Aquitaniense inferior, el Burdigaliense y el Vindoboniense, y la integran niveles de limos, arcillas y areniscas rojas. Estos materiales provienen de sedimentaciones detríticas en cubetas lacustres, algunas bastante extensas, lo que propició formaciones muy potentes. Es característica la poca cementación de las areniscas de estos depósitos, las cuales, se deshacen con facilidad.

Los niveles arcillosos que constituyen el yacimiento de Rincón de Soto son muy potentes y, con pequeñas intercalaciones, alcanzan los 30 metros de potencia. Se explotan para la fabricación de ladrillería de diversos tipos y material cerámico de construcción (teja, bovedilla, rasilla, etc).

El análisis granulométrico revela que la proporción de la fracción arcilla en el conjunto del sedimento es muy elevada, alcanzando, en todas las muestras, valores por encima del 48% , que asciende al 63% si le sumamos la fracción limo. El análisis mineralógico por DRX ha determinado que los minerales de la arcilla representativos pertenecen a la asociación illita-clorita en las fracciones finas, a las que se añade el cuarzo en las fracciones más gruesas.

El análisis químico elemental ha permitido un seguimiento de la presencia de diversos cationes (Cu, Pb, Zn, Sr, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K y Ti), algunos mayoritarios, y otros como simples trazas (detectados en ppm) que, además de ofrecer un buen camino para la determinación del quimismo de estos materiales detríticos-, permite establecer diferencias entre las muestras del yacimiento por la distinta "receptividad" de unas u otras para albergar determinados grupos catiónicos.

CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CERÁMICAS DE ARCILLAS EMPLEADAS EN MATERIALES ARQUEOLÓGICOS EN EL RINCONCILLO (CÁDIZ)

J. M. MESA y A.J. POLVORINOS

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

Se han estudiado las arcillas de cuatro afloramientos situados en las proximidades del alfar romano de El Rinconcillo (Cádiz), con objeto de identificar las materias primas originales que se usaron en la manufactura de ánforas y otras piezas arqueológicas, excavadas en el mismo. Los afloramientos corresponden a los tramos inferiores del flysh margo-areniscoso micáceo que forma la Unidad de Algeciras.

Los análisis granulométricos presentan porcentajes del orden del 40 % en fracción menor de 2 micras para dos de las muestras, en tanto que en el resto no se alcanza el 20 % de fracción fina. La composición mineralógica de las muestras totales permite diferenciar dos tipos en relación con la presencia o ausencia de carbonatos, todas poseen cuarzo y feldespatos en diferentes proporciones. Respecto a los filosilicatos, también se encuentran porcentajes diferentes de caolinita, illita y esmectitas.

Se han elaborado probetas de las muestras y se han sometido a tratamientos térmicos para evaluar las características cerámicas (Contracción y capacidad de absorción de agua), y determinar las fases minerales formadas a alta temperatura. El contraste de los datos obtenidos, con los que suministran las piezas arqueológicas (Presencia de espinelas, hematites y cristobalita), ha permitido establecer un rango de temperaturas de trabajo entre 700°C y 950°C, según las piezas. De igual forma se han podido excluir las arcillas carbonatadas como materias primas.

CARACTERIZACION MINERALOGICA Y PROCESADO DIGITAL DE IMAGENES DE LAS CERAMICAS ROMANAS DEL ALFAR DE EL RINCONCILLO (CADIZ)

A.J. POLVORINOS

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

La excavación del alfar de El Rinconcillo (Cádiz), incluye tres sectores en que se han realizado otras tantas intervenciones arqueológicas, en los que se se han encontrado estructuras arquitectónicas de diversa entidad y abundante material cerámico.

El estudio realizado afecta el último sector estudiado, en el que se han determinado tres etapas activas del complejo alfarero de acuerdo a una estratigrafía en que han diferenciado cinco fases.

El objeto de éste trabajo es contribuir a través de la caracterización de éstos materiales al análisis de las rutas comerciales establecidas en aquellos momentos entre centros productores y de destino, y en definitiva mejorar el conocimiento de la economía en la antigüedad a través de éstos materiales que son buenos indicadores de dicha actividad económica.

El análisis mineralógico de 13 muestras representativas de los restos cerámicos se ha realizado por difracción de rayos X, lo que ha permitido establecer los tipos de materiales empleados.

La aplicación de técnicas de análisis de imagen a las obtenidas por luz reflejada en secciones pulidas, ha tenido por objeto la cuantificación a nivel mesoscópico de parámetros tales como la porosidad, porcentajes de desgrasante y determinación de sus parámetros de forma.

El análisis de los resultados ha permitido identificar diversos grados de semejanza entre las muestras estudiadas y valorar el interés de estas técnicas para la discriminar la procedencias de los objetos cerámicos estudiados.

ANÁLISIS MINERALÓGICO POR DRX Y SEM/EDX DE FRAGMENTOS CERÁMICOS IBÉRICOS DE UN POBLADO DEL MIJARES (CASTELLÓN)

M.M. JORDÁN, A. BOIX y T. SANFELIU

Dpto. de Ciències Experimentals. Universitat Jaume I. Castellón.

El asentamiento arqueológico objeto de este estudio se ubica en el valle del río Mijares. El análisis estratigráfico de dicho yacimiento ha permitido identificar una serie de niveles que conforman parte de diversas culturas, alcanzando una profundidad de 4 m de potencia. Hasta el momento, las excavaciones realizadas han permitido conocer que el área comenzó a poblarse a finales del siglo VIII a. de C., continuando su desarrollo hasta finales del siglo VI a. de C. o inicios del siglo V a. de C., pasando por momentos de influencias mediterráneas de los fenicios (Gusi, 1985). Todo este abanico de caracteres repercutirá en la creación de la cultura ibérica que se desarrolla hasta la romanización.

En la presente comunicación se hace referencia al estudio de pastas ibéricas halladas en este yacimiento, para ello se ha combinado el estudio mineralógico que ha permitido la caracterización de las fases presentes, aportando datos orientativos sobre las características de la materia prima y tratamientos térmicos, con el microanálisis SEM/EDX que ha posibilitado el análisis semicuantitativo de las matrices cerámicas.

Descripción de las cerámicas

Han sido analizados seis fragmentos cerámicos ibéricos, cuya descripción (Clausell, 1988) se expone a continuación:

- Fragmento decorado con filetes rojos. Pasta compacta amarillenta.
- Fragmento informe decorado con filetes rojo vinosos. Pasta compacta gris, con poco desgrasante. Mediados o finales del siglo VI a. de C.
- Fragmento borde de plato, decorado en ambas caras con una tonalidad rojo-marrónceo. Pasta compacta, exteriores rojizos e interior gris claro.
- Fragmento informe, con pasta rojiza compacta. Finales del siglo VI a. de C.
- Fragmento informe decorado con filetes marrón rojizos muy diluidos, sobre fondo amarillento. Pasta gris oscura con desgrasante muy fino. Finales del siglo VI a. de C.
- Fragmento decorado con filetes marrón oscuro. Pasta compacta, por el interior gris y exterior rojizo. Mediados del siglo VI a de C.

Resultados y discusión

El análisis mineralógico por DRX muestra la presencia de cuarzo, feldespatos, restos micáceos, calcita y trazas de hematites, en distinta proporción según cada muestra analizada. Por su color y aspecto podemos distinguir dos tipos de pastas; "pastas amarillentas" compuestas por cuarzo, feldespatos (plagioclasas y ortoclasas) y trazas de calcita, posiblemente de contaminación y "pastas grises" con mayor contenido en carbonatos.

El estudio micromorfológico y químico de la matriz cerámica y del pigmento por microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDX) ha puesto de manifiesto el incremento porcentual de hierro en el pigmento en relación con la matriz de la misma cerámica. En cuanto a la composición de los pigmentos se llega a la conclusión de que están formados casi totalmente por óxidos férricos y pequeñas cantidades de titanio y plomo, pero, en tan pequeña proporción que sólo podemos considerarlos como impurezas naturales que acompañan al hierro. El análisis de área

muestra la diferencia en composición de las matrices rojas, con bajo contenido en calcio y elevada presencia de hierro y las matrices grises con alto contenido en calcio y menor presencia de óxidos férricos.

Referencias

- CLAUSELL, G. (1988): Excavaciones de salvamento en el Torrelló del Boverot d'Almazora. Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de Castellón, nº 13.
- GUSI, F. y OLIVER, A. (1985): La problemática de la iberización en Castellón. Actas de las I Jornadas sobre Mundo Ibérico. Jaen.

Agradecimientos

Los autores desean mostrar su gratitud a la Fundación Caja Segorbe por su interés y colaboración en la realización de este estudio. M.M. Jordán desea mostrar su agradecimiento a la Diputación Provincial de Castellón por la concesión de una beca de investigación bajo cuyo disfrute ha realizado este trabajo. A. Boix agradece a la Conselleria de Cultura, Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana la concesión de una beca de F.P.I.

ESTUDIO MINERALÓGICO Y TEXTURAL DE LADRILLOS DE TRES MONUMENTOS MUDEJARES DE CALATAYUD (ZARAGOZA)

P. LAPUENTE y R. RAMIREZ

Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad Zaragoza.

Se estudió la composición y textura de 42 ladrillos y sus morteros, de tres Monumentos mudéjares, las Iglesias de San Andrés, San Pedro y Santa María, con un triple objetivo: a) comparar la composición de las distintas partes de cada Edificio, o entre conjuntos del mismo Monumento en los que se suponía una cierta diferencia cronológica en su construcción; b) comparar la composición de los ladrillos de los distintos Monumentos muestreados; c) comprobar si existía alguna relación entre composiciones diferentes y etapas constructivas diferenciadas.

Las muestras fueron estudiadas mediante microscopía de luz transmitida y difracción de rayos X, seleccionándose varias muestras para un posterior estudio de datación por termoluminiscencia (TL)¹.

En los análisis de TL se siguió el método de grano fino (Zimmerman, 1971). Se calcularon la dosis anual y total de cada muestra, y en el cálculo de la datación se contemplaron los errores aleatorios y sistemáticos según el método de Aitken (1976).

En la Iglesia de San Andrés, el problema a estudiar se centró en comprobar si existía alguna diferencia notable en la composición y textura de los ladrillos de la Iglesia y de la Torre, así como entre las distintas partes de la Torre, ya que se barajaba la hipótesis de una diferencia de al menos dos siglos en su cronología de construcción. Así se muestrearon ladrillos y morteros de la parte interna y alma del muro de la Torre a distintas alturas, se tomaron varias muestras de la fachada principal y de los pilares del Templo, así como una muestra del sustrato para el análisis de TL.

En San Pedro, se suponía que su Torre, de planta cuadrada y estructura de alminar con ausencia de decoración de ladrillo, no era coetánea con la Iglesia, pensándose que pudiera ser anterior. Con la misma inquietud de investigar las similitudes o diferencias entre las distintas partes del Conjunto, se muestrearon el alma del muro de la Torre, a diferentes alturas, varios pilares y una muestra del sustrato.

En el Conjunto histórico-artístico de Santa María se considera, según las fuentes documentales, que existen con certeza, diversas etapas constructivas. El claustro, de planta rectangular, parece haber sido construido en la segunda mitad del siglo XIV; en la Torre, se carece de datación fiable para las partes inferiores y se cree que el cuerpo de campanas sea de los siglos XVI-XVII. Se muestrearon la Torre, a diferentes alturas, y varios pilares del claustro. Desgraciadamente, el reducido tamaño de las muestras no fue suficiente para su estudio por TL.

El estudio mineralógico de los ladrillos permitió identificar entre los componentes de la pasta: filosilicatos (en su mayoría ilitas), carbonatos (calcita y ocasionalmente dolomita), cuarzo, feldespatos, yeso, hematites y algunos minerales progradados (diópsido, wollastonita, essenita, gehlenita). Entre los componentes desgrasantes se diferenciaron: cuarzo, cuarcitas, grauvacas, lutitas ferruginosas, carbonatos (principalmente calcita) y yeso lenticular.

Por lo que respecta al análisis del mortero utilizado entre los ladrillos de los Conjuntos estudiados, no se ha observado ninguna variación composicional destacable, únicamente

presenta ciertas diferencias el empleado en el claustro de Santa María, con un mayor porcentaje de áridos y muy escaso de yeso como aglomerante, respecto al contenido del resto de muestras.

El estudio composicional y textural de los ladrillos permitió diferenciar varios grupos atendiendo a los siguientes criterios: Composición mineral de la pasta y de los desgrasantes; Homogeneidad o heterogeneidad textural; Proporción pasta/desgrasantes; Comportamiento isótropo o anisótropo de la pasta; Tamaño, forma y proporción de los desgrasantes; y Color de las muestras.

La variabilidad de estas características no es, en general, muy acusada, por lo que escasas diferencias entre los ladrillos sirvieron para establecer una sistemática de diferenciación de grupos y plantear posibles variaciones en la cronología y / o centro de abastecimiento del material, teniendo en cuenta además las modificaciones ocasionadas en el proceso de elaboración del producto (en la cocción, fundamentalmente). Atendiendo a las agrupaciones composicionales y texturales establecidas para cada Conjunto se extrajeron consideraciones sobre la posible relación entre la similitud de características y su ubicación en el Monumento.

A través de los análisis de TL se obtuvieron edades comprendidas entre los siglos XIV y XIX. En general, las muestras analizadas resultaron ser más recientes de las supuestas, sin embargo sirvieron para diferenciar cronológicamente varias etapas constructivas, observándose una adecuada concordancia con las diferenciaciones establecidas previamente a través del estudio mineralógico-textural.

Referencias

- AITKEN, M.J. (1976): Thermoluminescence age evaluation and assessment of error limits: revised system. *Archaeometry* 18, 233-238.
- ZIMMERMAN, D.W. (1971): Thermoluminescence dating using fine grains from pottery. *Archaeometry* 13, 9-52.

¹ Los análisis de Termoluminiscencia se realizaron en el "Research Laboratory for Archaeology and the History of Art" de la Universidad de Oxford (Reino Unido) aprovechando una estancia de investigación de una de las autoras de este trabajo. Agradecemos a sus miembros, particularmente a los Drs. Tite, Clark y Doherty, su amabilidad y atención prestada.

CARACTERIZACION Y POSIBILIDADES DE APROVECHAMIENTO DE LAS ARENAS SILICEAS DE LA UNIDAD ALJIBE (OLVERA, CADIZ)

M. LEON⁽¹⁾, M.I. CARRETERO⁽²⁾, A. MIRAS⁽²⁾, J. ROBREDO⁽³⁾ y E. GALAN⁽²⁾

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Extremadura.

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

(3) Geominas, S.C.

Las arenas silíceas estudiadas se encuentran en las proximidades de Olvera (Cádiz) y pertenecen a la Unidad del Aljibe, incluida por diversos autores en el Flysch del Campo de Gibraltar. Esta unidad es claramente autóctona y está formada por areniscas cuarcíticas, con limos y arcillas subordinados, en capas de grosor variable, que en conjunto pueden alcanzar los 200 m de potencia. Por consideraciones regionales se les atribuye una edad Oligoceno superior-Mioceno inferior (Chauve, 1968; Bourgois et al., 1972). Constituyen facies proximales de depósitos de valles y cañones submarinos de borde continental (Pendón, 1978).

A partir de un estudio general de reconocimiento en el que se estudiaron diversas muestras superficiales, se seleccionó como zona óptima por su posible interés económico, la situada al NE de Olvera (paraje de Corbones-La Cañada), donde se realizó una prospección de detalle a partir de calicatas y sondeos mecánicos.

Se ha estudiado la distribución granulométrica, composición química de elementos mayoritarios y la composición mineralógica de 155 muestras..

Las principales características granulométricas de las arenas son: 0-20% >0.63 mm, 40-70% entre 0.63-0.1 mm, y entre 30-40% <0.1 mm. Predominan los granos cilíndricos y/o redondeados con valores de esfericidad y redondeamiento moderados (índice de Powers y Krumbein entre 0.5-0.9).

El contenido medio en SiO₂ oscila entre 96-98%, con álcalis <0.5%, CaO+MgO <0.4%, TiO₂ 0.6-0.8%, Fe₂O₃ 0.1-0.3%, y alúmina variable entre 0.3-2%. Se observa una disminución de los álcalis y alcalinotérreos (en especial de estos últimos), y de la alúmina en las fracciones más gruesas, mientras los elementos colorantes (Fe y Ti) muestran un comportamiento inverso.

El cuarzo en el mineral fundamental y a veces exclusivo de estas arenas, con trazas de feldespatos e illita. Se ha detectado también la presencia generalizada de minerales pesados: ilmenita y rutilo, y ocasionalmente zircón, magnetita y goethita.

Estas características del material bruto junto a las grandes reservas y buenos accesos, y teniendo en cuenta las especificaciones requeridas para los principales usos industriales de este tipo de materiales, permiten concluir que son aptas para su utilización en vidrios coloreados, abrasivos, filtros, moldes de fundición y ladrillos refractarios, con un rendimiento bastante aceptable en relación con materiales similares en el ámbito nacional.

Referencias

- BOURGOIS, J.; CHAUVE, P. et PEYRE, Y. (1972): Essai de chronologie des événements tectono-sédimentaires dans L'Ouest des Cordillères Bétiques. C.R.somm. S.G.F. 8, 428-431.
- CHAUVE, P. (1968): Etude géologique du Nord de la province de Cadiz (Espagne méridionales). Mem. IGME, 69, 377 pp.
- PENDON, J.G. (1978): Sedimentación turbidítica en las unidades del Campo de Gibraltar. Tesis Doctoral. Univ. Granada. 261 pp.

LA PIEDRA CALIZA DE LA SIERRA DE ESTEPA (SEVILLA). CARACTERIZACION Y PROPIEDADES

P. ORTIZ⁽¹⁾, E. MAYORAL⁽²⁾, M.A. GUERRERO⁽¹⁾ y E. GALAN⁽¹⁾

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

(2) Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

La sierra de Estepa en la provincia de Sevilla ha constituido desde el siglo XV una fuente importante de suministro de piedra caliza, que se ha utilizado de forma intensiva para la construcción de grandes edificios monumentales, entre otros la catedral de Cádiz y la Fachada Principal de la Universidad de Sevilla.

El objeto de la presente comunicación es describir las características petrográficas, mineralógicas y químicas de las rocas, así como sus principales propiedades físicas de interés técnico. Esta información puede formar parte de un futuro banco de datos de las rocas más frecuentemente empleadas en la construcción de las obras monumentales de Andalucía, que sirva para establecer por comparación las canteras originales de los materiales pétreos de los monumentos.

Desde el punto de vista geológico, la sierra de Estepa, situada al Sur de la población y en los términos de Estepa, Gilena y Pedrera, se engloba dentro del dominio Subbético externo y está formada por la "Unidad de la Sierra de Estepa" (Cruz San Julián, 1974). Constituye un gran antiforme de dirección N-S, cuyo núcleo está formado por una potente serie (400-700 m) de calizas micríticas, oncolíticas y oolíticas del Jurásico inferior y medio, sobre las que se dispone una delgada orla de materiales calizo-margosos del Jurásico superior (25 m), junto con un paquete más potente (650 m) de margas, margo-calizas y calizas margosas con sílex del Cretácico inferior y superior. El muestreo efectuado corresponde a nueve canteras (tres de ellas inactivas) situadas en el núcleo del antiforme.

El análisis petrográfico ha permitido diferenciar 5 tipos texturales de rocas carbonatadas, que son las siguientes:

- 1) Calizas micríticas: dentro de este grupo se han reconocido barros micríticos, biomicríticos y pelletoidales.
- 2) Calizas oncolíticas de grano fino (oncoides < 500 μ). En función de la naturaleza del cemento se han subdividido en oncoesparitas y oncomicritas.
- 3) Calizas oncolíticas de grano grueso (oncoides > 1-2 mm). También se han subdividido según el cemento en oncoesparitas y oncomicroesparitas. Cuando las rocas presentan los elementos texturales (oncoides, granos agregados, cortoides, pisoides, etc) muy heterométricos y de aspecto brechoide, se ha diferenciado como oncocontraesparitas.
- 4) Calizas ooesparíticas: constituidas básicamente por ooides simples y/o compuestos, de tamaño relativamente pequeño (\approx 750 μ) y muy homogéneo.
- 5) Calizas intraesparíticas: sólo se ha diferenciado una muestra que presenta un marcado carácter detrítico con numerosos intraclastos de rocas calcáreas oncolíticas, oolíticas, micríticas y microesparíticas.

Desde el punto de vista mineralógico (DRX) todas las muestras están formadas mayoritariamente calcita, por lo que estas rocas se pueden considerar como calizas muy puras. Esta afirmación se corrobora con los análisis químicos llevados a cabo por diferentes técnicas (ICP, FRX, AA y UV-vis).

El estudio de isótopos estables de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$: -0.634 a 2.332) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$: -3.601 a -0.542 y $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$: 27.197 a 30.351), indica que las calizas se formaron en medios marinos de aguas someras.

Propiedades físicas

Todas las muestras presentan una porosidad total muy baja (<15%) reflejo del alto grado de cementación y empaquetamiento de los elementos texturales de las mismas. Sin embargo se aprecia una gran variabilidad en la distribución del tamaño de poro debido a las diferencias texturales entre las distintas calizas. Esto se traduce a su vez en unos índices elevados de resistencia a la compresión (450-1200 kg/cm²) y a la carga puntual ($I_3(50)$ varía entre 2.5 y 5.2 Mpa).

La absorción de agua por inmersión total a presión atmosférica es baja (<5%). Si bien la cantidad de agua retenida por absorción varía de unos materiales ensayados a otros, todos experimentan una cinética de sorción semejante, cuya velocidad se mantiene prácticamente constante a partir del tercer día de inmersión.

La densidad aparente de las muestras está comprendida en el intervalo 2,3 a 2,7 g/cm³.

La velocidad de propagación de ondas ultrasónicas es relativamente elevada, estando comprendida entre 2.000-3.200 m/s.

Conclusiones

Las características físicas de las rocas estudiadas corroboran la alta calidad de las calizas de la sierra de Estepa como material de construcción, aunque con ciertos matices. Las variedades oncomicroesparita y oncointraesparita de grano grueso son las más apropiadas, frente a los barros biomicríticos o las calizas intraesparíticas cuyo empleo puede llegar a ser prohibitivo. En la actualidad se utilizan fundamentalmente para obtener cemento y cal, y como carga para diversas industrias (papel, pintura, etc), siendo muy escaso su uso como piedra de construcción.

Referencias

CRUZ-SANJULIÁN, J. (1974): Estudio geológico del sector Cañete la Real-Teba-Osuna (Cordillera Bética, región occidental). Tesis Doctorales de la Universidad de Granada, 71, Secretariado de Publicaciones. Universidad de Granada XII, 431 pp.

CATODOLUMINISCENCIA DE LOS MÁRMOL BLANCOS DE LA PENINSULA IBERICA

P. LAPUENTE

Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza.

El mármol blanco fue el material noble más ampliamente utilizado en época romana para elementos arquitectónicos y escultóricos, como ha quedado patente por la gran cantidad de piezas encontradas en los principales yacimientos arqueológicos de *Hispania*¹. Algunos mármoles fueron importados de las principales canteras del Mediterráneo (Carrara, Pentélico, Himeto, Paros, Naxos, Mármara,...) sin embargo, también se tiene evidencia de la explotación de los mármoles locales por la presencia de improntas de extracción antigua en algunas canteras de la península Ibérica y se ha constatado su utilización, mediante análisis petrográficos, en distintas piezas arqueológicas del Museo Nacional de Arte Romano de Mérida y de los principales Museos Arqueológicos Provinciales de España (Lapuente et al, 1988)².

El presente estudio se ha dirigido a la caracterización por la técnica de catodoluminiscencia (CL) de los litotipos característicos de las principales canteras de mármol blanco extraído en la Península Ibérica, con el objeto de complementar las caracterizaciones texturales y composicionales realizadas con anterioridad (Lapuente, en prensa), y contribuir así a fijar los rasgos principales de identificación de estos mármoles para su aplicación arqueométrica. En los últimos años, esta técnica ha sido aplicada con éxito tanto en muestras de las principales canteras de mármoles clásicos, como en piezas arqueológicas (Barbin et al, 1989, 1991, 1992; Chamay et al, 1990).

Los minerales catodoluminiscentes presentan la propiedad de emitir luz después de haber sido sometidos a una fuente de excitación, o haz de electrones, que es aplicada sobre la superficie de la muestra pulida en una cámara al vacío. En los carbonatos, esta propiedad refleja diferencias de concentración de elementos traza, principalmente de Mn²⁺ y Fe²⁺. En términos generales, se conoce que el Mn²⁺ actúa como elemento activador y el Fe²⁺ como elemento inhibidor de la CL, siendo suficiente una pequeña concentración del primer elemento (variable según la cantidad de Fe²⁺) para apreciar esta propiedad.

Se ha aplicado esta técnica a muestras de mármol blanco de las siguientes canteras, agrupadas por su proximidad geográfica e idéntico contexto geológico:

Las canteras del grupo 1 (Macael, Chercos, Lubrín Córdar y Líjar), forman parte del Grupo Mulhacén del Complejo Nevado-Filábride, en la Sierra de Filabres (Almería). Las del grupo 2 (Mijas, Alhaurín de la Torre, Alhaurín el Grande, Coín y Monda) se ubican en Sierra Blanca y Sierra de Mijas, en la provincia de Málaga, dentro del Complejo Alpujárride. El resto de grupos forman parte del Macizo Hespérico en la Zona de Ossa Morena: Almadén de la Plata, en la Sierra de los Covachos (Sevilla), constituye el grupo 3; Alconera, en Sierra Gorda (Badajoz), el grupo 4; Viana do Alentejo forma parte del Macizo de Evora-Beja, en Portugal y constituye el grupo 5, y por último, las canteras del grupo 6 (Pardais, Estremoz, Vilaçosa, Souzel y Borba) se localizan en el Anticlinal de Estremoz (Portugal).

Se han determinado tres características de catodoluminiscencia: Color (Naranja, Rojo, o ambos) Intensidad (Débil, Media o Fuerte) y Distribución de CL. (Homogénea, Heterogénea, Parcheada, Relicta). Estas características se han contrastado con la composición mineralógica

(Calcita y/o Dolomita), principal y accesoria, determinada por difracción de Rayos X, y con los rasgos texturales, forma de los límites de los granos cristalinos y tamaño de grano (Mínimo, Medio, Máximo). Igualmente, se ha comparado la intensidad observada de CL con las concentraciones de Fe⁺⁺ y Mn⁺⁺ de cada litotipo.

Respecto al Color de CL se ha comprobado la asociación Calcita-Naranja y Dolomita-Rojo Anaranjado. Por lo que se refiere a la Intensidad de CL se ha observado una clara relación entre máxima concentración del elemento activador (Mn) y máxima intensidad, presentando, en términos comparativos, una intensidad fuerte de CL superando el umbral de 100 ppm. Igualmente, una baja concentración en Mn (incluso inferior a 10 ppm) ha sido suficiente para observar su luminiscencia. Por otra parte, se ha deducido que la existencia del elemento inhibidor (Fe) afecta mayormente a los litotipos con baja concentración de Mn, especialmente en los que no superan los 25 ppm de este elemento.

En líneas generales, puede concluirse que la aplicación de esta técnica a los mármoles de la península Ibérica, sólo puede ser utilizada, con fines arqueométricos, en combinación con sus características texturales y composicionales.

Referencias

- BARBIN, V.; RAMSEYER, K.; DECROUEZ, D. y HERB, R. (1989): *Marbres blancs, caractérisation par cathodoluminescence*. C. R. Acad. Sci. Paris, 308, 861-866.
- BARBIN, V.; RAMSEYER, K.; BURNS, S.J.; DECROUEZ, D.; MAIER, J.L. y CHAMAY, J. (1991): *Cathodoluminescence signature of white marble artefacts*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 185, 299-308.
- BARBIN, V.; RAMSEYER, K.; FONTIGNIE, D.; BURNS, S.J. y DECROUEZ, D. (1992): *Differentiation of blue-cathodoluminescing white marbles*. In: "Ancient Stones: Quarring, Trade and Provenance", M. Waelkens, N. Herz & L. Moens, ed. Act. Archaeol. Lovaniensia Monogr., 4, 231-235.
- CHAMAY, J.; MAIER, J.L.; MOENS, L.; DE PAEPE, P.A.; BARBIN, V.; RAMSEYER, K.; DECROUEZ, D.; ROOS, P. y WAELEKENS, M. (1990): *L'origine des marbres blanc de quelques statues du Musée d'art et d'histoire de Genève. Etude scientifique pluridisciplinaire*. Antike Kunst 33, 2-11.
- LAPUENTE, P.; CISNEROS, M. y ORTIGA, M. (1988): *Contribución a la identificación de mármoles españoles empleados en la antigüedad. Estudio histórico y petrológico*. Not. Arqueol. Hisp., 30, 255-274.
- LAPUENTE, P. (en prensa): *Mineralogical, petrographical and geochemical characterization of white marbles from Hispania*. ASMOSIA Conference Proc., Archetype Publ. & Book, London.

¹ Nombre romano de la península Ibérica

² Este programa de investigación, desarrollado durante 1984-1991, abarcó el estudio de más de un millar de muestras arqueológicas, y varios cientos de muestras de canteras locales y extranjeras. Fue financiado por el Ministerio de Cultura (ICRBC) y coordinado por el Dr. Sánchez Cela, Catedrático de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Zaragoza.

ALTERACIÓN DE MATERIALES EN EL PALACIO EPISCOPAL DE MURCIA

R. ARANA y C. PÉREZ SIRVENT

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

El Palacio Episcopal de Murcia presenta una alteración muy importante en sus cuatro fachadas tanto en los materiales básicos como en los diversos motivos ornamentales que revisten el conjunto (molduras, frisos y rocallas). Los efectos son mucho más acusados en las partes inferiores del edificio, en las que se ha hecho un mayor uso de materiales naturales. Las principales rocas utilizadas en este monumento son bioesparitas arenosas y calcarenitas procedentes de diversas canteras del Mioceno medio-superior en las estribaciones orientales de la Sierra de Carrascoy, próxima a Murcia y fácilmente alterables debido a su naturaleza y al cemento carbonatado de las areniscas. También se encuentran calizas dolomíticas de grano muy fino, mucho más compactas que se han utilizado principalmente en zócalos y bases. La degradación de las rocas se ve favorecida en este monumento por la existencia de varios sistemas de pequeñas fracturas y grietas producidas por asientos diferenciales que afectan en grado variable a todo el conjunto. Asimismo, los motivos pictóricos que decoran la fachada principal se han visto afectados también por estos procesos y en buena parte se han borrado.

Las formas de alteración son muy variadas y dependen de las rocas implicadas; en su mayor parte indican una degradación avanzada de los materiales naturales empleados. Las más características son arenización, alveolización, acanaladuras, excavación, descamaciones, costras y eflorescencias junto a una importante alteración antropogénica en elementos de infraestructura y en determinadas zonas una bioalteración por organismos inferiores. Todo ello justifica que se esté efectuando en la actualidad una restauración importante en el palacio, aunque ya en otras anteriores se reemplazaron numerosos bloques y sillares.

Para conocer la situación global de los procesos de degradación, se ha efectuado un muestreo detallado de los diversos materiales representados en el exterior del edificio tanto a nivel de la planta baja como de las dos superiores con un total de 115 muestras correspondientes a los siguientes grupos: rocas más o menos alteradas (71), costras y material terroso (10), morteros y argamasas (27) y ladrillos y materiales de alteración (7), que posteriormente se han estudiado por difracción de rayos X, microscopía de luz transmitida y análisis químico de componentes mayoritarios y trazas por absorción atómica, FRX e ICP.

La composición mineralógica de las rocas carbonatadas es muy homogénea, con calcita y cuarzo como componentes mayoritarios junto a pequeñas cantidades de dolomita, yeso, feldespatos y filosilicatos en las más alteradas. El estudio difractométrico muestra una estrecha correlación con el grado de alteración de los materiales, de forma que el contenido en calcita disminuye gradualmente a medida que las muestras van perdiendo coherencia mientras que aumenta la proporción relativa de cuarzo, yeso, dolomita y filosilicatos. En varias muestras de eflorescencias aparecen algunos sulfatos hidratados de magnesio, como pentahidrita, hexahidrita y epsomita. La presencia de filosilicatos solo se ha detectado en un número pequeño de muestras y están formados por moscovita, clorita y trazas de caolinita. Los feldespatos están representados por plagioclasa muy alterada, como se comprueba en el estudio óptico. En un número más reducido de muestras se ha observado la presencia de jarosita

formada a partir de la oxidación en medio ácido de diseminaciones de menas de hierro en la caliza, lo que ya indica condiciones avanzadas de alteración.

Los aspectos texturales más característicos son la elevada porosidad producida por disolución progresiva de la calcita, tanto en la trama como en la matriz, la marcada heterometría de grano y la existencia de numerosos sistemas de fisuras cuyo avance da lugar a una compleja red con abundantes cavidades interconectadas que producen una desagregación muy importante de la roca, dando lugar a las formas más acusadas de alteración.

En la tabla se ofrece un resumen de la composición mineralógica de algunas muestras representativas con el contenido en calcita, dolomita, cuarzo, filosilicatos, feldespatos y yeso.

Muestra	Tipo	Calc.	Dol.	Q	Fil.	Fdp.	Yeso
PE-1	Costra	26	8	55	0	6	5
PE-3	Caliza alterada	8	0	70	17	4	1
PE-4	Costra	97	0	3	0	0	0
PE-7	Costra	83	7	1	1	0	8
PE-9	Argamasa	42	19	3	0	5	31
PE-11	Caliza alterada	32	16	23	0	13	16
PE-16	Caliza alterada	80	0	10	0	0	10
PE-22	Caliza alterada	33	18	15	30	4	0
PE-30	Caliza alterada	86	8	6	0	0	0

El estudio químico revela un gran contenido en CaO y SiO₂ en la mayoría de las muestras y de Al₂O₃ y Fe₂O₃ en las más alteradas. Los valores de MgO se correlacionan directamente con la abundancia de dolomita y los alcalinos raramente superan el 1 %.

Los componentes minoritarios más significativos son Cl, S, K y Pb, con amplias fluctuaciones según el tipo de muestras y su grado de alteración. El Cl varía entre 40 y 2.000 ppm, el S entre 300 ppm y 2.40 % en las muestras más ricas en yeso y el K entre 500 y 4.600 ppm. Por otra parte, la determinación del contenido en plomo en 20 muestras de argamasas recogidas a distinta altura de la fachada principal indica unos valores que oscilan entre 9 y 30 ppm, observándose una mayor acumulación en las muestras tomadas entre los 4 y los 5 m sobre la altura del suelo. Este elemento es de gran importancia como parámetro indicativo de la exposición de la fachada a los agentes agresivos, principalmente de los gases producidos por la circulación de vehículos en la zona, tráfico que en la actualidad está suprimido.

En conjunto se observa que los procesos de alteración se han visto favorecidos tanto por las características intrínsecas de los materiales originales como por las condiciones climatológicas locales (elevada humedad relativa y fuertes oscilaciones térmicas), a cuyos efectos se ha añadido la contaminación ambiental derivada de un intenso tráfico en la zona, con elevados contenidos medios en CO y SO₂.

Referencias

PÉREZ, C.; ARANA, R. y GARRIDO, M.M. (1993): Rocas ornamentales utilizadas en la construcción de la fachada del Palacio Episcopal de Murcia. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 16-1, 8-9.

ESTUDIO DE LAS CANTERAS DE PROCEDENCIA DE LA ROCA MONUMENTAL DE LA CIUDAD DE LORCA (MURCIA)

J.M. HERNÁNDEZ, M.A. MANCHEÑO, M.T. FERNÁNDEZ y R. ARANA

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

La ciudad de Lorca ha sido declarada monumento histórico artístico en su totalidad debido a la gran cantidad de edificaciones religiosas, civiles y casas blasonadas que se integran en su casco urbano entre las que se encuentran algunas de época romana, aunque las de mayor esplendor corresponden al siglo XVIII. Haciendo una recopilación de datos históricos encontramos que existen tres canteras de donde presumiblemente proceden las principales rocas de construcción utilizadas en estos monumentos: Angosto del Río, Los Pilonos y Murviedro, localizadas en una formación Tortoniense que pertenece a la serie miocénica de la cuenca de Lorca (fig. 1), que reposa sobre un sustrato bético indiferenciado (Pérez Lorente et al., 1992; Rodríguez Estrella et al., 1992; Mancheño Jiménez et al., 1992).

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las canteras mediante técnicas de campo, difracción y fluorescencia de rayos X y microscopía de luz transmitida, para determinar las fases cristalinas y los principales elementos traza representados en ellas, a fin de poder correlacionarlas con los materiales empleados en la construcción de la Colegiata de San Patricio y el Palacio de Guevara, los dos monumentos más relevantes de la ciudad.

Cantera del Angosto del Río. Situada geográficamente en la rambla de los Corales (A, fig. 1) se trata de una biocalcarenita de color blanco a amarillo pálido (2,5 Y 8/2 a 5Y 8/3), constituida por calcita (>80%), dolomita y cuarzo; al microscopio se identifica como una biopelmicrita arenosa, con abundantes restos de foraminíferos y pellets. Como elementos traza determinantes se encuentran Fe, Mn, As, Pb y Al, en su mayor parte relacionados con diseminaciones de menas primarias en la roca.

Cantera de los Pilonos. Situada en la rambla del mismo nombre (B, fig. 1), pertenece a un tramo de unos 18 m. de potencia de calcarenitas de color beige-claro (5Y 8/2), masivas, compactas y zoógenas, con niveles detríticos. Están constituidas por calcita (70%), dolomita (20%) y algo de cuarzo y filosilicatos; al microscopio aparecen abundantes intraclastos calizos con cuarzo monocristalino y policristalino con algunos cristales de granate, estauroлита y rutilo. Los elementos traza encontrados en los carbonatos son Fe, Mn, As, Pb y Al.

Cantera de Murviedro. También recibe el nombre de San Lázaro por su proximidad al barrio de dicho nombre en el extremo oeste de la ciudad (C, fig. 1). Esta es la cantera de mayores dimensiones y presenta varios frentes de explotación. Está formada por un tramo de unos 75 m. de areniscas rojas (2,5 YR 6/4 a 10R 5/4), compuestas por calcita, cuarzo, algo de dolomita y filosilicatos; al microscopio se observa una matriz arcillosa con cemento calizo-ferruginoso y concreciones de óxidos de hierro. También presentan abundantes fragmentos de rocas metamórficas (filitas, cuarcitas y esquistos) y cristales de feldespatos (plagioclasas sodocálcicas), turmalina, glauconita, clorita, circón y moscovita. Además existe un nivel similar al anteriormente descrito de los Pilonos. En los carbonatos presentes en este tramo los principales elementos traza identificados por fluorescencia de rayos X son Mn, As, Pb, y Al.

Se observa una gran coincidencia en los elementos minoritarios de los carbonatos de las tres canteras estudiadas, aunque en detalle se encuentran algunas diferencias en la abundancia relativa de los mismos, así como en la presencia o no de As.

Tras el estudio de varias muestras de los citados monumentos mediante las mismas técnicas descritas, se observan analogías muy importantes tanto en los aspectos texturales de las muestras como en las fases cristalinas representadas, abundancia relativa y similares elementos traza. Asimismo, la fracción arcilla extraída de diversas rocas de estas canteras y de varias muestras de los dos monumentos presenta los mismos componentes, illita y clorita y ausencia de esmectitas, por lo que existen suficientes pruebas para indicar que estas canteras proporcionaron los principales materiales para la construcción de la Colegiata de San Patricio y el Palacio de Guevara de esta ciudad.

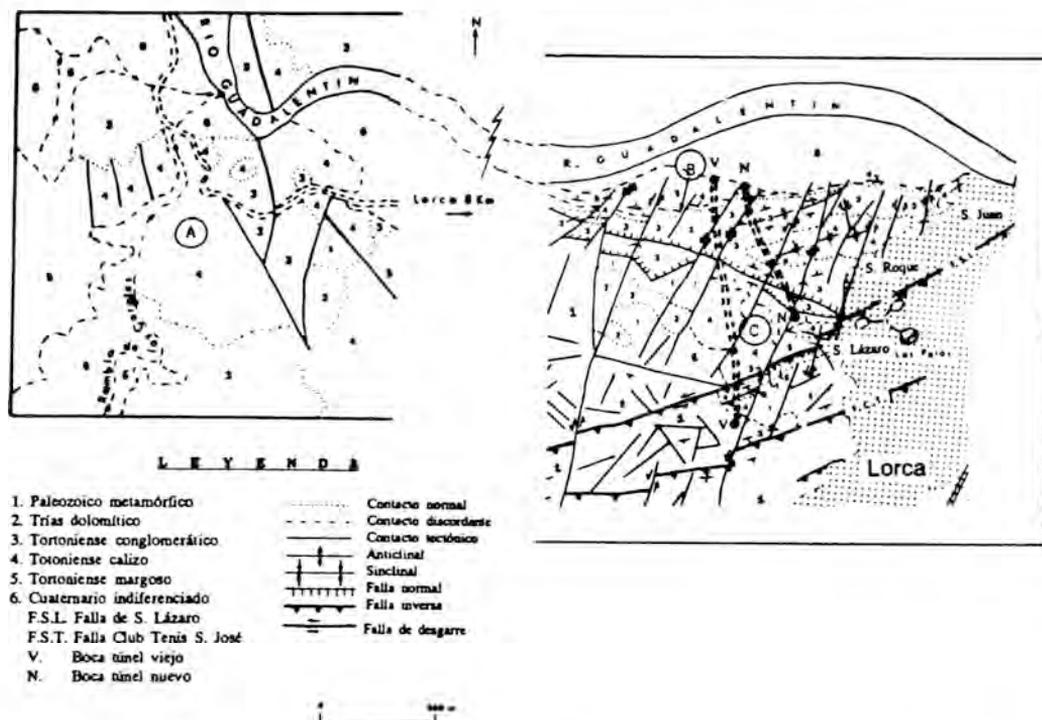


Fig. 1.- Mapa geológico de los alrededores de Lorca. Adaptado de Gillén Mondéjar (1994) y Rodríguez Estrella y Mancheño (1993).

Referencias

- GUILLÉN MONDÉJAR, F. (1994): Evolución espacio-temporal de la cuenca de Lorca (Murcia). Aspectos geológicos y mineralógicos básicos. Tesis Univ. Murcia, 465 págs.
- MANCHEÑO JIMÉNEZ, M.A.; FERNÁNDEZ TAPIA, M.T.; GUILLÉN MONDÉJAR, F.; ARANA, R. y LÓPEZ-AGUAYO, F. (1992): An introduction to the clay mineralogy of the Lorca basin (Murcia, Spain). *Miner. Petrogr. Acta*, XXXVA, 89-97.
- PÉREZ LORENTE, F.; RODRÍGUEZ ESTRELLA, T.; SERRANO, F.; MANCHEÑO, M.A.; GUILLÉN MONDÉJAR, F.; ARANA, R.; LÓPEZ-AGUAYO, F. y FERNÁNDEZ TAPIA, M.T. (1992): Contribución a la bioestratigrafía de la cuenca de Lorca (Murcia). *Actas III Congr. Geológ. de España*, 1, 185-190.
- RODRÍGUEZ ESTRELLA, T.; MANCHEÑO, M.A.; GUILLÉN MONDÉJAR, F.; LÓPEZ-AGUAYO, ARANA, R.; FERNÁNDEZ TAPIA, M.T. y SERRANO, F. (1992): Tectónica y sedimentación neógena en la cuenca de Lorca (Murcia). *Actas III Congr. Geológ. de España*, 1, 201-206.
- RODRÍGUEZ ESTRELLA, T. y MANCHEÑO JIMÉNEZ, M.A. (1993): La neotectónica de Lorca y sus alrededores en relación con la actividad actual de la falla de Alhama de Murcia. Análisis de las grietas del túnel de Lorca y de los barrios altos de esta ciudad. *V Reun. Nac. Geol. Amb. y Ord. Terr.*, 2, 709-715.

CARACTERIZACION DE MATERIAL DE CANTERAS Y COMPARACION CON SILLARES DE MONUMENTOS CORDOBESES

L. MONTEALEGRE⁽¹⁾, J. BARRIOS⁽²⁾ y F. ROS⁽³⁾

(1) Dpto. C. y Rec. Agrícolas Univ. Córdoba.

(2) Dpto. Q. Inorgánica. Univ. Córdoba.

(3) Cementos Asland S.A., Córdoba.

Una rápida mirada a nuestros monumentos más significativos pone en evidencia un alto grado de alteración. En cualquier restauración se deben realizar estudios previos, no solo de índole histórica, artística y estructural sobre la arquitectura del edificio, sino también sobre las características litológicas y propiedades de los materiales que lo componen.

La gran diversidad litológica en los sillares de los principales monumentos de Córdoba, hace que nos centremos en las rocas más frecuentes encontradas: biocalcarenitas y areniscas calcáreas. Su procedencia es sólo presumible, y pertenecen a canteras ubicadas en la formación "Facies de Borde", del Tortoniense marino de la Depresión del Guadalquivir.

En este trabajo se estudian varias canteras más o menos próximas a la ciudad de Córdoba, comparando sus características con las de sillares empleados desde la antigüedad en los monumentos cordobeses. Se han empleado las siguientes técnicas: microscopía petrográfica, DRX, fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica, etc.

La formación rocosa estudiada es bastante variable en su litología, tanto en la vertical como en la horizontal. Son visibles 4 grupos rocosos: bioesparitas, biomicrito-arenitas, areniscas calcáreas y biorruditas conglomeráticas (calcáreas). Las más abundantes son las biomicrito-arenitas. Las secuencias sedimentarias difieren de unos puntos a otros a lo largo de la formación rocosa (Montealegre 1990). En Posadas hay tramos de biomicritas compactas y otras biocalcarenitas. En la Albaida hay una gran potencia de biomicritas en el 2º tramo. En Asland se advierten diferencias de unas canteras a otras, y en general hay 3 tramos: areniscas azuladas, biomicritas y bioesparitas muy compactas.

Se ha estudiado también una cantera del Neógeno de la Depresión del Guadalquivir: las calizas de Teba. Son lentejones de biocalcarenitas intercaladas entre las margas azules del Tortoniense Superior, bastante homogéneas y masivas, Las texturas son más groseras (si se comparan con los niveles de la Facies de Borde) y la composición es más caliza. La fauna está bastante fragmentada.

Los cuatro grupos de biocalcarenitas que hemos mencionado, están presentes en la mayoría de los sillares de construcción de muchos monumentos cordobeses, cuyas propiedades, aspecto, constitución, etc, son semejantes a las de las rocas de las canteras de la formación facies de borde.

Las piedras más abundantes en los sillares son: la biomicrita con algo de cuarzo y la arenisca calcarea con fósiles. La composición media suele dar del 50 al 70% de calcita, del 10 al 15% de cuarzo más feldespato (sílice total). Los fósiles son en su mayoría calizos, y llegan a veces a más del 65 % del material carbonatado. La porosidad va desde el 8% hasta el 20 %. La Tabla I indica % en sillares (M-) y canteras (C-).

Tabla I.

Muestra	carbonatos %	sílice %	porosidad %	fósiles %
C-Albaida	<60	25-30	<15	40-50
C-Asland	70-80	7-17	10-15	20-30
C-Posadas	75-85	10-12	8-13	25
C-Teba	85	10	10-14	30
M-bioarenita	65	20	12	20
M-conglomer	60	25	15	15
M-biomicrita	80	10	10	32
M-bioesparita	80-90	<10	<10	40

En la Tabla II se dan las composiciones mineralógicas de canteras (C-) y sillares de monumentos (M-). La semejanza entre ambos grupos es bastante evidente.

Tabla II.

Muestra	cuarzo %	calcita %	ankerita %	feldesp.%	micas %	otros %
C-Albaida	23-28	40-55	0-3	7-12	4-8	2-6
C-Asland	5-15	65-80	2-4	2-5	2-7	2-4
C-Posadas	10-15	70-82	2	3-5	2	0
C-Teba	10-15	80-90	0	2	0	0
M-bioaren.	20-35	25-55	2-4	2-8	3-15	2-5
M-conglom	20-30	35-60	3-8	5-10	3-10	5-10
M-biomicr.	5-12	60-70	3-7	1-4	2-5	2-5
M-bioesp.	<10	80-85	1	<5	<5	2

La microfauna observada en lámina delgada difiere según sea el tipo litológico. En las bioesparitas abundan las heterosteginas y algas calizas, fragmentos de lamelibranquios etc En las areniscas calcáreas suele haber resedimentación y fragmentación, y en los conglomerados los fósiles son menos abundantes.

Las canteras próximas a la ciudad, son evidentemente el origen de muchas construcciones, no sólo romanas, sino también visigóticas, árabes, cristianas, etc. La correlación de datos obtenidos en el muestreo con los de monumentos, nos permite deducir la ubicación posible de las canteras originarias.

Referencias

MONTEALEGRE, L. (1990): Geología de la Depresión del Guadalquivir. *Jorn. de Geograf. Fis. y Análisis Medioambiental*, Córdoba. pp. 61-78.

VALORACIÓN DE LA CALIDAD DE LA ROCA MONUMENTAL DE LA CIUDAD DE ZAMORA

F.J. SÁINZ DE CUETO TORRES y M. AÑORBE URMENETA

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. CEDEX - MOPTMA. Madrid.

En este trabajo se lleva a cabo una valoración de la calidad de la piedra utilizada en las construcciones históricas de la ciudad de Zamora teniendo en cuenta, por un lado, sus características mineralógicas y químicas, y por otro, algunas de sus propiedades mecánicas, como factores internos condicionantes de la respuesta ante las agresiones climáticas y de la contaminación atmosférica.

La roca ha sido utilizada en la construcción de edificios y obras civiles y militares, siendo constituyente fundamental de las principales iglesias de la ciudad casi todas ellas románicas, así como de las murallas medievales. Se trata de un conglomerado cuarzoso procedente del tramo superior silicificado de la Unidad Inferior del Paleógeno continental de la cuenca del Duero, aflorante en el entorno de la localidad (Añorbe et al., 1992, 1993). Se han recogido muestras en cuatro canteras próximas a la ciudad que no se explotan en la actualidad.

El estudio de la calidad de la roca se aborda a partir de los análisis de dos factores principales (Muñoz de la Nava et al., 1989): la alterabilidad y la calidad mecánica.

El deterioro potencial de la roca se puede estimar mediante el estudio de láminas delgadas al microscopio óptico polarizante, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis químico de elementos mayores.

Estas técnicas nos permiten determinar que la piedra objeto de este estudio presenta un deterioro mineralógico bajo, ya que el grado de alteración de los minerales constituyentes es escaso; lo mismo que su índice de meteorización potencial que depende de los contenidos en los elementos químicos más móviles en el transcurso de los procesos de alteración, es decir, Ca, Si, Mg, K y Na.

La alterabilidad de la roca, que depende de su deterioro mineralógico y de su meteorización potencial, es escasa debido a la estabilidad química de las fases que la constituyen.

Para definir la calidad mecánica de la roca se han seleccionado tres ensayos tecnológicos que se han realizado según las normas UNE correspondientes a granitos, debido a que no existen normas adecuadas a este tipo de materiales. El módulo de elasticidad ha sido calculado según la norma ASTM C-469.

La resistencia a la rotura por compresión y por flexión es alta, así como al desgaste por rozamiento. Los valores de estos parámetros determinan que la durabilidad de la roca es bastante elevada.

Se ha clasificado la roca según lo establecido por Deere y Miller (1966). Dicha clasificación se basa en dos propiedades importantes de la roca: la resistencia a compresión simple y el módulo de elasticidad, resultando su resistencia media (958 Kp/cm^2) y su módulo relativo medio (321000 Kp/cm^2).

Se emplea un diagrama de clasificación de Deere (1970) y Hendron (1970) en el que se representa el módulo de Young frente a la resistencia a compresión simple, quedando incluida la roca en el campo del módulo relativo medio y la resistencia media, es decir, el

campo denominado CM que se encuentra situado en posición ligeramente inferior al de la familia de los granitos intactos y similar al de los basaltos y otras rocas volcánicas, y a los de las areniscas y esquistos más resistentes.

Referencias

- AÑORBE, M.; SÁINZ DE CUETO, F.J. y MARTÍN POZAS, J.M. (1992): Study of the porosity system of the monumental stone in Zamora (Spain). Proceedings 7th Inter. Cong. Deter. Conser. Stone, 2, 811-818.
- AÑORBE URMENETA, M.; SÁINZ DE CUETO, F.J.; MARTÍN POZAS, J.M. y DIEZ TORRES, J.A. (1993): Study of patinas on ornamental stone. Proceedings Int. RILEM/UNESCO Congress on the Conser. of Stone and Other Materials, 1, 59-66.
- DEERE, D.U. (1970): Consideraciones geológicas, en *Mecánica de rocas en la ingeniería practica*. Ed: Blume. 15-33.
- DEERE, D.U. y MILLER, R.P. (1966): Engineering classification and index properties for intact rock, Tech. Rept. No. AFWL-TR-65-116, Air Force Weapons Lab. Nuevo Méjico.
- HENDRON, A.J.Jr. (1970): Propiedades mecánicas de las rocas, en *Mecánica de rocas en la ingeniería practica*. Ed: Blume. 34-63.
- MUÑOZ DE LA NAVA, P.; ROMERO ESCUDERO, J.A.; RODRÍGUEZ SUAREZ, I.; GARCÍA ROMERO, E.; CRESPO ROSA, A.; CARRIÓN MOLES, F. y GARBAYO MARTÍNEZ, M.P. (1989): Metodología de investigación de Rocas Ornamentales: Granitos. *Bol. Geol. y Min.*, 100-3, 433-453.

(Este trabajo ha sido realizado en el marco de la Actuación Interna 14-192-0-192 del LCEM y el CEHOPU del CEDEX - MOPTMA)

PARTICLE STRUCTURE CHARACTERIZATION OF CALCINED KAOLIN

J. VELHO and C. GOMES

Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro. Portugal

The study of mineral fillers, pigments and extenders for industrial applications, require the assessment of particle properties such as mean grain size, grain size distribution and particle aggregation.

As a rule, mineral fillers, pigments and extenders are commercialized in powders and, frequently, their particles, either natural or synthetic, are not individualized showing up complex shapes which result from natural or artificial aggregation processes. Particles are real aggregates, simple or multiple, showing structures characterized by different organizations and variable number of internal pores either interconnected or confined. Such structures are common, for instance, in calcined and chemically structured kaolins. Some parameters of the aggregates build up, such as: aggregates mean size, aggregates size distribution, pore number, pore mean size and pore size distribution may increase, for instance, pigment volume or bulking and light scattering coefficient.

The main goal of the present communication is to do the comparison of the data yield by the use of different methods of particle characterization in calcined kaolins with diverse particle structure in order to assess their respective capacities and limitations.

Two portuguese kaolins from two nearby deposits localized in Alvarães, Viana do Castelo (NW of Portugal), characterized by different genesis (one residual and the other sedimentary) and physical, chemical and technological properties were investigated.

For the particle structure study of both non calcined and calcined kaolins the following properties were selected: specific surface area, volume after centrifugation, oil absorption, fluidity and porosity (measured by mercury intrusion).

The experimental data available shows that all the properties can be grouped into two sets, A and B, each one reflecting certain particle structure characteristics. Set A reflects, essentially, particle structure. It comprises oil absorption, volume of intruded mercury and pores mean diameter as well as particle size distribution opening. Set B reflects, essentially, particle dimension and comprises properties such as: specific surface area, fluidity and pores total volume.

X-RAY DIFFRACTION QUANTIFICATION OF CALCIUM CARBONATE FILLERS IN PRINTING & WRITING PAPERS

H. DELGADO and C. GOMES

Dpto. de Geociências. Universidade de Aveiro. Portugal.

X-ray diffraction, despite some restrictions (Parham et al., 1976), permits the identification of the general raw materials commonly used in the paper industry, namely cellulose fibres and minerals, these whenever present above the detection limit of both the method and the equipment utilized. Such identification could be more difficult when more than one mineral species is present because each mineral will simultaneously produce its own characteristic x-ray diffraction and the different patterns could be partially superimposed.

X-ray diffraction provide, indeed, a rapid and reliable analysis very convenient for the quality control of papers with variable pigment contents and for that reason it could be important for the establishment of an effective cooperation between the production sector and the laboratory of quality control.

Besides, for the qualitative and sometimes semi-quantitative determination of mineral pigments in paper some other researchers had proposed the use of several other methods, such as: scanning electron microscopy, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and energy-dispersive X-ray analysis, used either individually or complementary, (Parham and Hultman, 1976; Quackenbush, 1979; Papp, 1980; Ormerod et al., 1988; Davis et al., 1989; Voillot, 1898). X-ray diffraction could be used individually to quantify the mineral pigments present in a sheet of paper. In fact, Bluhm et al. (1984) have used the internal standard method to quantify the mineral filler content of paper sheets. Recently, Velho and Gomes (1992) have used the intensity of the reflection (001) from kaolinite to estimate the amount of kaolin that has been incorporated as filler in paper sheets.

Papp (1980) had proposed a similar quantification using thermoanalytical methods and the relationship between the height of the exothermic peak of kaolinite in DTA curves with the amount of kaolin present in papers. According to this researcher identical procedure may be used in papers made with carbonate fillers, as long as the papers do not contain talc. In that case, carbonates can be determined in TG curves from the weight loss which takes place in the range 700 - 900°C.

All the indirect methods referred to, used for the estimation of mineral contents in papers, pretend to be alternative methods to the ashes determination, a reliable method that has been used for many years for the quantification of the total mineral content. However, it is a time consuming method, since it is necessary to burn slowly, without flame, the cellulose fibres at temperatures that should not affect the crystallochemistry of the mineral pigments which are present. Besides, we must repeat the test at least twice, provided that the determinations do not differ by more than 5% of the mean.

Several printing & writing sheets of paper were produced, considering a target weight of approximately 80 gm², using a Centrifugal Dynamic Vertical Former (Allimand) and 100% bleached hardwood (eucalyptus) pulp, refined at 33° SR, in which had been incorporated variable amounts of calcium carbonate as filler.

The ash content was determined in five samples for each sheet of paper using the standard ISO 2144 (1987). Since, calcium carbonate has been used the temperature of

calcination was fixed at 575 ± 25 °C and maintained up to the integral carbonization of the organic material. The ash content was determined as the average of five determinations.

For each sheet of paper a rectangular cutting with an area about 2 cm^2 was taken and glued to a glass slide of the type used for optical microscope preparations. Also, a cutting from a commercial photocopying paper (Navigator) was prepared. These cuttings were submitted to a monochromatic X-ray beam, Cu-K α radiation ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), produced in a Philips Powder Diffractometer PW 1710 unit, with generator PW 1130/90, vertical goniometer PW 1050/70 and line recorder PM 8203A. The moving speed of paper in the recorder was 1 cm/min and the sample step scanning was 1°/min for the angular range 5-31° (2 θ). The X-ray trace obtained contain the strongest characteristic peaks of calcite and cellulose.

The heights (H) and areas (A) of (104) calcite peak and (002) cellulose peak were measured on each X-ray trace and the ratios of both calcite and cellulose peaks heights and areas were calculated. With the ash values and the measured parameters correlation graphs were built and from them mathematical equations were established. Using both the intensities and the areas of the diffraction peaks (104) of calcite and (002) of cellulose we established the best mathematics equations that can substitute the ashes method when calcium carbonate is used as filler in paper.

From the experimental data extracted from X-ray traces it becomes clear that the best correlations were found to correspond to the cases that involved the calcite and cellulose peak heights ratio, calcite peak height and calcite peak area. The worst correlation was found in the case that involved only the area of cellulose peak, most probably due either to its low crystallinity responsible for very diffuse peaks, or to the partial overlapping of (002) cellulose peak and (102) calcite peak. This explains the difficulty found on the cellulose peak area determination, particularly in situations where cellulose is relatively more abundant.

References

- BLUHM, T.L.; JONES, A. Y. and DESLANDES, Y. (1984): The internal-standard method for qualitative, X-ray determination of inorganic fillers, *Tappi Journal*, vol. 67(7), pp.96-97.
- INTERNATIONAL STANDARD (ISO 2144:1987) - Paper and board - Determination of ash.
- ORMEROD, D.L.; SIMON, G.C. and GIBBON, D.L. (1988): Paper mill additive and contaminant distribution mapping using energy dispersive X-ray analysis, *Tappi Journal*, 71 (4), pp. 211-214.
- PAPP, J. (1980): Investigation of fillers in paper by thermoanalytical methods, *Svensk papperstidning*, 17, pp. 487-493.
- PARHAM, R.A. y HULTMAN, J.D. (1976): X-ray diffraction / EDXA / SEM. A more comprehensive approach to pigment characterization, *Tappi*, vol. 59 (1), pp. 152-153.
- QUACKENBUSH, D. W. (1979): Solving paper problems with light microscopy, *Tappi Journal*, vol. 62(12), pp. 75-78.
- VELHO, J.L. and GOMES, C.S.F. (1992): Aplicação da difracção de raios X no estudo de cargas e pigmentos minerais em papéis para fins gráficos, *Geociências, Rev. Univer. Aveiro*, Vol. 7(1-2), pp. 59-65.
- VOILLOT, C. (1989): Distribution des elements minéraux dans le materiau papier, *J. Minne. Spectrosc. Electron.*, vol. 14, pp. 295-300.

UNA APLICACION DE LOS ESTUDIOS MINERALOGICOS POR DIFRACCION DE RAYOS X A LA RESTAURACION DE PAPEL

J.M. HERRERO⁽¹⁾ y M.D. RODRIGUEZ LASO⁽²⁾

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco.

(2) Dpto. Pintura-Restauración. Universidad del País Vasco.

Se presenta en este trabajo un ejemplo de interdisciplinaridad entre la Mineralogía y las Bellas Artes Aplicadas. Los artistas realizan sus obras (dibujos, grabados, litografías, serigrafías, "collages",...) sobre diversos tipos de soportes derivados del papel, empleando en muchos casos materiales diseñados para otros usos (embalaje, periódico, fotocopia,...). Estos materiales principalmente orgánicos, puesto que la celulosa es el componente mayoritario, sufren procesos de degradación, tanto ambiental como ligados a los materiales y pigmentos empleados en la obra de arte, que deben ser valorados por los restauradores.

Tanto para los estudios experimentales sobre el deterioro del papel, como para conocer la naturaleza de los papeles a restaurar, se requiere identificar el tipo de papel utilizado y en particular qué componentes minerales se han añadido como cargas en el proceso de fabricación. Debe recordarse que el papel es una pasta procedente del secado y prensado de una suspensión acuosa de fibras de celulosa (fibras vegetales, madereras o no), a la que se añade una carga mineral para conferirle determinadas propiedades físicas. Con posterioridad puede aplicarse una película de carga fina o pigmento.

La fibra de celulosa ($C_6H_{10}O_5$), es un polímero con un alto grado de cristalinidad, en torno al 65-70% (Daniels, 1986), cuyos picos principales se sitúan en las regiones de 3.91 \AA ($22.7^\circ 2\theta$) y 5.15 \AA - 5.95 \AA ($15-17^\circ 2\theta$), siendo el primero de ellos más intenso y más o menos agudo según la cristalinidad. Las cargas son minerales naturales o sintéticos que pueden aportar al papel opacidad, blancura, lisura, control de resistencia y receptividad de los tintes (Beazley, 1991). Estas han sido añadidas desde tiempos históricos (los árabes y egipcios añadían calcita, talco o yeso ya en los siglos XVIII y IX).

El estudio que presentamos, el cual forma parte de otro más amplio sobre envejecimiento acelerado de papeles usados por los artistas (Rodríguez Laso, 1992), da cuenta de los análisis mediante difracción de rayos X de 17 muestras seleccionadas de papeles comerciales. Los contenidos en cenizas oscilan entre el 0.01% del Papel Japón al 35.3 % del Papel de Estraza o el 36.0% del Cartón Ondulado, si bien se destacan dos poblaciones con valores en torno al 0.8% y al 9% de contenido en residuo tras la incineración a 950°C .

El método empleado para la identificación mineralógica de las cargas ha sido el cortar piezas planas de papel de $15 \times 20 \text{ mm}$ y apilar varias de ellas hasta un espesor de 1.5 mm. Las mismas se han cargado en un portamuestras de aluminio para su determinación mediante un difractor Philips PW 1710, equipado con goniómetro PW 1050/25, generador PW 1729 y radiación de $\text{CuK}\alpha$ (excitación a 40 kV, 20 mA), rendija automática, monocromador de grafito. La región angular barrida es de $3-63^\circ 2\theta$, con anchura de pasos de $0.02^\circ 2\theta$, y tiempo de medida de 0.4 s. Los resultados han sido evaluados con el software APD2 v. 3.5b de Philips.

Los resultados permiten distinguir seis grupos de muestras. En el primero se incluyen todos los papeles que están exentos de cargas y que solo presentan picos de la celulosa, a saber, el "Hecho a mano", "Japón", "Seda", "Pergamino plástico" y "Periódico". Otro grupo sería el formado por todos los papeles que contienen calcita, es decir, "Cartulina", "Fotocopia" y el "Vegetal" (en el que aparecen trazas de otro componente, quizás talco).

En un tercero se agrupan las muestras de papel con carga de anhidrita, posiblemente con trazas de talco, como "Ingres grueso" e "Ingres fino". Como cuarto grupo de muestras consideramos las que contienen yeso y caolinita: "Papel de Empapelar", "Estraza" y "Cartón".

En un quinto grupo con carga de caolinita y calcita ubicamos el "Papel Tela" y el "Cartón ondulado". Por último existen muestras en las que solo se ha detectado caolinita, como "Papel de Embalar" y "Pergamino".

Cabe destacar que prácticamente no hay talco en las muestras, salvo en los "Ingres" grueso y fino, y en el "Vegetal", en los que se sospecha su presencia. En cuanto a las muestras de papeles de "Empapelar" y "Embalar" posiblemente contengan trazas de cuarzo.

Referencias

BEAZLEY, K. (1991): Mineral fillers in paper. *The Paper Conservation*, 15. 17-27.

DANIELS, V. (1986): Mineral fillers in paper. *The Paper Conservation*, 10. 70-72.

RODRÍGUEZ LASO, M. D. (1992): Degradación mediante envejecimiento acelerado del papel soporte de realizaciones artísticas actuales (óleo y acrílico). Tesis doctoral. Univ. País Vasco. 410 p.

RELACIONES ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS GEOTÉCNICAS Y LA MINERALOGÍA DE UNA FORMACIÓN ARCILLOSA PROFUNDA EN LA CUENCA DEL DUERO

J.A. DIEZ TORRES, A. PERUCHO y C. OLALLA

Laboratorio de Geotecnia, CEDEX - MOPTMA.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un exhaustivo análisis geotécnico y mineralógico de las muestras procedentes de un sondeo profundo, de más de 600 metros, realizado en una potente formación arcillo-margosa al noreste de la Cuenca del Duero.

El análisis mineralógico se ha efectuado mediante difracción de rayos X sobre un total de 87 muestras (roca total, fracción <2µm, agregado orientado, agregado orientado glicolado y calcinación a 550°C), con apoyo de MEB y transmisión en algunas de ellas. El muestreo, aproximadamente cada 6 metros de sondeo, es representativo del total de la columna.

En cuanto a la mineralogía total de la formación estudiada se han detectado las siguientes fases minerales:

illita	35-40%	dolomita	5%
esmeclitas	20-25%	caolinita-clorita	5%
calcita	10-20%	yeso	3%
cuarzo	10-15%	feldespatos	3%

Estudiando las variaciones mineralógicas con la profundidad se observa que las esmeclitas desaparecen completamente alrededor de los 300 metros. La illita experimenta un fuerte incremento a esa profundidad. Los carbonatos son más abundantes a techo mientras que cuarzo y caolinita-clorita van aumentando progresivamente con la profundidad. El yeso se presenta de forma esporádica pero persistente y los feldespatos no aparecen ni a muro ni a techo sino en la zona intermedia.

Se han determinado las propiedades geotécnicas de las distintas muestras a partir de ensayos de laboratorio de identificación, estado, resistencia, deformabilidad, succión y permeabilidad.

Los resultados de estos ensayos nos permiten determinar que a partir de los 280m de profundidad se detectan variaciones en las propiedades geotécnicas que se manifiestan en un aumento de la densidad seca, peso específico, permeabilidad y resistencia, y una disminución del contenido en finos, la humedad, el índice de desecación, el límite líquido, el límite plástico, el índice de plasticidad y el índice de actividad.

Como conclusión del estudio se puede afirmar que las características geotécnicas de dicha formación experimentan un cambio brusco alrededor de los 280 metros de profundidad motivado por una serie de variaciones en la mineralogía entre las que cabe destacar la desaparición de esmeclitas, la disminución de carbonatos y el aumento en los contenidos de illita y cuarzo a partir de esa cota.

ESTUDIO MINERALOGICO Y REACTIVIDAD DE ARIDOS DE LA TORRETA (CASTELLON)

M^a A. JUAN ABRIL⁽¹⁾, T. SANFELIU⁽²⁾ y C. DE LA FUENTE CULLELL⁽¹⁾

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Universidad de Barcelona.

(2) Dpto. de Ciencias Experimentales. Universidad "Jaume I". Castellón.

El propósito del presente trabajo, es la realización de un estudio mineralógico y geoquímico (incluyendo en éste la determinación de su reactividad potencial) de unas rocas procedentes de la cantera denominada La Torreta, situada en las proximidades de la ciudad de Castellón. Esta cantera se explota actualmente para la obtención de áridos con diferentes granulometrías tras el oportuno machaqueo.

Se ha realizado un muestreo sistemático sobre materiales extraídos de dicha cantera. Con las muestras tomadas se ha realizado un estudio mediante análisis químico, análisis mineralógico y petrográfico utilizando las técnicas analíticas de Fluorescencia de Rayos X, Difractometría de Rayos X y Microscopía óptica.

Para la realización de este estudio se ha seguido el método experimental descrito por Soriano, 1987; y por Soriano y García Calleja, 1993. El citado método consiste en someter a los áridos objeto del estudio a la acción durante 28 días de soluciones preparadas al efecto 1N de Na(OH), K(OH) y a la acción de una solución saturada de Ca(OH)₂.

Tras la realización de este método experimental actuando dichas soluciones sobre las muestras se estudian las posibles variaciones mineralógicas mediante Difractometría de Rayos X. Asimismo se estudia mediante Microscopía Electrónica de Barrido la superficie del árido antes y después de ser sometido a la acción de las soluciones de ataque con el fin de determinar su deterioro morfológico.

La aplicación de la técnica analítica de DRX permite detectar la aparición, más exactamente neoformación, de fases minerales que no existían en las muestras con anterioridad al ataque con las soluciones citadas. Mediante este ataque se genera una dinámica mineral inducida con neoformación de fases minerales que son identificadas por DRX.

Los resultados de esta investigación se concretan en el seguimiento del proceso de desdolomitización de estos áridos bajo la acción de las soluciones alcalinas y el estudio de la neoformación de estructuras tipo brucita cuya aparición tiene consecuencias de tipo tecnológico importantes, dado que se invalida con la misma la utilización de estos materiales como áridos cementeros.

Se ha comprobado que las muestras de estos materiales son de naturaleza carbonatada, y por ello se ha realizado en este estudio un seguimiento específico de las reacciones alcalis-carbonatos. Esta reacción es responsable en muchos casos de procesos degradativos que sufre el hormigón conformado con estos áridos.

La interpretación de los difractogramas de Rayos X nos permite comprobar que la desdolomitización de los áridos objeto de este estudio generada al reaccionar con las soluciones alcalinas de ataque lleva a la neoformación de fases minerales tipo brucita. La aparición de estas fases se comprueba que resulta perjudicial para una eficaz unión entre los materiales utilizados como áridos y la pasta del cemento en el hormigón consolidado.

Referencias

SORIANO, J. (1987): In Pore Structure and Materials Properties. Chapman and Hall.

SORIANO CARRILLO, J. y GARCIA CALLEJA, M.A. (1993): V Congreso de Geoquímica de España. Soria.

MORFOLOGIA DE LOS GELES REACTIVOS DEL HORMIGÓN

M^a C. ANGEL⁽¹⁾, I. FONTAO⁽²⁾, A. LEIRO⁽²⁾, S. LOPEZ⁽²⁾, B. MATEO⁽²⁾ y N. PRENDES⁽²⁾

(1) CETA.

(2) LCE y M. CEDEX-MOPT. Madrid.

La reacción álcali-sílice (ASR), con sus productos de neoformación, es una de las causas más frecuentes en la degradación del hormigón y condiciona sus propiedades físico-químicas y de durabilidad.

El análisis morfológico y la composición micropuntual, de aquellos, por técnicas de alta resolución (MEB-EDX), nos proporciona información sobre la secuencia genética así como el orden de cristalización dentro del hormigón.

Los geles reactivos se producen cuando algunos áridos son susceptibles de combinarse con los álcalis del cemento, dando geles silicocalcoalcalinos que tiene un carácter fuertemente expansivo, produciendo alteraciones, tanto físicas como químicas, que deterioran la estructura.

La reacción álcali-sílice se presenta de dos formas diferentes, dependiendo de las condiciones espaciales (volumen de huecos, microfisuración, etc.), y de la concentración catiónica de los elementos constituyentes de la misma.

De acuerdo con esto, los geles pueden ser "amorfos", (estructura "gel lissé", según la denominación de Larive, 1992), con su aspecto cuarteado, desarrollando puntos triples por procesos de retracción; o bien cristalizados, en plaquetas pseudo hexagonales, en estructura de acordeón o rosas, creciendo, en ocasiones, como cristales maclados en forma de aspa.

En ambos casos, siempre están tapizando la superficie atacada, siendo sólo en los geles cristalizados donde aparecen zonas de nucleación y anillos de reacción alrededor de los áridos.

Esta morfología indica, en el primer caso, unas condiciones de formación muy estrictas, y en las que no es posible desarrollar estructuras cristalinas completas. En el segundo caso, su desarrollo indica un volumen libre, ocasionado por microfisuraciones ya existentes o zonas que están empezando a abrirse.

Los estudios de perfiles de líneas de elementos nos dan la variación catiónica de los compuestos desde el árido hasta el gel, constatándose una pérdida gradual del Si^{4+} , por lo que aquellos nos delimitan zonas de transición entre árido-geles, sin diferenciar los últimos. Las proporciones catiónicas entre los elementos de Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ y Na^+ , nos hablan del carácter no expansivo (alta concentración de Al^{3+}), expansivo (alta concentración de Si^{4+}), o si el gel es de tipo A o C (los geles amorfos suelen tener una proporción mayor en Ca^{2+} que los del tipo C), mientras que en el caso del K^+ esta relación es inversa.

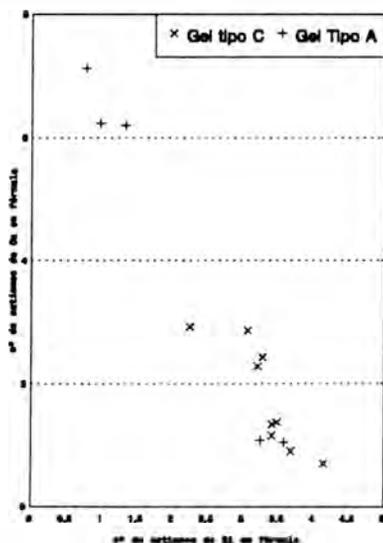
La utilización, simultánea, de estos dos perfiles de línea, sirven para estimar los espesores de cada gel, su proceso de desarrollo y su carácter gradacional.

La presencia de un tipo u otro de gel puede explicarse si tenemos en cuenta que la formación de los mismos está condicionada por la presencia de sílice reactiva y los álcalis disponibles (Lesage y Sierra, 1977).

La relación estequiométrica, deducida por la sonda (EDX), evidencia una función lineal inversa entre el número de cationes de Ca^{2+} y Si^{4+} , y su grado de cristalización.

Así, para relaciones catiónicas Ca/Si próximas o mayores de 1, podemos hablar de geles tipo C, mientras que relaciones catiónicas por debajo de 0.8, generalmente, se identifican con geles de tipo A.

Relación estequiométrica Ca/Si



Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que el Ca^{2+} , por intercambio catiónico, va a incorporarse a la red cristalográfica. A medida que aumenta esta relación, por incremento del Ca^{2+} , la simetría baja, adquiriendo estos geles un mayor grado de desorden, estructural, lo que provoca vacantes en la misma, que pueden ser ocupadas bien por otros cationes (K^+ o Na^+) y que, en todo caso, son susceptibles de atrapar radicales que, bajo determinadas condiciones de excitación (luz ultravioleta) van a poner de manifiesto esta reacción.

Asimismo, estos compuestos tienen un carácter de tamiz molecular, generando presiones disruptivas, en el interior del material, que llevan al cuarteo y generación de microfisuraciones y grietas en la estructura.

Referencias

- COLE, W.F., LANCUCKI, C.J. y SANDY, M.J. (1981): Product formed in an aged concrete, pp. 443-454. Cement and Concrete Research.
- LARIVE, C. (1992): E. R. Série Ouvrages d'art. pp.676.
- LESAGE, R. y SIERRA, R. (1977): Bull. Liaison Labs Pont et Chaussées. 90, pp 549-60.
- REGOURD, M. (1982): Paris P. E. Nationale des Pont et Chaussées. pp. 193-221.
- SOERS, E. y MEYSKENS, M. (1989): Petrographical Research on Alkali-Aggregate reactions in concrete structures in Belgium. nº 4, pp. 339-43.

CARACTERIZACIÓN DEL PARTICULADO MINERAL EN UN AREA URBANA CON DIVERSOS FOCOS PUNTUALES DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

A. BOIX, M.M. JORDÁN y T. SANFELIU

Dpto. de Ciències Experimentals. Universitat Jaume I. Castellón.

La ciudad de Castellón y sus alrededores se halla afectada por diferentes puntos de emisión de contaminantes que se encuentran distribuidos en dos áreas fundamentales: el Polígono Industrial del Serrallo, situado en el puerto de Castellón donde se ubica BP-Oil (refinería de petróleo) y la central térmica de Iberdrola, y una zona ubicada al SW en la que se extiende un importante núcleo de industria cerámica de considerable volumen e importancia.

A fin de poder determinar la composición mineralógica del aerosol atmosférico e intentar predecir su posible origen se han recogido muestras de polvo atmosférico en suspensión mediante un captador de medio volumen, utilizando como soporte filtros de nitrato y acetato de celulosa de 0,45 µm de diámetro de poro con objeto de realizar un estudio de caracterización del particulado mineral en suspensión en la zona urbana de Castellón. Dicho captador se situó en una calle céntrica de la ciudad a una altura de 5,8 m sobre el nivel del suelo, realizándose una captación de muestras cada 24 horas.

Los filtros recogidos fueron analizados por DRX con el fin de determinar las fases mineralógicas presentes. Asimismo se estudiaron las muestras por microscopía electrónica de barrido SEM/EDX para obtener datos sobre la morfología de las partículas y realizar un microanálisis semicuantitativo puntual mediante el método aproximado ZAF.

En primer lugar, señalar que los niveles de polvo detectados se hallan muy por debajo de los especificados como valores límite en la legislación vigente por lo que nos hallamos en un área de baja contaminación.

Los difractogramas muestran la presencia de cuarzo como fase mayoritaria (30-50 %), minerales de la arcilla (ilitas, moscovitas, caolinitas, vermiculitas, etc) de probable origen edáfico, calcita y dolomita, así como la presencia en algunas muestras de halita. También se detecta la presencia de yeso que tiene su origen más probable en la industria de la construcción (edificaciones, obras públicas urbanas, etc). Además, la formación de yeso en la atmósfera, está relacionada con las condiciones atmosféricas, sobre todo con los índices de humedad relativa y presencia de SO₂. La presencia de carbonatos (calcita y dolomita) pueden tener un origen edáfico dada la geología del área de estudio. La halita tiene un claro origen marino, dada la proximidad de la costa.

El microanálisis SEM/EDX ha detectado una serie de elementos tales como: Si, S, Cl, K, Ca y trazas de Al, Fe, Cu, Mg, Ba y Zn. Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de dos orígenes de procedencia de partículas: erosión y transporte eólico de componentes edáficos y partículas procedentes de actividades antropogénicas.

Agradecimientos

Ana Boix desea mostrar su agradecimiento a la Conselleria de Cultura Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana la concesión de una beca de FPI, bajo cuyo disfrute ha realizado la presente comunicación.

FERRUGINOUS PRECIPITATES BY BACTERIA FROM ACIDIC MINE WATERS IN THE CARNOULES Pb-Zn DEPOSIT (FRANCE)

M. LEBLANC, D. BENOITHMAN and J.M. LUCK

Laboratory Geofluides-Bassins-Eau. URA CNRS. Univ. Montpellier. France.

Acidic mine waters are metal-rich and may be source of serious damages in environment. These acidic waters result from sulfide oxidation processes which produce sulfuric acid and release soluble metals. Microbial processes (Berthelin, 1988) are involved in the weathering of minerals: oxidation of sulfide by Thiobacilli produces sulfuric acid, a reaction which is mainly utilized in the leaching of low grade ores to extract metals (Murr, 1981). They are also involved in the formation of deposits: some sulfide deposits are ascribed to microorganisms and, on the other hand, the oldest fossils are bacterial constructions (stromatolites).

In the Carnoules Pb-Zn deposit (France), ferruginous travertines are well developed in acidic waters flowing out from old mining dumps. The aim of this work is to describe these ferruginous deposits and to discuss their possible generation from microbial activity.

Geological setting

Along the SE border of the Massif Central, the Paleozoic basement (Variscan belt) is covered by lower Triassic detrital series corresponding to braided fluvial and playa deposits. Several stratabound Pb-Zn orebodies, belonging to the Cévennes Pb-Zn metallogenic province are located in these detrital Triassic terranes. In Carnoules, a 3-5 m thick conglomeratic horizon including marcasite (pyrite)-galena (sphalerite)-baryte, in intergranular spaces, outcrops over 2 km² (Alkaaby et al, 1985). The Carnoules orebody (2.5 Mt with 3.5%wt Pb and 0.8%wt Zn) was mainly worked by quarries; a part of the mining dumps from the recovery plant, stocked behind a dam (about 0.5 Mt), still contain about 10%wt iron sulfide and 0.7%wt Pb average content, of which a third is in the oxide form. The dumps stock was emplaced upon the upper course of a small creek which collects downstream quarry waters before to meet, 1.5 km away, the Amous river. Flowing from the feet of the dump dam there is a spring of acidic water (pH 2.5) carrying a sulfide-rich grey sand and precipitating downstream ferruginous travertine over a length of several tens of meters. The Carnoules creek is orange colored; its water is characterized by low pH (2.5 to 2.8), high ionic power and very high metal contents (450 ppb dissolved Pb and 2500 ppb dissolved Zn on average). The water of the Amous river (pH 8), after its junction with the Carnoules creek (pH 2.8), also becomes yellowish by precipitation of ferric products.

Description of the ferruginous travertine

The ferruginous travertine is 15-20 cm thick; it covers low walls built 20 years ago. It exhibits a typical surface of travertine deposit including an alternation of small-sized (5-10 mm) bowls and curved rolls, well organized perpendicularly to the laminar surface water flow. This light yellow colored deposit is irregularly covered with sulfur-rich grey sand; it may include fallen oak leaves, pieces of wood and twigs.

The ferruginous travertine has a laminated texture which consists of a thin alternation of smooth yellow laminas (0.2-1 mm) armoured with orange and thinner laminas (<0.1 mm), it also includes irregular sand layers. This laminated texture is parallel to the surface and the rolls which are locally up to 2.5 cm high correspond perfectly to stromatolitic structures. The

yellow layers are made of jarosite and the orange ones of goethite. Gypsum crystals (0.1-0.5 mm) are locally present along emerged surfaces.

From photon and electron microscope investigations, the yellow laminas display a radiated and branching texture growing upwards and consisting of accretionated spherulites (3-6 μm) themselves made of spheroidal particles (0.6 μm), abundant vacuoles are present. The orange laminas are built by bundles of filaments (1.5-2 μm in diameter), lying parallel to the surface and displaying either a tubular structure or a string structure made of aligned spheroidal particles, associated and covered with spheroidal particles (0.6-2 μm). The sulfur-rich sand is progressively invaded and covered with such filaments, the detrital sulfide grains are corroded and enveloped with spherulites (2 μm in diameter).

Sand and ferruginous deposits alternate very quickly : we have observed in a few days the development of small yellow domes (1-2 mm), scattered upon the surface of a grey sand layer, then associated to form beginnings of small rolls, perpendicularly to the laminar water flow.

Discussion

The accretionary structure of the ferruginous travertine may be explained by the development of bacteria settlings upon sulfide-rich sands in strongly acidic water. Sulfides are corroded and leached. This microbial reaction can be ascribed to sulfur oxidizing bacteria (Thiobacilli) which are present in strongly acidic habitats and aerobic conditions. Preliminary microbial sampling shows the presence of only two types of bacteria, among which *Thiobacillus ferrooxidans*, and of protozoa. Microbial activity results in the deposition of basic ferric sulfate and ferric hydroxyde; jarosite and goethite form sheath around bacteria. The ferruginous travertine result from a succession of detrital deposit of sulfur-rich sand and of bacteria settling with growing up filaments; during drying periods, the bacterial filaments are flattened upon the surface.

Conclusions

- 1) Bacteria play a very important role in acidic and metal-rich mine waters to precipitate metals and can thus prevent metal dispersion in environment.
- 2) The genesis of ferruginous stromatolites, at the present time, in strongly acidic habitats provides information on the development of the oldest forms of life.

References

- ALKAABY, A.; LEBLANC, M. and PÉRISSOL, M (1985): Minéralisation diagénétique précoce (Pb-Zn-Ba) dans un environnement détritique continental: cas du Trias de Carnoulès (Gard, France). C. R. Acad. Sci. Paris, t. 300, 18: 919-922.
- BERTHELIN, J. (1988): Microbial weathering processes in natural environments. In Physical and chemical weathering in geochemical cycles, A. Lerman and M. Meybeck (editors), p. 33-59.
- MURR, L.E. (1980): Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in situ. Minerals Sci. Eng., 12: 121-189.

INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS MENORES EN LA ESTABILIDAD DE LA ANDALUCITA EN ROCAS GRANITICAS DEL MACIZO IBERICO

J. FERNANDEZ-CATUXO, L.G. CORRETGE y O. SUAREZ

Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo.

El objeto de este trabajo es mostrar las características geoquímicas fundamentales de los polimorfos de alúmina con especial énfasis en los granitos hercínicos del macizo Hespérico y la influencia de los elementos trazas en la estabilidad de dichos minerales en presencia de fundidos graníticos. El trabajo se centra fundamentalmente en la andalucita presente en leucogranitos relacionados con granitos calcoalcalinos peraluminicos que han sufrido diversos procesos de diferenciación. Se han realizado con microsonda electrónica CAMEBAX SX-50, un total de 150 análisis de elementos mayores y trazas de andalucitas y sillimanitas de los siguientes macizos graníticos: Ponferrada, Valdeverdejo-Puente del Arzobispo y Cabeza de Araya.

Los estudios previos parecían minimizar el efecto de las soluciones sólidas en la estabilidad de los polimorfos del Al_2SiO_5 . Los trabajos de Grambling y Willians (1985) y Kerrick y Speer (1988), han demostrado, por el contrario, la importancia de tales sustituciones.

Kerrick y Speer (1988) han efectuado la primera valoración importante del efecto de estos contenidos en elementos menores de los polimorfos del Al_2SiO_5 , aunque destinan muy poca atención al caso de las rocas ígneas, cuentan con pocos análisis y éstos pertenecen a cristales bastante puros. Por ello, concluyen que los efectos de solución sólida juegan un papel cuantitativo insignificante en la estabilidad de la andalucita en el dominio P-T. Nuestros datos muestran que el contenido en Fe de las andalucitas es alto y siempre, en general, más elevado que el de las sillimanitas con las que en ocasiones coexisten.

En la fig. 1 se muestra un perfil longitudinal de un cristal de andalucita coexistiendo con sillimanita del macizo de Ponferrada mostrando las variaciones del valor de $K = \frac{a_{Al_2SiO_5}^{sill}}{a_{Al_2SiO_5}^{and}}$, fiel reflejo de la cantidad de elementos menores que contiene este mineral en cada punto.

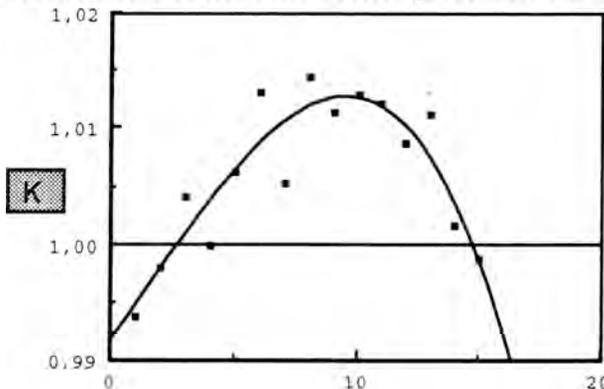


Fig. 1.

Las curvas de isovalores de K, calculadas mediante la ecuación: $\Delta G_{P,T} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$ (fig. 2) y trazadas en un espacio P-T se han obtenido con la utilización del programa GEO-CALC de Berman. Los valores termodinámicos utilizados generan curvas totalmente coherentes con las últimas revisiones del equilibrio andalucita-sillimanita efectuadas por Hemingway et al. (1991) y Holdaway y Mudkhopadhy (1993).

El importante desplazamiento del equilibrio and-sill, al margen de otras consideraciones, define para altos valores de K, un amplio campo de estabilidad (andalucita + fundido) que permite contemplar la posibilidad termodinámica de que existan andalucitas creciendo en equilibrio con un líquido magmático y por tanto podría explicar la presencia de este polimorfo en las rocas consideradas, cuando éstas se generan o cristalizan en dominios de alta T y baja P.

Teniendo en cuenta determinadas limitaciones metodológicas podemos admitir que nuestros datos son coherentes con una serie de aspectos geológicos y petrogenéticos dignos de considerar. En primer lugar, la existencia de zonación de Fe denota que la difusión de este elemento en la andalucita es considerablemente más baja que la velocidad de enfriamiento del sistema magmático puro. Tal como cabría esperar, deducimos que los núcleos de las andalucitas, más ricos en elementos menores, se han equilibrado a mayor temperatura que las coronas, reflejando probablemente la evolución del sistema magmático. Tal comportamiento sería perfectamente coherente con la disminución de la actividad del Fe observada por Puziewicz y Johannes (1988) en fundidos peraluminicos al disminuir la PH_2O y T.

La existencia de algunas dobles zonaciones y discontinuidades en la zonación observada en la andalucita de algunos granitos pueden representar la presencia de andalucitas metamórficas sobre la que se ha nucleado andalucita en equilibrio con fundido o dos estadios discontinuos diferentes en la evolución del proceso magmático.

Observando este gráfico (Fig 2) parece evidente que las condiciones bajo las cuales pueden

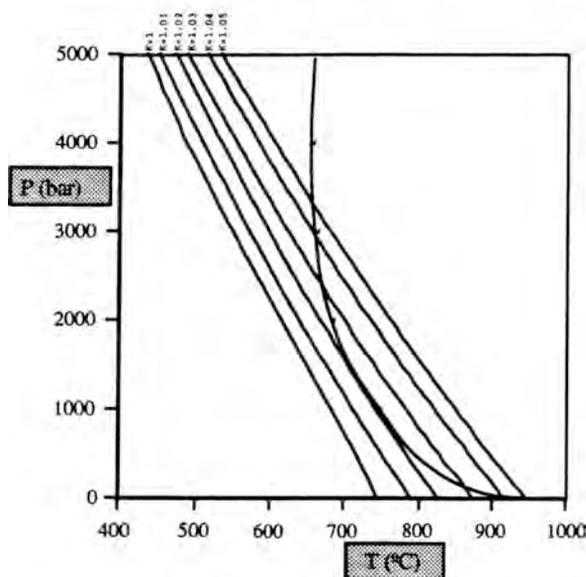


Fig. 2

coexistir andalucita ($1 < K < 1,04$) y magma son bastante restringidas y están comprendidas entre 0,5 y 3 Kbs y entre ~ 670 y 800°C . Prácticamente todos los granitos considerados y en especial aquéllos de los que se poseen datos geoquímicos parecen haber cristalizado dentro de estos márgenes según las estimaciones realizadas por otros autores utilizando otros criterios.

El sólido utilizado en la fig. 2 es el correspondiente a un sistema haplogranítico (Q-Ab-Or- H_2O - CO_2) saturado en agua (Ebadi & Johannes, 1991). Las posiciones de los sólidos graníticos a diferentes $a\text{H}_2\text{O}$ varían notablemente dentro del campo P-T (Johannes y Holtz, 1990) en su trabajo. Si utilizamos los datos experimentales proporcionados por estos autores, el solapamiento de los dos campos (andalucita-sólidos granítico) sólo sería posible en aquellos fundidos próximos a la saturación.

En el caso que nos ocupa de leucogranitos muy evolucionados en granitos intrusivos epizonales, las condiciones restringidas de presión no tienen por que reflejar las condiciones iniciales del sistema magmático, sino las condiciones finales. En efecto, la génesis de los granitos y granodioritas peraluminicos iniciales debió realizarse en condiciones de $a\text{H}_2\text{O} < 1$, pero el ascenso de los mismos con pérdida progresiva de calor, supone un incremento paulatino de la $a\text{H}_2\text{O}$ y un incremento de H_2O en el fundido residual.

Referencias

- EBADI, A. y JOHANNES, W. (1991): *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 106, 286-295.
 GRAMBLING, J.A. y WILLIAMS, M.L. (1985): *Journal of Petrology*, 26, Part. 2, 324-354.
 HEMINGWAY, B.S.; ROBIE, R.A.; EVANS, H.T. y KERRICH, D.M. (1991): *American Mineralogist*, 76, 1597-1613.
 HOLDAWAY, M.J. y MUKHOPADHYAY, B. (1993): *American Mineralogist*, 78, 298-315.
 JOHANNES, W. y HOLTZ, F. (1990): *High temperature Metamorphism and Crustal Anatexis*. Cap. 4. Eds: Ashworth & Brown, 87-104.
 KERRICH, D.M. y SPEER, J.A. (1988): *American Journal of Science*, 288, 152-192.
 PUZIEWICZ, J. y JOHANNES, W. (1988): *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 104, 397-406.

LOS ANFIBOLES DE LAS ROCAS IGNEAS DEL COMPLEJO DE TAPIA

O. SUAREZ, A. CUESTA y G. CORRETGE

Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo.

El anfíbol es una de las fases ferromagnesianas más significativas de los granitoides y rocas máficas que constituyen las intrusiones postectónicas de Porcía-Salave (Complejo de Tapia). En este trabajo se describen los diferentes tipos texturales de anfíboles y sus características composicionales en base a la interpretación de las condiciones de cristalización.

Las intrusiones de Porcía-Salave se caracterizan por la abundancia de rocas gabrodioríticas asociadas a tonalitas y granodioritas que en conjunto definen una asociación calcoalcalina de tipo granodiorítico. Las rocas del conjunto gabrodiorítico muestran una gran variedad textural y mineralógica con tránsitos graduales entre los diferentes tipos, que contienen tanto ortopiroxenos como clinopiroxenos, predominando en general los primeros, así como biotita además del anfíbol; petrográficamente se clasifican como gabros, principalmente leucogabros y dioritas. Además de los enclaves microgranudos, frecuentes en las diferentes rocas graníticas, aparecen en las gabrodioritas otros enclaves ígneos de naturaleza muy diferente clasificados como cortlanditas, noritas y apinitas en los que los anfíboles muestran diferencias muy significativas.

El estudio petrográfico y los análisis realizados (>120) ponen de manifiesto que la mayor parte de los anfíboles son cálcicos aunque existen también un grupo de anfíboles ferromagnesianos, de acuerdo con la clasificación de Leake. Estos últimos se clasifican como cummingtonitas y aparecen exclusivamente en forma de coronas reaccionales desarrolladas en torno a ortopiroxeno y asociados a opacos, principalmente ilmenita.

Dentro de los anfíboles cálcicos se pueden distinguir tres grupos principales:

- 1) Anfíboles tipo hornblenda de color verde pálido a verde marrón y pleocroicos que aparecen: i) en forma de cristales idiomorfos a subidiomorfos de tamaño fino en las granodioritas, tonalitas y sus enclaves microgranudos; ii) como coronas desarrolladas sobre los piroxenos con diferentes grados de reemplazamiento, principalmente en gabros y gabrodioritas y iii) en agregados policristalinos finos o con morfología hexagonal o redondeada típica de "clots" de mayor desarrollo (hasta 8 mm), en ambos grupos de rocas. De acuerdo con la clasificación de Leake estos anfíboles varían entre Mg-hornblendas y actinolitas (Fig.1-A) y en su mayor parte parecen formarse tardíamente en un estadio tardimagmático a expensas de los piroxenos. Los términos actinolíticos corresponden a pseudomorfos de anfíbol fibroso incoloro típicos de rocas que muestran alteración hidrotermal.
- 2) Anfíbol pardo muy pleocroico en grandes cristales (6-10 mm) en asociación con biotita, mostrando complejas relaciones de sustitución e intercrecimiento con la misma. Está representado principalmente en las rocas gabrodioríticas y en los enclaves apiniticos. Se trata de hornblendas tschermakíticas (Fig.1-B) ricas en Ti que puede variar entre 1.8 y 3.5 % de TiO_2 .
- 3) Anfíboles pardos poco coloreados en grandes cristales poiquilíticos (4-7 mm) incluyendo bien olivino, en los enclaves cortlandíticos o bien plagioclasa con la que llega a formar importantes intercrecimientos y piroxeno, en los noríticos. Se clasifican según Leake como pargasitas, hornblendas pargasíticas, edenitas y magnesio hastingsitas (Fig 1-B). Algunos son también ricos en TiO_2 (hasta 3.8 %).

Para el conjunto de los anfíboles cálcicos el diagrama Si-Ti (Fig. 1-C) pone de manifiesto la existencia de dos poblaciones diferentes; una, representada por las rocas máficas y enclaves ultramáficos, incluye los anfíboles más pobres en Si y con composiciones más ricas en Ti.

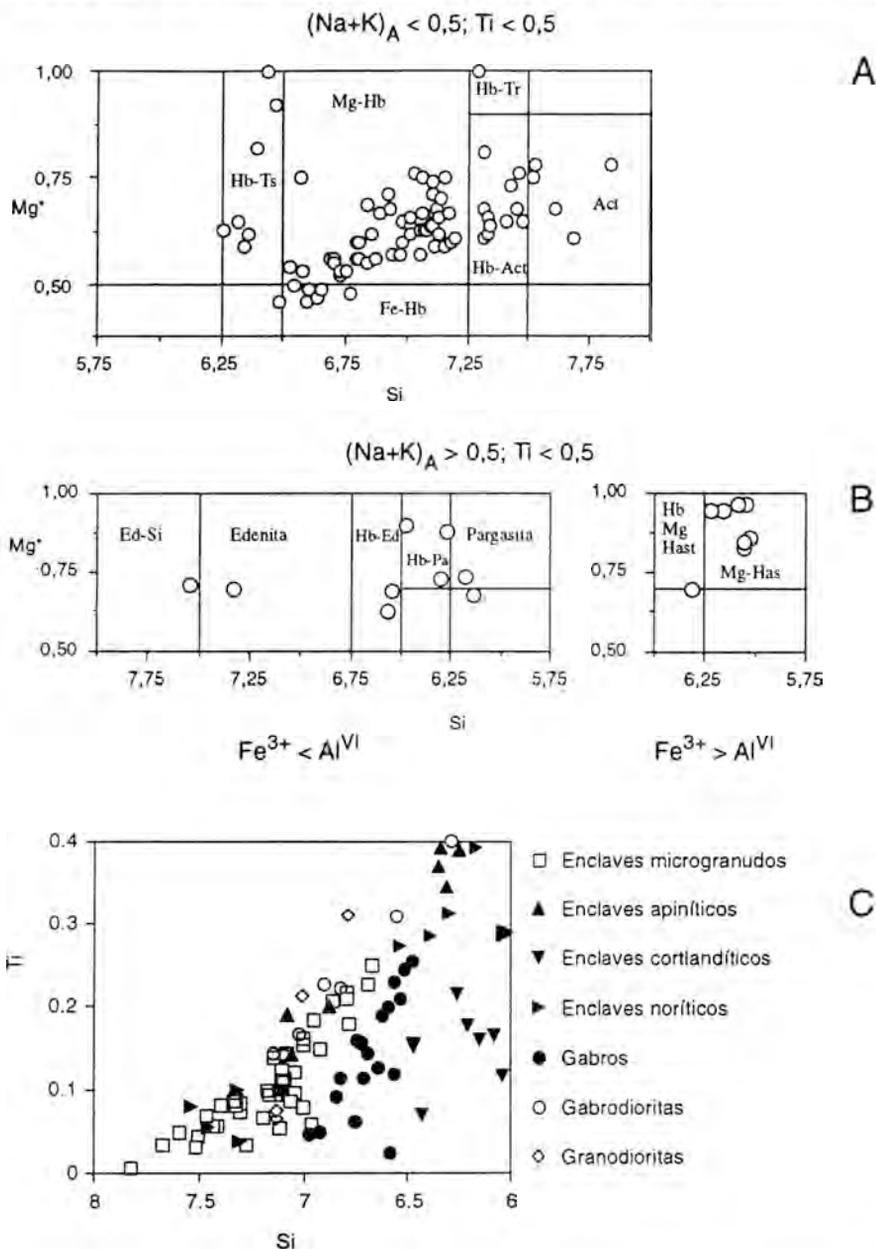


Fig. 1.- A y B) Clasificación de los anfíboles cálcicos analizados. C) El diagrama Si vs. Ti pone de manifiesto la existencia de dos conjuntos composicionales, el representado por las rocas máficas y ultramáficas, y otro, representado por las rocas ácidas, más rico en Si y algo más pobre en Ti.

PIROXENOS EN ROCAS TONALÍTICAS DEL BATOLITO DE LOS PEDROCHES

E. PASCUAL y T. DONAIRE

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

El emplazamiento de las granodioritas biotíticas \pm anfíbol en el sector noroccidental del batolito de Los Pedroches fue precedido por la intrusión de pequeños stocks de tonalitas con ortopiroxeno (TnOpx) (Eguiguren, 1983). En otras zonas del Macizo Hercínico Ibérico también afloran tonalitas análogas que anteceden a importantes masas graníticas (Ugidos, 1991).

Las TnOpx son rocas con textura inequigranular porfídica y de tamaño de grano medio a fino, con una textura granoblástica sobreimpuesta. Están compuestas por fenocristales y agregados de ortopiroxeno y plagioclasa, incluidos en una matriz de grano fino formada por plagioclasa, biotita, ilmenita, cuarzo, ortopiroxeno, feldespato potásico y clinopiroxeno. Las variedades más evolucionadas de este litotipo contienen más fenocristales de cuarzo y menos ortopiroxeno, y muestran además enclaves microgranitoides de composición gabroica (EMT).

Los ortopiroxenos aparecen habitualmente en estas rocas como fenocristales subidiomorfos, de tamaño de grano medio con una significativa zonación composicional. El clinopiroxeno se dispone comúnmente alrededor del ortopiroxeno, rodeado a su vez por ilmenita, biotita y plagioclasa. Esta disposición de fases minerales origina una textura en corona característica.

El clinopiroxeno en la textura coronítica está totalmente reemplazado en algunas muestras de TnOpx por un agregado policristalino de anfíbol (magnesio-hornblenda a actinolita) con textura granoblástica. Los agregados de anfíbol de mayor tamaño son muy similares a los observados en las granodioritas biotíticas +anfíbol y en los enclaves microgranitoides incluidos en ellas.

Todos los piroxenos analizados pertenecen al grupo de piroxenos ricos en Ca-Mg-Fe (Quad) del diagrama Q-J de Morimoto et al. (1989). Estos piroxenos han sido representados en el diagrama cuadrilateral $Mg_2Si_2O_6$ (En), $Fe^{2+}_2Si_2O_6$ (Fs), $CaMgSi_2O_6$ (Di) y $CaFe^{2+}Si_2O_6$ (Hd) de Morimoto et al. (op.cit.) (Fig. 1). Los clinopiroxenos de las TnOpx corresponden a augitas químicamente muy similares, muy próximas al límite con el campo de los diópsidos, mientras que los de los EMT se disponen en torno al límite diópsido-augita. El mayor rango de variación composicional en este diagrama se observa en los ortopiroxenos de las TnOpx y EMT, que son esencialmente enstatitas (En_{69} a En_{50}) a excepción de dos análisis en el campo de la ferrosilita (En_{48}).

A pesar de su carácter más máfico, los ortopiroxenos de los EMT muestran contenidos en En inferiores (En_{57} a En_{53}) a los hallados en los núcleos de diversos ortopiroxenos de las TnOpx más básicas (hasta En_{69}). Este rasgo indicaría una estrecha relación mineralógica entre los ortopiroxenos de enclaves y roca huésped, y no un carácter más básico de los enclaves. Los ortopiroxenos muestran zonación normal, con un aumento progresivo del contenido en En desde el núcleo hacia el borde del mineral. Los relictos de ortopiroxeno en los "clots" de anfíbol poseen los contenidos más bajos en enstatita, en torno al límite enstatita-ferrosilita. Las dos muestras del campo de la ferrosilita pertenecen a este último grupo.

Los clinopiroxenos de los diversos tipos de rocas muestran una homogeneidad química en el diagrama cuadrilateral de Morimoto (Fig.1). Las sustituciones acopladas en estas fases

son muy poco significativas. Tan sólo existen mínimas sustituciones de tipo jadeíta, como se pone de manifiesto en el diagrama Na p.f.u. vs. Al^{IV}.

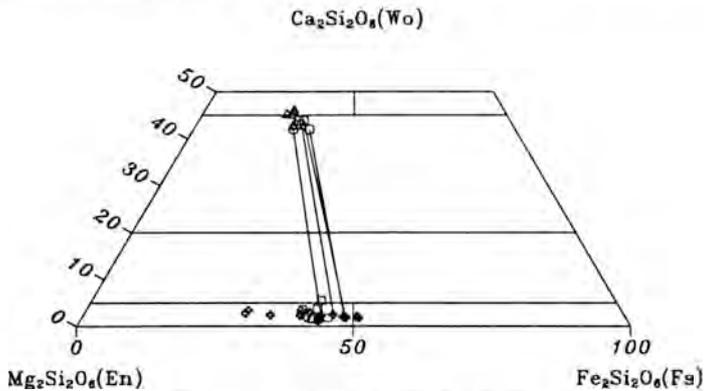


Fig. 1.- Composición química de los piroxenos estudiados. Las líneas unen piroxenos paragenéticos. Simbología.- círculos: clinopiroxenos de TnOpx; triángulos: clinopiroxenos de EMT; cruces: ortopiroxenos de TnOpx; cuadrados: ortopiroxenos de los EMT.

La composición química de los ortopiroxenos de la tonalita es característica de rocas metaalumínicas (ortopiroxenos MAI): %Al₂O₃ < 1 y %CaO > 0.5. Estos ortopiroxenos se diferencian químicamente de los piroxenos de rocas ígneas peralumínicas (PAI ortopiroxenos) en el diagrama Al-Ca (Fig.X) (Maeda et al., 1991). Los ortopiroxenos de la tonalita poseen un contenido en Al p.f.u. > 2Ca p.f.u.. Además, la coexistencia de estas enstatitas con augitas ricas en Ca es también característico en rocas ígneas metaalumínicas.

La temperatura estimada para el par enstatita-augita mediante la aplicación del termómetro de Lindsley (1983) oscila entre 650 y 800°C. Este rango de temperaturas, muy inferior al deducido para piroxenos análogos en litotipos plutónicos mineralógicamente similares (Maeda et al., op.cit.), sugiere un reequilibrio de ambas fases minerales. Probablemente, ello sucede durante el metamorfismo de contacto sufrido por la tonalita, inducido por intrusión de las granodioritas, que produce también la textura granoblástica observada. De hecho, el estudio de paragénesis de contacto en xenolitos de granodioritas del Batolito de Los Pedroches indica temperaturas máximas análogas (Donaire y Pascual, 1991).

Los núcleos de estos ortopiroxenos, con contenidos en Ca p.f.u. mayores, indican temperaturas superiores, que varían entre 800 y 1000°C, aunque estos valores deben tomarse con precaución dado que no existen clinopiroxenos en equilibrio con esos núcleos.

Referencias

- DONAIRE, T. y PASCUAL, E. (1992): Paragénesis metamórficas de contacto en xenolitos de la granodiorita de Los Pedroches (Córdoba, España). *Geogaceta*, 10, 90-93.
- EGUIGUREN, E. (1983): El batolito de Los Pedroches en la transversal de Esparragosa de La Serena.
- LINDSLEY, D. (1983): Pyroxene thermometry. *American Mineral.*, 68, 477-493.
- MAEDA, J.; SHIMURA, T.; ARITA, K.; OSANAI, Y.; MURATA, M.; BAMBA, M. and SUETAKE, S. (1991): Chemical features of orthopyroxene in peraluminous igneous rocks. *American Mineral.*, 76, 1674-1682.
- MORIMOTO, N.; FABRIES, J.; FERGUSON, A.K.; GINZBURG, I.V.; ROSS, M.; SEIFERT, F.A.; ZUSSMAN, J.; AOKI, K. and GOTTARDI, G. (1989): Nomenclature of pyroxenes. *Canadian Mineral.*, 27, 143-156.
- UGIDOS, J.M. (1991): Granites as a Paradigm of Genetic Processes of Granitic Rocks: I-Types vs S-Types. En: R.D. Dallmeyer y E. Martínez García (Editores), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin.

RASGOS COMPOSICIONALES DE TURMALINAS EN GRANITOIDES DE LA UNIDAD DE ANETO EN EL PLUTON DE LA MALADETA (HUESCA)

E. ARRANZ ⁽¹⁾, M.LAGO ⁽¹⁾ y R. VAQUER ⁽²⁾

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

(2) Dpto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geoquímica. Universidad de Barcelona.

Se aborda el estudio de la Turmalina, presente como mineral paragenético accesorio o subordinado en los litotipos más diferenciados (Granitos peraluminicos, y algunas Aplitas y Pegmatitas) constituyentes del complejo plutónico de La Maladeta (Huesca) y, en detalle, para la Unidad de Aneto.

En los aspectos texturales, la turmalina presenta características diferentes en dichos litotipos: a) en los granitos peraluminicos, tiene un caracter intersticial y está presente como mineral accesorio. b) en diques de Aplita presenta un desarrollo de cristales idiomorfos y, por su porcentaje modal, tiene un carácter subordinado. c) en niveles Pegmatíticos, se presenta como cristales individuales o bien agregados monominerales, generalmente en el núcleo de estos niveles. d) como caso particular, no considerado en este estudio, señalamos su presencia tapizando a modo de agregados aciculares o dendríticos, junto con cuarzo, algunos planos de diaclasado, hecho más frecuente en zonas próximas al contacto externo del macizo o próximas a los casos b) y c) citados diques.

La composición de las Turmalinas (Camebax SX-50), permite situarlas en los términos de la serie Chorlo-Dravita. Los términos más ricos en Fe_(t) (Chorlo) con valores del parámetro mg en el rango 0.09-0.48 están presentes en los tipos filonianos (Aplitas y Pegmatitas), mientras que los términos más magnesianos, con valores de mg en el rango 0.49-0.54 y, por tanto, unas composiciones más próximas a la Dravita, corresponden a los tipos plutónicos (Granitos peraluminicos). Un estudio cristalquímico más detallado de este mineral, permite establecer diferencias, aun mayores, a partir de los contenidos en Ti y, correlativamente, la entrada de Aluminio en la posición Y, destacando unos valores elevados de Ti (0.008-0.288) y reducidos en Al_y (0-0.476) para los tipos plutónicos e, inversamente, (Ti:0.001-0.126; Al_y:0.462-0.792) para los tipos filonianos.

El conjunto de los datos texturales y composicionales permite identificar una diferente signatura para este mineral según el litotipo considerado. La Turmalina en los litotipos plutónicos se presenta como una fase mineral de cristalización tardía, que refleja la composición residual del magma, con un elevado coeficiente de reparto para Mg, Ti y Ca (destacado en la Unidad de Aneto; Ca:0.10-0.16 p.u.f.). En los litotipos filonianos, su cristalización tiene un mayor desarrollo, y su composición refleja unos líquidos, ya muy empobrecidos en los elementos citados y tiende, por tanto, a los términos próximos al Chorlo. Las implicaciones petrogenéticas que se pueden derivar de estas diferencias composicionales son objeto de consideración.

Agradecimientos

Este estudio se ha realizado como parte de una Beca Predoctoral (E. Arranz) del CONAI (D.G.A.), Al Instituto de Estudios Altoaragoneses y la Universidad de Zaragoza por las ayudas recibidas. Al Servicio de Microsonda de la Universidad de Barcelona por las facilidades prestadas para la realización de análisis en minerales.

EDADES APARENTES K-AR DE LAS BIOTITAS Y FELDESPATOS POTÁSICOS DEL BATOLITO GRANÍTICO HERCÍNICO DEL MONTNEGRE (CADENAS COSTERAS CATALANAS). EVIDENCIAS DE UN CALENTAMIENTO REGIONAL DURANTE EL LÍMITE TRIÁSICO-JURÁSICO

J. SOLÉ⁽¹⁾, M. DELALOYE⁽²⁾ y P. ENRIQUE⁽³⁾

(1) Dpto. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits minerals. Universidad de Barcelona.

(2) Dpto. de Minéralogie. Genève. Suiza.

(3) Dpto. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Universidad de Barcelona.

Hemos realizado un estudio isotópico detallado, por el método K-Ar, de los granitoides calcoalcalinos hercínicos del batolito del Montnegre (Cadenas Costeras Catalanas). Las edades aparentes determinadas han puesto de manifiesto un desequilibrio isotópico entre los diferentes minerales analizados. Este estudio se centra en dos problemas aparentemente independientes, pero que suponemos relacionados entre sí.

1) Las edades aparentes de las biotitas no están correlacionadas con la composición química de las diferentes intrusiones ni tampoco con su situación geográfica. La relación más evidente se halla entre la edad y el contenido en potasio del separado del mineral analizado. Las fracciones con menor contenido en potasio poseen edades significativamente más altas. Este hecho puede ser explicado por la existencia de argón en exceso, que sería atrapado por clorita. El descenso del contenido en potasio y consecuente aumento de la edad aparente en los separados minerales con más presencia de clorita (determinada por difracción de rayos X) apoyan esta hipótesis.

La edad más probable sería la correspondiente a los concentrados minerales más ricos en potasio (es decir más puros y con menor contenido en clorita). Tanto los análisis individuales como las isocronas $^{40}\text{Ar}^*$ vs. %K y $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ muestran que la edad de las diferentes intrusiones es indistinguible entre sí, dentro de los márgenes de error. Se propone una edad K-Ar para las biotitas de 284 ± 6 Ma.

2) Los feldespatos potásicos muestran un rango de edades muy amplio, entre 186 y 286 Ma. Las edades más bajas que las de las biotitas implican una pérdida de argón radiogénico. Las limitaciones impuestas por la geología regional, que indican un enfriamiento rápido del batolito, implican que esta pérdida podría estar provocada por un calentamiento regional a una edad similar a la que presentan los feldespatos más jóvenes, es decir, entre 180 y 200 Ma. La temperatura estimada de calentamiento es próxima a la del cierre del sistema para el Ar en los feldespatos potásicos, es decir, unos 200°C . La existencia de feldespatos con edad equivalente a la de las biotitas es muy importante, ya que confirma la asignación de edad a 284 Ma y demuestra que si no existe alguna causa concreta (calentamiento, alteración hidrotermal...), los feldespatos potásicos no pierden argón espontáneamente.

Hay una clara coincidencia entre la edad del calentamiento inferido y la de la abertura del Tethys y del Atlántico.

CARACTERÍSTICAS Y PETROGENESIS DE LAS ROCAS ACIDAS DE CABO DE GATA (ALMERIA)

J.M. FERNANDEZ SOLER

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

En este trabajo se estudian las rocas pertenecientes a la serie calco-alcalina de Cabo de Gata (Almería) con contenidos en SiO_2 superiores a $\approx 63\%$. Dentro de la serie de Cabo de Gata, las rocas ácidas constituyen una alta proporción (aprox. 50%) de los materiales presentes, tanto como elementos de origen piroclástico, como edificios de origen extrusivo.

Afloramientos

Las litologías ácidas son más frecuentes en el sector central de la Sierra de Cabo de Gata. El conjunto más destacable es el complejo de calderas de Rodalquilar, donde estas rocas, fuertemente hidrotermalizadas, están asociadas a yacimientos minerales de Au. En este sector, se han estudiado algunas rocas sin afectar por los procesos hidrotermales, en facies de intracaldera, donde se han muestreado fragmentos de pómez en coladas piroclásticas y fragmentos líticos en brechas co-ignimbríticas. En el sector de las Negras, las litologías ácidas están representadas por algunas coladas piroclásticas pumíticas riolíticas asociadas a andesitas piroxénicas, además de numerosos edificios domáticos de dacitas anfibólicas (con hornblenda y cummingtonita), asociados a algunos niveles piroclásticos. En el sector del Plomo aparece una gran unidad ignimbrítica, constituida por dacitas anfibólicas (con hornblenda y cummingtonita), muy rica en fragmentos líticos de andesitas piroxénicas y otras litologías.

En el tercio meridional de la Sierra de Cabo de Gata (sector de San José-Cabo de Gata), las rocas muy ácidas no son muy frecuentes, estando limitadas a las ignimbríticas riolíticas de Genoveses y Vela Blanca, un nivel piroclástico muy extendido que constituye la base de la secuencia volcánica aflorante en este sector. Las auténticas dacitas anfibólicas son escasas. Se encuentran algunas dacitas piroxénicas-anfibólicas con texturas muy desequilibradas.

Las rocas riolíticas son uno de los elementos más característicos de la Serrata de Níjar. La base de la secuencia volcánica en esta zona está constituida por una potente unidad ignimbrítica riolítica, en la que es frecuente encontrar fragmentos de granófidios. Sobre esta unidad, aparece una unidad piroclástica de dacitas anfibólicas similar a la mencionada en el sector del Plomo.

Caracteres petrográficos

Las dacitas anfibólicas son una de las litologías más características y abundantes de Cabo de Gata. Estas rocas, que no son siempre discernibles de las andesitas anfibólicas en base a caracteres petrográficos, se componen de plagioclasa y hornblenda verde como fenocristales esenciales, junto a proporciones variables de ortopiroxeno, biotita, cuarzo y óxidos de Fe-Ti en una matriz vítrea. La cummingtonita aparece con frecuencia en las dacitas y riolitas de las Negras, Serrata y el Plomo, asociada a hornblenda, biotita y ortopiroxeno.

Se han encontrado dacitas piroxénicas en zonas próximas a San José, donde aparecen como rocas masivas y brechas, muy oscuras, compuestas por una mineralogía compleja con plagioclasas, orto y clinopiroxeno, junto a biotitas y hornblendas reabsorbidas, olivino?, con texturas que indican un origen híbrido (mingling) para estas rocas.

Las riolitas están constituidas por una muy alta proporción de vidrio variablemente vesicular, a veces con signos de soldadura. Suelen estar muy hidratadas, tomando carácter perlítico. Los fenocristales presentes en baja proporción son de plagioclasa, cuarzo, biotita y algunas veces algo de anfíbol. Las riolitas de la Serrata son casi por completo vítreas. En la Serrata se reconocen además riolitas en las que el ferromagnesiano presente es ortopiroxeno, en vez de biotita.

Los granófidios de la Serrata están formados por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico con texturas micrográficas, y biotita verde suhédrica, con algunos huecos rellenos de calcedonia.

Mineralogía

Las plagioclasas tienen composiciones y texturas muy variables (An_{30-90}). Sólo aparece feldespato alcalino en los granófidios (Or_{68-76}). El cuarzo aparece en baja proporción (<5%) en las dacitas y es muy abundante en las riolitas (hasta un ≈20%). El principal anfíbol es la hornblenda verde (mg#: 0.62-0.74), que presenta bordes opacíticos sólo en algunas de las facies de domo, y puede alcanzar hasta 5 cm. de tamaño en algunos puntos. Puede estar coexistiendo con cummingtonita (mg#: 0.60). El ferromagnesiano predominante en las riolitas es la biotita marrón (mg#: 0.48-0.51); en las dacitas aparece subordinada al anfíbol. En los fragmentos de granófidios se trata en cambio de biotitas verdes mucho más férricas (mg#: 0.13-0.24). Los ortopiroxenos (mg#: 0.48-0.70) son más comunes en las dacitas (<3% modal) y llegan a ferropiroxenos en las riolitas de la Serrata. Clinopiroxenos reabsorbidos (y quizá olivino) sólo aparecen esporádicamente en algunas dacitas del área de San José. La ilmenita (X_{ilm} : 0.81-0.94) es el óxido predominante, coexistiendo comúnmente con magnetita (X_{wt} : 0.22-0.36), especialmente en las dacitas. Las cantidades presentes de accesorios (circón y apatito) son bajas.

Las temperaturas de cristalización obtenidas a partir de la coexistencia de ilmenita y titanomagnetita en la mayoría de las litologías descritas, varían entre los 770-800°C para las dacitas, y unos 700°C para las riolitas, y fugacidades de oxígeno ≈1.2 log-unidades sobre el buffer QFM. Estas temperaturas son semejantes a las obtenidas a partir de otros geotermómetros (ej. hornblenda-plagioclasa, Ti en biotitas, etc.). La coexistencia de plagioclasa y feldespato potásico en los granófidios señala temperaturas de 720-780°C. Estimaciones de la presión a partir de las composiciones de los fenocristales (Nicholls et al. 1971, Al en hornblenda) muestran condiciones de cristalización muy someras por lo general (<4 kbar). La presencia habitual de cummingtonita confirma esta cristalización muy somera, asociada además a una fugacidad de agua muy alta en estos magmas.

Composición química

Se ha analizado una selección de rocas ácidas de Cabo de Gata (XRF para mayores y algunos trazas, ICP/MS para la mayoría de los trazas, incluyendo REE). Son rocas calco-alcalinas de medio a alto K, metaluminosas o debilmente peraluminosas ($A/CNK < 1$, excepcionalmente se llega a 1.1). En función de la relación FeO^*/MgO , algunas riolitas de la Serrata podría situarse en el campo de las series toléíticas. Otros rasgos composicionales son: moderado a bajo contenido en Na, Zr, Sr y Ba., con valores no muy diferentes de los contenidos en las andesitas piroxénicas y anfibólicas, a pesar de la notable diferencia en sílice. Los patrones de Tierras Raras en las dacitas y riolitas se asemejan bastante a los de las rocas andesíticas de Cabo de Gata. Las Tierras Raras Ligeras están fuertemente fraccionadas, mientras que las Tierras Raras Pesadas, están variablemente enriquecidas pero con patrones planos. Se reconoce una fuerte anomalía negativa en Eu, perfectamente acoplada a una disminución en el contenido en Sr. Los granófidios presentan patrones muy empobrecidos, sobre todo en Tierras Raras Medias, con anomalía de Eu fuertemente positiva.

Petrogénesis

A partir de las características de las rocas dacíticas y riolíticas, de su relación con los términos más básicos (andesitas y andesitas basálticas) y de modelos de fraccionamiento cristalino y cálculos de mezclas efectuados a partir de las composiciones de las rocas y fenocristales, se propone un modelo genético que relaciona directamente ambos extremos básico y ácido de la serie de CG. Según este modelo, las rocas más ácidas (riolitas) se formarían mediante procesos de cristalización fraccional en los bordes de cámaras magmáticas alimentadas por líquidos andesíticos. Los líquidos así generados se concentrarían en cámaras más someras. Los materiales andesíticos, con composiciones de hasta un ≈62% SiO_2 pueden derivar de la evolución avanzada, por cristalización fraccional de cámaras magmáticas andesíticas, con cierto grado de interacción con las rocas encajantes. La mayor parte de los términos dacíticos, en cambio, no se explican satisfactoriamente mediante éstos modelos, y sí lo hacen en cambio mediante un proceso de mezcla o interacción entre los líquidos riolíticos y materiales andesíticos, lo que está en consonancia con los caracteres petrográficos y volcánicos de estas rocas.

MINERALOGIA DE DEPOSITOS VOLCANOCLASTICOS DEL MIOCENO INFERIOR EN EL SECTOR DE LANAJA-PEÑALBA (CUENCA DEL EBRO, HUESCA)

E. ARRANZ⁽¹⁾, M. LAGO⁽¹⁾, G. CUENCA⁽¹⁾, I. CANUDO⁽¹⁾, G.S. ODIN⁽²⁾ y M. COSCA⁽³⁾

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

(2) Dpto. de Géologie Sédimentaire. UPMC (Paris VI). Paris.

(3) Institut de Minéralogie. Université BFSH2. Lausanne. Suiza.

Estudios recientes, efectuados por nosotros, han puesto de manifiesto un nivel volcánoclastico ubicado entre los materiales margosos y margo-arcillosos, de ambiente lacustre, de la Formación Zuera, correspondiente al Ramblense (Mioceno inferior). Este volcánoclastico tiene gran interés por los motivos: 1) Indica un nivel estratigráfico con posible valor de una isocrona, 2) implica un evento magmático que, afectando a un ambiente continental, puede ser estudiado en sus aspectos paleobiológicos, 3) su edad radiométrica (19.6 ± 0.4 MA), medida en feldespato según K-Ar, está corroborada por criterios paleontológicos; 4) su geometría (que supera a los 100 km de longitud y un espesor inferior a 60 cm.) junto a estudios microestructurales y de granulometría en minerales (Cpx, Pl, zircón, etc.) en sus fracciones pesada y más ligera para los componentes magmáticos, permiten identificar las condiciones espaciales del depósito, 5) el estudio detallado sobre la morfología (junto a la composición según SEM) de los minerales más significativos (Q, Pl, sanidina, opacos, circón y Cpx) permite extraer información acerca de los aspectos genéticos que condicionaron la fragmentación (de índole explosiva) del evento magmático y, por último, 6) la integración de todos los factores anteriores (sedimentológicos, composicionales y sobre la morfología de los minerales) permite elaborar una hipótesis sobre la actuación de uno o varios eventos superpuestos y, en su caso, el grado posible de mezcla.

Análisis geoquímicos de roca total (AA, FRX, ICP, AANN, ICP-MS) indican la afinidad alcalina del magma original que, entre otros aspectos, presenta un valor alto en Nb (27-46 ppm) y Th (22-46 ppm) y, contrariamente, un valor bajo en Y (10-29 ppm), Tb (0.8-1.8 ppm). Hay valores moderados en Zr (222-430 ppm), La (30-90 ppm) y Ta (2-4 ppm). La afinidad alcalina está corroborada por las relaciones: (Y+Zr)-TiO₂%, (Nb+Zr)-TiO₂%, (Y+Nb)-Th; (Nb+Ta)-TiO₂; Ti/V-Th y, en especial, los valores promedios en las relaciones (Nb/Y:2.11), (Rb/Ta:8.09), (Nb/Ta:13.04), (Tb/Ta:0.43), (Th/Ta:11.9), (Hf/Ta:3.69), (Th/Hf:3.24) y (Nb/La:0.69). Las REE presentan un enriquecimiento alto en HREE y empobrecimiento en LREE junto a una anomalía, muy destacada, en Eu que está justificada por la proporción de plagioclasas.

Un estudio combinado mediante técnicas ópticas, DRX, Microsonda electrónica y SEM con EDAX, permite extraer datos acerca de la afinidad magmática, las condiciones de generación de los materiales fragmentarios, los mecanismos de transporte y los posteriores procesos de sedimentación.

Los clinopiroxenos presentan proporciones variables en diversos sectores del nivel volcánoclastico. Su composición varía entre En_{42.5} Wo₄₄ Fs_{13.5} y En_{16.5} Wo_{40.5} Fs₄₃ lo que implica un rango amplio de situaciones con valores de Fe (desde escaso a un amplio contenido). Son significativas las morfologías angulosas a subangulosas y, más en detalle, superficies astillosas debidas a fragmentación por explosividad. Estos rasgos se presentan en cristales dispersos en un mismo nivel y con notable grado de mezcla.

Los feldespatos (sanidina) y las plagioclasas (An_{40-15}) presentan un amplio rango composicional. A nivel sedimentológico, se observa una proporción variable en sectores distanciados del nivel fragmentario y, en algunos casos, es patente un bandeo con disposición paralela al plano de contacto. Los resultados sedimentológicos, parciales, indican una granoselección de éstos respecto a los clinopiroxenos aunque, dentro de cada sector, se observa un grado alto de mezcla entre la sanidina y la plagioclasa.

El zircón (accesorio) es frecuente. Hay una cierta variedad de situaciones granulométricas pero con una casi perfecta conservación de la morfología original; es decir, un mínimo registro de discontinuidades por efecto de la fragmentación explosiva ni otros procesos de transporte. Su escaso % hace muy difícil establecer un estudio sedimentológico si bien, cualitativamente, parece ser más abundante en niveles con una mayor abundancia en clinopiroxeno respecto a la plagioclasa y la sanidina.

El resto de la roca consta de líticos sedimentarios (aislados, minoritarios, y formas desde subangulosas a subredondeadas) y una fracción mixta para la que se han identificado composiciones de esmectita, illita, analcima y clorita. La interpretación de éstas últimas composiciones está orientada a la consideración de procesos posteriores a la sedimentación y a la formulación de sus condiciones de formación según mecanismos secundarios.

El conjunto de los datos expuestos sugiere considerar un evento (de afinidad alcalina) que, tras una explosión brusca y de alta energía, experimentó un grado de mezcla importante (justificado por la deficiente clasificación, a escala global, de los minerales principales) que, tras un transporte aéreo como factor dominante, experimentó una sedimentación del tipo "ash fall" o próxima pero, según criterios sedimentológicos, sin desarrollo, importante, de movilización. La geometría del afloramiento, bien delimitada (con orientación NW-SE), puede avalar la hipótesis de un escaso transporte. El estudio, muy detallado, de la morfología en un amplio número de los minerales indicados, muestra efectos de una fragmentación (de origen explosivo) y son escasas las pruebas originadas por procesos de transporte superficial.

COMPOSICION MINERALOGICA Y GEOQUIMICA DEL MAGMATISMO CALCO-ALCALINO, AUTUNIENSE, DEL SECTOR DE REZNOS-LA QUIÑONERIA-SAUQUILLO DE ALCAZAR (SORIA)

M. LAGO⁽¹⁾, A. POCOVI⁽¹⁾, E. ARRANZ⁽¹⁾, R. VAQUER⁽²⁾ y J. BASTIDA⁽³⁾

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

(2) Dpto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Universidad de Barcelona.

(3) Dpto. de Geología. Universidad de Valencia.

El estudio del magmatismo situado en este sector (borde NW de la Rama Castellana de la Cadena Ibérica ó Macizo de Ateca) tiene gran interés por los motivos: 1) presenta un importante volumen de materiales fragmentarios que, con carácter pluriepisódico y cierta diversidad composicional, incluye diversos niveles ricos en flora Autuniense, 2) el valor estratigráfico (con clara edad Autuniense según estudios de paleoflora ampliada a datos de esporas) que coincide con la edad obtenida en otras cuencas pérmicas (con desarrollo de un magmatismo calco-alkalino análogo); 3) el emplazamiento de un dique de andesita basáltica afectando a tramos fragmentarios con composición más ácida (desde daciandesitas a riolitas) lo que manifiesta una actividad básica tardía (dentro del Autuniense) y está corroborada en otros sectores de la Cadena Ibérica y, por último, 4) la disposición geométrica variable (obtenida por el estudio de diversos sondeos efectuados por la JEN), según niveles fragmentarios con acuñaamiento lateral, facilita reconstruir la geometría de la cuenca original e, incluso, obtener consideraciones paleoclimáticas al incluir los datos de la paleoflora interestratificada.

Los términos fragmentarios (litobas) son dominantes en volumen y su composición varía desde daciandesitas a riolitas, siendo frecuentes las composiciones andesíticas en la base de la cuenca mientras que las composiciones riolíticas (con alto K) se sitúan al techo. Hay un grado variable de participación de fragmentos líticos, de composición muy diversa (arcosas, margas, subgrauwacas, etc.). Los minerales componentes son: piroxeno (escaso y alterado), anfíbol (subordinado y alterado a clorita), plagioclasa, biotita, feldespato, cuarzo y xenocristales de granate rico en almandino (esporádico). Interesa señalar el desarrollo (intenso y generalizado) de procesos secundarios de alteración: sericitización, carbonatización, cloritización, silicificación, ferruginización y neoformación de minerales arcillosos. Estos procesos determinan una modificación muy importante en la composición geoquímica original afectando a los elementos mayores (con especial intensidad al K) y, con menor intensidad, al los traza (Y, Zr, Rb, Ba, Sr, Nb) e, incluso, a las REE. Un estudio, muy detallado, en 41 muestras permite constatar la afinidad calco-alkalina y el rango de diferenciación utilizando los valores de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO/FeO , $MgO/Fe_2O_3-SiO_2$, $Al_2O_3-Fe_2O_3$, K_2O-SiO_2 , $K/Ba-SiO_2$, $TiO_2-Al_2O_3$, y el contenido de los trazas como referencias discriminantes (Nb/Y, Nb/Zr, Y/Nb-Zr/Nb, SiO_2-Zr , TiO_2-Zr , SiO_2-Nb/Y , SiO_2-Nb).

El dique de andesita basáltica conserva la paragénesis mineral, casi indemne, lo que facilita un estudio mineral y geoquímico detallado. Es una roca hipocristalina, porfídica, con cristales de plagioclasa de tamaño variable y un 25% de ortopiroxeno que se puede presentar como asociaciones glomeroporfídicas o bien cristales aislados (en algunos casos con zonación muy patente). La plagioclasa presenta un rango An_{86-64} . El ortopiroxeno presenta un rango de variación $En_{94}Wo_3Fs_{13}-En_{56}Wo_3Fs_{41}$, es decir, un enriquecimiento global, significativo, en Fe correspondiente al rango $Fe^*/(Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)=13.5-42.1$. Este rango amplio de enriquecimiento en Fe, poco común en los piroxenos de la serie calco-alkalina, puede estar

justificado por la muy escasa precipitación de magnetita en la roca. El estudio borde-centro-borde en un cristal con zonación muy patente ha permitido reconocer las variaciones de composición. Las zonas centrales presentan valores altos en Mg y Si, y bajos en Fe y Al observándose un comportamiento opuesto en las zonas de borde; los elementos Ti, Cr y Ni presentan valores oscilantes. Un estudio cristalquímico detallado: Ti-(Ca+Na), Si-Ti, Al(IV)-Ti y Ti-Fe permite obtener datos acerca de las condiciones particulares de cristalización. La geoquímica de roca total presenta, respecto a los términos fragmentarios, valores más altos en MgO, Fe₂O₃, CaO y en los compatibles mientras que los álcalis e incompatibles son más altos en los términos fragmentarios.

Una valoración de los datos indicados permite resaltar el interés de este magmatismo calco-alcálido (condiciones de emplazamiento y edad Autuniense) y, más en especial, el registro de las condiciones de cristalización según las asociaciones minerales en los términos fragmentarios y en la intrusión, posterior, de andesita basáltica.

Agradecimientos

Este trabajo desarrolla objetivos del Proyecto PB-89-0346 (DGICYT). A L.Ortel (ENUSA, Madrid) por la excelente disponibilidad para el estudio de los testigos de sondeos y los datos de 7 sondeos realizados por la JEN en 1978. A V. Gabaldón (ITGE, Madrid) por las facilidades para la difusión de datos obtenidos en cartografía y estudio petrológico (M.Lago y A. Pocovi en la Hoja nº380).

GRANITOS DE AFINIDAD ALCALINA EN EL BATOLITO CALCOALCALINO DE LAS CADENAS COSTERAS CATALANAS (NE PENÍNSULA IBÉRICA)

M. FERRÉS y P. ENRIQUE

Dpto. de Geoquímica, Petrología i Prospecció geològica. Univ. de Barcelona.

Estructuradas durante el terciario, las Cadenas Costeras Catalanas se componen en gran parte de materiales paleozoicos principalmente magmáticos, los cuales constituyen el batolito calcoalcalino tardiherciniano de las Cadenas Costeras Catalanas. Este batolito se caracteriza por ser de tipo compuesto formado por numerosas intrusiones con un amplio espectro composicional, predominando las granodioritas, tonalitas y granitos, si bien también se hallan presentes pequeñas intrusiones de rocas más básicas aunque muy subordinadas. El mineral máfico característico es la biotita, la cual puede estar acompañada por hornblenda en algunas granodioritas y tonalitas. El conjunto muestra una tendencia geoquímica típicamente calcoalcalina rica en K_2O y con un índice de Peacock elevado (= 62) (Enrique, 1990). Los datos radiométricos de Rb-Sr dan unas edades comprendidas entre 269 y 285 Ma (Enrique y Debon, 1987), y los de K-Ar de aproximadamente 284 Ma (Solé et al, 1994, este volumen).

Cerca de la localidad de Tossa de Mar, existen un grupo de intrusiones leucograníticas muy ácidas ($75 < SiO_2\% < 77$) con las siguientes características:

Textura: las intrusiones presentan una gran variedad textural entre las diferentes facies pudiéndose separar en tres grupos principales. Por una parte, las de grano medio y grueso que se suponen representativas de intrusiones relativamente profundas y de enfriamiento lento. Por otra parte las constituidas por rocas de grano fino a muy fino (inferior a la textura aplítica) las cuales son consideradas como subvolcánicas. Por último, un conjunto de diques de textura afanítica (granofídica, felsítica y esferulítica), aparentemente asociado a las intrusiones anteriores.

Dimensión de las intrusiones: sus dimensiones oscilan entre 10 Km² para las intrusiones de grano medio-grueso; y entre 1 y 5 Km² para los stocks subvolcánicos.

Mineralogía: Los rasgos distintivos más característicos son: a) plagioclasa muy pobre en anortita (frecuentemente An normativa < 5); b) exsoluciones albiticas muy desarrolladas en el feldespato potásico (peritas y rims); y c) biotita, como único mineral máfico, más rica en el componente annita que la de los otros leucogranitos estudiados del batolito (Solé, 1993).

Geoquímica: respecto a las otras facies leucograníticas del batolito tienen muy bajos contenidos en CaO y en Sr; por el contrario presentan mayores abundancias en Ga, Y y Nb. Asimismo, sus espectros de tierras raras son planos (valores relativamente bajos en LREE) con una fuerte anomalía negativa del Eu difiriendo de los típicos espectros calcoalcalinos.

Las características precedentes sugieren una afinidad alcalina.

Algunas coinciden claramente con las de los granitos de tipo-A (altos contenidos en Nb e Y, alta relación Ga/Al) mientras que otras difieren (bajos contenidos en Zr, y REE) acercándolos a granitos altamente fraccionados (Collins et al. 1982, Whallen et al, 1987 y Eby, 1992). Sin embargo, los leucogranitos más fraccionados representativos del conjunto calcoalcalino del batolito muestran, como característica más destacable, un empobrecimiento en Ga con el aumento de la SiO_2 , al contrario de los que son el objeto de este trabajo. Estas

tendencias opuestas en su evolución geoquímica hacen difícil explicar que obedezcan a un mismo proceso de diferenciación a partir de un magma calcoalcalino común.

Las relaciones de campo indican un emplazamiento posterior de estas intrusiones respecto de las rocas plutónicas calcoalcalinas y filonianas asociadas, lo cual sugiere una evolución en el tiempo del magmatismo del batolito hacia términos más alcalinos. Esta evolución podría ser comparable a la observada en el área vecina del batolito Corso-Sardo (Bonin, 1990), si bien podría representar un estadio menos evolucionado (ausencia de granitos peralcalinos).

Referencias

- BONIN, B. (1990): From orogenic to anorogenic settings: evolution of granitoid suites after a major orogenesis. *Geol. J., W.S. Pitcher Spec. Issue*, 25:261-270.
- COLLINS, W.J.; BEAMS, S.D.; WHITE, A.J.R. y CHAPPELL, B.W. (1982): Nature and origin of A-type granites with particular reference to south-eastern Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 80: 189-200.
- EBY, G.N. (1992): Chemical subdivision of the A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 20:641-644.
- ENRIQUE, P. (1990): The hercynian intrusive rocks of the Catalanian Coastal Ranges (NE Spain). *Acta Geol. Hisp.* 25: 39-64.
- ENRIQUE, P. y DEBON, F. (1987): Le pluton permien calcoalcalin du Montnegre (Chaînes Côtières Catalanes, Espagne): étude isotopique Rb-Sr et comparaison avec les granites hercyniens des Pyrénées, Sardaigne et Corse. *Comptes Rendus de l'Ac. des Sc. de Paris*, 305: 1157-1162.
- SOLÉ, J. (1993): Le massif granitique du Montnegre. (sud de la Costa Brava, Catalogne). Étude p'trologique, géochimique et géochronologique. Thèse n° 2610, Université de Genève.
- SOLÉ, J.; DELALOYE, M. y ENRIQUE, P. (este volumen): Edades aparentes K-Ar en biotitas y feldespatos potásicos en el plutón tardihercínico del Montnegre (NE Península Ibérica). Evidencias de un calentamiento regional en el límite Triásico-Jurásico.
- WHALEN, J.B.; CURRIE, K.L. y CHAPPELL, B.W. (1987): A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95: 407-419.

MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DEL MAGMATISMO TRIASICO ALCALINO DEL SECTOR SE DE LA CADENA IBERICA (TERUEL Y CASTELLON)

R. DUMITRESCU⁽¹⁾, M. LAGO⁽¹⁾, E. ARRANZ⁽¹⁾, R. VAQUER⁽²⁾, J. BASTIDA⁽³⁾ y P. LAPUENTE⁽¹⁾

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

(2) Dpto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Universidad de Barcelona.

(3) Dpto. de Geología. Universidad de Valencia.

El magmatismo alcalino que, con edad Keuper a pre-Lías inferior, aflora en diversos sectores del borde SE de la Cadena Ibérica (115 intrusiones de doleritas) es un tema de estudio reciente. En su emplazamiento destaca: 1) la posición estratigráfica con delimitación de la base y techo (abundancia de estructuras de fluidalidad), 2) un metamorfismo de contacto con grado muy débil, 3) un carácter epizonal con una importante expansión lateral del magma facilitada por la plasticidad de los sedimentos triásicos y 4) una disposición de los diques subvolcánicos según estructuras mayores que facilitaron su ascenso y emplazamiento.

A nivel petrográfico están bien representadas las facies: 1) borde enfriado (con textura porfídica microdolerítica) y la 2) facies central, con textura dolerítica de granularidad variable. La facies 1) presenta un tránsito gradual y rápido a la 2).

Acercas de la composición mineral destaca: a) el olivino, sólo presente en algunos diques y totalmente alterado a términos cloríticos; b) el clinopiroxeno (Ti-augita), que puede incluir al anterior, adopta cierta variación granulométrica y existen ejemplos de zonación marcada; c) la plagioclasa que, afectada por procesos de alteración, toma un valor mínimo en $An_{70}-An_{54}$; d) la biotita con rango composicional de $mg^*:0.24-0.72$; e) el apatito, no siempre presente y con rango de P_2O_5 en 42.3-45.4% y, por último, f) los opacos (Ti-magnetita e ilmenita).

El clinopiroxeno analizado (Camebax SX-50; Universidades de Oviedo y Barcelona) presenta un rango reducido de variación ($En_{47}Wo_{45}Fs_8-En_{35}Wo_{45}Fs_{20}$). Destaca un valor alto en Al_2O_3 (1.47-5.9%) y en TiO_2 (0.9-3.46%) que está facilitado por la actividad baja de la SiO_2 , la alta del Al_2O_3 y la temperatura de cristalización. Su composición y, en especial, el valor de Ti refleja una afinidad alcalina constatada por la composición geoquímica en roca total. La distribución en Ti (centro a borde del cristal) guarda correspondencia con el descenso de la T^a existiendo una buena correlación del parámetro fe^* ($Fe/Fe+Mg$) y el Ti. Respecto a componentes minoritarios, destacan unos valores bajos en Cr y Mn, y muy bajos en Ni (rango en 0.0-0.0599 p.u.f.). Un estudio cristalquímico preciso permite inferir su cristalización temprana, a alta T^a y una clara afinidad alcalina que, a su vez, está confirmada por igual afinidad en las biotitas.

Los 36 análisis geoquímicos efectuados (AA, FRX, ICP, AN, ICP-MS), con valores de LOI en el rango 2.0-6.0%, permiten confirmar la afinidad alcalina según los criterios: 1) TiO_2 (1.7-3.4%); 2) valor alto de la relación Nb/Y (0.9-4.0 ppm); 3) valores bajos en Y (10-44ppm), Zr (153-279 ppm) y La (15-44 ppm); 4) P_2O_5 (0.4-0.9%); 5) Ti/V (66-162 ppm); 6) relación TiO_2/P_2O_5 (3-6%); 7) valor Nb/La (1-2.7); 8) valor Eu/Sm (0.25-0.42); 9) relación positiva (La/Yb)-La; 10) el valor de la relación Th/Yb-Ta /Yb; 11) un alto contenido en Nb con estrecha asociación al Ti y, entre otros aspectos, 12) un valor alto en Ta (1.4-4.7 ppm).

Acercas de los elementos mayores, destacan: 1) unos valores altos en K_2O (rango:1.0-8.1%) justificado, en parte, por la proporción de la biotita y, constatado, por un enriquecimiento anómalo del feldespato potásico (de naturaleza secundaria), 2) un valor bajo en CaO (0.74-9.85%) donde cabe destacar la participación de carbonatos secundarios; 3) un

valor promedio de Al_2O_3 en 14.59%; 4) un valor alto en P_2O_5 , corroborado por la proporción de apatito al igual que, 5) el valor alto en TiO_2 concuerda con la Ti-Augita. El grado de diferenciación mg^* (rango: 0.37-0.71) coincide con la asociación mineral de cada litotipo.

Los traza compatibles presentan un valor bajo en Ni (8-134 ppm), Cr (17-430 ppm), Co (11-43 ppm), Sc (6-25 ppm), V (81-259 ppm) y Cu (1-68 ppm) que, en lo esencial, presentan una asociación negativa respecto al Th y al La. La asociación negativa del Ni respecto al Th concuerda con la pauta observada en la relación $\text{mg}^*\text{-Th}$. Los traza incompatibles están muy bien representados en el valor elevado del Nb que, según se indicó, contrasta con el valor bajo en Y, Zr y La. Existe un enriquecimiento en Th respecto al Hf, Ta e Yb y, más en detalle, destacan las asociaciones positivas en $(\text{Nb}+\text{Ta})\text{-TiO}_2\%$, $(\text{Ta/La})\text{-}(\text{Th/La})$ y, entre otras, la de $(\text{Zr/Y})\text{-}(\text{Ti/Y})$.

En lo relativo a las REE destaca un enriquecimiento elevado en LREE y un empobrecimiento en HREE según unas pautas, uniformes para el conjunto de las rocas, de carácter decreciente y con pendiente acusada (La/Lu). Es muy poco patente la anomalía en Eu. Las pautas de REE permiten identificar variaciones ligeras en rocas de los bordes enfriados respecto a las rocas de las facies centrales.

La interpretación de este magmatismo alcalino está limitada por los procesos secundarios (sericitización, cloritización, ferruginización, carbonatación, desarrollo de feldespatos potásico secundario, etc.) que afectan a la composición original. La composición (mineral y geoquímica) sugiere considerar posibilidades genéticas diversas: a) un protolito empobrecido en compatibles y enriquecido en incompatibles (Nb y Ta), ó bien, b) la intervención de algunos procesos responsables de los empobrecimientos y enriquecimientos en algunos elementos traza a partir de un magma algo más indiferenciado. La signatura composicional sugiere considerar un origen mantélico pudiendo estar afectada la composición original por procesos transformativos diversos.

Agradecimientos

Este trabajo desarrolla objetivos del Proyecto AMB 496/93 (DGICYT). Al Ministerio Español de Asuntos Exteriores por la beca concedida a R.Dumitrescu. Al IVEI (Generalitat Valenciana) por la ayuda complementaria para efectuar este proyecto. A los Servicios de microsonda electrónica de las Universidades de Oviedo y Barcelona.

EL MAGMATISMO ALCALINO SILURICO DEL SINCLINAL DE ALMADEN. UN EJEMPLO DE DIFERENCIACION POLIBARICA

P. HIGUERAS⁽¹⁾ y D. MORATA⁽²⁾

(1) Dpto. de Ingeniería Geológica y Minera. Univ. Castilla-La Mancha.

(2) I.A.G.M. y Dpto. de Mineralogía-Petrología. Universidad de Granada.

El magmatismo del sinclinal de Almadén está representado por una serie compleja de rocas ígneas, que incluye manifestaciones volcánicas (piroclásticas y lávicas) y subvolcánicas, fundamentalmente de composiciones básicas, con escasos diferenciados de composición traquítica a riolítica. Este magmatismo tuvo lugar durante el desarrollo del orógeno Hercínico, evolucionando en el tiempo desde alcalino (lavas basálticas y diabasas olivínicas del Silúrico y Devónico) a toleítico (cuarzodiabasas, claramente intrusivas a diversas alturas de la secuencia paleozoica) (Higueras y Munhá, 1993). Estas características se han podido confirmar mediante el quimismo de los piroxenos de los diferentes litotipos ígneos localizados en el área de estudio (Higueras y Morata, 1994).

Las lavas silúricas varían desde basanitas/nefelinitas con analcima hasta basaltos olivínicos, con relaciones Nb/Y entre 1.50 y 3.52 y $(La/Lu)_{cn}$ entre 14.21 y 31.33. Son rocas porfídicas, con fenocristales de olivino y clinopiroxeno en una matriz microcristalina de clinopiroxeno + plagioclasa y/o analcima, con magnetita y apatito como fases minoritarias, y, en algunos casos, con anfíbol kaersutítico y/o biotita flogopítica como fases tardías de cristalización. A pesar del alto grado de alteración que presentan estas lavas, los piroxenos se preservan en muchos casos como fases relictas, lo que permite su utilización para caracterizar la evolución petrológica de estas lavas. Los fenocristales de clinopiroxeno son subidiomorfos a idiomorfos, con una disposición interna heterogénea, mostrando núcleos policristalinos de color verde claro a incoloro, con abundantes inclusiones de menas y evidencias de reabsorción. Estos núcleos están recrecidos discontinuamente por un clinopiroxeno de color marrón rosado, fuertemente pleocroico y zonado. Los piroxenos de la matriz presentan, así mismo, un marcado pleocroismo en tonos marrones, análogo al de los bordes de los fenocristales.

Las diferencias texturales observadas entre los núcleos y los bordes se corresponden con importantes diferencias químicas. En función del quimismo y, en particular de los contenidos en FeO y Al_2O_3 , se han podido diferenciar dos tipos de núcleos (Tabla 1). Ambos tipos de piroxenos pueden aparecer formando parte de los núcleos policristalinos dentro de un mismo fenocristal. Únicamente los núcleos-1 presentan contenidos en el componente no cuadrilátero superiores al 10%.

Los menores contenidos en SiO_2 y MgO y mayores valores de TiO_2 , Al_2O_3 y FeO en los piroxenos de los bordes de los fenocristales (augita-Ti) corresponden a las zonas más externas de los mismos, y son similares al quimismo de los piroxenos de la matriz, lo que indica que ambos tipos de piroxenos cristalizaron en equilibrio. Por otro lado, las variaciones composicionales de estas augitas-Ti, con aumento en Ti conforme aumenta el contenido en Fe, son propias de condiciones de cristalización a baja presión.

La presencia de núcleos con evidencias de reabsorción (augitas egirínicas y Fe-diósidos), así como el hecho de presentar composiciones diferentes a los bordes de los fenocristales y microlitos de la matriz (augitas-Ti), indican que dichos núcleos se formaron a partir de la cristalización de líquidos de composiciones diferentes. Las razones de Al^{IV}/Al^V en las augitas egirínicas (entre 2.02 y 3.50) son propias de piroxenos que se han formado bajo

condiciones de alta presión (Wass, 1979). Estas diferencias en las condiciones de presión de cristalización de los diferentes tipos de piroxenos encontrados en estas lavas alcalinas son indicativas de procesos de cristalización polibárica, similares a los descritos para otras áreas de magmatismo alcalino intraplaca (Dobosi y Fodor, 1992; Duda y Schmincke, 1985). El hecho de que las augitas-Ti localizadas en los borde de los fenocritales tengan valores de *[mg]* más elevados que los núcleos apuntaría hacia un proceso de aportes a la cámara magmática de líquidos más máficos. Las condiciones de desequilibrio entre los piroxenos de alta presión y los nuevos aportes magmáticos se traducen en las texturas de reabsorción que presentan dichos núcleos. Finalmente, a partir de estos líquidos más tardíos y más máficos se produce la cristalización de las augitas-Ti, de composición química análoga a la de los piroxenos de la matriz.

TABLA 1.- Variaciones composicionales de los diferentes tipos de clinopiroxenos identificados en el magmatismo alcalino de edad Silúrica del Sinclinal de Almadén.

	NUCLEO-1	NUCLEO-2	BORDES	MATRIZ
SiO ₂	49.23 - 50.72	50.39 - 52.31	40.31 - 48.66	41.70
TiO ₂	0.60 - 0.90	0.26 - 0.75	1.60 - 5.38	4.28
Al ₂ O ₃	2.87 - 3.37	1.42 - 1.94	4.75 - 11.07	9.91
Cr ₂ O ₃	0.10 - 0.44	0.06 - 0.31	0.00 - 0.72	0.00
FeO	8.91 - 11.47	7.66 - 8.59	4.51 - 7.73	7.81
MnO	0.33 - 0.42	0.26 - 0.34	0.04 - 0.14	0.13
MgO	9.99 - 11.64	13.04 - 14.19	10.48 - 14.72	10.72
CaO	20.03 - 21.34	21.56 - 23.53	23.03 - 24.35	23.62
Na ₂ O	1.78 - 2.30	0.51 - 1.17	0.29 - 0.72	0.47
K ₂ O	0.00 - 0.01	0.00 - 0.05	0.00 - 0.09	0.01
<i>[mg]</i>	0.72 - 0.83	0.82 - 0.88	0.90 - 0.98	0.90
<i>clasif.</i>	<i>augita egirínica</i>	<i>Fe-diópsido</i>	<i>augita-Ti</i>	<i>augita-Ti</i>

[mg] = Mg/(Mg+Fe²⁺) en proporciones atómicas.

Referencias

- DOBOSI, G. y FODOR, R.V. (1992): Lithos, 28, 133-150.
 DUDA, A. y SCHMINCKE, H.U. (1985): Contrib. Mineral. Petrol., 91, 340-353.
 HIGUERAS, P. y MORATA, D. (1994): Geogaceta, (in press).
 HIGUERAS, P. y MUNHA, J. (1993): Terra Abstract, 6, 12-13.
 WASS, S.Y. (1979): Lithos, 12, 115-132.

LOS PLUTONES DE ALPEDRETE Y LA ATALAYA REAL: DOS TIPOS GRANITICOS COMUNES EN LA SIERRA DE GUADARRAMA

L. EUGERCIOS, M.J. HUERTAS y C. VILLASECA

Dpto. Petrología y Geoquímica. Universidad Complutense de Madrid.

En la zona central de la Sierra de Guadarrama (NE del Sistema Central Español) aflora un volumen considerable de granitoides tardi-hercínicos, con edades comprendidas entre los 344 y 275 m.a., que, según su grado de peraluminicidad, se podrían clasificar en dos grandes asociaciones: granitoides subaluminicos ($0.95 < ACNK < 1.05$) y granitoides moderadamente aluminicos ($1.05 < ACNK < 1.15$). Ambos tipos aparecen emplazados en niveles epi-mesozonales y pueden desarrollar aureolas de metamorfismo de contacto en los materiales encajantes.

Los plutones de la Atalaya Real y Alpedrete representan, respectivamente, los grupos graníticos anteriormente mencionados. Esta dualidad de tipos graníticos con grados diferentes de aluminicidad es muy común en cinturones orogénicos y ha sido objeto de continuo debate (véase, p. ej., Pitcher, 1993). Este trabajo pretende resaltar las diferencias petrológicas y geoquímicas existentes entre ambos tipos de granitoides.

Características petrológicas

El plutón de Alpedrete (22x5 km.) define un afloramiento irregular por estar intruido por varios cuerpos plutónicos posteriores. Es un plutón bastante homogéneo, constituido por monzogranitos y, en menor proporción, granodioritas, a las que se transita gradualmente. Son granitos de textura heterogranular de grano medio donde resaltan megacrystales de feldespato potásico con un tamaño medio de 1-2 cm., aunque pueden llegar a alcanzar los 4 cm. de tamaño en las variedades más porfídicas. Está formado mayoritariamente por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, biotita y cordierita, mientras que los minerales accesorios que contiene son apatito, circón, opacos y monacita. Los enclaves son xenolitos metamórficos, escasos enclaves microgranulares félsicos y, sobre todo, enclaves microgranulares máficos.

El plutón de la Atalaya Real presenta una morfología circular en planta, con un diámetro aproximado de 6 km. Intruye en los plutones de Alpedrete y tipos semejantes (plutón de Chapinería), con los que muestra contactos netos. Dentro de este plutón se han distinguido las siguientes facies: facies de grano grueso y una facies marginal de carácter leucogranítico.

La facies de grano grueso es la más abundante. La componen monzogranitos y granodioritas con texturas heterogranulares con abundantes megacrystales de feldespato, a menudo de color rosado, con un tamaño de 4-6 cm.

Las facies del borde del plutón aparecen en las zonas topográficamente más elevadas. Son monzogranitos y granitos leucocráticos de aspecto subvolcánico y aplítico. Sus texturas son inequigranulares de grano medio y medio-fino con la aparición de texturas granofídicas en las rocas de carácter subvolcánico.

Ambas facies presentan como minerales principales cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico perfitico y biotita, siendo ésta última bastante escasa en las rocas más diferenciadas. Los minerales accesorios que aparecen son apatito, circón y opacos mayoritariamente, mientras que en menor cantidad aparece anfibol, allanita y monacita y, sólo en las facies más félsicas, fluorita y xenotima de forma muy esporádica.

Los enclaves más frecuentes son enclaves microgranulares máficos y algún tipo félsico.

Características geoquímicas

El plutón de Alpedrete presenta los rasgos típicos de una asociación calcoalcalina alta en potasio con escasa variación en el contenido en SiO_2 . En el diagrama A-B (Debon y Le Fort, 1982) se proyecta en el dominio aluminico, entre los campos II y III, definiendo un conjunto muy homogéneo que, a grandes rasgos, sigue una pauta similar a la definida por el plutón de Guéret (Macizo Central, Francia). Según aumenta el contenido en SiO_2 el comportamiento de los elementos mayores es el siguiente: disminuyen Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO y MgO , aumenta el Na_2O , el contenido en MnO se mantiene prácticamente constante y no muestran una relación clara K_2O , P_2O_5 y TiO_2 . En los diagramas de elementos traza normalizados presenta espectros muy semejantes a los obtenidos para otros cuerpos plutónicos de la misma asociación y con contenidos en SiO_2 similares (Villaseca et al., 1993), mostrando, así mismo, las típicas inflexiones en Ba, Nb, Sr, P y Ti. Los espectros de tierras raras presentan una relación La/Lu de 180-60, con una anomalía de Eu negativa.

El plutón de la Atalaya Real se define, igualmente, como una asociación calcoalcalina alta en potasio pero con mayor variabilidad en el contenido en SiO_2 (66-77%), mostrando un "gap" composicional entre el 69.57 y el 71.49% SiO_2 que separa claramente las facies existentes en este cuerpo. En el diagrama A-B se proyectan en los campos III y IV, con valores de A bajos ($-6 < A < 11$) y de B no superiores a 72, definiendo una asociación aluminico-cafémica. En el diagrama Q-B-F (Debon y Le Fort, 1982) se observa como las rocas de la facies de grano grueso siguen una pauta similar a la de los granitos de grano grueso del complejo de Ploumanac'h, mientras que las rocas más diferenciadas registran una pauta equivalente a la del sector NW del plutón Obé (Afganistán). Según aumenta el contenido en SiO_2 disminuyen los contenidos en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , P_2O_5 y TiO_2 , aumenta el Na_2O y no muestra una relación clara el K_2O . En los diagramas normalizados, tanto de elementos traza como de tierras raras, se observa mayor variabilidad en los contenidos de estos elementos y la similitud en los espectros de las rocas de la facies de grano grueso al compararlos con el plutón de Alpedrete. Esta identidad de caracteres también se pone de manifiesto en otros diagramas (Rb-Ba y Rb-Sr), lo que puede indicar que los magmas parentales que formaron ambos cuerpos no eran muy distintos entre sí (Villaseca et al., 1993). En estos últimos diagramas se observa como la facies marginal pudo haberse originado por cristalización fraccionada, sobre todo de plagioclasa y biotita, a partir de la facies de grano grueso.

Referencias

- DEBON, F. and LE FORT, P. (1982): A Chemical-Mineralogical Classification of Common Plutonic Rocks and Associations. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 73. 135-149.
- PITCHER, W. (1993): The Nature and Origin of Granite. Blackie Academic & Professional, London.
- VILLASECA, C.; BARBERO, L.; HUERTAS, M.J.; ANDONAEGUI, P. and BELLIDO, F. (1993): A Cross-Section through Hercynian Granites of Central Iberian Zone. Excursion Guide". C.S.I.C., Madrid.

RELACIONES PETROGENÉTICAS ENTRE LOS DOS PRINCIPALES GRUPOS DE GRANITOIDES DEL BATOLITO DE LOS PEDROCHES

T. DONAIRE y E. PASCUAL

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

El batolito de Los Pedroches es una importante alineación magmática tardihercínica situada en el sector meridional del Terreno Autóctono Ibérico (Quesada, 1991). Está constituido por un plutón esencialmente granodiorítico (granodioritas biotíticas \pm anfíbol y adamellitas biotíticas porfídicas) y numerosos plutones que se disponen con una orientación cartográfica ligeramente oblicua al anterior y están formados fundamentalmente por monzogranitos biotíticos \pm cordierita porfídicos.

Los diagramas de Harker muestran una evolución continua en el contenido de numerosos elementos mayores y trazas desde las granodioritas biotíticas \pm anfíbol (GdBt \pm Anf) hasta los monzogranitos biotíticos \pm cordierita porfídicos (MzBt \pm Cd), con una disposición intermedia de las adamellitas biotíticas porfídicas (AdBt). No obstante, el tránsito entre estas dos últimas facies plutónicas se caracteriza a menudo por importantes discontinuidades elementales para contenidos muy similares en SiO₂. Entre éstas destacan significativas disminuciones en MgO, CaO, Na₂O, Sr y Eu/Eu* en los MzBt \pm Cd, junto con aumentos simultáneos en los contenidos en K₂O, Zr, REE (excepto Eu), Hf y Th (Fig.1).

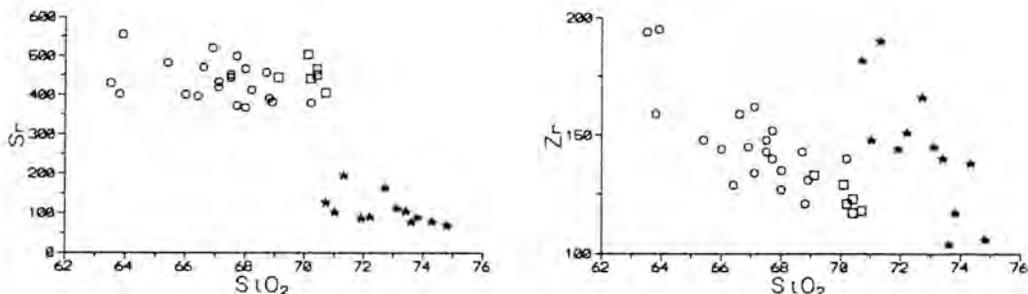


Fig. 1. Diagramas Sr vs. SiO₂ y Zr vs. SiO₂. Círculos: GdBt \pm Anf. Cuadrados: AdBt. Estrellas: MzBt \pm Cd. Ver texto para explicación.

Las discontinuidades químicas entre estos dos grandes grupos de granitoides también se ponen de manifiesto en la composición de determinadas fases minerales comunes. Así, mientras que la biotitas de las GdBt \pm Anf y AdBt poseen una razón Fet/Fet+Mg similar (en torno a 0'45), con un ligera disminución del contenido en Mg hacia las últimas, las biotitas de los MzBt \pm Cd muestran un significativo empobrecimiento en Mg respecto a las de las rocas anteriores, con un aumento, por consiguiente, en la razón Fet/Fet+Mg (~0'70). De igual forma ocurre con los núcleos de los fenocristales de plagioclasa, cuyas composiciones en anortita oscilan entre An₅₀ y An₄₅ para GdBt \pm Anf y AdBt, respectivamente, mientras que son notablemente inferiores, An₃₀, para los MzBt \pm Cd.

A pesar de la diversidad petrográfica y química, no existe un contraste en las razones isotópicas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_o de los dos grupos de granitoides (Lalieux, 1983; Fernández et al., 1990; Donaire et al., en prep.), lo que en principio descarta que cada grupo se haya producido por fusión de protolitos diferentes. Por consiguiente, los granitoides mayoritarios en el batolito de Los Pedroches deben ser considerados como pertenecientes a una misma asociación plutónica, de tipo calcoalcalino alta en K₂O (Peccerillo y Taylor, 1976), con dos claras tendencias evolutivas (GdBt±Anf a AdBt, de una parte, y MzBt±Cd, de otra).

Se ha utilizado el comportamiento de determinados elementos trazas y de la razón isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_o en diagramas adecuados para evaluar los posibles procesos genéticos responsables de las variaciones químicas observadas en dicha asociación de rocas (López Ruiz y Cebria, 1990). Así, puede descartarse un proceso de mezcla simple de magmas o asimilación dada la inexistencia de colinearidad en diversos diagramas de dispersión elemento-elemento. Además, no existe una disposición según una hipérbola en el diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (T=312 Ma) vs. Sr como cabría esperar en tales procesos. Por otra parte, los datos isotópicos obtenidos en enclaves microgranitoides (*sensu* Vernon, 1983), no indican una mayor participación de un magma básico en su composición, puesto que en algunos casos tienen una razón $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ muy superior a la de su roca huésped. La modelización petrogenética con elementos trazas sugiere descartar también una fusión parcial de un mismo protolito en condiciones diferentes para explicar la existencia de las dos series.

Concluimos por lo tanto que todas las rocas del batolito pueden estar relacionadas por un proceso multiestadio de cristalización fraccionada. La discontinuidad geoquímica observada entre AdBt y MzBt±Cd se relacionaría con uno de los estadios mayores de diferenciación, consistente en la extracción de un líquido granítico, que dejaría un residuo sólido compuesto fundamentalmente por plagioclasa y biotita.

Referencias

- FERNÁNDEZ, F.J.; CUETO, L.A.; LARREA, F.J. y QUESADA, C. (1990): El plutón de El Guijo: petrología, geoquímica, edad y relación con otras rocas del batolito de Los Pedroches. Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe, 15, 89-103.
- LALIEUX, P. (1983): Étude pétrologique et géochimique du batholite de Los Pedroches (Sierra Morena-Espagne). Tesis de grado, Faculte des Sciences, Université Libre de Bruxelles (inédita).
- LÓPEZ RUIZ, J. y CEBRIÁ, J.M. (1990): Geoquímica de los procesos magmáticos. Editorial Rueda, Madrid.
- PECCERILLO, A. y TAYLOR, S.R. (1976): Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. Contributions to Mineralogy and Petrology, 58, 63-81.
- QUESADA, C. (1991): Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in the Iberian Massif. Tectonophysics, 185, 225-245.
- VERNON, R.H. (1983): Restite, xenoliths and microgranitoid enclaves in granites. Jour. Procc. R. Soc. N. S., W 116: 77-103.

MINERAL CHEMICAL DISEQUILIBRIUM AND HYBRIDIZATION IN THE SANTA OLALLA PLUTON (PYROXENE GABBRO-QUARTZ CORDIERITE MONZONITE), ANDALUCÍA (SPAIN)

R. BATEMAN, J. DE LA ROSA and A. CASTRO

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

Whole rock geochemistry and microstructures of the Santa Olalla pluton (Andalucía, Spain) have been interpreted as the result of hybridization between a pyroxene gabbro and a cordierite quartz monzonite, to produce a suite of hornblende-biotite and biotite tonalites. New mineral chemical data extend these conclusions. With regard to trends for both hornblendes and biotites in all rock types, there is a discontinuity in mineral chemistry that indicates that the gabbro vary as an independent suite, probably through fractionation. The monzonite and tonalites constitute a distinct suite. For example, biotite compositions for all rocks for some cations for a single semi-regular trend, but the monzonite lie between the gabbro and the tonalites. Biotite mineral chemistry is also consistent with the biotite phenocrysts being derived from the monzonite endmember. Tie lines cross on an AFM plot. The cordierites have plausibly igneous compositions.

Geothermobarometry reveals subsolidus equilibration, but "corrections" using published experimental work suggest that mixing took place at about 870°C and at least 3 kbar. The mafic magma was initially at about 1050°C. Using Ti contents as an approximate guide to temperature, monzonite biotite phenocrysts remained stable in monzonites near 870°C, higher than the very heavily resorbed biotite phenocrysts in tonalites, which re-entered its stability field at about 825°C.

REAJUSTES MINERALÓGICOS Y GEOQUÍMICOS PRODUCIDOS DURANTE EL METAMORFISMO DE CONTACTO DE DIQUES BASÁLTICOS (FUERTEVENTURA, ISLAS CANARIAS)

M. MUÑOZ y J. SAGREDO

Dpto. de Petrología y Geoquímica, I.G.E. CSIC-Universidad Complutense de Madrid.

El sustrato sobre el que se apoyan las series volcánicas subaereas en la Isla de Fuerteventura es un complejo de diferentes litologías (Complejo Basal de Fúster et al., 1968). Este Complejo está constituido (Stillman et al., 1975 y Fúster et al., 1984), por una secuencia sedimentaria cretácica y oligocena con intercalaciones volcánicas submarinas que tienen su desarrollo máximo en el Oligoceno. Con posterioridad se instala una densa malla de filoniana de dirección NNE-SSW y una serie de intrusiones plutónicas emplazadas de forma escalonada durante el Mioceno Inferior. Las intrusiones más recientes (Werhlitas+piroxenitas+gabros y gabros+sienitas) son posteriores al volumen mayor de la inyección filoniana.

Alrededor de las intrusiones más recientes (Werhlita+piroxenita+gabro) se desarrolla una aureola de metamorfismo de contacto (Muñoz y Sagredo, 1974, 1989), donde además de los efectos térmicos e hidrotermales, se ponen también de manifiesto fábricas concomitantes al mecanismo de emplazamiento de la masa intrusiva. En éste sentido, es ubicua la presencia de grietas de tensión en escalón, verticales o subverticales, con dirección principal también NNE-SSE, de composición feldespática, especialmente bien reflejadas en la malla de diques básicos más antiguos. Las zonas de grietas de tensión evolucionan a zonas de brechas, formadas por fragmentos de todas las litologías, empastados por un entramado de venas feldespáticas. A su vez, en el interior de la masa intrusiva se desarrolla un bandeado subvertical cuya dirección dominante coincide con la de las grietas de tensión. Simultáneamente se producen reajustes mineralógicos y químicos de los materiales encajantes, inducidos por el efecto térmico de la intrusión. Estos reajustes están especialmente bien controlados en la malla de diques, razón por la cual, nos centraremos especialmente en ellos.

Reajustes texturales y mineralógicos en los diques basálticos.

Uno de los tipos de diques más comunes en los que los reajustes metamórficos están mejor expuestos, es el representado por diques basálticos de textura porfídica con grandes fenocristales (0,5-3mm.) de olivino (Fo 74-80), diopsido zonado (Fs 9-11, En 41-45, Wo 47-48; $TiO_2=1.19$, $Al_2O_3=2.4-4.8$, $Na_2O=0.2-0.5$) en una matriz microcristalina de plagioclasa (An 62-55, An 55-44), diopsido (Fs 14, En 39, Wo 47; $TiO_2=2.8$, $Al_2O_3=6.6$, $Na_2O=0.5$) y magnetita. Mediante el Ca, Fe²⁺, Mg en el clinopiroxeno se han estimado temperaturas de cristalización de 800-1000°C.

Los cambios texturales y mineralógicos son función de la temperatura creciente y del estilo de la deformación (grietas de tensión, reducción de tamaño de grano via cataclasis) que permite el acceso de agua al sistema. Las texturas más frecuentes son blastoporfídicas con olivino y/o clinopiroxeno relictos, pero con texturas coroníticas, lo que indica que en buena parte de los casos no se alcanzan las condiciones de equilibrio. La mesostasis está formada por un agregado granoblástico o granonematoblástico a veces asociado a un "bandeado" (diques surcados por grietas de tensión, formadas esencialmente por plagioclasa con crecimiento centrípeto y ocasionalmente centrífugo).

En la zona más distal (T=550-560°C, Mt-Ilm), la flogopita, plagioclasa (An 27-16) y anfíbol (kaersutita) son neoblastos que coexisten con diopsido (de composición similar al original) y olivino (Fo 70-75) relictos, aunque este último con coronas de flogopita y magnetita.

En una zona intermedia, muy amplia proporción de neoblastos de anfíbol (kaersutita), plagioclasa (An 23-28, An 35-46), diopsido y menor biotita, coexisten con olivino (Fo 70-73) coronítico y diopsido algo más calcico (Fs 13-15, En 35-37, Wo 49-51) y más rico en TiO_2 (1.9-3.1), Na_2O (0.6-1.3) y Al_2O_3 (4.2-6.5) que el original. Las coronas del olivino, a veces transformado totalmente, son de diopsido (Fs 10, En 42-45, Wo 45-47) más rico en Na_2O (1.3-1.9) y pobre en TiO_2 (0.3-0.6) y Al_2O_3 (1.3-1.9) que el original. Agregados de diopsido a expensas de diopsido relicto tienen una composición similar a este; por ello, dos poblaciones de neoblastos de diopsido coexisten en la roca. Las temperaturas estimadas a partir de Mt-II y Plag-Anf (600-640°C y 700-770°C) corresponden a las de el límite entre corneanas hornblendicas y piroxenicas.

En la zona inmediata a la intrusión y en las septas del interior, el anfíbol y la biotita disminuyen drásticamente llegando a desaparecer. Así, además de neoblastos de clinopiroxeno de composición similar al igneo y plagioclasa (An 39-51), hay olivino corroído (Fo 68-70) o bien ortopiroxeno (En 80) producto de desestabilización de este último. Las temperaturas estimadas mediante Opx-Cpx y Anf-Plag (820°C-890°C) corresponden a las facies de las corneanas piroxenicas, próximas al límite de desestabilización completa de anfíbol.

Variaciones geoquímicas acompañantes.

La roca original es un basalto alcalino (Y/Nb=0.5, Ne normativa) primario MG=78, Ni=650, Cr=1200). El total de ΣREE (137) y un espectro fraccionado ($La_n/Lu_n=13.62$) es consecuente con este carácter, típico de basaltos O.I.B.

Las rocas transformadas muestran también relaciones Y/Nb (0.3-0.6) de rocas alcalinas. Sin embargo, variaciones del conjunto de elementos incompatibles son evidentes. Así, en la zona de corneanas hornblendicas, la ΣREE (440) y la relación La_n/Lu_n (27) muestran enriquecimiento de tres órdenes con respecto a la roca original. En relación con los restantes elementos incompatibles, la normalización de las rocas con el basalto inicial muestra, para las rocas con anfíbol abundante, enriquecimientos de cuatro órdenes en Rb y de dos y tres para el resto de los elementos. En las rocas de la zona de corneanas piroxenicas, la ΣREE se aproxima al de la roca original, en unos casos con un ligero enriquecimiento ($\Sigma REE=187$, $La/Lu=13$) y en otros (rocas con opx) con un empobrecimiento relativo ($\Sigma REE=113$, $La_n/Lu_n=8$). Para el resto de los elementos incompatibles, las normalizaciones con respecto al basalto original muestran una acusada anomalía negativa de K y Rb en las rocas de estas facies, lo cual es característico de las metabasitas de alta T.

Por tanto, los reajustes metamórficos se producen con variaciones en la composición química produciéndose enriquecimiento en elementos traza incompatibles y REE en aquellos casos en que el agua, vía fractura, tiene acceso al sistema, inicialmente anhidro. Por el contrario, se produce leixiviación de elementos altamente incompatibles (K y Rb) y LREE cuando los reajustes tienen lugar en condiciones anhidras o a través de extrema deshidratación, como es el caso de las rocas pertenecientes a la facies de las la zona de corneanas piroxenicas.

Referencias

- FÚSTER, J.M.; CENDRERO, A.; GASTESI, P.; IBARROLA, E. y LÓPEZ RUIZ, J. (1968): Geología y vulcanología de las Islas Canarias. Fuerteventura. Instituto Lucas Mallada (C.S.I.C.), Madrid, 239 pp.
- FÚSTER, J.M.; BARRERA, J.L.; MUÑOZ, M.; SAGREDO, J. y YÉBENES, A. (1984): Mapa geológico de España 1:25.000, Pájara, I.G.M.E.
- MUÑOZ, M. y SAGREDO, J. (1974): Existencia de metamorfismos superpuestos en el Complejo Basal de Fuerteventura (Canarias). Primera Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica, pp. 1287.
- (1989). Características del metamorfismo térmico producido por los eventos plutónicos intrusivos más recientes del Complejo Basal de Fuerteventura. ESF Meeting on Canarian Volcanism, 104-108.
- STILMAN, C.J.; FÚSTER, J.M.; BENNELL-BAKER, M.J.; MUÑOZ, M.; SMEWING, F.D. y SAGREDO, J. (1975): Basal Complex of Fuerteventura is an oceanic intrusive complex with rift system affinities. *Nature*, 257: 469-470.

EL CONJUNTO VOLCANICO DE BANDAMA (GRAN CANARIA): VULCANOLOGIA Y ESTUDIO DE INCLUSIONES VITREAS Y FLUIDAS EN FENOCRISTALES DE OLIVINO

A. GONZALEZ⁽¹⁾, J. MANGAS⁽¹⁾, F.J. PEREZ-TORRADO⁽¹⁾, R. CLOCCHIATTI⁽²⁾ y
D. MASSARE⁽²⁾

(1) Dpto. de Física-Geología. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria .

(2) Laboratoire Pierre Sûe. C.E.N. Saclay. France.

El conjunto volcánico de Bandama representa una de las últimas manifestaciones volcánicas cuaternarias (holocenas) de Gran Canaria. Este conjunto está constituido al norte por un cono piroclástico asimétrico de 571 m. de altura con un crater en forma de herradura, y al sur una caldera elíptica con un diametro medio de 850 m. y una profundidad media de 200 m.. El sustrato que observamos en las paredes de la caldera esta compuesto por una secuencia de materiales volcánicos y sedimentarios miocenos y pliocenos, pudiéndose estimar el volumen del sustrato que falta en el interior en $\approx 0,2 \text{ Km}^3$.

Este conjunto volcánico comienza mediante erupciones estrombolianas asociadas a una fractura de dirección NNO-SSE, a lo largo de la cual van creciendo progresivamente varios conos volcánicos. En la parte sur de esta fractura, la actividad estromboliana se ve interrumpida por procesos freatomagmáticos intermitentes que dan lugar a depósitos de oleadas piroclásticas (Araña et al., 1988). Zonas de alteración hidrotermal aparecen localmente en las vertientes oeste de la caldera.

Tanto los depósitos piroclásticos como las lavas asociadas a este conjunto presentan una composición basanítica (SiO_2 : 41,8% y $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 3,8%). En algunos niveles piroclásticos de caída aparecen xenolitos blanquecinos de composición cuarcítica con tamaños inferiores a 8 cm.. Estudios estratigráficos y cartográficos de los depósitos de oleadas piroclásticas permiten diferenciar facies proximales, medias y distales, y en conjunto representan un volumen total de $\approx 0,02 \text{ Km}^3$. con un porcentaje en líticos inferior al 20% en volumen.

Teniendo en cuenta la diferencia existente entre el volumen del sustrato vaciado en la caldera ($0,2 \text{ Km}^3$) y el de los depósitos de oleadas asociados ($0,02 \text{ Km}^3$), y algunos aspectos estructurales, se confirma que el origen de la caldera de Bandama es por colapso. Así, las sucesivas erupciones estrombolianas y freatomagmáticas debilitaron tanto las rocas del basamento como el paleocono sur y posiblemente produjeron el vaciado progresivo de una cámara magmática poco profunda. Estos procesos ocasionaron, en una etapa tardía, el hundimiento del edificio sur y su basamento, dando lugar a la caldera. Los posteriores procesos exógenos han generado continuos desprendimientos en las paredes verticales y coluviones que se han acumulado en el fondo de la caldera.

Los materiales piroclásticos y lávicos muestran abundantes fenocristales de olivino y, en menor proporción, microcristales de espinela y magnetita. El olivino tiene tamaños $\geq 1 \text{ cm}$. en facies proximales, presenta formas de idiomórfas a alotriomorfas y aparece muy fresco. La composición de estos olivinos varía de Fo_{89} a Fo_{77} y existe una distribución bimodal entre Fo_{80-82} y Fo_{86-88} . Los fenocristales presentan dos zonas con características diferentes: A (centro) y B (borde), pero es posible encontrar cristales con sólo zonas A o B:

I) Cristales A o centro de fenocristales se caracterizan por:

- 1) Una composición con altos contenidos en Mg y Ni (Fo_{89} y $\text{Ni} \approx 0,4\%$), bajo contenido en Ca y relaciones $\text{Ni}/\text{Ca} \approx 2,5$.

- 2) Las inclusiones se distribuyen paralelas a las bandas de crecimiento cristalino y en alineaciones, y contienen variables proporciones de fases vítreas y fluidas. Las inclusiones vítreas son muy escasas y presentan formas redondeadas, alargadas o irregulares, su tamaño varía entre 5 $\mu\text{m.}$ y 50 $\mu\text{m.}$, y en la burbuja albergan CO_2 . Las inclusiones fluidas son más abundantes, tienen formas redondeadas o alargadas y tamaños comprendidos entre 5 $\mu\text{m.}$ y 250 $\mu\text{m.}$. Los análisis microtermométricos de las inclusiones confirman que el fluido atrapado en las burbujas es CO_2 casi puro, porque las temperaturas de fusión del CO_2 sólido oscilan entre $-59,9$ y $57,1^\circ\text{C.}$. Dos fases carbónicas ($\text{CO}_2 \text{ L} + \text{CO}_2 \text{ G}$) se forman en los procesos de enfriamiento y homogenizan a temperaturas entre -19 y $-34,8^\circ\text{C.}$, siempre en fase líquida. Estos últimos datos muestran que la densidad máxima del CO_2 atrapado es superior a 1,1 g./cc., y su presión es próxima a 10 Kb. (≈ 30 Km. de profundidad) a 1200°C. .
 - 3) Los minerales atrapados en esta zona son espinelas (cromita con $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 34\%$). La zona A representa entre el 80 y el 90% del volumen de los fenocristales.
- II) Cristales B o borde de los fenocristales presentan las siguientes características:
- 1) Una composición con bajos contenidos en Mg (Fo_{86-77}) y Ni ($\approx 0,15\%$), y altos en Ca, y las relaciones Ni/Ca varían entre 0,3 y 1.
 - 2) No aparecen inclusiones fluidas en esta zona. Las inclusiones vítreas están constituidas generalmente por vidrio y burbuja de contracción, teniendo una composición basanítica (SiO_2 entre 39,8 y 41,7 % y $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ entre 5,4 y 6,3%), similar a la de la roca total y mesostasis. Además, las inclusiones vítreas presentan altos valores de S y Cl (3000 p.p.m. y 800 p.p.m., respectivamente), siendo muy diferentes a los medidos en basaltos tipo M.O.R.B. (Mathez, 1976) y similares a los que aparecen en inclusiones vítreas de coladas del Etna (Metrich y Clocchiatti, 1989). Las inclusiones vítreas homogenizan a temperaturas que oscilan entre 1100 y $1180\pm 20^\circ\text{C.}$.
 - 3) Los minerales atrapados en esta zona son titanomagnetitas.

Por consiguiente, los cristales A o zonas centrales en fenocristales A+B son característicos de ambientes de alta presión (más de 10 Kb.) en condiciones mantélicas, y los microcristales B y zonas de borde en fenocristales A+B son representativos de medios menos profundos ($T_h=1100$ y $1180\pm 20^\circ\text{C.}$, baja presión y una composición cercana a la de la roca total y mesostasis).

Referencias

- ARAÑA, V.; HANSEN, A. y MARTI, J. (1988): Bol. Geol. Min. España, XCIX-1, 47-48.
 MATHEZ, E.A. (1976): Jour. Geophys. Res., 81, 4269-4276.
 METRICH, N. and CLOCCHIATTI, R. (1989): Bull. Volcanol., 51, 185-198.

APLICACIÓN DE LA MICROSCOPIA NOMARSKI AL ESTUDIO DE LA ZONACIÓN EN PLAGIOCLASA DE GRANITOIDES. IMPLICACIONES EN MEZCLA DE MAGMAS

J. D. DE LA ROSA y A. CASTRO

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

La aplicación de la microscopía Nomarski al estudio de la zonación composicional en silicatos se ha revelado como una técnica poderosa para la reconstrucción de los cambios físico-químicos ocurridos durante la cristalización en magmas. La técnica consiste en la producción de una microtopografía sobre secciones pulidas mediante ataque controlado con ácidos. Esta microtopografía reproduce la zonación composicional siempre que exista una disolución diferencial de zonas de diferente composición. En el caso de las plagioclasas la disolución diferencial de albita frente a anortita permite conocer la distribución de zonas de la solución sólida por la microtopografía resultante del ataque ácido. El ataque se realiza con ácido flubórico concentrado para las plagioclasas. El tiempo de ataque depende de la composición promedio del cristal. La reacción de ataque es detenida por inmersión en una solución de carbonato sódico. Finalmente, las muestras se estudian bajo un microscopio NIKON de luz transmitida equipado con un sistema de contraste de interferencia diferencial (DIC).

La microtopografía producida durante el ataque de la sección pulida es detectada por la interferencia de dos haces de luz paralelos y retardados uno con respecto al otro, con una separación inferior a la resolución de un microscopio óptico normal. De esta forma, las irregularidades microtopográficas de menos de una micra de espesor son exageradas al producirse un color adicional en el límite debido al retardo de los haces de luz producidos por un prisma de wollastonita. Esta técnica puede tener una resolución superior a la producida por imágenes de electrones secundarios y retrodispersados del microscopio electrónico.

El resultado final es una imagen nítida con gran detalle en la que pueden identificarse claramente zonas de composición muy próxima y con separaciones extremadamente pequeñas. La secuencia de zonas puede ser tratada de forma similar a una secuencia estratigráfica, dependiente del tiempo, desde el núcleo al borde del cristal, en la que pueden identificarse periodos de crecimiento y periodos de disolución marcados por discordancias angulares y erosivas. Dichas estructuras permiten reconstruir, al menos en términos cualitativos, la historia evolutiva de un cristal individual y ésta a su vez puede ser indicativa de los procesos físico-químicos ocurridos durante la cristalización.

El estudio con microscopía Nomarski de rocas plutónicas intermedias del batolito de la Sierra Norte de Sevilla ha revelado una zonación en plagioclasas muy compleja, consistente en zonas de reabsorción irregulares (An_{36-30}) rodeando a una zonación oscilatoria de composición An_{30-26} e hiatos composicionales.

Estas observaciones han sido interpretadas a partir de la cristalización de un magma félsico en un sistema abierto, donde los cristales interaccionarían con fundidos más-menos máficos. La repetición de las zonas de reabsorción en un mismo cristal (hasta 5 veces en 0,3 mm) implica como durante la cristalización del magma la cámara magmática estuvo influenciada por la inyección de magma máfico más caliente.

La zonación de las plagioclasas y las características petrológicas de estas rocas, tales como la presencia de enclaves microgranulares, disequilibrios minerales anfíbol-biotita y test de

mezcla químicos e isotópicos (de la Rosa, 1992; de la Rosa et al., 1993) clasifican a esta roca como granito-H según la nomenclatura de Castro et al. (1991).

Referencias

- CASTRO, A.; MORENO-VENTAS, I. and DE LA ROSA, J.D. (1991b): H-type (hybrid) granitoids: a proposed revision of the granite-type classification and nomenclature. *Earth-Science Reviews* 31: 237-253
- DE LA ROSA, J.D. (1992): *Petrología de las Rocas Básicas y Granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla, Zona Surportuguesa, Macizo Ibérico*. Tesis Doctoral. Univ. de Sevilla: 312 pp.
- DE LA ROSA, J.D.; ROGERS, G. y CASTRO, A. (1993): Relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de Rocas Básicas y Granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla. *Rev. Soc. Geol. España* 6: 141-149.

EVOLUCION DE LAS PEGMATITAS DE BERILO-COLUMBITA-FOSFATO DEL CAP DE CREUS

P. ALFONSO ABELLA y J.C. MELGAREJO

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía i Diposits Minerals. Universitat de Barcelona.

La península del Cap de Creus (extremo NE de los Pirineos) está formada por materiales paleozoicos metamorizados entre las que aflora un campo pegmatítico. Se distinguen cuatro tipos de pegmatitas, todos ellos relacionados genéticamente. De menor a mayor grado de evolución se clasifican en: pegmatitas del subtipo berilo-columbita, subtipo berilo-columbita-fosfatos y subtipo albita, a las que debe añadirse pegmatitas microclínicas estériles.

Los afloramientos de pegmatitas del subtipo berilo-columbita suman un centenar de cuerpos encajados en materiales metamórficos de la facies cordierita-andalucita. Presentan una estructura interna zonal. En contacto con la roca encajante se halla la zona de borde, que es una estrecha franja discontinua, que está constituida principalmente por cuarzo y moscovita. Hacia el interior le sigue la zona de pared o aplítica; es de grano fino y composición cuarzo-feldespática. Las zonas intermedias están constituidas principalmente por cuarzo, feldespatos, fosfatos y berilo. En las partes centrales de estas pegmatitas se desarrolla el núcleo de cuarzo. Posteriormente a la formación de estas zonas aparecen vetas albiticas y cuerpos de reemplazamiento que afectan ampliamente a las unidades anteriores. Las vetas están constituidas por albita sacaroidea. Estas unidades son muy ricas en minerales de la serie columbita-tantalita, tapiolita y fergusonita. Existen asimismo fenómenos de albitización de feldespatos potásicos. El berilo también ha sufrido transformaciones que en ocasiones lo han llevado a la formación de hurlbutita e hidroxil-herderita. Algunos fosfatos han sido reemplazados por una generación de fosfatos ricos en álcalis. Posteriormente a éstas se formarían vetas de cuarzo-muscovita. Son de destacar los fenómenos de grafitización, fosfatización (apatito), moscovitización y turmalinización como fenómenos metasomáticos en el exocontacto de las pegmatitas.

Se ha realizado estudio de inclusiones fluidas en las distintas zonas de estas pegmatitas con el fin de determinar sus condiciones de formación, tanto de P y T como la evolución seguida por los fluidos durante la cristalización. Para ello se ha estudiado las inclusiones fluidas en cuarzo, berilo y montebrasita mediante microtermometría, análisis Raman y microscopía electrónica. Estas inclusiones se han clasificado en los siguientes tipos:

(1) Inclusiones multifásicas, con líquido acuoso y fluido rico en CO_2 de alta densidad, con un grado de relleno del 15-30 %, halita omnipresente y algún cristal de carbonato o moscovita ocasionales. Tienen una salinidad entre 41-46% peso equiv. de NaCl y temperatura de homogenización, T_h de 370-450°C. Se encuentran en berilo, cuarzo y montebrasita de las zonas intermedias.

2) Inclusiones monofásicas de CO_2 , algunas de las cuales también presentan cristales atrapados y contenidos en N_2 y CH_4 muy bajos. La T_h CO_2 (líquido) es de 13,5-18,2°C. Se han encontrado asimismo en berilo y cuarzo de las zonas intermedias.

(3) Inclusiones bifásicas con un grado de relleno entre el 15 y 95%. La fase volátil tiene un 96,5% de CO_2 , 3% N_2 y 0,5% H_2S . Presentan una salinidad entre 2 y 6% peso equiv. de NaCl. Aparecen en cuarzo del núcleo.

(4) Inclusiones multifásicas con abundantes sólidos hijos y atrapados: halita, calcita, carbonatos con Ca, Mn y/o Fe, etc. El grado de relleno es del 15-25%. No se han detectado

otros volátiles diferentes de vapor de agua en la burbuja. Tienen una salinidad del 25-38% peso equiv. de NaCl. La Th es 230-320°C. Son típicas de cuarzos y berilos de zonas intermedias afectadas por fenómenos de albitización.

(5) Inclusiones monofásicas formadas principalmente por CO₂ pero que también contienen N₂, CH₄ y otras moléculas orgánicas. Su Th media es de 4,2°C. Aparecen asimismo en cuarzo y berilo de zonas intermedias afectadas por albitización.

(6) Inclusiones bifásicas o multifásicas, con sólidos hijos o atrapados: halita y carbonatos. El grado de relleno oscila entre el 10 y el 20%. La salinidad oscila entre el 20 y el 33%. La Th media es de 280-340°C. Aparecen en cuarzo y albita de las vetas de albita.

(7) Inclusiones multifásicas con algunos sólidos (NaCl y otros ocasionales). El grado de relleno es del 10-20%, con CO₂ y otras moléculas orgánicas, como lo demuestra la aparición de fluorescencia en los análisis por Raman. Su salinidad es del 34-39% y su Th de 270-310°C. Aparecen en cuarzo de vetas de cuarzo-moscovita.

(8) Inclusiones multifásicas muy ricas en sólidos: NaCl, KCl, carbonatos, etc. Grado de relleno 10-25%, salinidad: 38-41% peso equiv. NaCl y Th entre 185-210°C. Aparecen en berilo y cuarzo de zonas intermedias recristalizadas en estadios tardíos.

(9) Inclusiones monofásicas con CO₂ y moléculas orgánicas. Th entre 22-24°C. Aparecen en berilo y cuarzo de todas las zonas, siendo en general secundarias aunque en los berilos son primarias.

Las inclusiones (1) y (2) son contemporáneas por lo que a partir de ellas se han obtenido las condiciones P-T de la zona intermedia de la que provienen las muestras en las que se hallan: 2.9-3.0 Kb y temperaturas entre los 550 y 620°C.

Las inclusiones (3) corresponden al núcleo y las características observadas en ellas y en comparación con las anteriores nos indicarían que en el momento de formarse se está produciendo una desmezcla de fluidos: uno poco salino y rico en CO₂, que formaría el núcleo de cuarzo y el otro más salino y pobre en CO₂ que sería el responsable de la albitización.

Las inclusiones (4), (5) y (6) corresponden a minerales que han sido formados durante el proceso de albitización, y corresponden a unas condiciones de 2.3-2.5 Kb y 390-420°C.

Las inclusiones (7) indican las condiciones de formación de las vetas de cuarzo-moscovita: 2 Kb y 370°C.

Las inclusiones (8) y (9) corresponderían a los reemplazamientos tardíos ricos en potasio generadas a partir de los fluidos residuales una vez formadas las vetas cuarzo-moscovita. Estos procesos se habrían producido a presiones inferiores a 2 Kb y temperaturas por debajo de los 300°C.

CARACTERIZACION OPTICO-ESTRUCTURAL DE LOS FELDESPATOS POTASICOS DE LAS ANATEXITAS DEL DOMO DEL TORMES (PROV. DE SALAMANCA Y ZAMORA)

F. J. LOPEZ MORO, J.M. MARTIN POZAS y M. LOPEZ PLAZA

Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

Se han estudiado diversas muestras de feldespato potásico pertenecientes al área hercínico-anatética del Domo del Tormes (Gonzalo et al, in litt) (Fig.1), y correspondientes a los siguientes litotipos: migmatitas pelíticas (leucosomes); gneises glandulares; leucogranitos de grano fino, medio y grueso; granitos porfídicos biotíticos-silimaníticos y biotíticos.

Desde el punto de vista petrográfico, los cristales de FK son siempre perfiticos. Los de mayor grado de perfitización (perfitas en llamas y en cintas) con la macla en enrejado de la microclina corresponden a las migmatitas, granitos porfídicos silimaníticos, así como a determinadas muestras de los granitos biotíticos. En el otro extremo, aparecen las muestras pertenecientes a los leucogranitos, en especial, los de grano fino, con micropertitas. Frecuentemente, sobre todo los granitos porfídicos biotíticos, registran una deformación post-magmática con formación de mirmequitas, extinción ondulante, subgranos e incluso recristalización en los megacristales de FK. Mediante platina universal se ha determinado el ángulo 2V en la mayoría de las muestras estudiadas viéndose que manifiestan por lo general valores altos, comprendidos entre 74 y 102°; si bien algunas medidas en los tipos granitos porfídicos biotíticos y gneises glandulares presentan valores con un rango de 60-74°. Excepcionalmente, para una muestra del gneis glandular se ha determinado una fase monoclinica con un ángulo 2V anormalmente alto (98°).

Para el estudio por difracción de rayos X, el FK se ha separado manualmente con ayuda de una lupa binocular y tinción de cobaltinitrito. A fin de homogeneizar las muestras se ha procedido a un calentamiento a 1050°C durante 48 horas. Los difractogramas de rayos X se han realizado tanto de las muestras naturales como homogeneizadas. El refinamiento de los parámetros de la celdilla se ha llevado a cabo a través del programa de Appleman y Evans (1973) (Tabla 1). Se constata con la homogeneización una disminución en el valor del volumen de la celdilla así como una variación en el estado estructural, produciéndose un aumento del grado de desorden. Además, para conocer el grado de deformación de la celdilla se ha calculado en todas las muestras el denominado índice de deformación interna "S.I." de KROLL y RIBBE (1987), siendo este parámetro importante a la hora de considerar aceptables los valores calculados de NOR; así por ejemplo, si su valor es elevado debe desestimarse el valor de Nor 1. En lo concerniente a los valores de triclincidad, calculados por la fórmula de Goldsmith y Laves (1954), se observa una moderada correlación (0,7) entre éstos y los valores 2V (Fig.2). Por medio del diagrama b-c de Hovis (1986) se deduce la pertenencia mayoritaria de las muestras a la serie de microclina baja-albita baja; y en menor proporción se detecta el carácter topoquímicamente monoclinico de algunas muestras pertenecientes a la serie adularia-albita baja (Fig. 3). En cuanto a la distribución del Al en las distintas posiciones tetraédricas, la mayor parte de las muestras se proyectan en el vértice t10 del triángulo de Stewart y Wright (1974). Una serie de ellas, no obstante, pertenecientes a los granitos porfídicos biotíticos y gneises glandulares marcan la evolución "intermedia en dos pasos" (Fig.4). En cierto sentido, los FK no reflejan claras diferencias composicionales en función de los distintos tipos litológicos, sino que más bien las diferencias conciernen al estado estructural como consecuencia de los procesos geológicos. Así, los FK pertenecientes a los granitos porfídicos biotíticos muestran un amplio rango de ordenamiento desde microclina máxima hasta fases monoclinicas tipo adularia en el sentido de Hovis (op. cit.); mientras que los pertenecientes a granitos porfídicos silimaníticos y leucogranitos tienen microclinas máximas; y por último, los gneises glandulares siempre con fases monoclinicas en su totalidad.

Se desprende, finalmente, que como resultado de observaciones de campo y petrográficas el estado estructural ordenado guarda relación con las zonas de cizalla dúctil que afectan a los granitoides. Además, la presencia de fluidos en relación con la formación de moscovita secundaria puede ser un factor determinante en el ordenamiento del FK durante la evolución subsolidus por debajo de los 500°C.

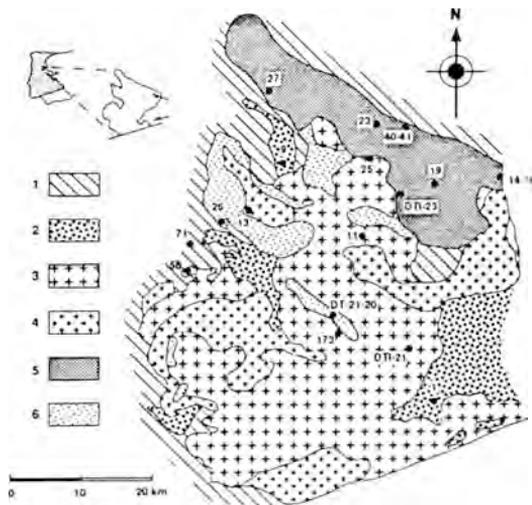
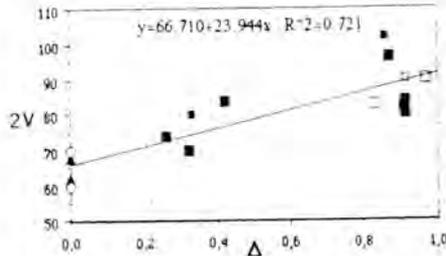


Fig. 1.- Esquema geológico simplificado y localización de muestras. 1) Metapelitas, esencialmente; 2) Gneises glandulares; 3) Leucogranitos de grano grueso y medio; 4) Leucogranitos de grano fino; 5) Granitos porfídicos biotíticos; 6) Granitos porfídicos biotítico-silimaníticos.

Fig. 2.- Valores de ángulos 2V frente a triclincidad.



- Gneis glandular
- Leucosome
- Granito porfídico cordientico
- ▲ Granito porfídico biotítico (Pk monoclinico)
- Granito porfídico biotítico (Pk triclínico)
- Granito porfídico silimanitico

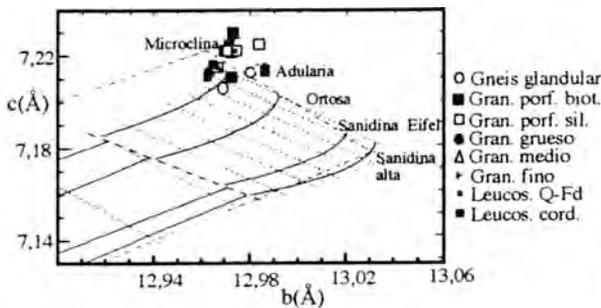


Fig. 3.- Parámetros b-c en el diagrama de Hovis (1986).

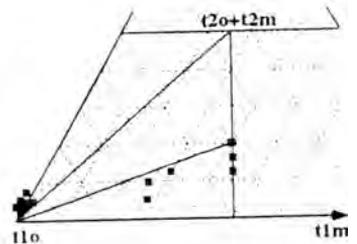


Fig. 4.- Distribución del Al en el triángulo de Stewart y Wright (1974).

Referencias

- APPLEMAN, D.E. y EVANS, H.T. Jr. (1993): U.S. Geol. Surv., Comput. Contrib. 20.
 GOLDSMITH, J.R. y LAVES, F. (1954): Geochim. Cosmochim. Acta 5, 1-19.
 GONZALO, J.C.; DOMÍNGUEZ, A. y LÓPEZ PLAZA, M. (in litt): Bol. Geol. Min.
 HOVIS, G.L. (1986): Am. Mineral. 71, 869-506.
 KROLL, H. y RIBBE, P.H. (1987): Am. Mineral. 72, 491-506.
 KROLL, H.; SCHMIEMANN, I. y COLLN, G.V. (1986): Am. Mineral. 71, 1-16.
 STEWART, D.B. y WRIGHT, T.L. (1974): Bull. Soc. Franç. Minéral. Cristallogr. 97, 356-377.

**EVIDENCE FOR FLUID-RICH MELTS IN MANTLE
FROM PHLOGOPITE-ALBITE-QUARTZ INCLUSIONS IN CHROMITE
FROM THE BENI BOUSERA LHERZOLITE MASSIF (MOROCCO)**

M. LEBLANC⁽¹⁾ and F. GERVILLA⁽²⁾

(1) Lab. Geofluides-Bassin-Eau (URA CNRS), Univ. Montpellier, France.

(2) Dpto. Mineralogía y Petrología y IAGM, Univ. de Granada-CSIC.

In mafic-ultramafic magmatic complexes, the genesis of chromitite horizons or of Ni-Fe sulfide ores is commonly ascribed to the influx of a fluid-rich melt or to the release of volatiles in the magma chamber. In ophiolitic chromitites, the presence of a fluid phase during chromite crystallization is also evidenced by inclusions of hydroxyl-sodic silicates in chromite (Lorand and Ceuleneer, 1989; McElduff and Stumpfl, 1991; Leblanc and Ceuleneer, 1992). The sulfide mineralization of Amasined, in the Beni Bousera lherzolite massif (Morocco), comprises chromite crystals including abundant polyphase inclusions dominated by a phlogopite-albite-quartz association, described for the first time in chromite. The aim of this paper is to describe the texture and mineralogy of these inclusions, to discuss their genesis and to give further evidence for the presence of fluids during the crystallization of chromite and sulfides in a mantle-hosted melt.

Geological setting

The lherzolite massifs of Ronda and Beni Bousera (internal zones of the Betic-Rifean belt) represent portions of upper mantle, developing a metasomatic and recrystallization front during melt percolation, then emplaced at high temperature into the continental crust around 22-25 Ma. They are characterized by a very peculiar mineralization including three ore-types (Gervilla and Leblanc, 1990): 1- chromitite, with accessory Ni-arsenides, in an orthopyroxene gangue; 2-chromite-Ni arsenide ores, with orthopyroxene and/or cordierite; 3- sulfide-graphite ores, with accessory chromite and phlogopite-plagioclase gangue. From textural and geochemical evidences (Gervilla and Leblanc, 1990), these ores are ascribed to progressive fractionation of a magma which is related to the parent magma of orthopyroxenite layers. The early crystallization of orthopyroxene and chromite, between 1300 and 950°C, caused the segregation of an immiscible As-S-rich liquid, from which an arsenic-rich phase separated and accumulated downwards, resulting in the formation of an Ni-arsenide matrix including chromite grains; then, with decreasing temperatures, the residual immiscible sulfide liquid crystallized, forming pyrrhotite-graphite ores.

Description

The Amasined pyrrhotite lens, 30 m in length, outcrops along the northern coast of the Beni Bousera massif (Morocco) in spinel lherzolite; it consists of a typical magmatic massive sulfide association (MSS type) of pyrrhotite with minor pentlandite, chalcopyrite and cubanite, and accessory graphite. Although narrow (<1 m), its cross-section exhibits a remarkable mineral zoning comprising from bottom to top: a 3 cm thick lower horizon including abundant Ni-arsenide droplets (niccolite surrounded by maucherite), then composite arsenide/sulfo-arsenide droplets (maucherite surrounded by gersdorffite and cobaltite) in a sulfide matrix; a main pyrrhotite zone including irregular zones with accessory chromite grains (3 to 10 vol%), and scarce sulfo-arsenide crystals; then an upper massive pyrrhotite zone.

The subhedral chromite grains (300-800 µm) contain very abundant (10-15 vol%) and small silicate inclusions (15-30 µm). These inclusions are euhedral, their shape and orientation are related to the structure of the host-chromite, paralleling crystal faces: they are primary

inclusions (negative-crystal shape) formed during chromite growing. They are polyphase inclusions with seemingly constant phase proportions. Most of them comprise a phlogopite-albite-quartz-(sulfide) association, euhedral apatite crystals may be locally present. Phlogopite (Na-poor) and albite (An 5) are roughly in equal proportion (30-40 vol%), whereas quartz is less abundant (10-30 vol%) and sulfide (pyrrhotite) is scarcely present. Textural relationships, such as straight grain boundaries and triple junction points, indicate a syncrystallization of the inclusion minerals, except for the sulfide phase which should be slightly earlier (globular shape). Chromite can be slightly corroded (pits, cracks, embayments) and, more interesting, very small euhedral chromite crystals (2-4 μm) are present along the borders of silicate inclusions; the composition of these minute chromite crystals is clearly different from that of the host-chromite: more Cr, less Mg and no Ti.

Discussion

The recognition of a broad variety of inclusions within chromite grains, including hydrous and Na-rich silicates, has led some authors to stress the participation of a fluid phase in the formation of chromite concentrations (McElduff and Stumpfl, 1991). Remnants of involved fluids or fluid-rich magmas may be trapped in chromite crystals and represent closed microsystems undergoing crystallization and subsolidus evolution. The mineral assemblage of the silicate inclusions in chromite can result from complex within-chromite reactions between chromite, trapped silicates and a water-alkalis-rich fluid; however the lack of relic silicates such as olivine, pyroxene or calcic plagioclase is problematic. Furthermore, there is textural evidence for within-chromite crystallization of silicates (similar volume proportions between different phases) after trapping of a single fluid-rich melt phase, which could react with the host-chromite to produce a secondary Cr-rich chromite. The composition of the silicate assemblage suggests that inclusions cannot simply represent entrapped normal silicate melt: from microprobe analysis and estimation of mineral ratio we calculate a kind of dacitic magma (65 % SiO_2 , 13 % Al_2O_3 , 7 % MgO , 2 % FeO , 4 % Na_2O , 3.5 % K_2O , 3 % H_2O , and no CaO). It is necessary to explain the composition of this silica-alkalis-water-rich liquid and the extrem contrast with the chemistry of the sulfide matrix. The silicate inclusions should have crystallized from a residual residual liquid which has separated from the mafic parent melt during chromite crystallization. Another hypothesis is that the fluid-rich phase is not directly related to the parent magma and was introduced from subducted oceanic lithosphere, this hypothesis should also explain the source of some mineralization-forming elements such as arsenic.

Conclusion

(1) - The Amasined chromite crystallized in presence of a fluid- and silica-rich magma before to be carried away and deposited in a sulfide phase; this is consistent with a multistaged evolution of the parent magma of the chromite-arsenide-sulfide mineralization.

(2) - Water-alkalis-rich fluids are present in mantle; they should have been introduced from subducted oceanic slabs.

(3) - The genesis of Cr-rich chromite may be explain by reaction processes.

Reference

- GERVILLA, F. and LEBLANC, M. (1990): Magmatic ores in high-temperature Alpine-type lherzolite massifs (Ronda, Spain, and Beni Bousera, Morocco). *Economic Geology*, 85: 112-132.
- LEBLANC, M. and CEULENEER, G. (1992): Chromite crystallization in a multicellular magma flow: evidence from a chromitite dike in the Oman ophiolite. *Lithos*, 27: 231-257.
- LORAND, J.P. and CEULENEER, G. (1989): Silicate and base-metal sulfide inclusions in chromites from the Maqsad area (Oman ophiolite): a model for entrapment. *Lithos*, 22: 173-190.
- MCELDUFF, B. and STUMPFL, E.F. (1991): The chromite deposits of the Troodos Complex, Cyprus: evidence for the role of a fluid phase accompanying chromite formation. *Mineral. Deposita*, 26: 307-318.

EL SKARN DE ARROYO ZANCADO: UN CASO PECULIAR DE SKARN DE TIPO Ca-Fe EN LA SIERRA DE GUADARRAMA (S.C.E.). PETROGENESIS Y CRONOLOGIA

F. TORNOS⁽¹⁾, C. CASQUET⁽²⁾, C. GALINDO⁽²⁾ y J.M^a. CABALLERO⁽²⁾

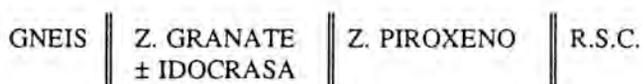
(1) Inst. Tecnológico Geominero de España. Madrid.

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

El skarn de Arroyo Zancado se localiza en la vertiente norte de la Sierra de Guadarrama (Cerro de El Caloco), al sur de Vegas de Matute (Segovia). En él se ubican unas antiguas labores mineras, presumiblemente romanas, orientadas a la extracción de magnetita. La peculiaridad de éste skarn radica en su elevada proporción de hierro, en un contexto geodinámico, en principio, más favorable para enriquecimientos de tipo W-Sn-Zn (Casquet y Tomos, 1992).

Aspectos geológicos: El skarn se instala sobre una compleja serie, plegada, de rocas de silicatos cálcicos y, en menor proporción, metabasitas (gabroides a gneises anfibólicos) y mármoles, intercalada entre paragneises y ortogneises glandulares. Este conjunto está afectado por una importante banda de cizalla dúctil, probablemente hercínica. El metamorfismo regional del área es de grado alto. Aunque el macizo metamórfico de El Caloco se encuentra rodeado por granitoides tardi-hercínicos, las únicas rocas ígneas próximas al skarn son pequeños apuntamientos de rocas básicas (dioritas) y un gran dique de pórfido granítico de dirección 120°E que corta discordantemente a la banda de cizalla.

Se han reconocido skarns de tres generaciones. El skarn-I es el más antiguo. Se encuentra sólo localmente y consiste en remplazamientos de metabasitas de tipo gabroide [plagioclasa (An₇₇₋₈₆); clinopiroxeno (Hd₆₆₋₇₅ Jo_{4.5} Di₂₁₋₂₈)], por granate (Ad₃₄₋₃₅ Py₁ Gr₆₂₋₆₃ Sp₁₋₃ Alm_{0.3}) y trazas de scheelita. Este skarn muestra una deformación intensa de tipo milonítico, por lo que suponemos que su formación es anterior o sincrónica con la deformación principal en la banda de cizalla. Los otros dos skarns son postectónicos respecto a la deformación penetrativa. El primero (skarn-II), es un skarn típico de alta temperatura y se instala preferentemente sobre las rocas de silicatos cálcicos, a favor del contacto con los gneises envolventes, y sobre el propio dique de pórfido. Se observa una zonación metasomática del tipo:



La zona del piroxeno está formada por diópsido (Di₈₄ Hd₁₄ Jo₁) con bordes de grano más hedembergíticos (Di₃₉ Hd₆₀ Jo₁). Como accesorios hay allanita, monacita y xenotima. La zona del granate es la más extensa y se desarrolla a expensas de rocas silíceo-alumínicas y de la zona del piroxeno desarrollando estructuras masivas o bandeadas. Al igual que con el piroxeno, se observa un enriquecimiento en hierro hacia el borde de los cristales (desde Gr₇₈ Ad₁₈ Sp₃ Py₁ a Gr₇ Ad₈₉ Sp₁ Py₃). Coincidiendo con la etapa final de crecimiento del granate, cristaliza idocrasa rica en Fe, junto con magnetita y allanita.

La mayor parte de la magnetita de este skarn va ligada al skarn-III, que representa la alteración hidrotermal (aposkarn) de los dos anteriores. Este skarn no es general, ya que se instala preferentemente en las zonas de chamela de antiguos pliegues intrafoliares de escala hectométrica. La mineralogía del skarn-III es monótona y consiste en magnetita (50-90% en

volumen) rica en Sn (0.3% en peso), con inclusiones de pirita y calcopirita, asociada a anfíboles cálcicos muy ricos en Cl ($\leq 1.6\%$ en peso), de tipo ferropargasita a hastingsita.

Condiciones de formación: Los piroxenos del skarn-II muestran frecuentes inclusiones fluidas pertenecientes al sistema $H_2O-NaCl$, que homogenizan en vapor o en líquido, entre 435° y más de $550^\circ C$, con salinidades moderadas (9 a 12% en peso NaCl equiv.). Estas temperaturas indican presiones mínimas de atrapamiento entre 400 y 700 bar (P_f). El skarn-III se ha formado a temperaturas cercanas a los $400^\circ C$. La paragénesis indica un rango intermedio de fO_2 (entre PyPoMt y HmMt) y de fS_2 (entre PyPo y CpyBn)

Origen del fluido: El rango de $\delta^{18}O$ del fluido, calculado a partir de la composición isotópica de granate y piroxeno (skarn-II) y del anfíbol (skarn-III), es de -0.1 a $+3\%$, lo que sugiere un claro dominio de aguas meteóricas, probablemente algo modificadas por interacción con rocas metamórficas.

Edad del skarn: Se dispone de una datación del anfíbol del skarn-III, con un valor de 258 ± 7 Ma (Pérmico Medio). Por lo que respecta al skarn-II, es posterior a los diques de pórfido (296 ± 6 Ma; Galindo et al. *in litt.*).

Discusión y conclusiones: Este skarn reúne muchas de las características de los skarns cálcicos de hierro más propios de otros ámbitos geodinámicos. La procedencia del hierro ha de buscarse en la proximidad de protolitos ricos en este elemento. Tal podría ser el caso de las propias metabasitas (Tornos, 1990). Por otro lado, una parte del hierro de cada skarn es removilizada y vuelta a fijar durante el siguiente. La anomalía de Sn en este skarn (principalmente localizada en el granate) constituye un típico signo de identidad de las mineralizaciones en la Zona Centro-Ibérica (Sn \pm W).

El skarn se ha formado en ambiente epizonal ($< 1Kb$) (skarns II y III), con ebullición, al menos esporádica, y a temperaturas relativamente elevadas ($400-600^\circ C$) y probablemente sin conexión genética alguna con la actividad ígnea (al menos el skarn -III). La elevada fO_2 requerida para la formación del skarn se puede deber a la propia ebullición y/o a la participación de aguas meteóricas en el proceso.

Proponemos una probable correlación entre la alteración hidrotermal de tipo episienítico, perceptible en granitoides y gneises (Caballero et al., 1992), y la formación de éste skarn.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el proyecto DGICYT nº PB88-0124.

Referencias

- CABALLERO, J.M.; CASQUET, C.; GALINDO, C.; GONZALEZ-CASADO, J.M.; PANKHURST, R. y TORNOS, F. (1993): Geocronología por el método Rb-Sr de las episienitas de la Sierra de Guadarrama. *Geogaceta*, 13, 16-18.
- CASQUET, C. y TORNOS, F. (1992): Influence of depth and igneous chemistry on ore development in skarns: The Hercynian Belt of the Iberian Peninsula. En *Skarns. Their Genesis and Metallogeny*. Teophrastus Publ., 555-593.
- TORNOS, F. (1990): Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. Modelo de caracterización petrológica, geoquímica y metalogénica. Tesis Doctoral, UCM.

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS ESCAPOLÍTICAS DEL BATOLITO DE LA MALADETA: ORIGEN E IMPLICACIONES PRELIMINARES

J. DELGADO MARTÍN, A. SOLER GIL y D. ARCOS BOSCH

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

La presencia de escapolita en las inmediaciones del batolito de la Maladeta fue puesta de manifiesto por primera vez por Mey (1968) en el flanco sur del mismo, quién atribuyó a los materiales que la contenían una edad triásica, dada la presencia de niveles evaporíticos dentro de los episodios M2 y Keuper y su posible metamorfismo asociado a la intrusión de unos diques ígneos aplíticos. Posteriormente, Charlet (1977) describió la presencia de dipiro (término intermedio de la serie marialita-meionita) dentro de la aureola de metamorfismo de contacto de La Maladeta. El estudio de los procesos metasomáticos asociados a la intrusión del batolito de la Maladeta nos ha llevado a reconocer de manera exhaustiva la geología de los contactos de ambos flancos del mismo, llegando a la conclusión de que la extensión geográfica de los materiales escapolíticos es mayor a la inicialmente supuesta. Las implicaciones que comporta el estudio de estos materiales hacen referencia básicamente a la edad de los mismos, qué tipo de proceso geológico les dio lugar así como el origen del protolito a partir del cual se formaron.

La escapolita se encuentra dentro de pequeños niveles mili a centimétricos (en algún caso se han encontrado masas policristalinas de hasta 20 cm de potencia) paralelos a la estratificación de los carbonatos. El tamaño promedio de los cristales es inferior a los 5 mm si bien es posible encontrar puntualmente cristales idiomórficos de hasta 3 cm. Dentro de los niveles escapolíticos, los cristales de éste mineral no muestran ningún tipo de orientación preferencial lo que sugiere un origen relacionado con un proceso de tipo térmico. Puesto que nunca se ha observado la existencia de diques aplíticos que atravesasen materiales triásicos en ningún sector pirenaico (Poblet, 1991), la interpretación de Mey (1968) parece errónea. Sin embargo, los materiales de edad devónica ocupan un porcentaje muy elevado de los afloramientos de la Maladeta. En este sentido, la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de dos de los niveles escapolíticos da como resultado 0.70836 y 0.70842, valores que caen justo en medio de la composición isotópica del agua marina de edad devónica. Tomando esta edad como la más razonable para estos materiales, el proceso térmico que dio lugar a la escapolita fue la intrusión tardihercínica de la Maladeta.

La roca asociada a los niveles escapolíticos es una caliza o mármol de color gris a blanco, la cual presenta diseminaciones de sulfuros (pirrotina mayoritariamente y piritita, de manera más subordinada). Otros minerales acompañantes de la escapolita son la calcita (como constituyente mayoritario de la caliza y como producto de la desestabilización de la escapolita) así como cantidades muy subordinadas de tremolita, flogopita y albita. Tanto la tremolita como la flogopita suelen presentar contenidos significativos de F y Cl. En el contacto sur del batolito, la escapolita está asociada a otros niveles estratoides de brechas carbonatadas oscuras con sulfuros de Fe. Los cantos de la brecha se hallan cementados por una generación de calcita texturalmente diferenciada del resto de la roca. Dichas brechas no parecen ser tectónicas pues no afectan a los niveles adyacentes y no hay fracturas evidentes. Son por ello interpretadas como estructuras sedimentario-diagenéticas.

Las relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de diversas muestras procedentes de estas rocas corresponden a 28-29‰ y 4-5‰, respectivamente. Estos valores son significativamente más altos que los previsibles para unas rocas calizas de edad devónica ($\delta^{18}\text{O}=20$ a 25‰ y $\delta^{13}\text{C}= -1$ a 2‰). La obtención de valores isotópicamente tan pesados es posible a partir un proceso de evaporación en una cuenca restringida (Ghent y O'Neil, 1985) por lo que los valores obtenidos pueden ser interpretados como el resultado de su afinidad evaporítica. De esta manera, la presencia de escapolita ha sido utilizada en gran número de trabajos para determinar el carácter metaevaporítico de determinadas formaciones geológicas (Kwak., 1977; Moine et al., 1981; Melgarejo y Ayora, 1990). La presencia de escapolita no debe ser interpretada en el sentido de suponer la existencia de una importante formación evaporítica. Según Mora y Valley (1989), a partir de criterios de balance de masas, para formar un nivel escapolítico centimétrico puede ser necesario tan solo un 10% modal de halita en un estrato de entre 0.5 a 20 cm de potencia. Una implicación importante de la presencia de materiales metaevaporíticos está en su potencial contribución química a los fluidos hidrotermales ígneo/metamórficos así como su relevancia en los procesos geológicos asociados a la formación de depósitos minerales.

Dentro del alcance de nuestros conocimientos, es la primera vez que se propone la existencia de materiales con este tipo de afinidad dentro del devónico pirenaico y las referencias dentro del contexto devónico de Europa occidental son muy escasas (Dineley, 1984). Son necesarios estudios petrológico/estratigráficos mucho más amplios para caracterizar completamente la existencia y amplitud de este posible episodio evaporítico devónico así como su influencia en los procesos geológicos posteriores.

Referencias

- CHARLET, J.M. (1977): 'Le métamorphisme au contact des granitoïdes entre les Vallées de l'Esera et de la Noguera Ribagorzana (Pyrénées centrales spagnoles)' Ann. Soc. Géol. Nord 97, 165-177
- DELGADO, J. (1993): 'Caracterización mineralógica, físico-química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall, d'Arán, Lleida)' Tesis Doctoral Inédita, Univ. Barcelona, 418 pp.
- DINELEY, D.L. (1984): Aspects of a stratigraphic system: The Devonian, MacMillan Pub. Ltd, New York
- GHENT, E. D. and O'NEIL, J.R. (1985): 'Late Precambrian marbles of unusual carbon-isotope composition, southeastern British Columbia' Canad. J. Earth Sci. 22(3), 324-329
- KWAK, T.A.P. (1977): 'Scapolite compositional change in a metamorphic gradient and its bearing on the identification of meta-evaporite sequences' Mineral. Mag. 114 (5), 343-354
- MELGAREJO, J.C. y AYORA, C. (1990): 'Escapolita en metasedimentos precarboníferos del Priorato, Cataluña' Bol. Soc. Española Miner. 13, 43-49
- MEY, P.H.W. (1968): 'Geology of the Upper Ribagorzana and Tor Valleys, Central Pyrenees, Spain' Leidse Geol. Mededel. 41, 229-292
- MOINE, B.; SAUVAN, P. and JAROUSSE, J. (1981): 'Geochemistry of evaporite-bearing series: A tentative guide for the identification of metaevaporites' Contrib. Mineral. Petrol. 76, 401-412
- MORA, C.I. and VALLEY, J.W. (1989): 'Halogen-rich scapolite and biotite: Implications for metamorphic fluid-rock interaction' Am. Mineral. 74, 721-737
- POBLET, J. (1991): 'Estructura Herciniana i Alpina del vessant sud de la zona axial del Pirineu central' Tesis Doctoral Inédita, Univ. Barcelona, 604 pp.

METAMORFISMO DE BAJO-GRADO EN FACIES PREHNITA-PUMPELLYITA EN LAS METABASITAS DEL SINCLINAL DE ALMADEN. DATOS PRELIMINARES

P. HIGUERAS⁽¹⁾, D. MORATA⁽²⁾ y J. MUNHÁ⁽³⁾

(1) Dpto. de Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha. Almadén.

(2) I.A.G.M. y Dpto. de Mineralogía-Petrología. CSIC-Universidad de Granada.

(3) Dpto. de Geología. Universidad de Lisboa. Portugal.

Los diferentes tipos de rocas ígneas representados en el sinclinal de Almadén, fundamentalmente de composición básica, están caracterizados por una importante alteración hidrotermal, esencialmente carbonatada, relacionada con las mineralizaciones de mercurio, que llega a sustituir completamente la paragénesis ígnea primaria, provocando modificaciones en el quimismo original de diferente envergadura (Higuera, 1993).

Además de esta alteración hidrotermal, se observan paragénesis minerales indicativas de un metamorfismo de bajo-grado. En concreto, se han identificado prehnita, pumpellyita, epidota, mica incolora, titanita, actinolita, clorita, cuarzo y albita como minerales de neoformación metamórfica. Además, como fase tardía de formación aparece calcita, englobando en ocasiones a alguno de los minerales metamórficos previamente desarrollados. Estos minerales metamórficos aparecen en diferentes microdominios texturales, tanto en la pseudomorfosis de fases ígneas originales (plagioclasas, piroxenos u olivinos, principalmente) como en posiciones intersticiales en la matriz. En la Tabla 1 se resumen las principales asociaciones metamórficas en equilibrio encontradas en los diferentes microdominios.

TABLA 1.- Asociaciones metamórficas en equilibrio desarrolladas en los diferentes microdominios definidos (abreviaturas según Kretz, 1983).

MICRODOMINIO TEXTURAL	ASOCIACIONES EN EQUILIBRIO
olivino	→ <i>Chl</i> + <i>Ttn</i>
plagioclasa	→ <i>Prh</i> + <i>Pmp</i> + <i>Chl</i> + <i>Ep</i> + <i>Ab</i>
piroxeno	→ <i>Chl</i> + <i>Ttn</i> → <i>Act</i> + <i>Ttn</i>
óxidos Fe-Ti	→ <i>Ttn</i>
matriz	→ <i>Chl</i> + <i>Ep</i> ± <i>Prh</i> ± <i>Pmp</i>

El quimismo de las pumpellyitas, de marcado pleocroismo en colores verde-marrón, con contenidos de Fe₂O₃ entre 13-14%, así como la proyección en el diagrama composicional Al:Fe:Mg (Figura 1) es congruente con un metamorfismo en facies prehnita-pumpellyita, desarrollado a bajas presiones (Liou, 1983). Se observan variaciones en las asociaciones metamórficas en función de su posición en la columna estratigráfica paleozoica, de modo que en las intercalaciones básicas localizadas a techo de la misma es estable la paragénesis prehnita-pumpellyita, mientras que las localizadas en los niveles más basales aparece actinolita y no se observa prehnita. Estas variaciones podrían relacionarse con un gradiente en las condiciones del metamorfismo. La ausencia de fases minerales indicativas del metamorfismo de bajo grado en algunos niveles ígneos de la columna es consecuencia de la elevada a_{CO_2} del medio, lo que inhibe la formación de las mismas. La presencia de estos silicatos de Ca-Al indicarían condiciones de $a_{CO_2} < 0.15$ para valores de presión de 2 kbars (Liou et al., 1987).

De hecho, en los niveles lávicos alcalinos presentes en la columna, en los que la carbonatación está muy desarrollada, no se aprecian los silicatos de Al-Ca característicos del metamorfismo de bajo grado en sistemas básicos, desarrollándose únicamente la asociación Act + Chl. Sin embargo, en los sills de cuarzo-dibasas intercalados a diferentes alturas dentro de la columna paleozoica, la carbonatación es mucho menor, permitiendo el desarrollo de dichos minerales índice. Los altos valores de $X_{Fe^{3+}}$ en prehnitas y pumpellyitas apuntan a condiciones de alta fO_2 durante el metamorfismo. Los límites establecidos para el campo de estabilidad de las facies prehnita-pumpellyita en sistemas basálticos, dan condiciones de T entre 175 a 280° C y P máximas de 4.5 kbars (Frey et al., 1991). Las primeras estimaciones termométricas, basadas en el geotermómetro de las cloritas (Cathelineau, 1988), indican temperaturas del orden de los 250° C. Análisis en curso de microsonda, tanto de anfíboles como de cloritas, deben permitir precisar con mayor exactitud las condiciones P-T de este metamorfismo. El origen de este metamorfismo regional de bajo-grado, en facies prehnita-pumpellyita, debió estar relacionado con la etapa de deformación de la orogenia Varisca.

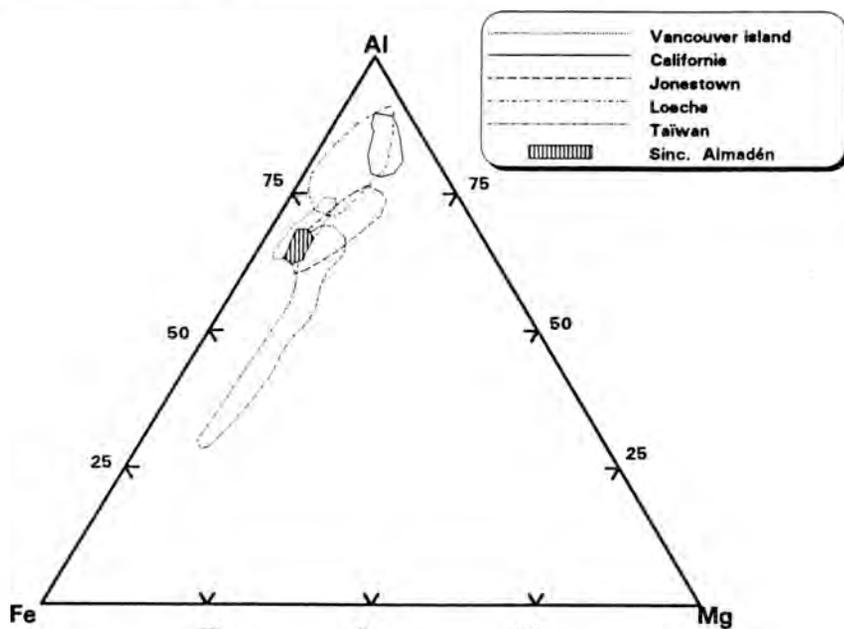


FIGURA 1.- Proyección en el diagrama Al:Fe:Mg de la composición de las pumpellyitas de las metabasitas del sinclinal de Almadén. Campos composicionales definidos por Coombs et al. (1976) y Liou y Ernst (1979).

Referencias

- CATHELINEAU, M. (1988): *Clay Minerals*, 23, 471-485.
 COOMBS, D.S.; NAKAMURA, Y. and VUAGNAT, M. (1976): *J. Petrol.*, 17, 440-471.
 FREY, M.; CAPITANI, C. DE and LIOU, J.G. (1991): *J. metamorphic Geol.*, 9, 497-509.
 HIGUERAS, P. (1993): *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Fenoll Hach-Alí, Torres-Ruiz and Gervilla (eds.), 131-134.
 KRETZ, R. (1983): *Amer. Mineral.*, 68, 277-279.
 LIOU, J.G. (1983): *Memoir of the Geological Society of China*, 5, 47-66.
 LIOU, J.G. and ERNST, W.G. (1979): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 335-342
 LIOU, J.G.; MARUYAMA, S. and CHO, M. (1987): in: *Low Temperature Metamorphism*. M.Frey (editor), 59-113.

ASOCIACIONES METAMORFICAS CON ESPINELAS Y SILICATOS DE Mn-Fe DE LA ZONA CENTRAL DE OSSA-MORENA (MACIZO IBERICO MERIDIONAL)

J. JIMÉNEZ MILLÁN⁽¹⁾ y N. VELILLA⁽²⁾

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

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología e IAGM. Universidad de Granada-CSIC.

Existen pocas descripciones de asociaciones minerales naturales de espinelas de Fe y Mn junto a silicatos de Mn (piroxenoides y olivinos) y carbonatos de Mn, por lo que se dispone de un conocimiento escaso de la influencia que ejercen las condiciones del metamorfismo (P, T, composición global, fO_2 , X_{CO_2}) sobre la estabilidad de las fases de Mn y Fe. Con este objetivo se han estudiado las rocas manganíferas que afloran en el área de Oliva de la Frontera (Sur de Badajoz) dentro de la unidad tectono-estratigráfica de Cumbres-Hinojales. Estas rocas pertenecen a un complejo vulcano-sedimentario de edad Cámbrico superior-Ordovícico inferior y han sido afectadas por metamorfismo hercínico en facies de esquistos verdes (Jiménez Millán, 1993).

Asociaciones minerales y características composicionales

Se han distinguido cuatro tipos de asociaciones con espinelas y silicatos de Mn-Fe:

I.- magnetita+piroxmangita+espesartina+cuarzo

II.- jacobsita mangánica+piroxmangita+egirina+cuarzo

III.- jacobsita+piroxmangita+tefroitita+espesartina+rodocrosita

IV.- magnetita manganosa+rodonita+manganoknebelita+espesartina+rodocrosita

En los piroxenoides, el contenido en Ca diferencia a las rodonitas de la asociación IV (7-23 % de $CaSiO_3$) de las piroxmangitas de las restantes asociaciones (<3 % de $CaSiO_3$). La proporción del componente $FeSiO_3$ varía en el siguiente orden: Pxm II (<0.5 %) < Pxm III (5-9 %) < Pxm I (22-30 %). Los olivinos pertenecen al extremo rico en Mn de la serie fayalita-tefroitita (Te= 76-94) y la proporción del componente fayalita distingue a los olivinos de la asociación IV (18-24 %) de los olivinos de la asociación III (<7 %). Las razones $Ca/(Ca+Mn)$ de los granates están comprendidas entre 0.27 y 0.08, por lo que la suma de los términos extremos ricos en Mn (espesartina+calderita) es siempre superior al 91 %. En cuanto a la composición de los óxidos, destaca la importante proporción del componente hausmannita (28 %) en las jacobsitas de la asociación II. En la asociación III existen dos tipos composicionales de espinelas: las más comunes oscilan entre 53 y 59 % de jacobsita mientras que las más ricas en jacobsita (77-79 %) se caracterizan por el desarrollo de lamelas de hematites. Las espinelas más pobres en Mn son las magnetitas de la asociación IV (5-16 % de jacobsita) y las magnetitas de la asociación I (<2 % de jacobsita).

La composición química de las rocas revela una elevada disponibilidad de Mn (39-48 % de MnO), evidenciada por las razones $Mn/(Ca+Mn+Fe)$ siempre superiores a 0.6 y por las razones Mn/Si mayores a 0.7. El contenido en Fe presenta un amplio intervalo de variación entre el 12 y 28 % de Fe_2O_3 y la razón $Fe/(Ca+Mn+Fe)$ muestra una variación progresiva según el siguiente orden de asociaciones: IV (0.4)>II (0.3)>III,I (0.2). El contenido en Ca de las litologías aquí estudiadas es siempre inferior al 1.6 %, manteniéndose constante la razón $Ca/(Ca+Mn+Fe)$ con un valor de 0.02.

Respecto al reparto de Mn y Fe, los valores más bajos del KD_{Mn-Fe} entre mineral y roca ($= (Mn/Fe)^{min} / (Mn/Fe)^{roca}$) pertenecen a las espinelas (<0.5). En cuanto al reparto de estos

elementos entre los silicatos de la asociación, el KD_{Mn-Fe} entre piroxenoide y olivino tiene un valor próximo a 1 en las asociaciones III con piroxmangita, pero próximo a 4 en las asociaciones IV con rodonita. Finalmente, en relación con el reparto del Ca, contrasta el KD_{Mn-Ca} entre piroxenoide y granate de las asociaciones I, II y III (aproximadamente 2) con el de la asociación IV que es inferior a 0.2.

Condiciones de fO_2

La ausencia de óxidos muy ricos en Mn^{3+} , tales como bixbyita o braunita, indica condiciones de fugacidad de oxígeno inferiores a las definidas por el buffer $Mn_2O_3-Mn_3O_4$. La composición de las fases evidencia diferencias significativas de fO_2 durante la formación de las diversas asociaciones. Así, la presencia de Mn^{3+} sugiere condiciones de estabilización altamente oxidantes para las jacobsitas de la asociación II (próximas al límite superior de estabilidad de la jacobsita). Para las demás asociaciones, el estado del Mn en las espinelas, siempre como Mn^{2+} , permite situar el límite superior de estabilidad en los valores de fO_2 definidos por el buffer Mn_3O_4-MnO . Además, la baja proporción del componente jacobsita en las magnetitas de la asociación I y la alta proporción de fayalita en los olivinos de la asociación IV sugieren una fO_2 por debajo del buffer $Fe_2O_3-Fe_3O_4$. Las altas fO_2 pudieron ser determinantes para evitar la formación de tefroita en la asociación II y favorecieron la cristalización de piroxmangita extremadamente pobre en Fe^{2+} . Una posterior oxidación de la jacobsita de la asociación III provocó la formación de hematites y de jacobsita rica en Mn.

Condiciones de X_{CO_2}

La rodocrosita de las asociaciones III y IV presenta una textura residual que permite relacionar estas paragénesis con procesos de descarbonatación de un precursor rico en carbonato y, probablemente, en óxidos de Fe y/o Mn. En estas asociaciones, de acuerdo con el trabajo experimental de Candia et al. (1975), la cristalización de olivino indica valores bajos de X_{CO_2} (<0.2). La posición textural de la mangano-knebelita, englobada en cristales poiquiloblásticos de rodonita indica una evolución hacia condiciones más altas de X_{CO_2} a lo largo del metamorfismo.

Efecto de la Composición Global

En las asociaciones estudiadas, la tefroita está restringida a rocas con razones $Mn/Si > 1.7$ (asociaciones III y IV) mientras que en las rocas manganosíferas sin piroxenoide de este área dicha razón es inferior a 0.6 (Jiménez Millán y Velilla, 1993). En rocas con razón Mn/Fe baja se favorece la cristalización de tefroita en aquellos casos en los que otras condiciones físico-químicas, especialmente el contenido en Ca, determinan la cristalización de rodonita en lugar de piroxmangita. La presencia de rodonita en rocas con razones $Ca/(Ca+Mn+Fe)$ tan bajas como 0.2 (asociación IV) puede explicarse teniendo en cuenta su textura poiquiloblástica respecto a granate y tefroita. La cristalización previa de estos provocó un fuerte fraccionamiento de Mn, Fe y Mg y un enriquecimiento relativo de Ca en el momento de la cristalización del piroxenoide, favoreciéndose, así, la estabilización de rodonita frente a piroxmangita. Los coeficientes de distribución de Mn-Fe entre la espinela, olivino y piroxmangita revelan que la espinela es el mineral que con mayor preferencia fracciona el Fe de la roca (KD_{Mn-Fe} entre mineral y roca < 0.5). Por ello, las proporciones relativas de los componentes hausmannita y jacobsita en las espinelas estudiadas varían de forma paralela a la razón Mn/Fe de la composición global.

Referencias

- CANDIA, M.A.F.; PETERS, T. and VALARELLI, J.V. (1975): Contrib. Mineral. Petrol., 52, 261-266.
JIMÉNEZ MILLÁN, J. (1993): Tesis Doctoral Univ. Granada.
JIMÉNEZ MILLÁN, J and VELILLA, N. (1993): Eur. J. Mineral., 5, 961-970.
(Grupo de Investigación 4065 de la Junta de Andalucía y Proyecto de Investigación PB92-0961).

RETROGRADACIÓN DE INCLUSIONES MINERALES EN GRANATES DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERAS BÉTICAS, SE DE ESPAÑA)

F. CÁMARA ARTIGAS

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

Se han estudiado inclusiones minerales en granates de eclogitas pertenecientes a la Unidad de la Caldera (Complejo Nevado-Filábride). Las muestras corresponden al afloramiento de Lugros situado al Norte de Sierra Nevada entre los términos de Lugros y Cogollos de Guadix. Se trata de metabasitas con paragénesis eclogíticas (Onfacita (Jd 50%), granate, anfíbol, epidota, rutilo, paragonita, apatito) y cierto grado de retrogresión puesto de manifiesto por la zonación de los anfíboles, la desestabilización de la onfacita y la aparición de albita. La roca muestra una fábrica granoblástica con las fases escasamente orientadas. Los granates son idiomórficos con un tamaño entre 0.3-0.8 mm. muestran una zona intermedia con mayor densidad de inclusiones (anfíbol, onfacita, rutilo) y una zona externa sin inclusiones. Los anfíboles de la matriz (sodocálcicos, Amph-M) se zonan en contacto con el granate cambiando su composición hacia anfíboles subsilícicos (Amph-2) sin que se observe un claro reemplazamiento del granate. Los granates están fracturados, de forma que las inclusiones se conectan con la matriz a través de las fracturas. Las imágenes de BSE y los microanálisis EDX en SEM han permitido constatar que, a favor de las fracturas de los granates, se desarrollan venas de anfíbol de la misma composición que Amph-2. Dichas venas llegan a conectar parte de las inclusiones a modo de circuito de percolación de fluidos. En relación con este circuito las inclusiones de anfíbol (sódicos, Amph-G) también se zonan y muestran una composición equivalente a la de las fracturas y los bordes de granate (Amph-2), lo que permite deducir la vía de acceso de los fluidos. A su vez, las inclusiones de onfacita sufren un reemplazamiento de textura peculiar (fig. 1) que consiste en la desaparición de ésta y su substitución por un piroxeno de composición acmita-diópsido (en adelante Px2), albita y cuarzo. Se ha descrito una textura similar en la Provincia Oriental de Grenville en Canada [2], donde los autores hablan de la desjadeitización del Cpx de la matriz en eclogitas durante la etapa de retrogresión de las paragénesis de alta presión. En las rocas de este estudio estas tres fases se disponen de modo concéntrico con un núcleo de cuarzo, una capa delgada de Px2 y una parte exterior de albita. La albita y el cuarzo no están en contacto, salvo cuando no hay Px-2. En ocasiones se encuentran relictos de onfacita que se zona gradualmente hacia Px2, perdiendo el Al e intercambiándolo por Fe³⁺. Según se desprende del balance de masas, el granate podría intervenir en pequeña cantidad en la reacción cediendo algo de Mn, presente en Px2. Todas las fases que aparecen son anhídras pero al estar relacionado este tipo de reemplazamiento con el circuito de fracturas, podría ocurrir que el fluido haya actuado, permitiendo la difusión necesaria para que progrese el proceso. El hecho de que, además, los anfíboles en las fracturas y en las zonaciones en contacto con el granate presenten K y Cl (ausentes o sólo en cantidades traza en los anfíboles sin alterar) sugiere cierta interacción con el fluido. Estos reemplazamientos estarían ligados a la etapa retrogresiva en facies de anfíbolita, propuesta en la trayectoria P-T del Complejo Nevado-Filábride (Gómez-Pugnaire y Fernández-Soler, 1987), durante la cual se produce una intensa hidratación de las rocas y cuyo resultado es el reemplazamiento de las onfacitas por anfíbol ± albita, y posteriormente, en facies de esquistos verdes, del granate por clorita.

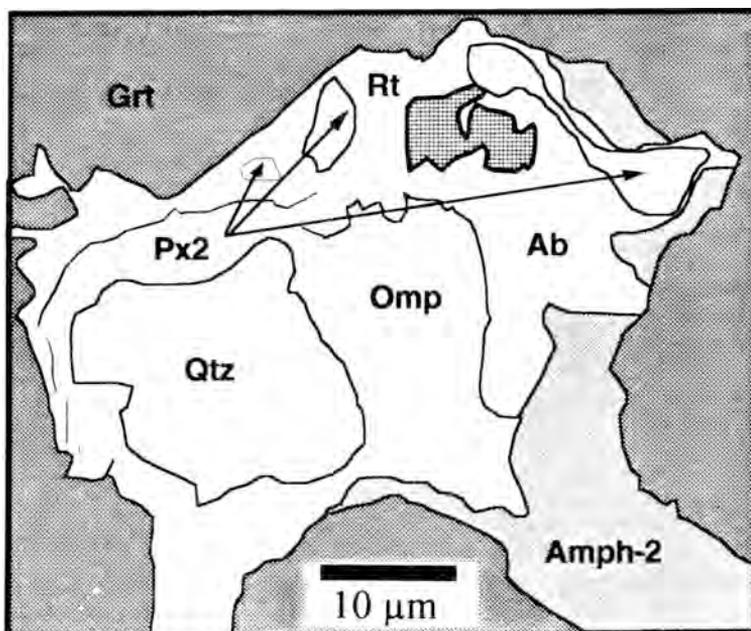


Fig. 1

Referencias

- GÓMEZ-PUGNAIRE, M.T. y FERNÁNDEZ-SOLER, J.M. (1987): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95, 231-244.
INDARES, A. y RIVERS, T. (1993): *FIEC, Calabria. Terra Abstract*, 5:14.

PRESERVACIÓN DE FÁBRICAS ÍGNEAS EN METABASITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERAS BÉTICAS, SE DE ESPAÑA)

F. CÁMARA ARTIGAS

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

Se ha estudiado el afloramiento de rocas básicas de Lugros situado al Norte de Sierra Nevada entre los términos de Lugros y Cogollos de Guadix (Granada). Se trata de metabasitas (onfacita (Jd 50%) + granate + anfíbol + epidota + rutilo + paragonita + apatito) pertenecientes a la Unidad de la Caldera (Complejo Nevado-Filábride) con paragénesis de alta presión (Cámara y Gómez-Pugnaire, 1993). Las condiciones calculadas son de 2.2 GPa con estimaciones mínimas de 1.6GPa (Puga et al, 1989) a temperaturas de 600-650°C. Presentan cierto grado de retrogresión. El afloramiento consiste en tres cuerpos de diferente tamaño que afloran incluidos en metapelitas con grafito del Complejo del Veleta al límite norte de la ventana tectónica de Sierra Nevada (ver Fig. 1). La foliación principal en los esquistos, rodea a las metabasitas y la relación es de contacto tectónico planar y ligeramente plegado. La forma de esta superficie da lugar a una sinforma que verge hacia el SW. Esto es aproximadamente igual en los tres cuerpos. Cada afloramiento se compone de un núcleo interno, en el que las rocas que afloran han conservado su fábrica y texturas ígneas a pesar del intenso metamorfismo, rodeado por una banda externa de rocas deformadas entre las que aparecen eclogitas, que no preservan relictos de texturas ígneas, anfíbolitas y mármoles. Esta banda presenta una anchura variable entre 10 y 25 mts y está compuesta por peces tectónicos de diferentes litotipos (eclogitas, anfíbolitas, mármoles brechoides, etc.) que se disponen paralelos al contacto. Este esquema no se aprecia en Lugros-3. La mayor parte de los tres cuerpos se componen de un grupo de peces tectónicos de tamaño variado. Cada uno puede estar compuesto a su vez por más peces en su interior presentando coherencia interna, es decir, lo compone un mismo tipo de roca con la misma texturas y paragénesis metamórfica. Esta situación hace difícil seguir las estructuras originales y metamórficas presentes a lo largo de no más de unos pocos metros. La composición de estas rocas es basáltica con valores de 48-52% SiO₂, 0.6-3.8% de TiO₂, 0.03-0.35% K₂O, 0.03-0.80% P₂O₅ y patrones casi planos de REE con valores en torno a 10-20 condritos ((Ce/Yb)_{cn}=1.0-1.9) salvo alguna muestras especialmente empobrecidas ((Ce/Yb)_{cn}< 0.2) o enriquecidas ((Ce/Yb)_{cn}>5.5) en LREE con valores de HREE similares al resto. Presentan leves anomalías negativas de Eu (Eu/Eu* 0.85-1.05) salvo algunas muestras (Eu/Eu* < 0.5).

Una de las características más interesantes de estos cuerpos es que aparecen fábricas plutónicas y volcánicas que conservan las texturas ígneas originales a pesar de la intensa blastesis metamórfica. La asociación de minerales ígnea ha sido, sin embargo, completamente reemplazada por minerales metamórficos. Existen otras rocas de textura metamórfica en las que la recristalización ha obliterado en la mayor parte de los casos las texturas de origen ígneo, salvo relictos texturales poco frecuentes. Este tipo de rocas está por regla general afectadas por una deformación dúctil. Las fábricas ígneas están ampliamente representadas en la parte norte de Lugros-1 y en Lugros-3.

En general son rocas de grano grueso, originalmente gabros y gabros troctolíticos con textura ofítica de grano medio a grueso que tuvieron una paragénesis ígnea deducible consistente en olivino + clinopiroxeno + plagioclasa + óxidos de Ti-Fe ± anfíbol. Presentan diferentes proporciones modales de olivino siendo la relación clinopiroxeno : plagioclasa muy variable. El tamaño de grano de piroxenos y plagioclasas es también variable, en ocasiones pueden llegar a cerca del centímetro para algunos cristales, con dimensiones mínimas alrededor de 1 mm. Estas variaciones de tamaño de grano se observan, en algunos de los cuerpos estudiados, a modo de bandeo de origen posiblemente ígneo ("layering"). El tamaño de olivino no llega a superar los 0.5 cm. En la parte sur de Lugros-1, se encuentran gabros de grano muy grueso que podrían representar facies pegmatíticas. Los gabros aparecen

cortados por diques de grano fino con orientación variable (20-30° N50°E u 80° N120°E), en los cuales se identifican bordes enfriados, gradaciones de tamaño de grano y orientaciones de cristales de plagioclasa por flujo, que llegan a dar en el centro textura microdolerítica. Son simétricos y de espesor variable entre 3 y 25 cm. El emplazamiento de los diques tiene lugar de una manera bastante irregular sin que pueda apreciarse un control estructural por fracturas preexistentes. También se encuentran rocas con textura porfídica, con matriz de grano fino y fenocristales de plagioclasa, asociadas a las facies granudas sin clara relación con los gabros. Lugros-3 se encuentra casi exclusivamente formado por rocas de grano muy fino, ocasionalmente porfídicas, que presentan una formas peculiares. En cortes de estas rocas se encuentran contrastes bruscos de tamaño de grano que varía de un modo asimétrico en cuestión de escasos centímetros. Estas morfologías alargadas, subredondeadas a veces, recuerdan en gran medida material líquido sobrenfriado posiblemente en condiciones subacuáticas a modo de pequeñas coladas de lavas que pueden llegar a individualizarse y formar pequeñas lavas almohadilladas (diámetro en torno a 1 dm.). La variación de la textura en el interior muestran como se pasa de zonas externas sin apenas cristales a zonas con textura intersertal con cristales de plagioclasa que aumentan de tamaño y longitud. Otros autores ya han advertido de la presencia de estas estructuras describiéndolas como pillow-lavas (Puga et al, 1993).

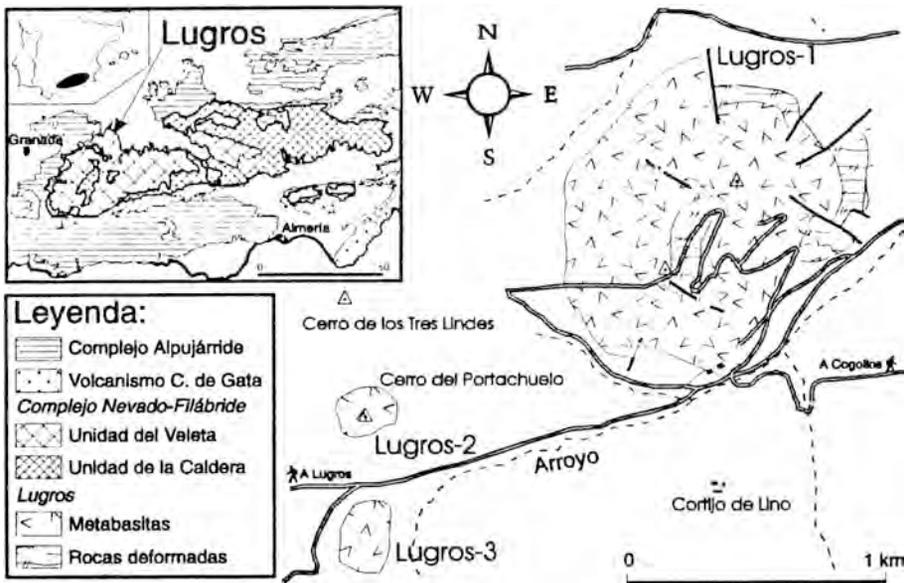


Fig. 1

Referencias

- CÁMARA, F. y GÓMEZ-PUGNAIRE, M.T. (1993): New data on the highest pressure and the P-T-path of the Nevado-Filábride metabasites (SE Spain). EUG VII. Strassburgh: Terra Abstracts, 5: 400.
- PUGA, E.; DÍAZ DE FEDERICO, A.; FEDUIKOVA, E.; BONDI, M. y MORTEN, L. (1989): Petrology, geochemistry and metamorphic evolution of the ophiolitic eclogites and related rocks from the Sierra Nevada (Betic Cordilleras, Southeastern Spain). Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 69: 435-455.
- PUGA, E.; DÍAZ DE FEDERICO, A. y DEMANT, A. (1993): Preservation of pillow and flow structures in the eclogites of the Betic Ophiolitic Association (Nevado-Filábride Complex, SE Spain). FIEC Calabria: Terra Abstracts.

CUPROIIRIDSITA-CUPRORHODSITA-MALANITA Y OTROS SULFUROS DE Ir, Rh y Pt EN CROMITITAS DE LOS MACIZOS ULTRAMÁFICOS DE FINERO (ALPES OCCIDENTALES, ITALIA) Y OJEN (CORDILLERA BÉTICA, ESPAÑA)

G. GARUTI⁽¹⁾, J. TORRES-RUIZ⁽²⁾ y M. GAZZOTTI⁽¹⁾

(1) Dpto. di Scienze della Terra. Univ. di Modena. Italia.

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

Los macizos ultramáficos de Finero y de Ojén representan dos cuerpos de peridotitas de tipo alpino, localizados respectivamente en los Alpes occidentales (Italia) y en la Cordillera Bética (España), los cuales han sido considerados como porciones del manto superior emplazadas en la corteza continental durante las orogenias hercínica y alpina respectivamente y ambas equilibradas bajo condiciones correspondientes a la facies de granulitas. Pequeños cuerpos de cromititas, con morfologías de tipo "schlieren" y "pods", afloran de modo esporádico en las partes más internas de ambos macizos ultramáficos. En las cromititas se han encontrado diversos minerales poco frecuentes del grupo del platino, todos ellos como

diminutas inclusiones (entre 1 y 12 m de dimensión máxima) dentro de granos de cromita sin alteración. Dichos minerales corresponden a las especies minerales cuprorhodsita (CuRh_2S_4), cuproiridsita (CuIr_2S_4) y malanita (CuPt_2S_4) y a otros sulfuros de Ir, Rh y Pt hasta ahora desconocidos, todos ellos con diferentes grado de sustitución por otros elementos del grupo del platino y metales base.

Los minerales del grupo del platino se han investigado mediante las técnicas de microscopía de luz reflejada y microsonda electrónica. La determinación de sus propiedades ópticas se ha limitado a la caracterización del color y anisotropía, debido a pequeño tamaño de los cristales, y se ha realizado usando objetivos de inmersión en aceite. Por otra parte, en todas las rutinas analíticas se detectaron variables cantidades de Cr y Fe como resultado de radiaciones debidas a fluorescencia secundaria o a excitación directa de la cromita encajante, por lo que los datos analíticos fueron recalculados sustrayendo todo el Cr y las correspondientes cantidades proporcionales de Fe, deducidas a partir de las razones Cr/Fe de cada cromita encajante.

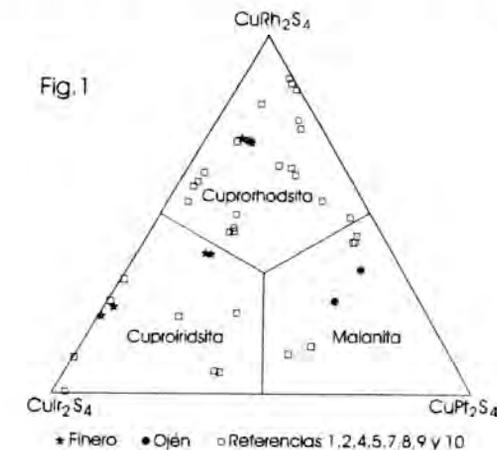
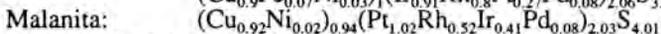
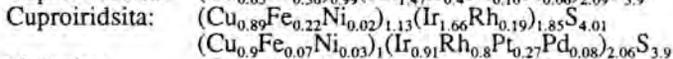
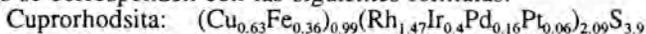


Fig. 1.- (1) Augé (1988); (2) Cabri et al. (1981); (4) Corrivaux y Laflamme (1990); (5) Ferrario y Garuti (1990); (7) Hagen et al. (1990); (8) Johan et al. (1990); (9) Legendre y Augé (1992); y (10) Rudashevskii et al. (1985).

Cuprorhodsita, cuproiridsita y malanita presentan propiedades ópticas consistentes con las referidas en la literatura para las fases cúbicas teóricas. Las composiciones obtenidas para dichas fases se corresponden con las siguientes fórmulas:



Estas composiciones, junto con los datos de la literatura (fig.1), confirman la existencia de un amplio margen de solución sólida en el sistema CuRh_2S_4 - CuIr_2S_4 - CuPt_2S_4 . En particular, parece existir una casi continua solución sólida entre cuprorhodsita y cuproiridsita con variable fracción molar de malanita. Sin embargo, las soluciones sólidas entre cuprorhodsita y malanita

y entre cuproiridsita y malanita parecen incompletas. Hasta ahora no se han encontrado composiciones situadas en la parte rica en Pt del diagrama ternario, ya que todas las malanitas naturales analizadas contienen cantidades sustanciales de Ir y Rh.

Los restantes sulfuros ricos en Ir, Rh y/o Pt encontrados como inclusiones en cromitas son: $(Ir,Rh)_3(Ni,Fe,Cu)_2S_5$, $(Pt,Rh,Ir,Cu)_2S_3$, una fase hasta ahora desconocida de composición $(Rh,Cu)_3S_2$ y sulfuros de metales base ricos en Ir, Rh y/o Pt, con $(Ni+Fe+Cu) > (Ir+Rh)$. Todos ellos muestran colores entre el gris y gris-azulado y son claramente anisótropos. Los dos primeros minerales probablemente se traten de xingzhongita $[(Ir,Rh,Cu)S]$ y de Kashinita $[(Ir_2S_3)]$ o de Bowieita $[(Rh_2S_3)]$ ricas en Pt y con cierto grado de sustitución atómica. Las composiciones de los sulfuros de metales base encontradas en este trabajo, junto con las referidas en la literatura para fases similares (fig.2), sugieren una estequiometría de $(Ni,Fe,Cu)_2(Ir,Rh)S_3$, si bien dejan abierta la duda de si estos minerales representan especies independientes o corresponden a pirrotinas y pentlanditas ricas en elementos del grupo del platino.

Los minerales investigados en este trabajo han sido referidos en la literatura en depósitos de tipo placer, pero raramente se habían encontrado como inclusiones en cromitas inalteradas y, por tanto, de origen primario directamente relacionadas con un contexto magmático de alta temperatura. Los minerales aquí referidos representan la primera cita documentada sobre su presencia en Italia y España.

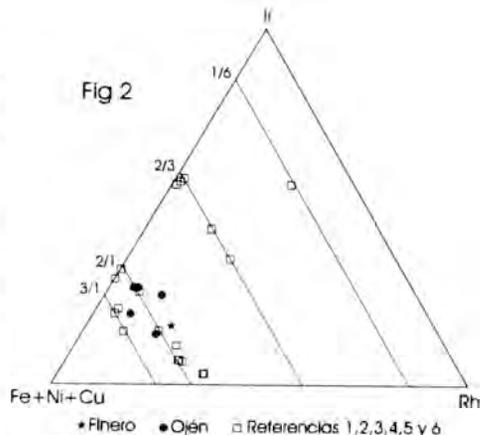


Fig. 2.- (1) Augé (1988); (2) Cabri et al. (1981); (3) Cabri y Laflamme (1981); (4) Corrivaux y Laflamme (1990); (5) Ferrario y Garuti (1990); y (6) Fleisher et al. (1976).

N.B.: Trabajo financiado por la DGICYT (Proyecto. PB92/0922) y Ministero italiano della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica.

Referencias

- AUGÉ, T. (1988): *Can. Mineral.* 26, 177-192.
 CABRI, L. J.; CRIDDLE, A.J.; LAFLAMME, J.H.G.; BEARNE, G.S. y HARRIS, D.C. (1981): *Bull. Minéral.* 104, 508-525.
 CABRI, L. J. y LAFLAMME, J.H.G. (1981): In: *Platinum-Group Elements Mineralogy, Geology, Recovery.* Cabri, L.J. (ed). CIM Special Volume 23, chapter 8, 151-173.
 CORRIVAUX, L. y LAFLAMME, J.H.G. (1990): *Can. Mineral.* 28, 579-595.
 FERRARIO, A. y GARUTI, G.I. (1990): *Mineral. Petrol.*, 41, 125-143.
 FLEISHER, M.; PABST, A.; MANDARINO, J.A.; CHAO, G.Y. y CABRI, L.J. (1976): *Amer. Mineral.* 61, 174-186.
 HAGEN, D.; WEISER, TH. y HTAY, THAN. (1990): *Mineral. Petrol.* 42, 265-286.
 JOHAN, Z.; OHNENSTETTER, M.; FISCHER, W. y AMOSSE, J. (1990): *Mineral. Petrol.* 42, 287-306.
 LEGENDRE, O. y AUGÉ, T. (1992): *Austral. Journ. Earth Sc.*, 39, 389-404.
 RUDASHEVSKII, N.S.; MENACHIKOV, YU.N.; MOTCHALOV, A.G.; TRUBKIN, N.V.; SHUMSKAYA, N.I. y ZHDANOV, V.V. (1985): *Zap. Vses. Min. Obsch.* 114, 187-195 (in Russian).

MECANISMOS DE FORMACION DE LOS INTERCRECIMIENTOS DE ESFALERITA Y CALCOPIRITA EN EL CHARCON (AGUILAS, MURCIA)

S. MORALES RUANO y P. FENOLL HACH-ALÍ

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

En el afloramiento de El Charcón (Zonas Internas de las Cordilleras Béticas, Aguilas, Murcia), se ha descrito (Morales Ruano, 1994) una paragénesis de sulfuros de metales base relacionados con rocas volcánicas calcoalcalino-potásicas y shoshoníticas.

En dicha paragénesis, esfalerita y calcopirita son las fases más abundantes. La calcopirita aparece al menos según dos variedades: a) xenomorfa, sin maclas y sin inclusiones de otros minerales (es la más abundante), y b) subidiomorfa a xenomorfa, con maclas lamelares e inclusiones de esfalerita, con morfologías estrelladas, de argentopentlandita o de cubanita. La presencia de maclas lamelares en la calcopirita y de inclusiones de argentopentlandita indica que el intervalo de formación de esta variedad debió de estar comprendido entre 400 y 450°C. Este intervalo es congruente con los valores obtenidos de las inclusiones fluidas (Morales, 1994). La esfalerita aparece como cristales subidiomorfos a xenomorfos de tonalidades variadas. Un rasgo característico de la esfalerita de El Charcón es la presencia de cristales zonados, bien como bandeados composicionales concéntricos (poco abundantes), o bien como núcleos idiomorfos de color oscuro, pardo rojizo, recrecidos por una orla de esfalerita de tonos más claros y generalmente xenomorfa. En el tránsito del núcleo a la orla, y en ocasiones en el interior del núcleo, es posible observar en algunas ocasiones una banda de color muy oscuro, casi negro. La zonación química de los cristales se manifiesta en un descenso continuado del contenido en Fe y Mn de la esfalerita desde el interior hacia el borde de los cristales.

En la paragénesis de El Charcón aparecen numerosos ejemplos de intercrecimientos de esfalerita y calcopirita, siendo las inclusiones de calcopirita en esfalerita mucho más abundantes que el caso contrario.

Las inclusiones de esfalerita aparecen mayoritariamente en la variedad de calcopirita con maclas lamelares y ocasionalmente en al argentopentlandita. También se han encontrado algunos ejemplos de inclusiones de esfalerita en pirita y nunca aparecen en la variedad de calcopirita sin maclas lamelares. Se disponen como cristales aislados y aleatoriamente distribuidos en los cristales de calcopirita y, a veces, se agrupan formando hileras de cristales. La distribución dentro de la calcopirita es bastante homogénea, sin que se observen zonas de concentración preferencial. La morfología predominante son estrellas triangulares, rosetas, cuadrados o formas dendríticas o en "coliflor". El porcentaje de esfalerita calculado a partir del análisis de imágenes indica un valor del orden del 1.7%.

La génesis de estas inclusiones se ha explicado por tres procesos: reducción epitaxial, exsolución o coprecipitación. La reducción epitaxial (Marignac, 1989) no parece posible puesto que ninguno de los dos argumentos aportados por este autor (presencia de zonas de concentración preferencial de la esfalerita y ausencia de cristales de esfalerita en uno de los miembros de la macla de calcopirita) han sido observados en las muestras de El Charcón. La exsolución es posible, pero la cantidad de Zn en solución que puede retener una calcopirita a 400-500°C no supera el 0.9% (Kojima y Sugaki, 1985). Hay que recurrir a una solución sólida intermedia, en el sentido de Sugaki et al. (1987), rica en Zn y que durante el

enfriamiento se transformó a calcopirita y esfalerita. Esta fase puede contener, según dichos autores, entre 1.7 y 3.3% de Zn, cantidad que sería compatible con los valores obtenidos para El Charcón. No obstante, la presencia de inclusiones de cristales de esfalerita en pirita y argentopentlandita hace pensar que al menos una parte de las inclusiones de esfalerita debió de ser producto de coprecipitación entre pirita, esfalerita y calcopirita.

Las inclusiones de calcopirita en esfalerita aparecen mayoritariamente en posiciones intracristalinas (dentro del núcleo oscuro o en el tránsito entre éste y la aureola) y ocasionalmente, en posiciones intercristalinas (cementando granos de esfalerita). Según el modelo de distribución dentro de la esfalerita, la calcopirita de El Charcón se puede clasificar en siete grupos: 1) lineaciones paralelas de cristales de calcopirita, 2) hileras individuales de cristales de calcopirita, 3) calcopirita delimitando zonas de crecimiento de la esfalerita (en el borde de los cristales o en el interior de los núcleos oscuros de esfalerita), 4) crecimiento epitaxial, 5) calcopirita delimitando zonas de esfalerita con o sin inclusiones de esfalerita (tanto cementadas como sin cementar por polvo de calcopirita), 6) calcopirita creciendo a partir de fracturas y 7) Otros tipos: textura sandía ("watermelon"), textura vermicular, textura emulsoide, polvo de calcopirita, o combinaciones de las anteriores.

Se proponen cuatro tipos de génesis para la formación de inclusiones de calcopirita en esfalerita: coprecipitación, reemplazamiento, crecimiento epitaxial y difusión. La coprecipitación es el proceso más abundante. Este proceso se propone, por ejemplo, para la formación de las inclusiones que se disponen según dos de las direcciones cristalográficas de la esfalerita o para las inclusiones que forman nubes de polvo de calcopirita. El reemplazamiento se produce tanto a partir de fracturas en la esfalerita (las inclusiones se disponen en bandas paralelas a la dirección de la fractura) como en el interior de las bandas de crecimiento de la esfalerita (las inclusiones se disponen en el interior de las bandas de esfalerita más ricas en Fe). En el caso de las fracturas, el contenido en Fe de la esfalerita que contiene las inclusiones de calcopirita aumenta al alejarse de la fractura. En el caso de los bandeados, el contenido en Fe de la esfalerita disminuye en la zona de esfalerita con calcopirita. En ambos casos es lógico pensar que han circulado soluciones ricas en Cu a través de zonas de debilidad de la esfalerita y que han reaccionado con el Fe de la esfalerita para formar la calcopirita. En cuanto al crecimiento epitaxial, este viene marcado por la presencia de cristales de calcopirita en el tránsito del núcleo a la orla de esfalerita. Sobre el núcleo de esfalerita oscura crecen cristales de calcopirita que mimetizan a dicho núcleo. Por último, la difusión en estado sólido se pone de manifiesto por la presencia de texturas sandía, aunque los mismos autores que la definieron (Barton y Bethke, 1987) muestran sus dudas sobre el origen de dicha textura.

Referencias

- BARTON, P.B. y BETHKE, P.M. (1987): *Am. Miner.*, 72, 451-467.
KOJIMA, S. y SUGAKI, A. (1985): *Míner. J.*, 12, 15-28.
MARIGNAC, CH. (1989): *Mineral. Deposita.*, 24, 176-182.
MORALES RUANO, S. (1994): Tesis Doctoral. Univ. Granada. 254 pp.
SUGAKI, A.; KITAKAZE, A. y KOJIMA, S. (1987): *Mineral. Deposita.*, 22, 26-33.

LA ARGENTOPENTLANDITA DE EL CHARCON: UN EJEMPLO DE ARGENTOPENTLANDITA ASOCIADA A HIDROTERMALISMO DE ROCAS ÁCIDAS

S. MORALES RUANO y P. FENOLL HACH-ALÍ

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

En el afloramiento de El Charcón (Zonas Internas de las Cordilleras Béticas, Águilas, Murcia), se ha descrito (Morales Ruano, 1994) una paragénesis de sulfuros de metales base relacionados con rocas volcánicas calcoalcalino-potásicas y shoshoníticas.

La argentopentlandita es un mineral escaso y accesorio no solo en la paragénesis de El Charcón, sino también a nivel mundial. La argentopentlandita fue descubierta en 1940 por Michener (en Scott y Gasparini, 1973) en Mina Froot (Sudbury), y la describe como un intercrecimiento de pentlandita rica en Ag con pentlandita sin Ag. No obstante, el descubrimiento paso inadvertido porque los cálculos sobre la celdilla unidad fueron erróneos, y, hasta que Hall y Stewart (1973) determinaron con precisión su estructura, no fue considerada una fase propia independiente de la pentlandita. Desde entonces, la argentopentlandita ha sido descrita solamente en un decena de yacimientos. Ha sido descrita en relación con mineralizaciones de Co-Ni asociadas a skarns (Shishikin et al., 1971); en depósitos de Ni-Cu asociados a rocas ultrabásicas, tanto dentro de las rocas ultrabásicas (Vourelainen et al., 1972), como en la periferia de las mismas (Scott y Gasparini, 1973); y en yacimientos por removilización metamórfica de rocas ultramáficas (Groves y Hall, 1978) o de turmalinitas (Benvenuti, 1991). Hasta ahora nunca se ha descrito en relación con mineralizaciones de carácter hidrotermal asociadas a rocas ácidas, como es el caso de la argentopentlandita de El Charcón.

La característica más significativa de la argentopentlandita frente a la pentlandita rica en Ag es que la primera contiene un átomo de Ag por fórmula unidad y que ésta reemplaza a Fe y Ni solamente en las posiciones octaédricas. Esta circunstancia hace que se pueda considerar a la argentopentlandita una especie diferenciada y con nomenclatura propia, en lugar de un término de una serie isomorfa con la pentlandita. La presencia de dicho átomo por fórmula unidad condiciona que la argentopentlandita tenga menor microdureza, menor reflectividad y densidad, y un color más pálido que la pentlandita.

En cuanto a la argentopentlandita de El Charcón, ésta presenta un color entre marrón y marrón rojizo bronceado al ser observada con luz reflejada. Es isótropa y no presenta reflexiones internas. Su tamaño de grano es inferior a 100µm. Aparece siempre incluida en la calcopirita (según Morales y Fenoll (1994), siempre en la variedad de calcopirita con maclas lamelares y con inclusiones de otras fases: estrellas de esfalerita, cubanita ...), es anhedral y presenta morfologías subredondeadas, ovaladas y dendríticas. Se presenta como granos individualizados o intercrecida con la cubanita, y a veces puede englobar cristales esqueléticos de esfalerita. En ninguna ocasión se han detectado intercrecimientos lamelares o simplectíticos con la calcopirita como los que describen Groves y Hall (1978), que les permite afirmar que son productos de exsolución. A diferencia de lo descrito en la bibliografía, nunca se ha encontrado argentopentlandita bordeando a la calcopirita (ésta está siempre contenida en la calcopirita), y nunca presenta exfoliación o fracturas, ni ha sufrido procesos de alteración.

Para confirmar la naturaleza de la argentopentlandita reconocida ópticamente, se ha caracterizado su reflectancia espectral a veinte longitudes de onda diferentes. Se observa que los datos obtenidos corresponden a la media de los valores recopilados de la bibliografía para la argentopentlandita de otros yacimientos.

En cuanto al quimismo de la argentopentlandita de El Charcón, la fórmula media obtenida a partir de 11 análisis con microsonda electrónica es $Fe_{5.21} Ni_{2.76} Ag_{1.00} S_8$. Estos valores se corresponden con la fórmula propuesta por Groves y Hall (1978) de $(Fe_{5\pm 0.6} Ni_{2\pm 0.4})_{8\pm x} Ag_{1\pm x} S_8$, siendo $0 < x < 0.2$. Los valores obtenidos para la argentopentlandita de El Charcón son muy similares a la media ($Fe_{5.22} Ni_{2.84} Ag_{0.99} S_8$) que se obtiene de los 56 valores recopilados de la bibliografía por Morales (1994).

En cuanto al contenido de Fe y Ni, estos varían entre 5.10-5.35 y 2.48-3.01 respectivamente, que indica como se compensa el exceso de Fe en detrimento del Ni. La razón Fe/Ni oscila entre 1.71 y 2.16, lejos de los límites superior e inferior propuestos para 300 y 400°C por Mandziuk y Scott (1977). La razón Metal/S varía entre 1.12 y 1.16, ligeramente superior a la estequiométrica de 1.125. El valor atómico de Ag se ajusta a la media de 1.00 (0.98-1.05), lo cual está de acuerdo con la adjudicación de la Ag en un lugar diferenciado en la fórmula como consecuencia de la ocupación de los lugares octaédricos. Dichos valores obtenidos para Ag en la argentopentlandita de El Charcón están de acuerdo con la idea de que ésta es una especie diferenciada de la pentlandita y que, por tanto, no es un término de una serie isomófica con la pentlandita.

En cuanto a las condiciones de formación, Morales y Fenoll (1994) proponen que estas deben de estar comprendidas entre 400 y 450°C y en un intervalo de log fS_2 entre -9.6 y -15.7.

Referencias

- BENVENUTI, M. (1991): Eur. J. Mineral., 3, 79-84.
GROVES, D. y HALL, S. (1978): Can. Mineral., 16, 1-7.
HALL, S. y STEWART, J. (1973): Can. Mineral., 12, 169-177.
MANDZIUK, Z. y SCOTT, S. (1977): Can. Mineral., 15, 349-364.
MORALES, S. (1994): Tesis Doctoral. Univ. Granada. 254 pp.
MORALES, S. y FENOLL, P. (1994): Bol. Soc. Esp. Mineral., 17-1, 112-113.
SCOTT, S. y GASPARRINI, E. (1973): Can. Mineral., 12, 165-168.
SHISHKIN, N. y OTROS (1991): Zap. Vses. Min. Obshch., 100, 184-191.
VOURELAIN, Y. y HAKLI, T. (1972): Am. Mineral., 57, 137-145.

ORIGEN DE LOS AGREGADOS DE SULFUROS DE HIERRO EN SEDIMENTOS DE LOS ESTUARIOS DE LA COSTA DE HUELVA (S.O. DE ESPAÑA)

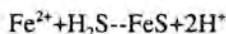
J. BORREGO, M. LOPEZ, J.A. MORALES y J.G. PENDON

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

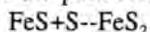
La formación de sulfuros de hierro en sedimentos marinos ha centrado la atención de numerosos trabajos de investigación, tal como han apuntado Luther et al. (1980). La mayoría de los autores (Curtis y Spears, 1968; Berner, 1969; Hobbs, 1983; Raiswell y Berner, 1985; entre otros) consideran la reducción bacteriana del sulfato disuelto en el agua, junto con la reducción de metales presentes en el medio sedimentario; como el origen de monosulfuros metaestables (greigita y mackinawita) y pirita. En general, la formación de pirita necesita como paso previo la formación de monosulfuros amorfos (FeS), mackinawita (FeS_{0.9}) y greigita (Fe₃S₄) (Goldhaber & Kaplan, 1974). El ion ferroso aparece como consecuencia de la reacción química entre óxidos de hierro, tales como goethita, con el H₂S presente:



El Fe²⁺ reacciona con el H₂S:



El monosulfuro amorfo de hierro cristaliza gradualmente en forma de mackinawita. Esta reacciona con el azufre elemental libre para formar pirita:



En aguas de origen marino, con cantidades importantes de sulfato disuelto, la cantidad de materia orgánica reactiva es el principal factor limitante de la formación de sulfuros, mientras que en condiciones anóxicas el principal factor limitante es la cantidad de Fe reactivo.

La forma más frecuente en la que se presentan estos sulfuros de hierro en las rocas sedimentarias, es como agregados esféricos de pequeños cristales individuales de pirita denominados clásicamente agregados framboidales. El origen de la morfología de estos agregados es muy discutido. Las evidencias naturales apoyan la idea, de que estas formas son el resultado de pseudomorfismo de glóbulos orgánicos o bien de vacuolas de gas (Rickard, 1970).

Los estuarios situados en la costa de Huelva son mesomareales y de energía mixta, aunque dominados por la acción de la marea en el interior, el oleaje ha sellado su actividad en la zona de contacto estuario/mar. Desde el punto de vista de la formación de sulfuros de hierro, estos medios estuarinos representan un ambiente bien oxigenado, produciéndose condiciones anóxicas solamente de forma puntual; microambientes en donde la acción de las bacterias sobre la materia orgánica se produce en el interior del sedimento. Por ello representa un acontecimiento postdeposicional, con lo que la formación de estos sulfuros de hierro constituye una de las primeras transformaciones diagenéticas (Borrego et al. 1992).

El análisis mineralógico de los sedimentos de estos estuarios ha permitido identificar tres minerales diferentes, de los cuales el más abundante es pirita, seguido por greigita y mackinawita. Los dos últimos son fases de monosulfuro de hierro metaestables, en cristales con morfología esférica de 1 micra de tamaño medio. Los cristales individuales de pirita tienen un tamaño medio de 1 micra y presentan una morfología de bipirámides octaédricas, o bien, rombododecaédrica. En varias de las muestras analizadas, se observan granos detríticos

con morfología esférica de óxidos-Hidróxidos de hierro, en muchos de los cuales se pueden observar numerosos golfos de corrosión y, asociados a éstos, pequeños granos irregulares de sulfuro de Fe, que presentan relaciones S/Fe negativas.

Estos sulfuros de Fe se presentan en agregados de tres formas diferentes. La más frecuente son formas irregulares de cristales individuales con tamaños comprendidos entre 0,5 y 2 micras, que pueden ser bipirámides octaédricas de pirita o bien cristales con morfología pseudoesférica de greigita y/o mackinawita. Son, también abundantes, las concentraciones de microframbuesas (tamaño medio de 0,5 micras) formadas por cristales de pirita; estas concentraciones se encuentran en el interior de conchas de microorganismos y sobre las paredes internas de galerías de anélidos. Por último, es menos frecuente la presencia de frambuesas de un tamaño medio de 10 micras, constituidas por cristales de pirita de morfología bipiramidal y/o rombododecaédrica, con un tamaño comprendido entre 0,5 y 1 micra; estas frambuesas mayores se presentan diseminadas entre los granos detríticos, aisladas o en pequeñas concentraciones.

Los análisis de E.D.S. sobre los agregados framboidales de sulfuros muestran que los cristales individuales mantienen una composición muy constante, presentando relaciones S/Fe positivas y muy similares. Los agregados de formas irregulares, cuyos cristales individuales están menos diferenciados muestran relaciones S/Fe mas bajas e incluso negativa, en muchas ocasiones.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten establecer una aproximación sobre el origen de los agregados de sulfuros de hierro en medios estuarinos con fuerte influencia mareal y en condiciones ambientales marinas normales.

- 1.- Las concentraciones de microframbuesas proceden de la alteración del tejido celular de microorganismos y de mucosustancias orgánicas secretadas por los anélidos sobre las paredes internas de sus galerías. Esto explicaría el origen de la textura framboidal, a partir de pseudomorfismo sobre masas globulares de materia orgánica.
- 2.- Las concentraciones de cristales con morfología irregular proceden de la reducción de masas de materia orgánica sin organización celular, originadas por la floculación de geles orgánicos que son habituales en este tipo de medios sedimentarios.
- 3.- Las macroframbuesas de pirita se originan a partir de la reducción in situ de granos detríticos de óxidos-hidróxidos de hierro, que presentan una morfología pseudoesférica previa. Esto explicaría tanto el tamaño de estos agregados como su morfología framboidal.

Referencias

- BERNER, R.A. (1969): The Synthesis of Framboidal Pyrite. *Economic Geology*, v. 64, p. 383-384.
- BORREGO, J.; MORALES, J.A. y PENDÓN, J.G. (1992): Formación de sulfuros de hierro en estuarios actuales: algunas consideraciones genéticas. *Geogaceta*, v.11, p.125-127.
- CURTIS, C.D. and SPEARS, D.A. (1968): The Formation of Sedimentary Iron Minerals. *Economic Geology*, v. 63, p. 257-270.
- GOLDHABER, M.B. and KAPLAN, I.R. (1974): The Sulfur Cycle, in Goldberg, E.D., ed, *The Sea*: New York, Wiley, v.5, p. 569-655.
- HOBBS, C.W. (1983): Organic Carbon and Sulfur in the Sediments of Chesapeake Bay. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 53, p. 383-393.
- LUTHER, G.W.III; MEYERSON, A.L.; KRAJEWSKI, J.J. and HIRES, R. (1980): Metal Sulfides in Estuarine Sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, p. 1117-1120.
- RAISWELL, R. and BERNER, R.A.(1985): Pyrite Formation in Euxinic and Semi-euxinic Sediments. *American Journal of Science* v. 285, p. 710-724.
- RICKARD, D.T. (1969): The chemistry of iron sulphide formation at low temperatures. *Stockholm Contr. Geol.*v 20, p. 67-95.

CARACTERIZACION DE LA DESCLOIZITA DE SANTA MARTA (BADAJOZ)

M.J. LISO, S. MURCIEGO, M.A. RODRIGUEZ y M. LEON

Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Extremadura.

Se ha caracterizado la descloizita hallada en la zona de oxidación de la mina "Los Llanos" (Santa Marta, Badajoz), yacimiento del tipo BPGC (Liso et. al., 1981), encajados en materiales precámbricos. Este material que forma parte de la serie de solución sólida descloizita $Pb(Zn,Cu)(OH)(VO_4)$ -motramita $Pb(Cu,Zn)(OH)(VO_4)$, ha sido citado en dicha localidad (Galán y Mirete, 1977), si bien este es el primer estudio detallado. Las técnicas para una distinción adecuada entre dichos términos han sido objeto de discusión (Millman, 1960; Von Rahden y Dicks, 1967; Van der Westhuizen et. al., 1986). El material se ha caracterizado mediante microscopía, análisis químicos por absorción atómica, DRX e IR.

El mineral aparece como películas de microcristales de colores grisáceos, brillo submetálico y rayas verdosas. En luz transmitida se presenta como cristales euhédricos de color verdoso, con pleocroismo débil y relieve alto. Ocupa las salbandas de filones de carbonatos, que cortan a materiales fuertemente cloritizados, atribuibles al tramo anfibolítico de la Lamina blastomilonítica de gneises migmáticos según Abalos (1993). La descloizita parece desarrollarse a expensas de minerales opacos presentes en el contacto filón-encajante, presentando una zonación óptica con tonos oscuros hacia el opaco y verdoso hacia el centro del filón.

Los resultados del análisis químico son: PbO, 55.26%, ZnO, 18.14%, CuO 0.94%, FeO, 0.10%, V_2O_5 , 23.33%, H_2O^+ , 2.20%. El contenido en ZnO (>18%) permite clasificar el mineral como descloizita s.s., de acuerdo con Millman (1960). La fórmula estructural es:



En DRX, a espaciados superiores a 1,652 Å, las reflexiones corresponden tanto a descloizitas como a motramita, y en menor número, a descloizita cúprica, siendo en algunos casos difícil la atribución a algunas de las tres fases. Por debajo de 1,652 Å, las reflexiones pertenecen a descloizita s.s. Por tanto, esta técnica no parece ser la más adecuada para una correcta distinción entre los términos dicha serie de solución sólida.

El espectro IR (Fig. 1) muestra cuatro tipos de vibraciones:

(a) las del grupo vanadato, $(VO_4)^{3-}$, (740 y 850 cm^{-1}),

(b) cadenas Pb-O (1,027 cm^{-1}),

(c) vibraciones tipo bending de cadenas Zn-O y Si-O (400-600 cm^{-1}): una intensa banda a 461 cm^{-1} , relacionable con la presencia de cuarzo y micas, y con las cadenas Zn-O, así como otra banda muy pequeña a 515 cm^{-1} , atribuibles a las cadenas Cu-O.

(c) grupos (OH) de la descloizita (3621 cm^{-1}).

En el espectro IR de la descloizita cúprica (Aires Barros, 1970) destaca la banda de vibraciones Cu-O a 508 cm^{-1} . La pequeña inflexión a 515 cm^{-1} en la muestra de Santa Marta se atribuye a la presencia de cadenas Cu-O; si se tratara de una descloizita cúprica, dicha inflexión sería mucho más marcada. Así, la espectroscopía IR y el análisis químico parecen ser las técnicas más útiles para diferenciar los términos de la serie de solución sólida descloizita-motramita.

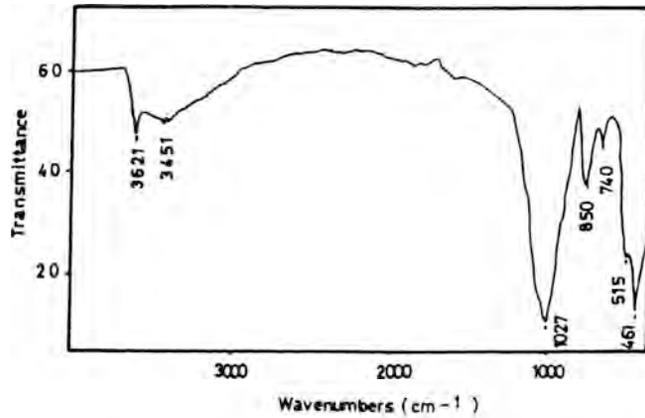


Figura 1. Espectro infrarrojo de la descloizite de Santa Marta.

Referencias

- ABALOS, B. (1993): Comunicación personal. Departamento de Geodinámica, Universidad del País Vasco.
- AIRES BARROS, L. (1970): Estudo radiográfico e por espectrografia dos raios infravermelhos de descloizite, libetenite e atacamite das minas da Preguiça, Vieiros e Borgalhos (Alentejo). Bol. Soc. Geol. Port., 1, 51-64.
- GALÁN, E y MIRETE, S. (1977): Introducción a los minerales de España. IGME, Madrid.
- LISO, M.J.; GUIXÁ, J.; GALINDO, C. y LÓPEZ-MUNGUIRA, A. (1981): Estudio del Minio de Santa Marta (Badajoz). Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 2, 189-195.
- MILLMAN, A.P. (1960): The descloizite-mottramite series from Mina do Luerca, Angola. Am. Min., 45, 763-773.
- VAN DER WESTHUIZEN, W.; DE BRUYN, H.; TORDIFFE, E.A.W. y BOTHA, B.J.V. (1986): The descloizite-mottramite series of vanadates from de Otavi Mountain Land, South West Africa: a X-ray study. Mineralogical Magazine, 50/1, 137-140.
- VON RAHDEN, H.V.R. y DICKS, L.W.R. (1967): Descloizite, mottramite an vanadinite from SW Africa: An IR and X-ray study. Am. Min., 52, 1067-1076.

CEOLITAS EN BASALTOS JURASICOS DE LAS ZONAS EXTERNAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS. DATOS PRELIMINARES

D. MORATA⁽¹⁾, L. AGUIRRE⁽²⁾, E. PUGA⁽¹⁾ y A. DEMANT⁽²⁾

(1) I.A.G.M. y Dpto. de Mineralogía-Petrología. C.S.I.C.-Universidad de Granada.

(2) Laboratoire de Pétrologie Magmatique. Universidad de Aix-Marseille III. Francia.

En las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas se desarrolló durante el Jurásico una importante actividad magmática, principalmente submarina (pillow-lavas), aunque también son frecuentes diques y sills, todos ellos de composición basáltica y afinidad transicional-alcalina, emplazados en un ambiente de intraplaca continental. Lavas y sills presentan una composición mineral y química similares, con olivino (Fo_{79-65}), plagioclasa (An_{77-20}) y augita-Ti ($Wo_{44}En_{37}Fs_{19}$) como fases minerales mayoritarias (Puga et al., 1989).

Superpuesta a la paragénesis ígnea es frecuente observar una mineralogía secundaria, sobre todo rellenando espacios abiertos (fisuras y vacuolas) así como pseudomorfizando y reemplazando a las fases ígneas primarias (olivino y plagioclasa) o en la matriz de los basaltos. En concreto, las paragénesis secundarias están constituidas por ceolitas, filosilicatos (clorita, clorita/esmectita, etc.) y calcita. Las ceolitas aparecen con diferentes hábitos en los siguientes microdominios: rellenando fisuras y vacuolas, reemplazando plagioclasas y como producto de transformación de la matriz. En el primer caso (relleno espacios abiertos), las ceolitas identificadas (DRX) son natrolita y analcima. En el caso de las ceolitas reemplazando plagioclasas y las que resultan de la transformación de la matriz, se ha puesto de manifiesto (EPMA) la existencia de tres tipos composicionales diferentes: ceolitas sódicas, calco-sódicas y sodo-cálcicas, que corresponden a las variedades analcima, thompsonita y mesolita, respectivamente. Las variedades ricas en Ca (tipo thompsonita) sólo han sido localizadas en el reemplazamiento de plagioclasas. La analcima aparece tanto como producto de transformación de plagioclasas como en la matriz, mientras que la variedad sodocálcica (mesolita) se restringe a las posiciones intersticiales de basaltos con textura offíca. Algunos análisis de analcimas presentan contenidos en FeO y MgO anormalmente altos, lo que podría corresponder con mezclas mecánicas con cloritas.

La paragénesis thompsonita + analcima + natrolita ha sido descrita en basaltos que han sufrido metamorfismo de bajo grado, en facies ceolitas. Este metamorfismo se ha desarrollado bajo condiciones de muy baja aCO_2 ($XCO_2 \approx 0.007$ para $P = 2$ kbars, según Thompson, 1971). La formación de analcima como producto de transformación de albita, así como la ausencia de laumontita, sugiere temperaturas de formación inferiores a los $180^\circ C$ (Liou, 1971a, b). La formación de ceolitas fundamentalmente sódicas y la ausencia de ceolitas cálcicas s.s. puede ser una consecuencia de la alcalinidad de la roca huésped sobre la que se desarrollan (basaltos de afinidad transicional-alcalina), quedando restringidas las enriquecidas en Ca (variedad thompsonita) a los microdominios ígneos más cálcicos, tales como las plagioclasas primarias.

Referencias

LIU, J.G. (1971a): *J Petrol.*, 12, 379-411.

LIU, J.G. (1971b): *Lithos*, 4, 389-402.

PUGA, E.; PORTUGAL, M.; DIAZ DE FEDERICO, A.; BARGOSSO, G. y MORTEN, L. (1989): *Geodinamica Acta*, 3, 253-266.

THOMPSON, A.B. (1971): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 33, 145-161.

Este trabajo se ha realizado en el marco de la Acción Integrada Hispano-Francesa HF-272.

NEOFORMACION DE ZEOLITAS Y MINERALES DE ARCILLA EN LOS "CALICHES" DE LOS DEPOSITOS DE NITRATOS Y YODATOS DE LA REGION DE ANTOFAGASTA (NORTE DE CHILE)

A. LA IGLESIA⁽¹⁾, R. MARFIL⁽²⁾, S. FERNANDEZ SANTIN⁽²⁾ y G. CHONG-DIAZ⁽³⁾

(1) Inst^o. de Geología Económica (C.S.I.C.). Universidad Complutense de Madrid.

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

(3) Dpto. de Geología. Universidad Católica del Norte. Antofagasta, Chile.

En relación con los yacimientos de nitratos y yodatos de la Región de Antofagasta, Norte de Chile y entre las minas M^a Elena y Pedro Valdivia se han recogido cuarenta muestras pertenecientes a variedades de "caliche" (menas de los nitratos en sentido local). Este "caliche" consiste en un regolito cementado por sales, correspondiendo a rocas volcánicas, tobas riolíticas, dacíticas y andesíticas o, incluso, lavas, atacadas por sales ("bed rock caliche"). En otros casos son rocas sedimentarias siliciclásticas o volcanoclasticas, en que los nitratos se encuentran como cemento, rellenando la micro y macroporosidad generalmente de fractura ("alluvial caliche"). La descripción de estos depósitos salinos puede encontrarse en Ericksen and Mrose (1972); Ericksen (1981) y Chong-Diaz y Pueyo (1992), entre otros autores, pero hasta la actualidad no se había realizado un estudio de las asociaciones diagenéticas silicatadas que aparecen en relación con los depósitos salinos. Entre ellos está la formación de un cortejo de zeolitas y de minerales de arcilla, sobre todo con morfología fibrosa. También existe un importante proceso de silicificación con cementación y reemplazamiento por ópalo CT, cristobalita y cuarzo, y de neoformación de albita.

Se ha llevado a cabo un detallado estudio de la paragénesis mineral autigénica en el que se establecen una secuencia temporal de formación de estos minerales así como sus relaciones con la roca caja y con el ambiente de precipitación (clima, geomorfología, vulcanismo activo, hidrotermalismo y actividad geotérmica asociada).

La asociación autigénica/hidrotermal silicatada encontrada está formada por ópalo CT, cristobalita, albita, zeolitas (clinoptilolita, heulandita, mordenita, laumontita y, esporádicamente, thompsonita) y minerales de arcilla (paligorskita, clorita, interestratificados clorita-esmectita, esmectita y en menor proporción illita).

Mediante microanálisis elementales de partículas individualizadas utilizando un microscopio electrónico de transmisión (MET) con un espectrómetro de energía dispersiva (EDX) se han determinado los análisis medios de las tres zeolitas más comunes en los "caliches" estudiados (clinoptilolita, heulandita y mordenita). Se ha determinado su fórmula estructural, calculando el agua necesaria para la misma. En el diagrama triangular de Combs et al. (1959) estas zeolitas se representan en el campo de las fases favorecidas por la sobresaturación de sílice (mordenita) y en el campo de fases coexistentes con minerales saturados en sílice (clinoptilolita-heulandita).

También se han realizado microanálisis de paligorskita, proyectándose los datos en un diagrama Si, Mg y Al, Fe (Velde, 1985).

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en modo de electrones secundarios y retrodispersados se han podido determinar las relaciones texturales de estos minerales y su secuencia temporal de formación. Las zeolitas, cloritas, esmectitas, corrensitas y ópalos CT serían los productos diagenéticos-hidrotermales más tempranos ya ligados al ambiente volcánico, ya que reemplazan vidrios, cristales y matriz de las tobas, o cementan la porosidad primaria de tipo intergranular o vesicular.

En procesos hidrotermales asociados y con temperaturas posiblemente no superiores a 100° (Iijima, 1978; McCulloh et al., 1981) se formaría la laumontita y el inicio de la cristalización de paligorskita más cristobalita, thompsonita y, tal vez, la albita.

En una etapa diagenética-hidrotermal posterior y mucho más clara de delimitar, por su total reemplazamiento con destrucción de la textura original tendría lugar la cristalización de cloruro sódico, nitratos y yodatos a favor de una microfracturación, en los "bed rock caliches" y disolución de evaporitas preexistentes, en algunos de los "caliches" aluviales. La presencia de estas evaporitas (yeso, anhidrita, thenardita, glauberita, bloedita, polihalita, etc.), junto con una generalizada neoformación de paligorskita, indicaría periodos intermedios con formación de suelos salinos, "playa lakes" o lagos salinos alcalinos, donde se depositaron parte de los productos volcanoclásticos, cementándose por evaporitas y carbonatos propios de estos ambientes.

Referencias

- CHONG-DIAZ, G. y PUEYO, J.J. (1992): Mineralización y tipos de yacimientos de nitratos y yodo. Norte de Chile. III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología. Salamanca. Actas, tomo 4:173-178.
- COOMBS, D.S.; ELLIS, A.D. FYFE, W.S. and TAYLOR, A.M. (1959): The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17: 53-107.
- ERICKSEN, G.E. (1981): Geology and origin of the Chilean Nitrate deposits. U.S. Geological Survey Prof. Paper, 1188, 1-37.
- ERICKSEN, G.E. and MROSE, M.E. (1972): High-purity veins of soda-niter NaNO_3 and associated saline minerals in the Chilean Nitrate deposits. U.S. Geological Survey Prof. Paper, 800-B, 43-49.
- IJIMA, A. (1978): Geological occurrence of zeolites in marine environments. In Sand, L.B. Mumpton, F.A. Eds. *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. Pergamon, Oxford: 175-198.
- MCCULLOH, T.H.; FRIZZELL, V.A. Jr.; STEWART, R.J. and BARNES, I. (1981): Precipitation of laumontite with quartz, thenardite and gypsum at Sespe Hot Springs, Western Transverse Ranges, California. *Clays and Clay Min.* 29:353-364.
- VELDE, B. (1985): *Clay minerals. A physical-chemical explanation of their occurrence*. Elsevier. 427 pp.

HEULANDITA ASOCIADA A ARCILLAS-Mg EN EL YACIMIENTO DE SEPIOLITA DE VICALVARO (CUENCA NEOGENA DE MADRID)

J. CUEVAS⁽¹⁾, J.A. MEDINA⁽¹⁾, J. CASAS⁽²⁾, J.A. MARTIN RUBI⁽³⁾, M.R. TORRES⁽⁴⁾, A. ALVAREZ⁽²⁾ y S. LEGUEY⁽¹⁾

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

(2) TOLSA, S.A. Madrid

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

(4) S.I.d.I. Universidad Autónoma de Madrid.

La heulandita aparece de manera esporádica en concentraciones que alcanzan el 10%, rellenando grietas y cavidades de materiales arcillosos de tonos marrones, constituidos por esmectitas, predominantemente magnésicas 65-70%, illita 10-15%, cuarzo y feldspatos 15-20% e indicios de calcita y sepiolita. Estos materiales se sitúan a techo de los diferentes episodios lacustres que se superponen en el yacimiento de sepiolita de Vicalvaro en niveles decimétricos con intercalaciones de calcretas en contacto próximo a las arcosas que recubren el yacimiento. La composición química de los niveles con heulandita pone de manifiesto un incremento importante en los contenidos en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O y Na_2O y de los elementos traza: Ba, Zn, Rb y Sr, además de una reducción en MgO, F y Li con respecto a los niveles arcillosos suprayacentes de composición similar pero en los que las ceolitas están ausentes.

La microscopía electrónica de barrido revela que la heulandita se presenta como agregados paralelos de cristales tabulares cuyas dimensiones están comprendidas entre 150 y 250 μm (Foto 1).

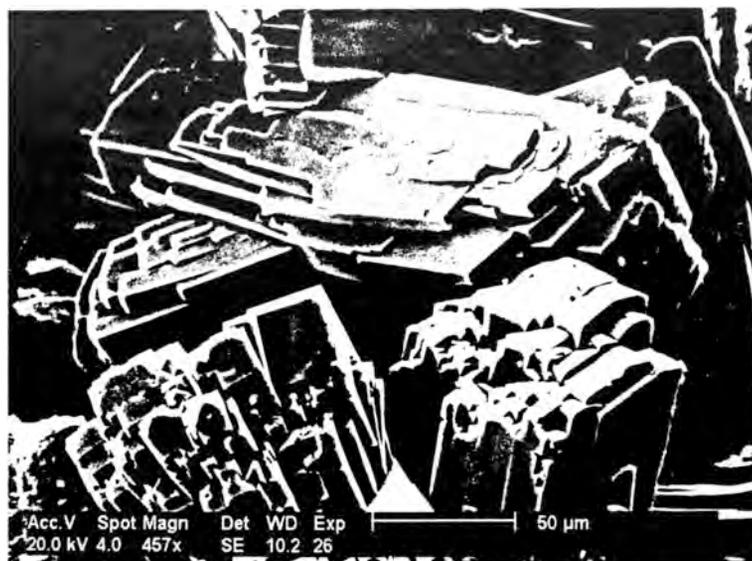


Foto 1.- Agregados paralelos de cristales de heulandita.

Se han realizado análisis puntuales sobre 20 cristales habiéndose calculado la fórmula estructural sobre la base de una celdilla con $O_{72} \cdot 24H_2O$. La fórmula media calculada es $Ca_{2.93}Mg_{1.20}K_{0.53}(Al_{9.24}Si_{26.87}O_{72}) \cdot 24H_2O$. En la figura 1 se representa la dispersión de los análisis en función de las relaciones atómicas Si/Al y $(Ca+Mg)/(Na+K)$. La relación Si/Al oscila entre 2.75 y 3.08; la relación de cationes divalentes a monovalentes es siempre superior a 1; y la suma de Si+Al varía entre 35.9 y 36.2. Estos datos coinciden respecto a los altos contenidos en Mg observados.

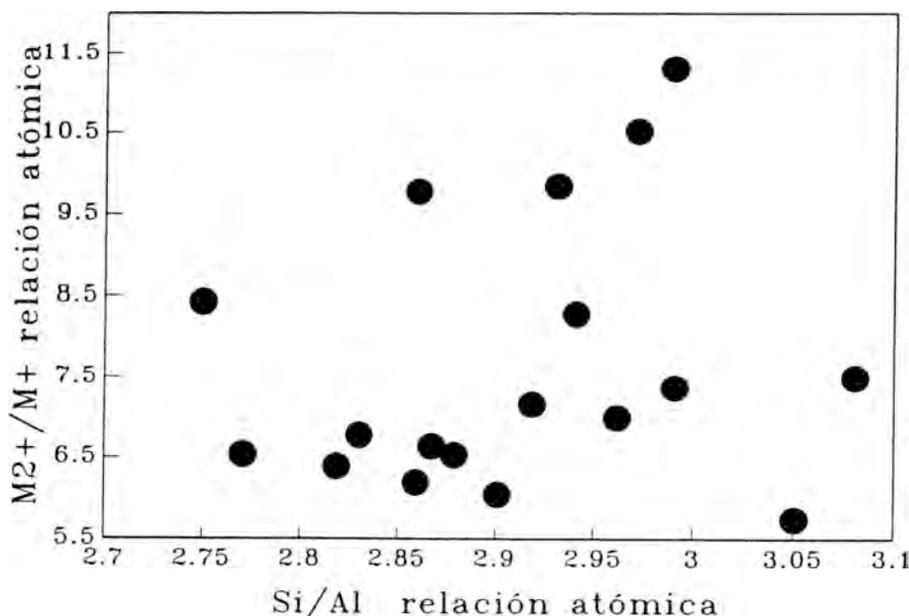


Fig. 1.- Dispersión de las relaciones atómicas Si/Al y $(Ca+Mg)/(Na+K)$, en análisis de heulandita.

En difracción de rayos-X presenta reflexiones características a 8.976, 3.971, 3.903 y 2.975, que coinciden básicamente con la serie isomórfica heulandita-clinoptilolita. Mediante el refinado del difractograma de polvo por el programa TREOR (4) se han determinado los valores de los parámetros $a=17.35$, $b=17.93$, $c=7.44$ y $\beta=113.9^\circ$ de la celdilla monoclinica.

La génesis de la heulandita se relaciona con procesos diagenéticos en zonas someras de los episodios lacustres, con abundantes rasgos edáficos como raíces, restos vegetales, ferricitanes y concreciones carbonatadas. Las aguas de carácter alcalino, con presencia de HCO_3^- y CO_3^{2-} y pH próximo a 9, se concentran progresivamente en las grietas durante los períodos de desecación facilitando la disolución de minerales arcillosos y la posterior precipitación de las ceolitas. No obstante, las ceolitas comúnmente descritas en estos ambientes se corresponden con términos sódicos (clinoptilolita o analcima). La incorporación de Ca implica la existencia de esta especie en disolución, lo que en un ambiente en equilibrio con carbonatos conlleva la presencia de cantidades significativas de otras sales solubles como cloruros y sulfatos.

MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DEL DEVONICO DE LA CORDILLERA IBERICA

B. BAULUZ, M.J. MAYAYO, C. FERNANDEZ-NIETO y J.M. GONZALEZ LOPEZ

Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

Se han estudiado los materiales devónicos de la Cordillera Ibérica en dos afloramientos que se caracterizan por su continuidad estratigráfica y el amplio conocimiento bioestratigráfico que se tiene de ellos.

El primer perfil se sitúa en el área de Nogueras (Zaragoza), la serie de unos 1500 m de potencia, se presenta en continuidad sedimentaria con el Silúrico y representa de forma completa el Devónico inferior (Gedinnense inf.- Emsiense sup.), el segundo perfil se encuentra en las cercanías de Tabuena (Zaragoza), abarcando el Devónico superior (Frasniense inf.- Fameniense sup.) y con una potencia de 1350 m. No hay una secuencia estratigráfica continua establecida para el Devónico medio por lo que no se ha muestreado.

Los materiales son fundamentalmente detríticos (cuarcíticos, arenosos y pizarrosos), y en el periodo Siegeniense-Emsiense abundan las intercalaciones calcáreas ricas en fauna bentónica. En conjunto la sedimentación es de tipo marino rítmica, alternando los sedimentos de facies hercínica con depósitos arenosos de aguas someras en facies renana, lo que indica ritmos de subsidencia y suministro de materiales detríticos (Carls, 1967).

La composición mineralógica media, de los tres tipos litológicos principales, determinada por DRX, se presenta en la siguiente tabla:

	Q	Fto	Cal	Clo	Fil
Pizarras (n=40)	16.7 (8.4)	1.4 (0)	1.2 (3.8)	7.8 (5.3)	70 (13.7)
Areniscas54 .4 (n=10)	- (13.8)	9.2	10 (18.4)	23.4 (13.6)	(25.6)
Cuarcitas (n=5)	95.5 (3.2)	-	-	1.5 (2.1)	2.5 (1.7)

El estudio microscópico por luz transmitida de las rocas de tamaño más grosero ha revelado que presentan texturas irregulares, con una baja granoclasificación; el esqueleto está formado fundamentalmente por cuarzo y feldespato, la matriz es arcillosa, y como cementos aparecen calcita y clorita, que también es abundante como producto de alteración de biotitas; como minerales accesorios se han detectado circón, turmalina, rutilo, hematites y fragmentos de grafito. Los filosilicatos presentes en los tres tipos litológicos son illita, caolinita y clorita. En las fracciones finas (limo y arcilla) de pizarras y areniscas sólo aparecen illita y caolinita, cuyos porcentajes relativos y parámetros cristalocquímicos de las illitas, estudiados por DRX, se recogen en la siguiente tabla:

	Fracción Limo					Fracción Arcilla a				
	Ilita	Ka	I.K.	b ₀	E.B.	Ilita	Ka	I.K.	b ₀	E.B.
Pizarras (n=25)	63.8 (33.7)	36.1 (33.5)	0.29 (0.14)	8.967 (0.026)	9.971 (0.009)	72.5 (25.0)	27.3 (24.8)	0.44 (0.09)	8.971 (0.028)	9.980 (0.006)
Areniscas (n=10)	49.8 (33.7)	50.2 (33.7)	0.28 (0.06)	8.999 (0.005)	9.953 (0.032)	66.2 (33.6)	33.7 (33.6)	0.33 (0.20)	8.996 (0.002)	9.956 (0.045)

En general predomina la illita sobre la caolinita, aunque existen excepciones en determinadas formaciones del Devónico inferior y superior.

El porcentaje del politipo 2M, de las illitas, no supera el 10% en la fracción limo (5% de media) y el 8% en la fracción arcilla (3% de media), posiblemente por la presencia de micas detríticas en la fracción limo.

No existen variaciones sistemáticas del índice de cristalinidad de las illitas a lo largo de la columna estratigráfica, sus valores oscilan entre 0.28 y 0.29 $^{\circ}$ en la fracción limo y 0.33 y 0.44 $^{\circ}$ en la fracción arcilla. Estos datos junto al hecho de que el porcentaje del politipo 2M, no supere el 10% en la fracción limo y el 8% en la fracción arcilla, sugieren que el grado de evolución alcanzado por estos sedimentos sería correspondiente a la zona diagenética de más alto grado de Kisch (1990).

Los análisis químicos de las pizarras devónicas presentan diferencias significativas respecto a la composición del promedio de Pizarras Post-Arcaicas Australianas PAAS, que habitualmente representan la composición media de la corteza continental superior, estas diferencias son valores menores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.85 frente a 3.32) y valores mucho más altos de las razones $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (37.22 y 102.8 frente a 3.1 y 15.7); estos valores junto con una alta razón Rb/Sr, (0.96 en las pizarras devónicas y 0.8 en PAAS) posiblemente sean consecuencia de una meteorización muy intensa en el área fuente de las pizarras devónicas (Maas y Culloch, 1991).

La distribución de elementos traza incompatibles está caracterizada por presentar enriquecimiento en LREE, HREE fraccionados y anomalías negativas en Eu de 0.69. Las diferencias más acusadas que presentan frente a PAAS son: mayor SREE en las pizarras devónicas (306.9 frente a 160.7), fraccionamiento (La/Yb)_c más alto (16.8 frente a 9.2), fraccionamiento de HREE más alto, (Gd/Lu)_c es 2.93 en los materiales devónicos y 1.34 en PAAS y anomalías en Eu menos negativas (0.69 frente a 0.66). Todas estas características junto con sus altas concentraciones en Th, indicarían un área fuente de composición mayoritariamente granítica rica en K (Taylor y McLennan, 1985), con aportes de rocas más básicas bien tipo andesítico, bien tipo TTG (Tonalita-Trondhjemita-Granodiorita) (Condie, 1993).

El fraccionamiento de HREE es más alto en las pizarras del Devónico superior (3.11) que en las del inferior (1.95), lo que sugeriría un mayor aporte de rocas más básicas para el primero. Esto estaría avalado por los valores más altos que presenta el Devónico superior de las razones Cr/V y Ni/Co y más bajo de V/Ni.

Referencias

- CARLS, P. y GANDL, J. (1967): The lower Devonian of the Easter Iberian Chains (NE Spain) and the distribution of its Spiriferacea, Acastavinae and Asteropygiae. *Internat. Sympos. Devonian Syst.* Calgary, 2, 453-464.
- CONDIE, K.C. (1993): Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, 104, 1-37
- KISCH, H.J. (1990): Calibration of the anchizone: a critical comparison of illite "crystallinity" scales used for definition. *J. Met. Geol.*, 8, 31-46.
- MAAS, R. y CULLOCH, M.T. (1991): The provenance of Archean clastic metasediments in the Narryer Gneiss Complex, Western Australia: Trace element geochemistry, Nd isotopes, and U-Pb ages for detrital zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1915-1932.
- TAYLOR, S.R. y MCLENNAN, S.M. (1985): "The continental crust: Its composition and evolution". Blackwell Scientific Publications, 312 pp.

CARACTERIZACION MINERALOGICA Y PETROLOGICA DE LAS ARENAS DE LA CUENCA BAJA DEL GUADALETE (PROVINCIA DE CADIZ)

J.P. MORAL CARDONA, A. SANCHEZ BELLON, F. LOPEZ AGUAYO y M.A. CABALLERO

Dpto. de Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz.

En el curso del Rio Guadalete y áreas próximas, existen diversos afloramientos de arenas en los que se localizan numerosas explotaciones de las que se extraen arenas y gravas, y arenas silíceas. Las explotaciones de arenas y gravas suponen más del 75% de las existentes en la Provincia de Cádiz, mientras que las arenas silíceas constituyen la práctica totalidad de la producción andaluza y el 21% del valor de la producción nacional. La fabricación de hormigón para el sector de la construcción es el uso prioritario de las arenas y gravas, y la fabricación de vidrio y moldes de fundición son el principal destino de las arenas silíceas.

La mayor parte de las explotaciones están situadas en el sector comprendido entre las poblaciones de Arcos, San José del Valle, El Puerto de Santa María y Lebrija, dentro de la campiña de Cádiz, región natural formada principalmente por materiales sinorogénicos y postorogénicos, entre los que destacan las moronitas o "albarizas" (Aquitaniense medio - Tortoniense superior) y las calcarenitas y margas azules del Mioceno superior. Los materiales arenosos estudiados tienen edades que comprenden el Plioceno medio-superior y el Cuaternario.

Los estudios mineralógicos (difracción de Rayos X y estudio óptico de minerales pesados) y petrológicos (microscopía de luz transmitida y análisis modal) realizados, permiten distinguir tres zonas dentro de estos afloramientos con características claramente distintivas:

- Zona Arcos-San José del Valle.
- Zona Jerez-Lebrija.
- Terrazas del Guadalete.

Zona Arcos-San José del Valle. En esta zona se localizan los yacimientos más importantes de arenas silíceas (San José, Alcornocales y Las Arenosas). El paquete arenoso objeto de explotación tiene potencias de 10 a 15 mts y corresponde a medios fluviales con secuencias upward (San José y Alcornocales) y a abanicos aluviales en el caso de Las Arenosas.

El contenido medio en Cuarzo de estas arenas es del 95% y en algunos casos prácticamente alcanza el 100%, el Feldespató potásico, cuando aparece está en proporciones mínimas, nunca supera el 5%. El Cuarzo monocristalino (Qm) es mucho más abundante que el Cuarzo policristalino (Qp), (91% y 9% respectivamente) y la asociación de minerales pasados tiene como componentes mayoritarios Zircón, Turmalina y Rutilo (Tabla I). Desde el punto de vista composicional estas arenas son Cuarzoarenitas.

Zona Jerez-Lebrija. Comprende una serie de afloramientos situados entre ambas poblaciones donde se localizan las explotaciones de El Trobal, Melgarejo y el Tollón.

El nivel arenoso explotable aparece entre arenas con pectínidos y/o margas azules, en la base y margas blancas y calizas lacustres en el techo. Dicho nivel puede alcanzar potencias de 12-15 mts formados por arenas blanco-amarillentas que presentan estratificación cruzada de tipo "herringbone", con secuencias fining upward de relleno de canal, hacia el techo aumenta el contenido en arcillas verdes terminando con niveles de ostreidos. Se trata de depósitos de llanura deltaica.

La mineralogía de estas arenas queda indicada en la Tabla I, y los hechos a destacar de ella son el menor contenido en Cuarzo, el aumento de Feldespato potásico y la aparición de la Plagioclasa, con respecto a las arenas de Arcos -San José. El contenido de Qp se aproxima al de Qm (44% y 56%, respectivamente), y en la asociación de minerales pesados están predominando los minerales inestables Andalucita, Estauroлита y Epidota. La composición de estas arenas permite clasificarlas en la serie Arcosa lítica-Subarcosa.

Terrazas del Guadalete. Las explotaciones están situadas al menos en tres niveles de terrazas del Guadalete, el material que se extrae está formado por arenas y gravas. Las gravas son más abundantes en las terrazas más antiguas mientras que en la más reciente predominan las arenas.

La mineralogía media de estos materiales se indican en la Tabla I, y es de resaltar, en relación a las zonas anteriores, la presencia de carbonatos (Calcita y Dolomita en la terraza más moderna y Calcita en las más antiguas), el menor contenido en Cuarzo (69%), el predominio del Qm sobre el Qp (70% y 30%) y la aparición del Granate como mineral pesado mayoritario, al que acompañan el Zircón y la Epidota. Prescindiendo de los Carbonatos, la composición de las arenas está en los campos de Sublitarenita-Litarenita.

TABLA I. Mineralogía media de las series estudiadas

Localización	%Q	%Fdk	%Pg	%Ca	%Dol	%Fl	%Qm	%Qp	M.Pesados
Arcos-S.José	95	1	0	0	0	4	91	9	Z,T,R.
Jerez-Lebrija	79	9	4	0	0	8	56	44	And,Est,Ep.
T.Guadalete	69	1	1	15	5	9	70	30	G,Z,Ep.

Q:Cuarzo, FdK:Feldespato potásico, Pg:Plagioclasa, Ca:Calcita, Dol:Dolomita, Fl:Filosilicatos, Qm:Cuarzo monocristalino, Qp:Cuarzo policristalino, Z:Circón, T:Turmalina, R:Rutilo, And:Andalucita, Est:Estauroлита, Ep:Epidota y G:Granate.

MINERALOGÍA DE LAS UNIDADES TECTOSEDIMENTARIAS DIFERENCIADAS EN LA CUENCA NEÓGENA DE LORCA (MURCIA)

F. GUILLÉN-MONDÉJAR⁽¹⁾, R. ARANA⁽¹⁾ y F. LÓPEZ-AGUAYO⁽²⁾

(1) Dpto. de Q^a Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.

(2) Dpto. de Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz.

La Cuenca de Lorca se ha dividido en 12 formaciones distribuidas en 5 unidades tectosedimentarias (UTS), de edades comprendidas entre el Burdigaliense superior y el Plioceno (fig.1). El estudio de más de 250 muestras por difracción de rayos X ha permitido conocer la mineralogía global de cada UTS. Las principales fases minerales son: calcita, cuarzo, yeso, halita, filosilicatos, dolomita y ankerita, y en menor cantidad feldespatos, celestina, Opalo CT, siderita y magnesita.

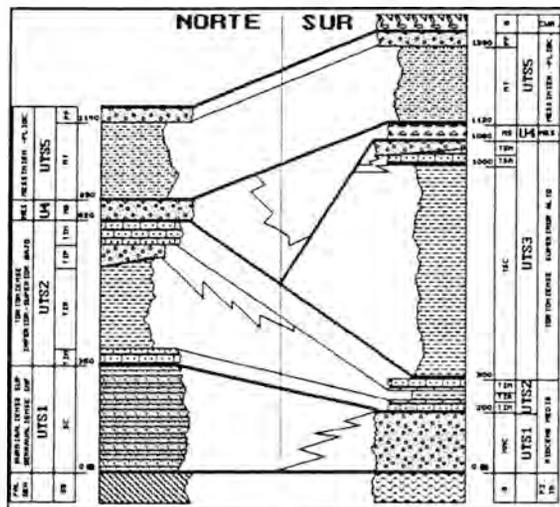


Fig.1. Columnas sintéticas de la Cuenca de Lorca

Tras el análisis factorial en modo-Q, se han agrupado los materiales en cinco grupos: filosilicatados o arcillosos, calcáreos, yesíferos, sedimentos subsuperficiales de composición halítica, y por último, y con menor importancia, sedimentos con otros componentes como cuarzo, ankerita y dolomita. En la UTS -1 aparecen tres grupos de sedimentos: de naturaleza calcárea, situados sobre todo al norte de la unidad, de naturaleza arcillosa, presentes al sur, y otros de composición ankerítica, cuarzosa y dolomítica. En la UTS -2 la formación Manilla es calcárea, mientras que la formación Ros lo es filosilicatada. La formación Peñones es de naturaleza calcáreo-arcillosa. En la UTS -3, la formación Carivete es de composición filosilicatada, la formación Aledo es totalmente calcárea, mientras que la formación Nonihay, es calcáreo-filosilicatada. Cabría comentar, que además de estas tres zonaciones, existe una cuarta que se presenta por debajo de esta unidad, y que corresponde a la parte más alta de la formación Carivete, de composición halítica. La UTS -4 contiene cuatro áreas de distinta naturaleza: una filosilicatada, con una proporción de filosilicatos y cuarzo de 4:1 que corresponde a la formación Batanes. Una segunda, de naturaleza calcárea, que se sitúa en las zonas de depósitos fluviales de la formación Batanes y en la base de la formación Carraclaca y una tercera constituida por los abanicos aluviales de la misma formación con composiciones ankeríticas. En la UTS -5 todas las muestras de la formación Pinosa son calcáreas, mientras que la formación Torrealvilla es arcilloso-calcárea.

En el estudio del análisis factorial en modo-R aparecen en la UTS -1 tres factores (tabla 1). El primero de ellos, que representa la influencia continental, separa la formación Campico (marina) de la formación Carraclaca (continental). El segundo separa dentro de la formación Carraclaca ambientes detríticos de otros químicos, y además, donde los sedimentos

que se aportan no han sufrido un transporte muy acusado, hecho confirmado por la presencia de feldespatos. El tercer factor indica el papel selectivo del hierro en algunos de los depósitos de la formación Carraclaca. La dolomita tiene un origen detrítico, ya que el cuarzo viene asociado con ella.

En la UTS -2 el primer factor separa ambientes con influjo continental (formación Ros, Peñones), de otro de depósito químico, por precipitación de calcita en medios epicontinentales con edificios arrecifales. Los otros dos factores, resaltan la no presencia de ankerita y dolomita. Con respecto a la primera, las muestras que aceptan este factor, se sitúan en la parte occidental de la unidad, y son de litologías carbonatadas y detríticas. Sin embargo, las muestras con puntuaciones opuestas a este factor son de carácter margoso y carbonatado, situadas en el techo de la unidad y en la parte oriental de la cuenca. La dolomita tendría un origen detrítico, de procedencia oeste, aportada sobre todo por el abanico deltaico de la formación Peñones.

En la UTS -3 el primer factor tiene cargas elevadas en la formación conglomerática de Nonihay, y en el techo de la formación Carivete. Sin embargo, las muestras que menos favorecen este factor se encuentran ubicadas en la formación Aledo. Por tanto, y dada la génesis de las tres formaciones, se considera que este factor refleja la influencia continental, y que la dolomita podría tener dos orígenes, uno heredado, introducida en la cuenca por los aportes continentales de la formación Nonihay, y otro neoformado mediante movilizaciones diagenéticas tempranas. El segundo factor resalta la ausencia de ankerita en las muestras pertenecientes a las formaciones de Nonihay y Aledo, mientras que las muestras que son claramente opuesta al factor, corresponden a la formación Carivete.

En la UTS -4 el primer factor, que se podría denominar, ambiente de depósito detrítico-evaporítico, indica que la dolomita puede ser de neoformación por diagénesis temprana, en un medio marino, somero e hipersalino en cuyo borde oeste se depositan sedimentos continentales. Respecto al segundo factor hay que indicar que existe una muestra dentro de la formación Serrata que puntúa de forma negativa, lo que indicaría que la dolomitización de la calcita en este medio hipersalino no fue generalizada. Sin embargo, en las muestras donde este factor es positivo, el cemento suele ser arcilloso o ferruginoso, observándose únicamente calcita en fragmentos de rocas calizas. Este mineral es por tanto, de origen heredado y de precipitación. Las muestras que apoyan al factor tercero se encuentran en los medios netamente fluviales, mientras que las demás se encuentran tanto en medios aluviales como en los evaporíticos de la formación Serrata de los que aquellos derivan, por tanto la ankerita es de neoformación.

En la UTS -5 el primer factor separa muestras margosas, de otras detríticas. Las puntuaciones mayores se corresponden con las margas rojas de la formación Torrealvilla. En la formación Pinosa son más homogéneas y tienen todas una mayor afinidad por la calcita, que aquí tiene un doble origen: neoformada en la propia cuenca y heredada de los relieves adyacentes. El factor segundo tiene cargas elevadas en la formación Pinosa y bajas en la formación Torrealvilla, donde la presencia de yeso y dolomita es destacable. Esta distribución espacio-temporal del yeso y la dolomita, sugiere una génesis común para los dos: se trataría de procesos de erosión de la unidad UTS -4.

UTS	FACTOR	PARAGÉNESIS
I	1º... 28 %	(Filosilicatos+Cuarzo)-Calcita
	2º... 22 %	Yeso+Feldespatos
	3º... 19 %	Dolomita-Ankerita
II	1º... 44 %	(Filosilicatos+Cuarzo)-Calcita
	2º... 22 %	-Ankerita
	3º... 23 %	-Dolomita
III	1º... 51 %	(Filosil.+Cuarzo+Dolomita)-Calcita
	2º... 26 %	-Ankerita
IV	1º... 36 %	Filosilicatos-(Dolomita+Yeso)
	2º... 23 %	-Calcita
	3º... 21 %	-Ankerita
V	1º... 34 %	Filosilicatos-Calcita
	2º... 32 %	-(Yeso+Dolomita)

Tabla 1. Análisis factorial modo-R

MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DE LOS CARBONATOS DE LA CUENCA DE CALATAYUD (ZARAGOZA)

M.J. MAYAYO, B. BAULUZ y J.M. GONZALEZ LOPEZ

Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

Los materiales carbonatados estudiados pertenecen a las secuencias de lutitas, margas, carbonatos y yesos que constituyen las facies transicional y evaporítica central del relleno lacustre Mioceno de la Cuenca de Calatayud (Zaragoza). Los carbonatos presentes son calcita, dolomita y magnesita que se distribuyen en el orden citado hacia el centro de la cuenca. Presentan morfologías anhédricas con algunos cristales subhédricos y tamaños de grano inferiores a 10 μ m. Las calcitas contienen entre 0 y 1 mol% de $MgCO_3$, y las dolomitas son deficitarias en Mg, con un % molar de $CaCO_3$ de 52.92 a 56.29 y un valor medio de 54.75 ± 1.43 y muestran bajos grados de ordenamiento, características que sugieren su formación a temperaturas bajas, ya sean primarias u originadas durante las etapas iniciales de la diagénesis (Last, 1990).

Los valores $\delta^{18}O$ de las calcitas oscilan entre -8.65 y $+0.03\text{‰}$ (PDB) con una media de $-5.06 \pm 3.18\text{‰}$, con los valores isotópicos más pesados en los niveles más superficiales. En un rango de temperaturas ambientales entre 15 y 25 °C estas calcitas precipitaron en equilibrio isotópico con aguas cuyos $\delta^{18}O$ estuvieron entre -6 y -3‰ (SMOW). Las dolomitas tienen valores $\delta^{18}O$ entre -5.45 y $+2.93\text{‰}$ (PDB) con una media de $+0.39 \pm 2.37\text{‰}$, correspondiendo los valores más positivos a las de niveles más centrales y/o superficiales. En el rango de temperaturas citadas las dolomitas precipitaron en equilibrio isotópico con aguas de $\delta^{18}O$ entre -3 y -1‰ (SMOW). La única muestra de magnesita analizada tiene un valor de $\delta^{18}O$ de $+4.64\text{‰}$ (PDB). Las amplias variaciones en las composiciones isotópicas del O de calcitas y dolomitas sugieren que se formaron en un lago cerrado, en contraste con las pequeñas variaciones registradas en carbonatos de lagos abiertos (Talbot, 1990).

Los valores isotópicos del C de los tres tipos de carbonatos varían también en un amplio rango ($\delta^{13}C$ desde -0.77 a -9.21‰), típicos de ambientes continentales y que reflejan variaciones en el balance entre la influencia del C isotópicamente ligero producido por la descomposición y fotosíntesis de la cubierta vegetada por un lado, y la del CO_2 atmosférico por otro, cuya contribución sería más intensa con el aumento de la aridez. La correlación positiva existente entre los valores de $\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$ de las calcitas ($r = 0.58$) sugiere asimismo precipitación en un sistema hidrológicamente cerrado, en el cual el balance influjo- evaporación es el factor dominante que controla la evolución isotópica. Las diferencias isotópicas detectadas en los carbonatos de diferentes áreas de la cuenca se pueden interpretar como una consecuencia de la progresiva evolución isotópica de las aguas en función de su posición durante su migración de la cuenca. Otro hecho significativo es la correlación existente ($r=0.88$) entre los valores medios isotópicos del C y O de los tres tipos de carbonatos, que muestran una variación paralela a la evolución mineralógica de calcita a dolomita y a magnesita al acentuarse las condiciones evaporíticas.

Las dolomitas analizadas químicamente presentan un contenido medio en Sr de 281 ± 48 ppm, superior a los típicos de dolomitas (<100 ppm) formadas por reemplazamiento durante las etapas avanzadas de la diagénesis (Veizer, 1978). Sus razones molares son: $mSr/mCa = (6.2 \pm 1.0)E^+$; $^{24}Mg/^{40}Ca = 0.95 \pm 0.08$; $^{23}Na/^{40}Ca = (9.9 \pm 2.2)E^+$; $^{56}Fe/^{40}Ca = (4.0 \pm 2.0) E^+$; $^{55}Mn/^{40}Ca$

$= (0.99 \pm 0.40) E^{-3}$; $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Ca} = (1.66 \pm 0.56) E^{-5}$; $^{63}\text{Cu}/^{64}\text{Ca} = (4.87 \pm 0.5) E^{-5}$ y $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ca} = (2.2 \pm 1.3) E^{-4}$. Las razones correspondientes de las disoluciones a partir de las cuales probablemente se formaron estas dolomitas, calculadas utilizando los coeficientes de distribución habitualmente empleados (Veizer, 1983a), indican que tenían razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ y $^{23}\text{Na}/^{23}\text{Na}$ similares o superiores a las del agua del mar, y razones $^{55}\text{Mn}/^{54}\text{Mn}$ y $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ similares a las de las aguas meteóricas. Tales composiciones pudieron alcanzarse por progresiva concentración evaporítica de aguas inicialmente meteóricas.

Referencias

- LAST, W.M. (1990): Lacustrine dolomite - An overview of Modern, Holocene, and Pleistocene Occurrences. *Earth. Sci. Rev.*, 27, 221-263.
- TALBOT, M.R. (1990): A review of the paleohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 80, 261-279.
- VEIZER, J. (1978): Strontium: abundance in common sediments and sedimentary rocks. In: K.H. Wedpohl, ed., "Handbook of Geochemistry. II/5". Springer. Section 38-K.
- VEIZER, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique. *S.E.P.M. Short Course*. nº 10, 3-100.

GEOQUIMICA DE LOS CARBONATOS URGONIANOS DEL CRETACICO INFERIOR EN EL ANTICLINAL DE BILBAO (CUENCA VASCO CANTABRICA)

I. YUSTA, J.M. HERRERO y F. VELASCO

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

El Cretácico Inferior en el Anticlinal de Bilbao (Arco Vasco, Cuenca Vasco Cantábrica), representado mayoritariamente por rocas sedimentarias terrígenas y carbonatadas, se organiza clásicamente en tres complejos mayores: "Wealdense", "Urgoniano" y "Supraurgoniano".

En sus unidades carbonatadas, principalmente, encajan mineralizaciones de Fe, Zn, Pb, Cu, F y Ba. Los carbonatos "wealdenses" son escasos y se depositaron en medios lacustres restringidos, sin influencia marina relevante. En cambio, en el Complejo Urgoniano, se pueden distinguir dos episodios carbonatados principales separados por unidades terrígenas y mixtas. Son característicos los cambios de facies en cortas distancias, relacionados con una intensa actividad tectónica sinsedimentaria, particularmente en tiempos de depósito del segundo episodio carbonatado.

Se ha realizado una campaña de exploración geoquímica en cuatro sectores que cubren aproximadamente el sector central del anticlinal, centrada en los materiales "wealdenses" y urgonianos. En conjunto se han analizado 1293 muestras de afloramientos y en menor medida de sondeos y labores de interior, siendo la densidad de muestreo aproximada 4 por Km². Se han determinado, sobre pastillas de polvo prensado y perlas, el contenido en elementos mayoritarios y traza (SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, S, P₂O₅, Mn, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn) mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X en un espectrómetro secuencial Philips PW 1480.

Las rocas muestreadas se han clasificado atendiendo a criterios mineralógicos, petrográficos y de quimismo. Se propone un método desarrollado específicamente que toma como punto de partida el cálculo de la mineralogía normativa de cada muestra. Discutimos en este estudio los resultados obtenidos para el conjunto de muestras con carbonatos (calcita normativa >10%, n = 865) y se presentan asimismo los datos geoquímicos de las 35 unidades litoestratigráficas definidas en la región.

El análisis estadístico multivariante (Análisis de Componentes Principales) de los elementos analizados, previa transformación logarítmica, extrae tres factores con un porcentaje de varianza explicada del 75%:

- Factor 1: RI vs. carbonatos. (+) Si, Al, Fe, Na, K, Ti, P, Ba, Co, Cu, Ni, Rb, V, Zr, RI.
(-) Ca, calcita.
- Factor 2: dolomita vs. calcita. (+) Mg, dolomita.
(-) Calcita (Sr).
- Factor 3: mineralizaciones de Zn, Pb. (-) Zn, Pb.

En el caso de algunas de las relaciones discutidas a continuación se han inferido los contenidos en elementos traza asociados a la fracción carbonatada de la roca, detrayendo del contenido total el porcentaje deducido para su fracción arcillosa, tomando como valores de referencia los contenidos medios en metales determinados en 200 lutitas cretácicas analizadas.

Todas las muestras carbonatadas presentan valores de la relación 1000 Sr/Ca (en general <4), inferiores a los de los barros micríticos originales, indicando que sus composiciones actuales son diagenéticas. A medida que avanza la diagénesis en sistemas abiertos disminuye dicha relación y aumenta el contenido en Mn. Esta pauta de variación se acentúa cuando consideramos el proceso de transformación de una roca carbonatada cálcica hacia rocas sideríticas y dolomíticas, reconociéndose tendencias diferentes para cada tipo rocoso (Fig. 1).

Los carbonatos de cuenca muestran mayores contenidos en Mn que sus equivalentes de plataforma. No se han observado enriquecimientos relevantes del fondo geoquímico en las inmediaciones de fracturas mineralizadas, hecho indicativo de que la "alteración hidrotermal" de los carbonatos, no generalizada, se circunscribe al encajante de las fracturas.

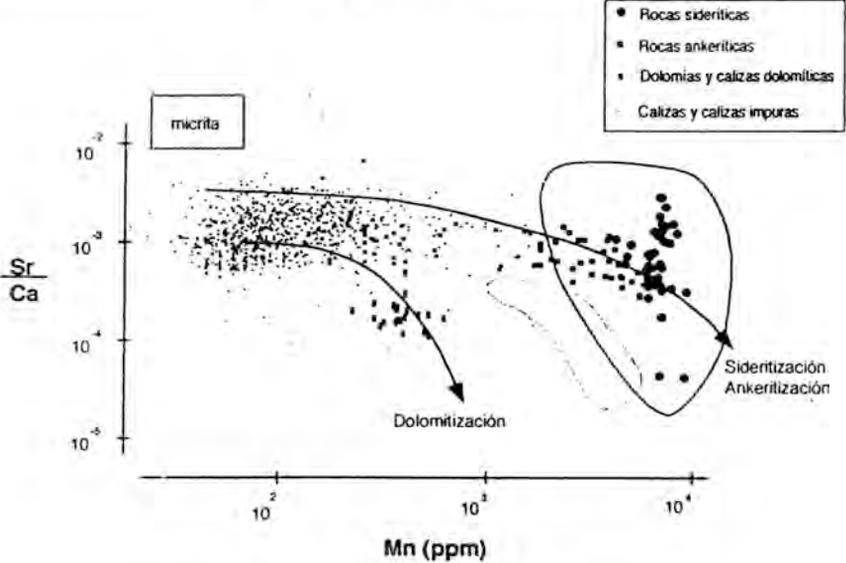


Fig. 1

Los contenidos en elementos traza se explican según su asociación con la calcita, los filosilicatos o por la presencia de anomalías. Los diagramas de variación de los metales frente el parámetro de Niggli al-alk (Fig.2), cuyo aumento refleja para estas rocas mayores porcentajes en fracción arcillosa, evidencian alineaciones distintas para los valores relacionados con anomalías. Finalmente, los contenidos en Pb y Zn en "calizas no anómalas" son similares a las medias bibliográficas.

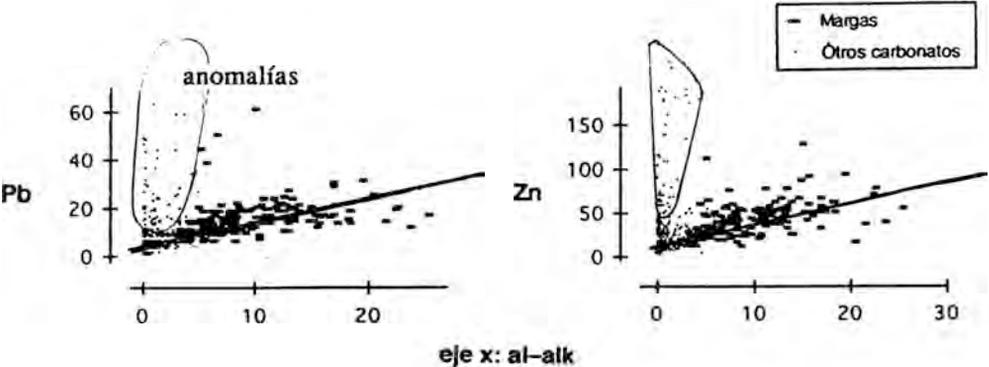


Fig. 2

NUEVAS APORTACIONES AL CONOCIMIENTO GEOQUÍMICO Y MINERALÓGICO DE LOS CHERTS VARISCÍTICOS SILÍCICOS DEL SINFORME DE ALCAÑICES (ZAMORA, ESPAÑA)

M.C. MORO⁽¹⁾, M.L. CEMBRANOS⁽¹⁾, M. GIL⁽¹⁾, A. FERNANDEZ⁽¹⁾ y L. PEREZ DEL VILLAR⁽²⁾

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

(2) Dpto. de Técnicas Geológicas del CIEMAT. Madrid.

En España, los cherts silíceos con mineralizaciones de fosfatos de Al asociados en forma, esencialmente de variscita están localizados en las provincias de Barcelona, Huelva y Zamora, siendo los de esta última los más importantes por las mineralizaciones que contiene. Estos cherts mineralizados afloran y han sido descritos en diferentes sectores del Sinforme de Alcañices de la provincia de Zamora (Moro et al., 1991 y 1992).

En este trabajo se describen las características geoquímicas y mineralógicas de estas rocas silíceas en base al análisis químico: elementos mayores, 19 elementos trazas, Corg, S y elementos de tierras raras (T.R.) de 135 muestras representativas de los distintos afloramientos de la región. Con los resultados obtenidos se ha elaborado: la matriz de coeficientes de correlación, diferentes diagramas binarios y ternarios y el análisis de componentes principales (A.C.P.), junto con el estudio de los contenidos y distribución de los elementos del grupo de las T.R. en 8 muestras seleccionadas. Todo ello con el objeto de conocer el comportamiento geoquímico de los elementos analizados, la distribución de los mismos en las distintas fases minerales y el origen de los sedimentos silíceos, ya que la distribución de los elementos de las T.R., en buena medida, es indicativa de la fuente de donde proceden y del medio en que se depositan.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que las rocas silíceas estudiadas están constituídas mayoritariamente por cuarzo y, de forma accesoria, por una mezcla de clorita, illita, biotita, moscovita y ortoclasa, junto con trazas de millisita y crandallita. Además, la utilización de los diagramas modulares de Yudovich et al., (1984), junto con los parámetros geoquímicos: $Al/(Al+Fe+Mn)$ (Bostrom y Peterson, 1969), contenido en TiO_2 (Sugisaki, 1984), $MnO/TiO_2 = f(Fe_2O_3/TiO_2)$ (Sugisaki et al., 1982 y Sugisaki, 1984) sugieren para la SiO_2 y el P asociado, un origen exhalativo-sedimentario. Los espectros de distribución de las T.R. en los cherts estudiados son muy semejantes y presentan, todos ellos, una clara anomalía negativa en Ce. Por lo tanto, estas rocas silíceas podrían haberse originado, de acuerdo con Shimizu y Masuda (1977) y Murray et al., (1990), en una cuenca marina abierta o fondo oceánico.

En consecuencia, la SiO_2 y de forma accesoria el P aportados a la cuenca marina por focos exhalativos volcánicos serían los responsables de los cherts variscíticos estudiados. El primer elemento precipitaría, mayoritariamente, al descender la temperatura de las soluciones hidrotermales y, el resto al igual que el P, sería fijado por los organismos vivos. La repetición del ciclo químico-biológico, aporte de SiO_2+P , precipitación mayoritaria del primero, proliferación de la vida marina y fijación del P y el resto de SiO_2 , daría lugar a un sedimento bandeado variscítico en el que alternarían los niveles silíceos con otros esencialmente contaminados por minerales fosfatados.

Este trabajo se ha realizado en el marco de los Proyectos de Investigación N° PB91-0563 y SA-15/09/92, subvencionados por la D.G.I.C.Y.T. (M.E.C.) y la Comunidad Autónoma de Castilla y León.

Referencias:

- BOSTROM, K. y PETERSON, M.N.A. (1969): The origin of aluminium-poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow on the East Pacific. *Rise. Mar. Geol.*, 7, 427-447.
- MORO, M.C.; CEMBRANOS, M.L.; GIL, M.; MONTERO, J.M.; PÉREZ DEL VILLAR, L.; HERNÁNDEZ, E. y FERNÁNDEZ, A. (1991): Características mineralógicas y geoquímicas de los cherts silúricos encajantes de las mineralizaciones de variscita del Sinforme de Alcañices (Zamora). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14-1, 126-127.
- MORO, M.C.; CEMBRANOS, M.L. y PÉREZ DEL VILLAR, L. (1922): The Silurian siliceous rocks and associated variscite mineralizations in the Palazuelo de las Cuevas Sector (Zamora Province, Spain)". Libro: "Siliceous rocks and Culture" Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid), (en prensa).
- MURRAY, R.; BUCHHOLTZ TEN BRINK, M.R., JONES, D.L; GERLACH, D.C. y RUSS, G.P. III (1990): Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 18, 268-271.
- SHIMIZU, H. y MASUDA, A. (1977): Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 266, 346-348.
- SUGISAKI, R. (1984): Relation between chemical composition and sedimentation rate of Pacific ocean-floor sediments deposited since the middle Cretaceous: Basin evidence for chemical constraints on depositional environments of ancient sediments. *Jour. Geol.*, 92, pp. 235-259.
- SUGISAKI, R.; YAMAMOTO, K. y ADACHI, M. (1982): Triassic beeded cherts in central Japan are not pelagic. *Nature*, 298, pp. 644-647.
- YUDOVICH, Y.E.; KETRIS, M.P.; MERTS, A.V. y BELYAEV, A.A. (1984): Petrogeochemical identification of volcanic products in the Pay Khoy Black Shales. *Geochemistry Int.*, 21(6), pp. 71-83

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE COSTRAS DE Fe-Mn EN MATERIALES DEL JURASICO EN EL SECTOR ORIENTAL DE LA ZONA SUBBÉTICA

L. M. NIETO⁽¹⁾, J. JIMÉNEZ MILLÁN⁽¹⁾ y D. MORATA⁽²⁾

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

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología e IAGM. Universidad de Granada-CSIC.

Se han estudiado las costras con óxidos de Fe-Mn asociadas a las discontinuidades estratigráficas del Toarciense superior-Aalenense y del Bathoniense superior-Oxfordiense inferior observadas en calizas pelágicas de series del sector oriental de la Zona Subbética (provincias de Alicante y Murcia).

Mineralogía y petrografía

Las costras de la discontinuidad Toarciense superior-Aalenense se presentan como una franja de espesor inferior a 30 cm que se caracteriza por la existencia de una laminación ligeramente ondulada definida por la alternancia de niveles de goethita (rica en Mn y Co) y niveles de calcita micrítica con impregnación de óxidos. La continuidad del bandeado es rota por venas transversales de calcita esparítica. Se han encontrado algunas bandas de continuidad lateral inferior a 0,3 cm y espesor inferior a 50 μm que muestran una alternancia de láminas de goethita (5-10 μm de espesor) y láminas muy ricas en tierras raras ligeras (espesor inferior a 1 μm). Además, se observan concreciones subsféricas de fosfatos de tierras raras ligeras dispersas entre la laminación. Por debajo de la costra se ha observado un nivel con abundantes macrooncoides con núcleo micrítico y envuelta laminada delgada (<0,5 cm).

Las costras de la discontinuidad Bathoniense superior-Oxfordiense inferior son más crenuladas, con predominio de formas convexas hacia arriba. La composición mineralógica de las láminas es muy similar a la descrita para las costras anteriores. Por encima del nivel de costras, se ha observado un nivel formado por macrooncoides con envueltas gruesas (3 cm). En algunos macrooncoides, la envuelta se caracteriza por la existencia de litioforita ((Al,Li)MnO₂(OH)₂) y cryptomelana (K₁₋₂Mn₈O₁₆·xH₂O) que presentan contenidos en Ti, Ni, Co y Pb que oscilan en torno al 1 % de sus respectivos óxidos. Estos minerales se disponen formando láminas alternantes onduladas de diversa continuidad. Las bandas menos continuas forman una franja de espesor cercano a 1 cm con textura arborescente. Sobre las bandas de mayor continuidad, crecen formas globulares convexas hacia arriba similares a las estructuras oncolíticas descritas en algunos depósitos de algas verde azuladas (Monty y Mas, 1981). La envuelta de estos macrooncoides acaba en una franja compuesta por calcita micrítica y cristales tabulares de goethita.

Geoquímica

La mayoría de las costras son de carácter ferruginoso. Las razones Fe/(Fe+Mn) más bajas (0,69-0,87) pertenecen a los macrooncoides con óxidos de Mn. En el resto de las costras y macrooncoides, la razón es superior a 0,94. En cuanto al contenido en elementos traza, los altos valores de Ni, Co y Cu las acercan al campo de los depósitos hidrogénicos del diagrama de Bonatti (1975). Además, los diagramas de tierras raras normalizados respecto a los valores del agua del mar reflejan una composición próxima a la de las costras y nódulos hidrogénicos de Mn-Fe, tanto por su nivel de concentración, como por la pendiente ligeramente negativa. Es interesante la presencia de una fuerte anomalía positiva de Ce. Así, Ce/Ce* (en los términos definidos por de Baar et al., 1988) suele estar en torno a 3, si bien, en las costras con óxidos de Mn alcanzan valores cercanos a 9, lo cual supone más del doble de la anomalía de los depósitos de origen hidrogénico.

Génesis

La presencia de cantidades significativas de Co en la goethita, de Co, Ni y Ti en los óxidos de Mn, y los importantes contenidos de estos elementos en la composición global de las costras sugieren que su formación se produjo por un proceso de precipitación de óxidos de Fe y Mn a partir del agua del mar y la adsorción superficial e incorporación de estos metales durante el periodo de exposición de las costras al agua marina. Esta hipótesis está apoyada por la elevada concentración en tierras raras de la composición global. Además, la presencia de fosfatos de tierras raras ligeras dispersos entre la laminación de las costras de la discontinuidad Toarciense superior-Aalenense indica concentraciones suficientemente altas de tierras raras y P en el medio de depósito para favorecer la precipitación de minerales de tierras raras (véase Byrne y Kim, 1993). El enriquecimiento del medio sedimentario en estos elementos pudo tener su origen en las emanaciones relacionadas con el magmatismo básico submarino de afinidad transicional-alcalino y enriquecido en tierras raras, P y Ti que tiene lugar en el Subbético Medio durante el Jurásico. Por otra parte, la existencia de una laminación alternante entre goethita y minerales de tierras raras ligeras indica cierta ciclicidad en las condiciones de sedimentación, que pueden responder a una alternancia entre periodos anóxicos (disolución parcial de la capa superficial de óxidos de Fe y Mn enriquecidos en tierras raras) y de reoxigenación (precipitación de óxidos y adsorción y/o precipitación de tierras raras) (véase Sholkovitz et al., 1992). El hecho de que las costras con óxidos de Mn tengan concentraciones globales de tierras raras similares a los de las costras con goethita, aunque no presenten minerales de tierras raras, sugiere que el proceso que predominó en el enriquecimiento en tierras raras de este tipo de costras fue la adsorción superficial. La fuerte anomalía positiva en Ce indica condiciones altamente oxidantes que favorecieron la incorporación hidrogénica de importantes cantidades de Ce^{4+} a la estructura de óxidos de Fe y Mn. Merece comentario especial la extremadamente alta anomalía de Ce que muestran las costras con óxidos de Mn, con valores superiores al doble de la anomalía de los depósitos hidrogénicos. La presencia de cryptomelana y, especialmente, de litioforita sugiere que, con posterioridad a la formación a partir del agua marina de las costras, existieron procesos supergénicos y/o edáficos bajo condiciones de alta humedad y fugacidad de oxígeno, probablemente, tropicales (Beauvais y Colin, 1993), lo cual concuerda con la existencia de bauxitas en otras áreas Subbéticas (Molina et al., 1991). Respecto a la influencia orgánica en la formación de las costras, las características texturales de las costras de la discontinuidad Toarciense superior-Aalenense no sugiere ningún tipo de precipitación de óxidos producida por la acción de microorganismos. Por contra, las costras y macrooncoides de la discontinuidad Bathoniense superior-Oxfordiense inferior presentan algunas morfologías similares a las propuestas por Buick et al. (1981) para el reconocimiento de estromatolitos, si bien, aún no se han encontrado los microfósiles responsables de la precipitación de los óxidos.

Referencias

- BEAUVAIS, A. y COLIN, F. (1993): *Chem. Geol.*, 106, 77-101.
BONATTI, E. (1975): *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 3, 401-433.
BUICK, R., DUNLOP, J.S.R. y GROVES, D.I. (1981): *Alcheringa*, 5, 161-182.
BYRNE, R.H. y KIM, K.H. (1993): *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 519-526.
DE BAAR, H.J.W., GERMAN, C.R., ELDERFIELD, H. y VAN GAANS, P. (1988): *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1203-1219.
MOLINA, J.M., RUIZ ORTIZ, P.A. y VERA, J.A. (1991): *Acta Geol. Hungarica* 34, 163-178.
MONTY, C. y MAS, J.R. (1981): in C Monty (ed), *Phanerozoic Stromatolites*, 92-120, Springer, Londres.
SHOLKOVITZ, E.R., SHAW, T.J. y SCHNEIDER, D.L. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3389-3402.

(Grupos de Investigación 4089 y 4065 de la Junta de Andalucía y Proyectos PB90-853 y PB92-0961).

APORTACIONES A LA ESPECIACIÓN DEL Fe(II) EN MEDIO SULFÚRICO

C. PÉREZ SIRVENT⁽¹⁾, M.M. GARRIDO MEDINA⁽¹⁾, R. ARANA⁽¹⁾ y F. LÓPEZ-AGUAYO⁽²⁾

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

(2) Dpto. de Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz.

Dentro de los estudios que se llevan a cabo en sistemas de sulfatos solubles (Pérez Sirvent et al., 1989, 1993) se incorpora como catión de estudio el Fe(II). El sistema presenta una diferencia respecto a experiencias anteriores ya que la concentración de Fe(II) varía con el tiempo debido por una parte a la propia dinámica cristalina y por otra a la oxidación a Fe(III). De una manera análoga a experimentos previos, se han preparado veinte mezclas con diferentes relaciones molares y su cinética se controla mediante medidas de la concentración de Fe(II), Fe total, Mg, Zn, Al y SO_4^{2-} hasta la desaparición total de la fase líquida. Simultáneamente se toman muestras del líquido sobrenadante que se deja cristalizar aparte en un portaobjetos para su estudio difractométrico.

Las fases finales que se obtienen presentan una estabilidad muy limitada en las condiciones ambientales evolucionando en tiempos muy cortos si los sistemas se mantienen abiertos. Se confirma así la estabilidad de las fases menos hidratadas de Fe(II) y Al, así como la estrecha relación entre Fe(III) y copiapita [$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$].

Observando los diferentes estadios que presentan estas experiencias, se puede diferenciar el proceso en tres etapas:

1ª. Formación de cristales de color verde claro que corresponden a la fórmula $\text{X}_a\text{Fe}^{2+}_{1-a}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, siendo $a < 0.5$ y $\text{X} = \text{Mg}$ y/o Zn .

2ª. Deshidratación del sulfato heptahidratado a hexahidratado y a tetrahidratado simultáneamente con la formación de copiapita.

3ª. Crecimiento de romboclasa [$\text{Fe}^{3+}\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] y de fibroferrita [$\text{Fe}^{3+}\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], con formación de sulfato monohidratado de Fe(II) y Zn.

Además de este esquema general, se presentan algunas variantes dependiendo de la relación molar estudiada.

Si la concentración de Fe(III) es superior a la de Fe(II) y no existe ningún otro catión divalente en el medio, el Fe(II) se incorpora a la red de la copiapita y no cristaliza el sulfato de Fe(II). Por otra parte, los sulfatos de Mg y Zn cristalizan como fases independientes en aquellas experiencias en que su concentración supere a la del Fe(II), obteniéndose dos tipos de cristales perfectamente aislables, unos verdes de Fe(II) y catión divalente y otros del catión divalente en forma de agujas muy finas de color blanco.

La introducción de Al como catión trivalente en competencia con Fe(III) nos confirma la estrecha relación entre Fe(III) y copiapitas, así como entre halotrichitas [$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$] y Al, que representan fases minerales muy semejantes estructuralmente pero que varían en función de la relación estequiométrica trivalente/divalente, hecho que puede estar relacionado con la alta velocidad de crecimiento de los cristales de alunógeno [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$], que incorpora el Al a su red y no permite la formación de copiapitas de Al.

Teniendo en cuenta el catión trivalente, desde el punto de vista teórico se pueden formar en estas series numerosos términos con una composición intermedia entre ferricopiapita y aluminocopiapita, y con un contenido variable en Fe^{2+} , Mg, Zn, Cu y otros cationes divalentes, lo que da un amplio rango de sustituciones isomorfas.

Finalmente, se ha efectuado un refinamiento de los parámetros cristalinos de todas las fases que han podido ser aisladas y un estudio por ATD y ATG de cada una de ellas, que ha permitido confirmar el estado de hidratación asignado a las mismas y establecer las principales etapas de su descomposición térmica.

Referencias

- PÉREZ SIRVENT, C., ORTIZ GONZÁLEZ, R., LÓPEZ-AGUAYO, F. y ARANA, R. (1989): Sistemas experimentales de sulfatos solubles: Fe(II), Fe(III), Al, Mg y Zn. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 12-1, 6.
- PÉREZ SIRVENT, C., GARRIDO MEDINA, M.M., ARANA, R. y LÓPEZ-AGUAYO, F. (1993): Estudio de sulfatos de magnesio y zinc: grupo de la hexahidrita. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 16-1, 47-48.
- PÉREZ SIRVENT, C., GARRIDO MEDINA, M.M., ARANA, R. y LÓPEZ-AGUAYO, F. (1993): Cristalización de sulfatos de Fe(III), Zn y Mg: grupo de la copiapita. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 16, 143-153.

CRISTALIZACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS ESTROCIANITA-WITHERITA

A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, L. FERNÁNDEZ DIAZ y M. PRIETO

Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo

La serie SrCO₃-BaCO₃ puede obtenerse completa por precipitación en sistemas solución sólida - solución acuosa (SS-SA). Existe sin embargo un fuerte contraste entre las variaciones químicas posibles y las que aparecen de forma efectiva en la naturaleza. La ausencia de composiciones intermedias en soluciones sólidas naturales, sin que exista un "gap" de miscibilidad, se ha interpretado en base a la "disponibilidad" de los cationes en las condiciones naturales de formación (Baldasari and Speer, 1979). El estudio de la conducta de nucleación de (Sr,Ba)CO₃ puede arrojar, no obstante, nuevas perspectivas de enfoque del problema.

En el caso de los sistemas SS-SA, los criterios de formación de fases sólidas pueden establecerse partiendo de las relaciones *solidus* y *solutus* de Lippmann (Glynn & Reardon, 1990). Se ha puesto a punto un programa que permite construir diagramas de Lippmann a partir de estas relaciones (Fig. 1a). La relación de composiciones de SS en equilibrio con composiciones de la SA se muestra en Fig. 1b. En ambos gráficos, χ_{Sr} y $\chi_{Sr, aq}$ son, respectivamente, la fracción molar del extremo SrCO₃ en la SS y la fracción de actividad del catión Sr²⁺ en la SA.

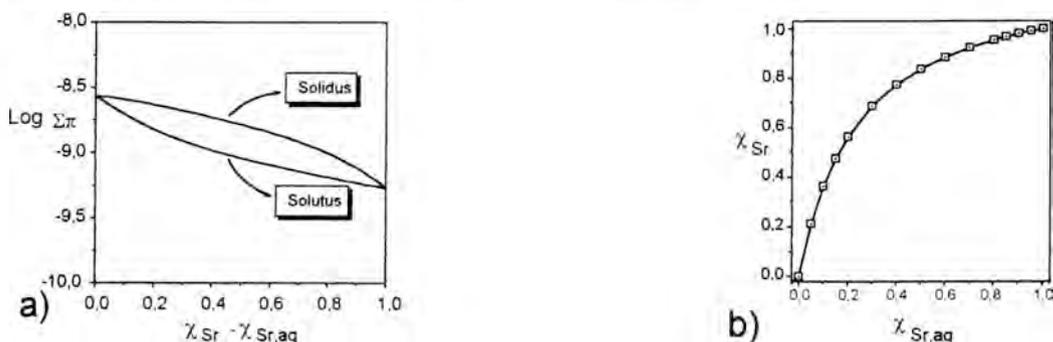


Fig. 1. a) Diagrama de Lippmann para la solución sólida (Ba,Sr)CO₃. b) Pares de equilibrio $\chi_{Sr} - \chi_{Sr, aq}$

Un examen de la figura 1b muestra que desde el punto de vista termodinámico nada se opone a la existencia de composiciones intermedias. En concreto, para valores de $\chi_{Sr, aq}$ entre 0.15 y 0.30 los valores de equilibrio de χ_{Sr} oscilan entre 0.475 y 0.687. La nucleación cristalina en sistemas SS-SA tiene lugar sin embargo en condiciones de no-equilibrio, lo que hace necesario incorporar los conceptos de sobresaturación y sobresaturación crítica para describir el comportamiento efectivo de estos sistemas. En el caso de la SS de composición Sr_i Ba_j CO₃, se propone la expresión de la sobresaturación:

$$\beta = [Ba^{2+}]^{(1-x)} [Sr^{2+}]^x [CO_3^{2-}] / (K_{Ba} \chi_{Ba} \gamma_{Ba})^{(1-x)} (K_{Sr} \chi_{Sr} \gamma_{Sr})^x$$

donde $[Ba^{2+}]$, $[Sr^{2+}]$ y $[CO_3^{2-}]$ son las actividades de los iones en la solución acuosa. K_{Ba} , K_{Sr} , γ_{Ba} y γ_{Sr} son, respectivamente, los productos de solubilidad y los coeficientes de actividad en la SS. Para

una composición dada de la solución acuosa, la sobresaturación depende de la composición de la fase sólida que consideremos. Para predecir la conducta de nucleación es necesario calcular el valor de la función $\beta(x)$ para todo el rango composicional desde $x = 0$ a $x = 1$.

La función $\beta(x)$ no es suficiente para dar cuenta de los comportamientos efectivos. Prieto et al (1993) han demostrado que la composición de los núcleos cristalinos no es aquella para la que el sistema está mas sobresaturado, sino aquella para la cual se supera antes un umbral de sobresaturación específico. Por esta razón, los pares $\chi_{Sr} - \chi_{Sr, aq}$ efectivos no coinciden con los de equilibrio. En Fig. 2 se han representado estos pares para la solución estroncianita-witherita. Los cristales se obtuvieron por contradifusión de $BaCl_2 + SrCl_2$ y Na_2CO_3 a través de una columna de gel de sílice. Un modelo de especiación de la solución permitió calcular la actividad de los iones libres Ba^{2+} , Sr^{2+} y $CO_3^{=}$ a partir de las concentraciones analíticas. La composición de los sólidos se analizó mediante microsonda electrónica. La curva $\chi_{Sr} - \chi_{Sr, aq}$ experimental es lejana a la de equilibrio, pero demuestra que tampoco existe una conducta bimodal, de origen cinético, que justifique la ausencia de cristales naturales de composiciones intermedias.

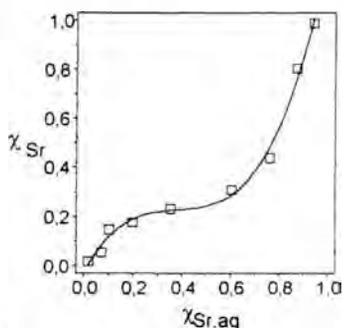


Fig. 2. Pares efectivos $\chi_{Sr} - \chi_{Sr, aq}$ para $(Sr,Ba)CO_3$.

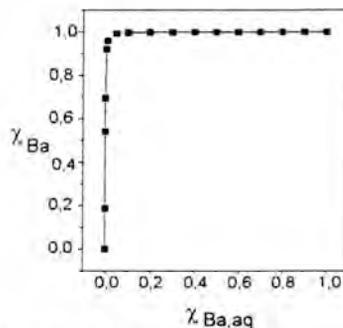


Fig. 3. Pares de equilibrio $\chi_{Ba} - \chi_{Ba, aq}$ para $(Sr,Ba)SO_4$.

Esta ausencia ha sido explicada en base a que estroncianita y witherita se forman en ambientes naturales principalmente a partir de sulfatos precursores, para los que si existe una fuerte distribución bimodal (Baldasari y Speer, 1979). El comportamiento bimodal de los sulfatos no se debe tampoco a la presencia de un "gap" de miscibilidad. La enorme diferencia de solubilidad entre celestina y baritina, implica que para precipitar un sulfato rico en Sr la fase acuosa debe ser extremadamente pobre en Ba^{2+} . Los pares de equilibrio $\chi_{Sr} - \chi_{Sr, aq}$ ilustran este fenómeno (Fig. 3): solamente un rango muy estrecho de composiciones de la SA puede coexistir en equilibrio con soluciones sólidas en el rango $0.1 < \chi_{Sr} < 0.9$.

Finalmente, se observa una relación entre la tendencia a la bimodalidad y la formación de zonados composicionales de gradiente acusado. Este fenómeno es muy marcado en el caso de la baritina-celestina (Putnis et al, 1992), mientras que los cristales de $(Sr,Ba)CO_3$ son básicamente homogéneos.

Referencias

- BALDASARIA, & SPEER, J.A. (1979): American Mineralogist, 64, 742-747.
 GLYNN, P.D. & REARDON, E.J. (1990): American Journal of Science 290, 164-201.
 PRIETO, M.; PUTNIS, A. & FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1993): Geol. Magazine, 130 (3), 289-299.
 PUTNIS, A.; FEERNÁNDEZ-DÍAZ, L. & PRIETO, M. (1992): Nature, 358, Nº 6389, 743-745.

CRISTALIZACIÓN DE $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ EN SISTEMAS DIFUSIÓN-REACCIÓN

S. GARRIDO, S. LOPEZ-ANDRES y L. FERNÁNDEZ-DÍAZ

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

La mayoría de los cristales naturales muestran un mayor o menor grado de variabilidad composicional como consecuencia de sustituciones isomórficas, es decir, son miembros intermedios de soluciones sólidas. La cristalización en medios geológicos se produce en la mayoría de los casos a partir de soluciones multicomponentes. Es por ello que, para comprender la cristalización natural, se hace cada vez más imprescindible abordar el estudio de los procesos de interacción solución sólida-solución acuosa (SSSA). El equilibrio termodinámico entre solución sólida y solución acuosa ha sido objeto de diversas aproximaciones. Lippmann (1982) ha desarrollado el concepto de "Producto de Solubilidad Total", que permite estimar la solubilidad en agua de una solución sólida a partir de las solubilidades parciales de los miembros finales, así como un modelo de representación gráfica para los estados de equilibrio solución sólida-solución acuosa. Prieto et al. (1993) han demostrado recientemente que a la hora de predecir la composición inicial de los núcleos de cristales mixtos que crecen a partir de soluciones acuosas es necesario tener en cuenta las diferencias en la cinética de nucleación de los miembros finales puros.

El CaCO_3 puede cristalizar en condiciones ambientales como calcita o aragonito. La solubilidad de SrCO_3 en CaCO_3 depende substancialmente de cual sea la estructura del CaCO_3 . En el caso de la calcita, su estructura solo permite la entrada de cantidades traza de Sr sustituyendo al Ca. Cuando se trata de aragonito, entre CaCO_3 y SrCO_3 existe solubilidad completa a altas presiones (> 10 kbar), mientras que a 1 atm y 90-100 °C hay un hueco de miscibilidad que se extiende entre 35 y 65 moles % de SrCO_3 (Speer, 1993). El diagrama de Lippmann (Lippmann, 1980) ilustra las relaciones de equilibrio existentes entre la composición de la solución acuosa y la composición de los cristales que se forman a partir de ella.

En este trabajo se han sintetizado cristales en el sistema CaCO_3 - SrCO_3 - H_2O . La técnica de crecimiento utilizada ha sido la contradifusión de los reactivos a través de un medio poroso (gel de sílice). Es un hecho contrastado que esta técnica da excelentes resultados en la simulación de procesos de cristalización natural. Se han realizado experimentos empleando reactivos con distintas relaciones molares Sr/Ca. El proceso de cristalización se ha caracterizado atendiendo a la evolución de la transferencia de masa, el pH y la sobresaturación en el sistema. Los cristales obtenidos se han identificado y caracterizado mediante diversas técnicas: Difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los datos de rayos X han permitido refinar los parámetros de red de los cristales crecidos a partir de soluciones con diferentes relaciones Sr/Ca. La microscopía electrónica de barrido se ha empleado para estudiar en detalle la morfología de los cristales y para obtener imágenes de energía dispersiva con el fin de detectar posibles zonaciones.

Las características de nucleación, la secuencia de cristalización y la evolución morfológica de los cristales se discuten de acuerdo con la evolución de las características fisicoquímicas del sistema. La cinética de nucleación de los miembros finales de la solución sólida unida al diagrama de Lippmann para este sistema permite interpretar la variación composicional de los cristales obtenidos.

Referencias

- LIPPMANN, F. (1980): Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems. N. Jahrb. Mineral. Abh. 139, 1-25.
- LIPPMANN, F. (1982): Stable and metastable solubility diagrams for the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at ordinary temperature. Bull. Mineralogie, 105, 273-279.
- PRIETO, M.; PUTNIS, A. y FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1993): Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: zoning in $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$. Geol. Mag. 130 (3), 289-299.
- SPEER, J.A. (1983): Crystalchemistry and phase relations of orthorhombic carbonates. En: Carbonates. Reviews in Mineralogy, vol. 11, 145-190.

RELACIONES DE TOPOTAXIA EN LA TRANSFORMACIÓN FOSGENITA-CERUSITA

C. M. PINA, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ y M. PRIETO

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

(2) Dpto. Geología. Universidad de Oviedo.

Fosgenita ($\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$) y cerusita (PbCO_3) son dos carbonatos de plomo que pueden aparecer relacionados espacialmente en zonas de alteración supergénica de depósitos primarios de galena. La nucleación de ambas fases está fuertemente controlada por el pH del medio. Mientras los cristales de fosgenita se forman en ambiente ácido, con valores de pH en torno a 5, la cristalización de cerusita requiere medios substancialmente más básicos, con pH superiores a 9 (Edwards et al., 1992). Cuando el pH de un sistema en el que se han formado cristales de fosgenita evoluciona hacia valores más altos, dicha fase deja de ser estable y se transforma en cerusita (Pina et al., 1992). Esta transformación se produce por un mecanismo de disolución-recristalización a través de una solución interpuesta, semejante al propuesto por Cardew y Davey (1985) para algunas transformaciones polimórficas.

La cerusita (PbCO_3) cristaliza en el grupo espacial Pmcn ($a = 5.1660 \text{ \AA}$, $b = 6.1460 \text{ \AA}$, $c = 8.468 \text{ \AA}$) con estructura tipo aragonito. En esta estructura, los grupos CO_3 definen dos tipos de capas estructurales alternantes que se apilan perpendiculares al eje c . Las capas de grupos CO_3 están separadas entre sí por capas intermedias de átomos de Pb. Tanto los átomos metálicos como los grupos CO_3 muestran una disposición pseudohexagonal en el plano ab . La estructura de la fosgenita corresponde al grupo espacial P4/mbm ($a = 8.1550 \text{ \AA}$, $c = 8.8740 \text{ \AA}$). Está constituida por capas de grupos CO_3 que se disponen paralelas a los planos (110), con los átomos de Pb y Cl ocupando posiciones intermedias.

La transformación fosgenita-cerusita tiene carácter topotáctico. El término topotaxia describe aquellas transformaciones en las que, habiendo un cambio químico, existen relaciones tridimensionales entre las estructuras cristalinas de las fases inicial y producto (Rao y Rao, 1978). Es decir, una reacción se considerará topotáctica si, por un lado, la red en la fase producto muestra una o varias orientaciones, cristalográficamente equivalentes, con respecto a la red de la fase inicial y, por otro, la reacción ha procedido a través del volumen de la fase madre.

En la transformación que nos ocupa, los monocristales tabulares de fosgenita son pseudomorfizados por agregados de cristales aciculares de cerusita, que se disponen paralelos entre sí y formando su eje mayor un ángulo definido con las aristas del cristal inicial de fosgenita. El sistema experimental empleado permite observar como, una vez iniciada la transformación en un punto del cristal de fosgenita, se define un frente de avance de la misma, que, conforme se desarrolla la transformación, se desplaza a través de todo el volumen del cristal.

Las relaciones cristalográficas de topotaxia que se han encontrado han sido las siguientes:

$$(001)_{\text{fosgenita}} \parallel (010)_{\text{cerusita}}$$

$$\langle 110 \rangle_{\text{fosgenita}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{cerusita}}$$

Estas relaciones coinciden con las descritas como de epitaxia por von Vultée (1950) y se discuten aquí en función de las características estructurales de ambas fases.

Referencias

- CARDEW, T. T. y DAVEY, R. J. (1985): The kinetic of solvents mediated phase transformation. Proc. R. Soc. Lond. A. 398, 415-428.
- PINA, C. M., PRIETO, M. y FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1992): Precipitación de cristales de fosgenita y cerusita. Historia del crecimiento. Bol. Soc. Esp. Mineralogía 15-1,11-15.
- RAO, L. N. R. y RAO, K. J. (1978): Phase transitions in solids. Ed. McGraw Hill.
- VULTÉE, J. von (1950): Die orienterten Verwachsungen der Mineralien. Fortschritt Mineral. 29/30, 297-378.
- WEDWARDS, R.; GUILLARD, R.D.; WILLIAMS, T. A. y POLLARD, A. M.: Studies of secondary mineral formation in the PbO-H₂O-HCl system. Min. Mag., 56(2), 53-65.

METODOLOGIA DE ANALISIS POR FRX EN PASTILLAS Y PERLAS Y SU APLICACION A LA EXPLORACION GEOQUIMICA

I. YUSTA, F. VELASCO y J.M. HERRERO

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

Se ha desarrollado un método de análisis de elementos mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , S , P_2O_5) y 10 elementos traza (Mn , Ba , Co , Cu , Ni , Pb , Rb , Sr , V , Zn) aplicable a muestras geológicas —particularmente rocas sedimentarias— utilizando la técnica de Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda. El método utilizado presenta ventajas al reducirse los tiempos de preparación y análisis y por la buena reproductibilidad y exactitud para trazas.

Las muestras, una vez disgregadas y molidas hasta tamaños $< 60 \mu\text{m}$, se secan en una estufa a 105°C durante 24 h y se almacenan. Los dos métodos de preparación de muestra desarrollados se detallan a continuación:

• **Pastillas de polvo prensado:** inspirado en el método de Zyl (1982), se mezclan 4,5 g de polvo de roca con 1,8 g de un aglutinante orgánico que denominaremos SX (mezcla en relación 9:1 de los compuestos EMU 120 FD de BASF y Ceridust VP3910 de HOESCHST). La mezcla de polvo de roca + SX se homogeneiza manualmente y se compacta a 30 Ton durante 15 s usando como soporte cápsulas de aluminio de 40 mm de diámetro. La utilización de una dilución mayor (relación SX:muestra de 1:2,6) que la propuesta por Zyl (1:9) está motivada por la mitigación de los efectos matriz en el caso del análisis de elementos mayoritarios y por la mayor compacidad obtenida para el tipo de materiales con que trabajamos (rocas sedimentarias), soslayando así la posibilidad de contaminación de la cámara de portamuestras y de cristales por desprendimiento de polvo de las pastillas.

• **Perlas de vidrio borado:** se pesan 0,8 g de muestra junto con 4,7 g de meta + tetraborato de Li (Spectromelt A12, Merck nº ref. 11802) apto para la fusión de materiales diversos. Como agente antiadherente añadimos a la mezcla unas gotas de una solución al 50% wt de LiBr en agua ultrapura. Los ingredientes se pesan con una precisión de 0,0001 g en un crisol de Pt–Au. El proceso de fusión se realiza en una perladora de inducción por radiofrecuencia Philips PERLX´2, en un tiempo de 6 min. En los casos en los que se sospeche la presencia de fases reducidas (sulfuros, carbonatos de hierro...) en cantidades apreciables es necesaria una fase previa de oxidación a $400\text{--}500^\circ\text{C}$ con la adición de 2 g de NH_4NO_3 , para evitar daños en el material de platino. El fundido se vierte sobre moldes calientes de Pt–Au–Rh de 30,5 mm de diámetro.

Los test realizados sobre diversos replicados revelan una buena reproductibilidad de ambos métodos. En el caso de las pastillas, los coeficientes de variación (CV%) son en su mayoría inferiores a 2, no sobrepasando en ningún caso el 10%. Los peores resultados se obtienen para los mayoritarios SiO_2 (CV = 4,66%) y Na_2O (8,7%).

En cuanto al método de preparación de perlas, el CV es menor que 2 en todos los elementos mayores analizados. Se han diseñado distintos experimentos a fin de valorar la influencia de distintas variables que pueden afectar a la confección de las perlas: (1) planaridad del molde de platino, (2) exactitud de la pesada, (3) temperatura de fusión, (4) deriva instrumental y (5) envejecimiento de las perlas. El Análisis de la Varianza realizado sobre los resultados analíticos revela que los factores más influyentes son el (1) y el (5), por lo que se recomienda verificar con frecuencia la superficie de los moldes, así como la utilización de perlas nuevas —o pulir las antiguas— a la hora de recalibrar los programas analíticos. Otra variable que puede influir, en el caso del Al y K, es la presencia de micas en la muestra, que a igualdad de tiempos de molienda pueden alcanzar tamaños de partícula de hasta $300 \mu\text{m}$.

Los análisis se han realizado en nuestro laboratorio con un espectrómetro secuencial PHILIPS PW 1480 que permite el análisis totalmente automatizado. El equipo está dotado con un tubo dual Sc-Mo, cambiador automático de muestras de 30 posiciones, 8 cristales analizadores, 3 colimadores -uno de alta resolución-, detectores de flujo y centelleo.

En el diseño y optimización de los programas analíticos se han implementado correcciones por solapamiento de pico, de fondo y de matriz (ALFAS, BETAS y por Compton). Para el calibrado de las rectas de regresión hemos utilizado más de 60 patrones internacionales de rocas y minerales, además de un conjunto de 60 muestras de control extraídas del muestreo realizado. Los límites de detección se han calculado por medio del CV -Lím. de determinación, valor para el que $CV \geq 100\%$ -, o el valor correspondiente a $3*LDL$ -Lím. práctico- (Tabla 1). Los límites de confianza de las medias para 10 replicados de pastillas (muestra 36CL08) y perlas (patrón GXR4) se reflejan en la Tabla 2.

TABLA 1

Elemento	(1)	(2)	Elemento	(1)	(2)
SiO ₂	[0,1]	0,02	Ba, Co	20	[3-18]
Al ₂ O ₃	0,15	0,007	V	5	[15-50]
Fe ₂ O ₃ *	[0,05]	0,004	Rb	5	[0-30]
MnO	0,005	0,0006	Zr, Pb	1-3	[3-9]
MgO	[0,05]	0,009	Sr, Zn, Cu, Ni	1-5	3
CaO	[0,05]	0,001			
Na ₂ O	0,1	0,015			
K ₂ O	0,03	0,0009			
TiO ₂	0,02	0,002			
P ₂ O ₅	0,02	0,002			

(1) límite de determinación
(2) límite práctico

TABLA 2

Muestra 36CL08 N=10				Muestra GXR4			
	Stdev	media	lim. conf.±	Stdev	media	lim. conf.±	[1]
SiO ₂	0,07	3,02	0,04	0,43	66,13	0,26	66,2±1,46
Al ₂ O ₃	0,04	1,56	0,03	0,09	14,12	0,06	13,6±1,30
Fe ₂ O ₃	0,02	2,16	0,01	0,04	4,39	0,02	4,42±0,09
MnO	0,001	0,070	0,0006	0,0002	0,0181	0,0001	0,020
MgO	0,28	12,25	0,174	0,008	2,755	0,005	2,75±0,28
CaO	0,42	34,41	0,26	0,01	1,31	0,01	1,41±0,07
Na ₂ O	0,01	0,26	0,01	—	—	—	0,76±0,06
K ₂ O	0,01	0,38	0,003	0,07	4,64	0,04	4,83±0,24
TiO ₂	0,003	0,101	0,002	0,004	0,465	0,003	0,48±0,03
P ₂ O ₅	0,001	0,052	0,00	0,004	0,304	0,003	0,27±0,05
S	43,3	261,3	26,5				
Ba	—	—	—				
Co	0,5	3,4	0,3				
Cu	0,9	3,0	0,6				
Ni	1,0	11,4	0,6				
Pb	5,6	391,5	3,4				
Rb	0,5	11,6	0,3				
Sr	0,7	55,1	0,5				
V	1,5	18,0	0,9				
Zn	190,7	12058	116,5				
Zr	3,1	42,7	1,9				

[1] valores recomendados
Stdev = desviación estandar
lim. conf ± = limite de confianza
N = número de replicados

INTEGRACION DE IMAGENES LANDSAT Y VARIABLES GEOQUIMICAS DE LAS ROCAS GRANITICAS DEL AREA DE MERIDA (BADAJOZ)

A.J. POLVORINOS y J. ALMARZA

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

Un objetivo de este estudio ha sido la integración de información satélite (Landsat TM) con la obtenida en 134 puntos de muestreo por prospección geoquímica en el granito de Mérida (Badajoz); para ello se ha realizado la corrección geométrica de las imágenes espectrales a la base cartográfica 1:50.000 y la interpolación de variables geoquímicas (krigeage).

A partir de la base de datos georeferenciada en formato raster se ha realizado la extracción de información vectorial en los puntos de prospección.

Ambos estructuras de información han sido analizadas al objeto de establecer la capacidad prospectiva de las imágenes de satélite para estimar la distribución espacial de variables geoquímicas (elementos mayoritarios y componentes minerales normativos) para inferir las diferentes facies que presentan las rocas estudiadas.

Los análisis estadísticos multivariantes y de procesado de imágenes realizados han puesto de manifiesto determinadas estructuras espaciales adecuadas para su integración a una escala regional.

MINERAL DEPOSITS IN OPHIOLITES¹

F.J.A.S. BARRIGA

Dpto. de Geología. Universidade de Lisboa. Portugal.

Today there is ample consensus concerning the overall nature of ophiolites: they are fragments, variably complete and preserved, of oceanic crust. The mineral deposits herein, regardless of their economic value (not always high), are important in understanding the genesis and evolution of their host rocks, that is, 70% of the Earth's crust.

The main mineral deposits of ophiolites are the cupreous pyritic massive sulphides that occur at the top of one or more cycles of basaltic volcanism, in each ophiolite (Constantinou, 1980). The fact that actively forming, similar deposits are frequently found in the ocean floors, generated a large amount of high quality research, comparing the two situations. The study of host rocks is a major component of this type of research, especially concerning the early metamorphic events recorded in the rocks. It has been proven that oceanic metamorphism is a consequence of convective circulation of sea water through the rocks (Spooner and Fyfe, 1973). During the process, the circulating fluid dissolves some of the rock components, namely transition metals (see Schiffman et al., 1990). Part of these precipitates at discharge sites, generating the orebodies. However, a large part of the metals does not precipitate before dissolving in sea water (or getting dispersed in particle plumes). These precipitate eventually, under sedimentary conditions, either as metal anomalies in detrital sediments, or as important hydrogenous deposits, such as manganese nodules (+Cu, Co, Ni), found on the surface of large areas of all the oceans. The lack of efficiency of "black smokers" in the generation of orebodies suggests that the deposits that do form are largely the result of sub-surface precipitation of the sulphides, either through hydrothermal clogging of the original black smokers (see Goodfellow, 1993), or under a blanket of sediments.

At first it was thought that oceanic metamorphism affected exclusively, or nearly so, the uppermost ophiolite/oceanic crust layers (basalts and sheeted dikes), and that the process was essentially completed during the first few million years of the rocks, near the mid-ocean rifts. Hydrothermal processes were thought to be driven by heat from the axial magma chambers. Several lines of evidence suggest that widespread hydrothermal activity continues to take place within the rocks long after the rift stage. These are as follows. (1) The gabbro layer contains hydrothermal mineralization, especially near, but not restricted to, its top (Vokes et al., 1990), and there are hydrothermally remobilized base- and precious metal (gold and PGE) occurrences in the ultramafic levels (Graham et al., 1991; McElduff and Stumpfl, 1991). (2) Oceanic metamorphism persists through the plutonic rocks, including the ultramafics, both in ophiolites and in the present day oceanic crust. (3) The degree of alteration of young oceanic basalts and dikes (up to 6 Ma) is far less pronounced than in their ophiolitic counterparts, suggesting that 75% of the alteration is late in age (see Bickle and Teagle, 1992).

Study of the intrusive sequences has produced important conclusions. Thus alteration in these rocks initiates at temperatures about 700°C, and produces a full spectrum of mineral assemblages, down to low temperatures. Under 500°C ultramafic rocks begin to become serpentinized (see Barriga and Fyfe, 1983; Barriga et al., 1985, 1987). This process is probably largely oceanic, and the oceanic Moho may well correspond to the lower boundary of

serpentinization. The much lower permeability of the plutonic sequence explains the higher temperatures, and implies lower water/rock ratios. This in turn suggests that the deeper fluid circulation takes place with a geometrical pattern clearly distinct from that of fluid circulation through the volcanic (basalts) and hypabissal (sheeted dikes) levels. The boundary between the two fluid circulation systems corresponds to the greatest permeability contrast in the oceanic crust, where mixing of two thermally and chemically distinct fluids takes place, with related mineral deposition (Barriga, 1980).

The scale of oceanic hydrothermal activity is such that the often modest size of the known mineral deposits is somewhat surprising. This may signify that major deposits do not generally form, given excessive dispersion, but it may also reflect the minuscule size of the ophiolites exposed on land. Mineral exploration in the oceans, which is today just beginning, may still produce surprises of economic value.

References

- BARRIGA, F.J.A.S. (1980): Geometry of Convection Cells Through the Sea Floor. Seminário de pós-graduação, U. Western Ontario.
- BARRIGA, F.J.A.S.; MUNHÁ, J.; FYFE, W.S. and VIBETTI, J. (1985): Extreme Hydrothermal Alteration in the Intrusive Layers of the Troodos Ophiolite (Cyprus). *Eos Transac. Amer. Geophys. Union*, 66, 1128.
- BARRIGA, F.J.A.S.; MUNHÁ, J.; FYFE, W.S.; VIBETTI, N.J. and KERRICH, R. (1987): Sub Sea Floor Metamorphism Down to Moho Depths at Troodos, Cyprus. Symposium Troodos 87: Ophiolites and Oceanic Lithosphere, Nicósia, Chipre, 134.
- BARRIGA, F.J.A.S. and FYFE, W.S. (1983): Rodingite Development in Serpentinite, E. Liguria, Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84, 146-151.
- BICKLE, M.J. and TEAGLE, D.A.H. (1992): Strontium Alteration in the Troodos Ophiolite. Implications for Fluid Fluxes and Geochemical Transport in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 219-237.
- CONSTANTINOU, G. (1980): Metallogenesis Associated with the Troodos Ophiolite. In: Panayotou A (Ed), Ophiolites: Proceedings of the International Ophiolite Symposium, Cyprus, 1979. Cyprus Geological Survey Department, 663-674.
- GOODFELLOW, W.D. (1993): The Middle Valley Hydrothermal System: Implications for the Genesis of Ancient Sediment-Hosted Seafloor Deposits. In: Hutchinson, R.W. and Scott S. (Eds), Proceedings 24th Underwater Mining Institute, Aspen, Colorado (in press).
- GRAHAM, I.T.; MARSHALL, B. and FRANKLIN, B.J. (1991): PGE Remobilization, Coolac Serpentinite, Australia. In: Pagel M. and J.L. Leroy (Eds), Source, Transport and Deposition of Metals. Balkema, Rotterdam, 619-622.
- MCELDUFF, B. and STUMPFL, E.F. (1991): The Chromite Deposits of the Troodos Complex, Cyprus - Evidence for the Role of a Fluid Phase Accompanying Chromite Formation. *Mineralium Deposita*, 26, 307-318.
- SCHIFFMAN, P.; BETTISON, L.A. and SMITH, B.M. (1990): Mineralogy and Geochemistry of Epidosites from the Solea Graben, Troodos Ophiolite, Cyprus. In: Malpas JG, E.M. Moores, A. Panayiotou, and C. Xenophontos (Eds), Ophiolites. Oceanic Crustal Analogues. Proceedings of the Symposium Troodos 1987. Geological Survey Department, Cyprus, 673-684.
- SPOONER, E.T.C. and FYFE, W.S. (1973): Sub-Sea-Floor Metamorphism, Heat and Mass Transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42, 287-304.
- VOKES, F.M.; CONSTANTINOU, G.; PANAYIOTOU, A. and PRESTVIK, T. (1990): Gabbro Hosted Mineralization in Ophiolites: Examples from Troodos, Cyprus and Leka, Norway. In: Malpas JG, EM Moores, A. Panayiotou and C. Xenophontos (Eds), Ophiolites. Oceanic Crustal Analogues. Proceedings of the Symposium Troodos 1987. Geological Survey Department, Cyprus, 627-638.

UNA BASE DE DATOS GRÁFICA EN LA FAJA PIRÍTICA ESPAÑOLA COMO APOYO A LA EXPLORACIÓN MINERA

I. CIENFUEGOS, M.F. GARCÍA GIL, E. ORTEGA y F. PALERO

Dpto. de Geología y Teledetección. Minas de Almadén y Arrayanes, S.A.

Durante los últimos años, el Departamento de Geología y Teledetección de Minas de Almadén y Arrayanes, S.A., bajo contrato con la Junta de Andalucía y en estrecha colaboración (a través del correspondiente convenio con el ITGE y la dirección General de Minas (Ministerio de Industria), ha diseñado, procesado e interpretado una base de datos gráfica que cubre la totalidad de la Faja Pirítica Española.

Los objetivos que se pretendían alcanzar con la base de datos desarrollada, pueden sintetizarse en los siguientes puntos:

a) Almacenar en un sistema homogéneo de acceso rápido y fácil, información dispersa y heterogénea relacionada con la exploración minera a escala regional.

b) Aprovechar las actuales facilidades técnicas de procesamiento e integración de información gráfica para ser aplicadas a la información previamente almacenada en la base de datos. Experiencias previas desarrolladas en la zona Centro Ibérica, han demostrado que este tipo de procesamientos pueden aumentar notablemente la sensibilidad de los datos primarios para localizar áreas de interés.

c) Facilitar en soporte informático toda la información almacenada a las empresas mineras que operan en la zona, con objeto de incentivar de este modo la exploración.

d) Seleccionar, a escala regional, zonas de interés preferente para la exploración por su mayor potencial minero.

De forma breve y esquemática, se citan a continuación los diferentes tipos de información almacenados y procesados:

- * Cartografía geológica.
- * Datos mineralógicos y metalogénicos de indicios mineros.
- * Datos estructurales.
- * Datos de teledetección: Landsat TM invierno; Landsat TM verano; SPOT estereoscópico; ERS-1 (radar).
- * Datos aeromagnéticos.
- * Datos gravimétricos.
- * Datos geoquímicos.
- * Datos de sondeos.

Paralelamente al procesamiento de toda esta información, se han realizado además trabajos de campo, restringidos al dominio central de la Faja Pirítica Española y focalizados principalmente en aspectos estructurales.

Estos trabajos han permitido poner de manifiesto una importante tectónica tangencial, con evidentes implicaciones para la exploración minera.

Combinando los datos almacenados y los modelos estructurales elaborados, se ha intentado localizar los antiguos canales de ascenso de los materiales volcánicos cabalgantes, y por lo tanto, las zonas de máximo potencial para localizar yacimientos ocultos.

LAS ROCAS ENCAJANTES DE LA MINERALIZACIÓN AURÍFERA EN EL YACIMIENTO LA ZARZA (HUELVA)

C. RUIZ y J. SAMPER

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid.

La mina La Zarza (Strauss et al.1981) está situada en la zona central del Cinturón Pírrico Ibérico, cerca del pueblo de Silos de Calañas, unos 30 Km al Nordeste de Tharsis y 20 Km al Oeste de Riotinto.

El yacimiento se encuentra en un sinclinal volcado, cuyo plano axial tiene buzamiento medio de 70° al Norte y dirección E-W. La mineralización tiene 2900 m. de longitud, 100 m. de potencia media y se extiende a más de 550 m. de profundidad, con reservas de sulfuros superiores a 65 millones de toneladas (Strauss y Beck, 1990).

La serie litoestratigráfica encajante de la mineralización está constituida, de muro a techo, por las siguientes unidades:

Tufitas pizarrosas negras, formadas por una alternancia de lechos sericíticos ricos en materia carbonosa, y lentes silíceas formadas por cuarzo microcristalino en mosaico, con otros lechos tobáceos y cuarzo globuloso que corresponden a tobas riolíticas.

Pizarras sericíticas, algo cloríticas y fuertemente crenuladas.

Tobas grises verdosas, lítico cristalinas, muy carbonatizadas y silicificadas. La carbonatización ha evolucionado de ankerita a calcita en las últimas etapas; la silicificación da lugar a agregados de cristales con ejes "C" muy desarrollados y entrecruzados, y a otros de cuarzo microcristalino; en las zonas mineralizadas la silicificación está más desarrollada y desaparece la carbonatización, originándose el llamado "mineral silicatado". La mineralización en estos niveles está formada fundamentalmente por pirita, tanto cristalina como framboidal, y cantidades pequeñas de arsenopirita idiomorfa, esfalerita, calcopirita, tetraedrita, galena, estannina y bournonita, así como por covellina de alteración de la calcopirita.

Tobas ligeramente moradas, asociadas a tufitas cineríticas sericítico-carbonosas. En esta unidad y en la anterior se encuentra el Stockwork, formado por filoncillos que atraviesan a rocas totalmente silicificadas y posteriormente cloritizadas; se reconocen entre ellas fragmentos de tobas de tipo andesítico. La mineralización del stockwork está formada principalmente por pirita y, en menor proporción, calcopirita, esfalerita (con inclusiones de calcopirita), tetraedrita y pirrotina.

"Mineral silicatado", situado entre el stockwork y el mineral masivo e intercalado también en este último, corresponde a una exhalita silícea, generalmente bandeada y con mineralización de sulfuros comprendida entre el 30 y el 80 %. El "mineral silicatado" está constituido esencialmente por cuarzo, a veces acompañado de clorita, carbonatos y excepcionalmente baritina, esta última como cristales tabulares bien desarrollados o como agregados microcristalinos. El cuarzo se presenta bajo las siguientes formas: microcristalino (chert), en mosaico, plumoso, en colas de cristalización sobre la pirita y en venillas con textura en peine. Los restantes componentes del mineral silicatado son pirita y, en menor proporción, esfalerita, calcopirita, galena, arsenopirita, tetraedrita y pirrotina.

Mineral masivo, el cual tiene unos 40 metros de potencia media, más del 80% de minerales metálicos (generalmente más del 95 %) y prácticamente ninguna ganga. La

paragénesis está formada principalmente por pirita y, en menor proporción, esfalerita, calcopirita, galena, arsenopirita, tetraedrita, pirrotina, bournonita, bismuto nativo, cubanita, cobaltina, estannina, casiterita, oro nativo y electrum. Intercaladas en el mineral masivo hay tobas lítico-cristalinas riolíticas, con cristales de cuarzo y feldespato, y fragmentos de rocas aplastados. En la parte superior, las intercalaciones corresponden a tobas sericitizadas, cloritizadas, carbonatizadas y silicificadas.

Tobas ácidas lítico cristalinas, que forman el techo del mineral masivo, y están totalmente cloritizadas y ocasionalmente silicificadas y sericitizadas. En este tramo que tiene unos 14 m de potencia y en el que hay intercalados hasta tres lentejones de pirita masiva, se encuentran los mayores valores de oro. El oro nativo y el electrum se encuentran tanto en el mineral masivo como en el mineral silicatado, y tanto en el muro como en el techo de los lentejones, aunque el electrum se concentra principalmente en el mineral masivo. El oro, cuyos tamaños no sobrepasan las 5µm, y el electrum, con tamaños comprendidos entre 4 y 20µm, están en granos o en microfracturas, principalmente en pirita y calcopirita (Ruiz y Samper, 1994).

La presencia de oro nativo y electrum no corresponde exactamente a aquellas muestras con mayores contenidos en oro, ya que las muestras con oro y/o electrum visible presentan contenidos en oro muy variables, comprendidos entre 0,12 y 9,80 ppm, por lo que no hay una correlación entre el contenido en oro y la presencia de estos elementos nativos. Así mismo, pese a la correlación geoestadística entre Au y As, el oro y/o electrum no van asociados a la arsenopirita, por lo que se puede deducir que una fracción del oro invisible debe estar en solución sólida en la arsenopirita. En resumen, el oro visible corresponde solo a una parte del oro total y no sigue las mismas reglas de distribución que los contenidos totales de oro.

Jaspes, formados por cuarzo microcristalino y agregados de magnetita y hematites en cristales idiomorfos, con cantidades muy pequeñas de clorita y carbonato.

Pórfido dacítico, que corresponde probablemente a un domo por lo que su posición estratigráfica no está perfectamente definida.

Referencias

- RUIZ, C. y SAMPER, J. (1994): Estudio de la mineralización en las zonas auríferas del yacimiento de la Zarza en el Cinturón Pírrico Ibérico. IX Congreso Internacional Min. Met., León, I.I.
- STRAUSS, G.K.; ROGER, G.; LECOLLE, M. y LOPERA, E. (1981): Geochemical and geologic study of the volcano-sedimentary sulfide orebody of La Zarza, Huelva Province, Spain. *Econ. Geol.*, 76, 1975-2000.
- STRAUSS, G.K. y BECK, J.S. (1990): Gold mineralisations in the SW Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 25, 237-245.

PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA DE TOBAS VÍTREAS DEL ÁREA DE AZNALCÓLLAR (FAJA PIRÍTICA IBÉRICA)

E. PASCUAL, G. RUIZ DE ALMODÓVAR, R. SÁEZ, M. TOSCANO y T. DONAIRE

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

Los depósitos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (Zona Sudportuguesa, Macizo Ibérico meridional) están relacionados espacial y temporalmente con un complejo vulcanosedimentario (CVS) de gran extensión areal, cuyo conocimiento petrológico es aún insuficiente en aspectos de notable interés mineralogénico.

El presente trabajo muestra parte de los primeros resultados obtenidos del estudio del CVS en el área minera de Aznalcóllar. De muro a techo de la serie local se han distinguido varios conjuntos de rocas volcánicas, cuya secuencia es semejante a otras descritas en la FPI. Uno de los términos más característicos de esa secuencia está formado por tobas vítreas, situadas a muro de las mineralizaciones de sulfuros masivos y similares a otras rocas piroclásticas del CVS que afloran en una posición estratigráfica semejante.

Las tobas vítreas constituyen la parte superior de lo que se ha denominado serie félsica inferior de Aznalcóllar (Pons et al., 1993), predominantemente compuesta por rocas piroclásticas. Su potencia alcanza los 50 m. Están formadas por fragmentos de vidrio alterados, cristales de plagioclasa y cuarzo, algunos fragmentos líticos y matriz de grano fino, en la que no se ha distinguido estructura sedimentaria alguna.

Los fragmentos vítreos, pese a la intensa alteración, conservan estructuras de tipo "fiamme", indicando que no han sido retrabajadas en el medio sedimentario de forma significativa. Algunos conservan vacuolas rellenas de clorita. Su tamaño oscila entre unos mm y más de 25 cm. Su carácter vítreo original se deduce de la escasez o inexistencia de fenocristales ni de microlitos, que se conservan pseudomorizados en todas las rocas del área con independencia del grado de alteración. Muchos de ellos son cloríticos, en este caso afaníticos, mientras otros, que contienen microlitos de plagioclasa, tienen productos de alteración más ricos en sericita. Esta alteración es característica de la composición original de los clastos. Por lo tanto, las tobas contienen clastos vítreos que difieren en composición, distribuidos de forma irregular incluso en una misma muestra de mano.

Los fragmentos líticos, subangulares y de 10 cm de diámetro máximo, son casi exclusivamente lavas dacíticas con biotita y plagioclasa labradorítica, en algunas muestras bien conservada (An_{50}), y textura andesítica, aunque algunos son microgranulares.

Los datos químicos, obtenidos de rocas y fragmentos separados permiten hacer las siguientes precisiones:

a) Las tobas vítreas son químicamente semejantes a las dacitas porfídicas situadas a techo de las mineralizaciones.

b) La variación de elementos mayores y de trazas inmóviles (no movilizados significativamente durante procesos postvolcánicos) corresponde a un proceso único de diferenciación común para las tobas y el resto de las rocas ígneas del área. Además, indica que los fragmentos vítreos más ricos en clorita pueden corresponder a zonas diferenciadas más profundas de una cámara magmática.

c) Es evidente el carácter complementario de los rasgos químicos de fragmentos vítreos y de fragmentos líticos, especialmente en diagramas multielementales (fig. 1a).

El conjunto de los datos sugiere un depósito volcánico originado probablemente en un episodio volcánico único, en un medio subaéreo, dada la falta de estructuración del depósito. Por otra parte, la variedad textural y mineralógica encontrada en los fragmentos vítreos sugiere la erupción muy rápida de varias partes de un reservorio magmático con zonación química vertical (Whitney et al., 1988), tal como se encuentra en algunas ignimbritas (en el sentido de Sparks et al., 1973).

Esta interpretación de la toba vítrea de Aznalcóllar no implica una interacción con magmas básicos en la cámara magmática como la propuesta por Whitney et al. (op.cit.), puesto que el espectro de contenidos químicos de las rocas basálticas del área no permite deducir una mayor participación de esos magmas en los fragmentos ígneos cloríticos.

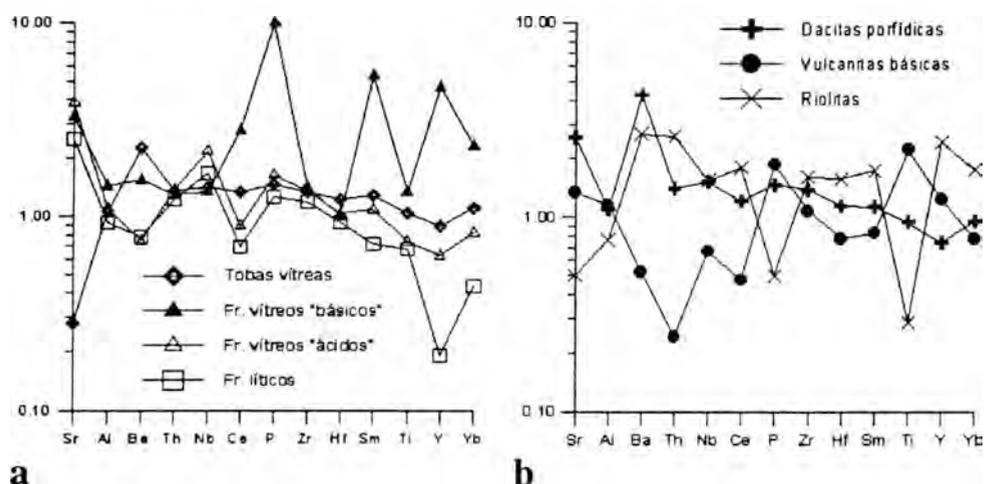


Fig 1.- Diagramas multielementales normalizados a una media regional de dacitas. a: tobas vítreas y fragmentos. b: otras rocas ígneas del área de Aznalcóllar.

Agradecimientos

A Andaluza de Piritas S.A. por las facilidades dadas para llevar a cabo las tareas de campo. Este trabajo forma parte de un proyecto financiado por la C.E.C. (contrato BRE II - CT92 - 0299). Grupo de investigación nº 4067 de la Junta de Andalucía.

Referencias

- PONS, J.M.; SÁEZ, R.; ALMODÓVAR, G.R.; LÓPEZ, J.R.; MORENO, C.; TOSCANO, M.; DONAIRE, T.; MAESTRE, A. y PASCUAL, E. (1993): Geología y estructura de los yacimientos de sulfuros masivos de Aznalcóllar y Los Frailes. Symposium on the Polymetallic Sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora, Portugal, 1.9 1-16.
- SPARKS, R.S.J.; SELF, S. y WALKER, G.P.L (1973): Products of ignimbrite eruptions. *Geology*, 1, pp. 115-118.
- WHITNEY, J.A.; DORAIS, M.J.; STORMER, J.C.; KLINE, S.W. y MATTY, D.J. (1988): Magmatic conditions and development of chemical zonation in the Carpenter Ridge tuff, central San Juan volcanic field, Colorado. *American Journal of Science*, 288-A, 16-44.

ORE ZONE HYDROTHERMAL ALTERATION IN DRILL HOLE IGM-LS1, AT LAGOA SALGADA, GRÂNDOLA, PORTUGAL: A FIRST REPORT ON PYROPHYLLITE IN A CENTRAL STOCKWORK

J.M.R.S. RELVAS⁽¹⁾, F.J.A.S. BARRIGA⁽¹⁾, F.B.C.P. BERNARDINO⁽¹⁾, V.M.S. OLIVEIRA⁽²⁾ and J.X. MATOS⁽²⁾

(1) Dpto. Geologia. Univ. Lisboa. Portugal.

(2) Instituto Geológico e Mineiro. Portugal.

The formerly Serviço de Fomento Mineiro (at present Instituto Geológico e Mineiro, IGM) discovered, through drilling, the concealed Lagoa Salgada massive sulphide deposit in August 1992. The deposit is located 12 km NE of Grândola, in an area where the Paleozoic Iberian Pyrite Belt formations are buried under Tertiary and Quaternary rocks more than 120 metres thick. The area was the object of an exploration campaign for the first time, given the difficulties and high risk of the geological setting. The discovery results from the use of several, geology-directed and geologically interpreted, geophysical exploration methods, principally gravimetry and magnetometry. Other methods used and tested were resistivity, electrical sounding (VES), seismic, and magnetotelluric. The deposit contains a gossan of paleo-weathering and paleo-supergene enrichment at its top, more than ten metres thick, preserved by the overlying Tertiary sediments. The gossan grades downwards into massive sulphides, intersected for more than 60 metres, and limited underneath by a major fault, accompanied by large scale kaolinization (Oliveira and Matos, 1993; Oliveira et al., 1993).

The first drill-hole (LS1, February 1992), is located 400 metres to the SE of the Lagoa Salgada deposit. It intersected a sequence of felsic (and perhaps intermediate) metavolcanic rocks, strongly schistose and affected by very intense hydrothermal alteration (136-806.88m, approximately vertical). Alteration is so evident that it was possible to use it as the principal criterion to subdivide the rocks, given the absence of better litho-stratigraphic variations. Here we report on a detailed study of the hydrothermal alteration exhibited by the volcanic rocks intersected by the first drill-hole, LS1. The study was developed in the framework of the exploration project, and IGM is to be commended for this pioneering approach. Alteration studies were indeed part of the exploration tools that made the reconnaissance of the Lagoa Salgada deposit a major success.

The main features of interest detected through petrography, mineral chemistry and whole-rock geochemistry are as follows.

(1) Alteration related with ore precipitation (late-stage ore-zone alteration) predominates largely throughout the whole volcanic sequence, to such an extent that no feldspars, or relics, were found in thin section. Correspondingly, the rocks are strongly reduced (Fe³⁺ nearly absent).

(2) The detected ore-zone alteration is proximal with respect to the core of stockwork pipe systems. This could be deduced from the types of alteration that were found (see Barriga, 1990; Barriga and Fyfe, 1988; Barriga and Relvas, 1993; Relvas, 1991): Type 1 (central stockwork; chlorite + quartz + sulphides), and Type 2 (the peripheral halo of vein-controlled pervasive alteration; sericite + quartz + sulphides). The more distal, Type 3, ultraperipheral alteration was not found (subtle, reducing, quartz sulphides, Na-bearing sericite, paragonite; see also Massano et al., 1991).

(3) Detailed characterization of ore-zone alteration types proved to be capable of distinguishing fault planes with and without significant displacement, through the presence (or not) of major breaks in the variation of alteration types. This can be of great help in the

correct and thorough evaluation of drillholes.

(4) Type 1 alteration assemblages include sometimes hydrothermal pyrophyllite. This mineral occurs as well crystallized books up to 0.3 mm in diameter, in textural equilibrium with other ore-zone alteration minerals (quartz+sulphides+chloritesericite). Its presence suggests that the hydrothermal fluids responsible for the Lagoa Salgada stockwork may have been different from the usual in the most deposits in the Pyrite Belt. Precipitation of pyrophyllite suggests lower pH, and can take place at temperatures in excess of 400°C. Either of these would greatly facilitate higher concentrations of transition metals in the fluid, and therefore the Lagoa Salgada orebodies could be compositionally different from typical IPB massive sulphides (higher grades, different metal abundances, different ore types). This is indeed the case, as the available analytical data on massive sulphides show significant values of Pb, Zn, Sn, Cu, As, Hg, Sb, Cd, Au and Ag.

References

- BARRIGA, F.J.A.S. (1990): Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. In: RD Dallmeyer, E Martinez, eds, *Geology of Hercynian Iberia*. Springer - Verlag, 369-379.
- BARRIGA, F.J.A.S. and FYFE, W.S. (1988): Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitais (Aljustrel, Portugal). *Chem. Geol.* 69, 331-343
- BARRIGA, F.J.A.S. and RELVAS, J.M.R.S. (1993): Hydrothermal alteration as an exploration criterion in the IPB: facts, problems and future. I Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica (Évora, Outubro 1993), APIMINERAL - Associação Portuguesa da Indústria Mineral.
- MASSANO, C.M.R.; RELVAS, J.M.R.S. and BARRIGA, F.J.A.S. (1991): Na-bearing sericite as a guide to volcanogenic massive sulphide deposits: new data from the Gavião area (South Portugal). *GAC-MAC Joint Annual Meeting*, Toronto. *Canadian Mineralogist*, 29(1), A81.
- OLIVEIRA, V. and MATOS, J. (1993): Prospecção de sulfuretos maciços polimetálicos na Bacia Terciária do Sado-Metodologia utilizada na recente descoberta da jazida da Lagoa Salgada. I Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica (Évora, Outubro 1993), APIMINERAL - Associação Portuguesa da Indústria Mineral.
- OLIVEIRA, V.M.S.; MATOS, J.X., BENGALA, J.A.M.; SILVA, M.C.N.; SOUSA, P.O. and TORRES, L.M.M. (1993): Lagoa Salgada, um Novo Depósito na Faixa Piritosa Ibérica. *Bacia Terciária do Sado. Estudos, Notas e Trabalhos*, Instituto Geológico e Mineiro (Porto), 35, 55-89.
- RELVAS, J.M.R.S. (1991): *Estudo Geológico e Metalogenético da Área de Gavião, Baixo Alentejo*. Tese Equiv. Mestrado, Univ. Lisboa.
- RELVAS, J.M.R.S.; MASSANO, C.M.R. and BARRIGA, F.J.A.S. (1990): Ore zone hydrothermal alteration around the Gavião orebodies: implications for exploration in the Iberian Pyrite Belt. *VIII Semana de Geoquímica*, Lisboa.

DATOS DE DRX DE LA AUREOLA DE ALTERACION HIDROTHERMAL ASOCIADA A "MASA VALVERDE"

M. TOSCANO⁽¹⁾, J.M. MESA⁽²⁾ y G. RUIZ DE ALMODOVAR⁽¹⁾

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

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

El depósito de sulfuros masivos denominado "Masa Valverde" se localiza al Suroeste de Valverde del Camino (Huelva), en el flanco Sur del anticlinal de Valverde, a techo del primer vulcanismo ácido del Complejo Vulcano-Sedimentario en la región. La aureola de alteración hidrotermal asociada al muro de este depósito consiste en una zona interna clorítica con clorita-Fe, siderita y sericita-Ba rodeada por una zona sericítica donde aparecen sericitas de K-Na-Ba (Toscano et al., 1993).

En este trabajo se presentan los datos de DRX cualitativos y semicuantitativos referidos a la aureola de alteración. Se han aplicado las técnicas que normalmente se utilizan en la determinación de filosilicatos.

Los datos semicuantitativos obtenidos a partir de los difractogramas de polvo y A.O. quedan reflejados en la fig. 1.

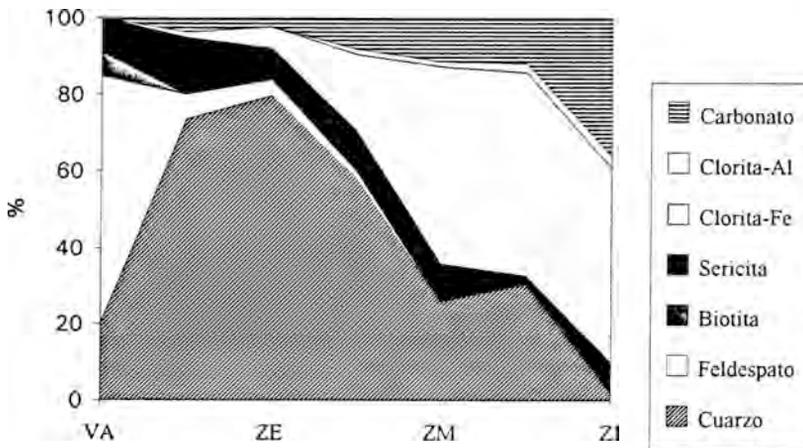


Fig. 1.- Perfil desde las rocas ácidas regionales hasta la parte más interna de la aureola de alteración. VA: rocas volcánicas ácidas; ZE: zona externa de la aureola de alteración; ZM: zona media; y ZI: zona interna.

Las sericitas se caracterizan por presentar un politipo $2M_1$ y un grado de paragonización comprendido entre 0.05 y 0.3, si bien en las muestras correspondientes a zonas más internas es difícil precisar dichos parámetros a consecuencia de la distorsión en la estructura cristalina inducida por el reemplazamiento incompleto por clorita. Su grado de cristalinidad varía de unas zonas o otras de la aureola de alteración, siendo mayor de 0.55 en las marginales y menores de 0.37 para las de la zona central.

Las cloritas estudiadas corresponden al politipo IIb y se caracterizan por tener valores de $(I_{002}+I_{004})/I_{003}$ (Petruk, 1964) comprendidos entre 8.1 y 9.8, que se correlacionan con una variación de la relación Fe/Fe+Mg entre 0.7 y 0.85. Por otra parte, se observa que la relación de intensidades I_{002}/I_{001} decrece en profundidad, lo cual se relaciona con disminución relativa del Fe con respecto al Mg. La relación Fe/Mg tiene siempre valores superiores a 3. En las zonas más cloritizadas se han identificado junto a las cloritas chamosíticas, cloritas alumínicas, que permanecieron intactas tras el ataque con ácido sulfúrico 1N.

Los carbonatos son siderita y dolomita, con mayor proporción de siderita en la zona más interna de la aureola de alteración, y aumento de la proporción de dolomita con la profundidad, lo cual se correlaciona con la variación en profundidad de las cloritas.

Por último, debemos destacar la efectividad de la evaluación cualitativa y semicuantitativa por DRX para detectar zonas de alteración hidrotermal asociadas a sulfuros masivos, así como en la identificación de criterios de polaridad, pues las relaciones clorita/sericita y siderita/dolomita se correlacionan claramente con la posición de las muestras con respecto al núcleo del sistema hidrotermal.

Agradecimientos

A la Empresa Nacional Adaro, especialmente al Dr. Jesús Ramírez Copeiro del Villar y a D. Sebastián Maroto. Grupo de Investigación nº 4067 de la Junta de Andalucía .

Referencias

- PETRUK, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the x-ray diffractometer. *Am. Mineral.*, 49, 61-71.
- TOSCANO, M.; RUIZ DE ALMODOVAR, G.; PASCUAL, E. y SAEZ, R. (1993): Hydrothermal alteration related to the Masa Valverde massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. In: *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Fenoll Hach-Alf, Torres-Ruiz & Gervilla (eds), 389-392.

VARIACION COMPOSICIONAL DE LAS SERICITAS DE ALTERACION HIDROTERMAL EN SULFUROS MASIVOS: "MASA VALVERDE" (HUELVA)

M. TOSCANO, G. RUIZ DE ALMODOVAR y R. SÁEZ

Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

"Masa Valverde" es un depósito de sulfuros masivos recientemente descubierto por la E. N. Adaro, y localizado en la parte meridional de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), a 9 Km de Valverde del Camino (Huelva). Se sitúa a techo del primer episodio volcánico ácido del CVS y oculto bajo una importante columna de materiales (>400 m) correspondientes al resto del CVS y al Grupo Culm.

El objetivo de este estudio es la caracterización de las sericitas asociadas a la alteración hidrotermal que acompaña al depósito de "Masa Valverde", y está basado principalmente en datos de análisis químicos puntuales por microsonda electrónica (CAMECA SX-50), se han realizado en la Universidad de Granada.

La sericita es un mineral común en zonas de alteración asociadas a depósitos de sulfuros masivos. En el caso de "Masa Valverde", presentan un amplio rango composicional siendo significativos, en algunos casos, altos contenidos en Na y/o Ba.

En general, el tamaño de grano es fino (<0.5 mm) y aparecen dispersas de manera generalizada en las rocas y pseudomorfizando a otras fases minerales, principalmente a feldspatos. Su composición general refleja un componente celadonítico de moderado a muy bajo con valores Si entre 6 y 6.45 por fórmula unidad calculada para 22 O. En función de los cationes interfoliares se pueden distinguir tres grupos: potásicas, sódicas y ricas en Ba.

Las sericitas potásicas son las más abundantes, aparecen en la parte externa del sistema hidrotermal y suelen presentar un tamaño de grano algo superior a otras sericitas. Composicionalmente se caracterizan por tener un carácter más celadonítico y menos fengítico.

Las sericitas paragoníticas aparecen en las zonas externas y puntualmente en zonas internas de la aureola de alteración. En estas sericitas el Na₂O llega a representar un 6.5% en peso. Presentan contenidos en Si inferiores a 6.25 por fórmula unidad, próximo al valor ideal de 6, y algo menor que el de las sericitas de K que aparecen en las mismas rocas alteradas; asimismo, presentan mayor carácter fengítico y menor celadonítico que éstas.

Las micas ricas en Na se corresponden con una fase tardía de la alteración hidrotermal, y su formación está relacionada con fluidos ricos en Na. Estos fluidos pueden proceder de la desestabilización de plagioclasas de la zona interna de la aureola, o bien se pueden corresponder con entrada en el sistema de agua marina poco modificada.

Las sericitas ricas en Ba se localizan en las zonas más internas del sistema hidrotermal, donde aparecen como pequeñas láminas (<0.2 mm) subidiomorfas con una birrefringencia baja (0.010). Composicionalmente, llegan a tener un 5.78% en peso de BaO y, al igual que las paragoníticas, tienen un carácter más fengítico y menos celadonítico que en las sericitas de K.

En la estructura de estas sericitas el Ba sustituye al K produciendo una descompensación significativa de cargas, la cual es contrarrestada por la sustitución de Si por Al. Este mecanismo no parece ser la única explicación, ya que hay una correlación positiva entre contenidos en Ba y Fe + Mg, la cual se interpreta como la existencia de sustitución de cationes divalentes por aluminio, sustitución que también estaría acoplada con la de Ba por

K. Mecanismos de sustitución similares están descritas en aureolas de alteración de yacimientos de tipo Kuroko (Shimoda et al., 1974).

La presencia de micas ricas en Ba sugiere una lenta percolación de las aguas marinas, para la total reducción de los sulfatos marinos, pues la reacción entre el Ba y el ión sulfato es rápida, y una mezcla sustancial de los fluidos mineralizadores con agua marina no modificada podría provocar la precipitación de barita en vez de sericita rica en Ba (Ohmoto et al., 1983).

Por último, la relación K/Ba en las sericitas hidrotermales puede ser una herramienta útil para la modelización de zonaciones en aureolas de alteración hidrotermal asociadas a los yacimientos de sulfuros masivos en la FPI.

Agradecimientos

A la Empresa Nacional Adaro, especialmente al Dr. Jesús Ramírez Copeiro del Villar y a D. Sebastián Maroto. Grupo de Investigación nº 4067 de la Junta de Andalucía.

Referencias

- OHMOTO, H.; MIZUKAMI, M.; DRUMMOND, S.E.; ELDRIDGE, C.S.; PISUTHA-ARNOND, V. y LENAGH, T.C. (1983): Chemical processes of Kuroko formation. *Econ. Geol. Monograph* 5, 570-604.
- SHIMODA, S.; KOHYAMA, N. y ISHIKAWA, Y. (1974): *J. Mineral. Soc. Japan*, 11, 169.
- TOSCANO, M.; RUIZ DE ALMODOVAR, G.; PASCUAL, E. y SAEZ, R. (1993): Hydrothermal alteration related to the Masa Valverde massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. In: *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Fenoll Hach-Alf, Torres-Ruiz & Gervilla (eds), 389-392.

MINERALOGÍA DE LAS ZONAS DE ALTERACIÓN CLORÍTICA ASOCIADAS A LOS SULFUROS MASIVOS DEL ÁREA DE AZNALCÓLLAR

G. RUIZ DE ALMODÓVAR⁽¹⁾, E. PASCUAL⁽¹⁾, E. MARCOUX⁽²⁾, R. SÁEZ⁽¹⁾ y M. TOSCANO⁽¹⁾

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

(2) BRGM. Orleans. France.

El área minera de Aznalcóllar (Sevilla) se localiza en el extremo SE de la Faja Pirítica, muy próxima al límite N de la Cuenca del Guadalquivir. En el área se conocen varias minas antiguas y dos yacimientos supergigantes, el de Aznalcóllar, ya prácticamente agotado y el de Los Frailes, reconocido por medio de sondeos y todavía sin explotar. En este trabajo se recogen datos acerca de la mineralogía y geoquímica de las zonas de alteración hidrotermal clorítica asociadas a estos dos últimos yacimientos.

Tanto Aznalcóllar como Los Frailes aparecen en la parte inferior del Complejo Vulcano Sedimentario (CVS) a techo del V_{A1} , constituido en este área por tufitas, tobas con fragmentos de vidrio (Pascual et al., 1994) y tobas con ojos de cuarzo, e intercalados y/o en cambio de facies con pizarras negras. Por encima de los sulfuros masivos se encuentra el V_{A2} , que es de composición dacítica, y una serie felsítica esencialmente epiclástica (Pons et al., 1993). Los materiales del CVS y del PQ (pizarras y cuarcitas del Devónico), que también aflora en la región, están intensamente deformados y afectados por una compleja tectónica que dió lugar a una estructura imbricada, siendo frecuente la repetición y superposición de materiales en flanco normal por medio de fallas inversas (Pons et al., 1993).

La alteración clorítica sólo se desarrolla en los materiales del muro de los sulfuros masivos (pizarras negras, tufitas y tobas de fragmentos de vidrio). En Los Frailes se localiza en su posición normal, pero en Aznalcóllar aparece por encima del nivel principal de sulfuros masivos, en relación de contacto mecánico. Al igual que en otros yacimientos de la Faja Pirítica, la zona clorítica es la más interna de la aureola de alteración hidrotermal, y pasa gradualmente a una zona sericítica y ésta a su vez a las rocas regionales (Toscano et al., 1993). Coincidiendo en parte con las zonas internas de las aureolas existen mineralizaciones de stockwork, de interés económico sólo en Aznalcóllar.

Los minerales presentes en la zona de alteración clorítica son cloritas, cuarzo, carbonatos, sericita, rutilo y circón, acompañados por pirita, calcopirita, esfalerita, galena, tetraedrita, arsenopirita, cobaltina y pirrotina. Los fenocristales de plagioclasas y los fragmentos líticos o de vidrio, existentes en las tobas originales, están reemplazados por cuarzo o por clorita. Además se han encontrado pseudomorfos silicificados de anfíbol, que no parecen corresponder con anfíboles magmáticos, sino con una fase precoz de la alteración hidrotermal.

Los análisis de las cloritas por microsonda electrónica (CAMECA SX50, BRGM Orléans), ponen de manifiesto que son esencialmente ripidolitas y pycnocloritas según la clasificación de Hey. Su composición, para la relación $Fe/(Fe+Mg)$, varía entre 0.70 y 0.35 aproximadamente, siendo más ricas en Fe en las partes más internas de la aureola de alteración y más magnésicas hacia las más externas, con una gradación composicional hasta las cloritas regionales cuya relación $Fe/(Fe+Mg)$ se sitúa entre 0.35 y 0.20. También hay una variación gradual para la relación Si/Al , con mayor contenido en Al para las cloritas más internas en la aureola de alteración. Esto se relaciona con una variabilidad en la temperatura (determinada según Walshe, 1986 y Tornos, 1990), entre 272 y 240°C para las cloritas de alteración hidrotermal, y entre 235 y 200°C para las cloritas regionales.

La mineralización de stockwork está caracterizada por la presencia de cobaltina, la cual ha sido citada también por Marcoux y Moelo (1993) en los stockwork de Tharsis y Rio Tinto. La cobaltina aparece en pequeños cristales junto a pirita y calcopirita y asociada a las cloritas más ricas en Fe y Al, su composición (CAMECA SX50, BRGM-Orléans y Universidad de Oviedo), se aproxima al término extremo pues sólo tiene del orden del 3% en Fe y 300ppm de Ni, su temperatura de estabilidad alrededor de 300°C (Klemm, 1965), se aproxima bastante a la temperatura más alta determinada en las cloritas que le acompañan.

Se pueden distinguir las siguientes asociaciones de sulfuros: 1) pirita, pirrotina, cobaltina, calcopirita; 2) pirita, calcopirita, esfalerita, arsenopirita-Co, tetraedrita; 3) pirita, calcopirita, esfalerita, arsenopirita, tetraedrita, galena, que se relacionan con zonas cada vez más externas en la aureola de alteración. La última asociación también es frecuente en la zona de alteración sericitica. Los carbonatos varían su composición desde sideritas, en las zonas internas, a calcitas y dolomitas, en las zonas externas y fuera de la aureola de alteración.

En muchos casos, la complejidad estructural oculta, o hace difícil identificar, los rasgos que definen el carácter zonal de las aureolas de alteración asociadas a los sulfuros masivos de la Faja Pirítica. Esa complejidad estructural es extrema en el área de Aznalcóllar. A pesar de ello, en Aznalcóllar y Los Frailes es posible reconocer una zonación mineralógica en sus aureolas de alteración hidrotermal, puesta de manifiesto por la variación de la composición de las cloritas, los carbonatos y la arsenopirita, que se correlaciona a su vez con la variación de las asociaciones de sulfuros. Esta zonación mineralógica aparece como consecuencia de un gradiente térmico relacionado con el carácter focal de las emisiones hidrotermales.

Agradecimientos

A Andaluza de Piratas S.A. por las facilidades dadas para llevar a cabo las tareas de campo. A los Servicios de microsonda electrónica del BRGM en Orléans y de la Universidad de Oviedo. Este trabajo forma parte de un proyecto financiado por la C.E.C. (contrato BRE II - CT92 - 0299). Grupo de investigación nº 4067 de la Junta de Andalucía.

Referencias

- KLEMM, D.D. (1965): Synthesen und analysen in der Dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS₂-CoS₂-NiS₂. N. Jb. Miner. Abh., 103, 205-255.
- MARCOUX, E. y MOELO, Y. (1993): Comparative mineralogy of massive and stringer sulphide ore deposits in Southern Spain. In Current Research in Geology Applied to Ore Deposits, P. Fenoll, J. Torres-Ruiz & F. Gervilla (eds). University of Granada, 343-345.
- PASCUAL, E.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; SÁEZ, R.; TOSCANO, M. y DONAIRE, T. (1994): Petrología y geoquímica de tobas vítreas del área de Aznalcóllar. Bol. Soc. Esp. Min., 17-1, 155-156.
- PONS, J.M.; SÁEZ, R.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; LÓPEZ, J.R.; MORENO, C.; TOSCANO, M.; DONAIRE, T.; MAESTRE, A. y PASCUAL, E. (1993): Geología y estructura de los yacimientos de sulfuros masivos de Aznalcóllar y Los Frailes. Symposium on the polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora 19,1-16.
- TORNOS, F. (1990): Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central español. Tesis doctoral. Univ. Complutense. Madrid.
- TOSCANO, M.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; PASCUAL, E. y SÁEZ, R. (1993): Hydrothermal alteration related to the "Masa Valverde" massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. In Current Research in Geology Applied to Ore Deposits, P. Fenoll, J. Torres-Ruiz & F. Gervilla (eds). University of Granada, Spain, 389-392.
- WALSHE, J.L. (1986): A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. Econ. Geol. 81, 681-703.

MODELO DE ZONACION PARA EL YACIMIENTO DE SULFUROS MASIVOS POLIMETALICOS DE "ARROYO LOS FRAILES"

J.M. PONS y A.J. MAESTRE

Andaluza de Piritas S.A. Aznalcóllar, Sevilla.

El área minera de Aznalcóllar está situada en el extremo SW de la Faja Pirítica Ibérica, en la provincia de Sevilla (España), al borde de la cuenca Neógena de la Depresión del Guadalquivir. Comprende varios yacimientos de sulfuros masivos polimetálicos como son los de Aznalcóllar, Caridad y Los Frailes.

El yacimiento de Los Frailes, situado a unos 1000 metros de la corta de Aznalcóllar encaja dentro de una secuencia vulcano sedimentaria ocupando la misma posición estratigráfica que el yacimiento de Aznalcóllar. Presenta dirección E-W y buza entre 30° y 50° al Norte en el flanco normal de una estructura antiforme modificada por fallas inversas. Estas fallas a veces son subparalelas a la estratificación, y producen superposición de diferentes escamas de sulfuros masivos. Están cortadas a su vez por fallas normales de dirección N-S que provocan desplazamientos de algunos metros entre los distintos bloques de la estructura.

La esfalerita y la galena aparecen en bandas sedimentarias con una continuidad lateral de varios metros, siendo este el rasgo más importante en el control de la distribución de leyes en todo el yacimiento.

El cobre presenta una distribución bastante homogénea dentro del yacimiento, siendo los minerales más representativos tetraedrita y calcopirita.

La relación Pb/Zn se mantiene constante en todo el yacimiento con valores medios 0,6-0,7 siendo esta relación la misma para los yacimientos de Aznalcóllar y Caridad. Se ha comparado con las relaciones Pb/Zn en "El Tintillo", otros yacimientos de sulfuros masivos polimetálicos de la Faja Pirítica Ibérica y el yacimiento de "Ländag" en Suecia, que han arrojado valores diferentes a los de los yacimientos del área minera de Aznalcóllar, y se considera que la relación Pb/Zn puede llegar a ser un rasgo metalogénico que permita diferenciar entre los distintos yacimientos de sulfuros masivos polimetálicos de la Faja Pirítica Ibérica.

La relación Cu/Pb+Zn es inversa en todo el yacimiento, aumentando los valores de Cu cuando disminuyen los de Pb+Zn.

Se han encontrado además correlaciones estadísticas entre elementos minoritarios (Ag, Hg, Bi, Sb, Tl y As).

En base a los datos analíticos y teniendo en cuenta las variaciones composicionales se ha desarrollado un modelo tridimensional de distribución de leyes, el cual ha sido la base para la elaboración de un Modelo de Bloques con el que se afrontará en un futuro próximo la explotación del yacimiento de Los Frailes.

SULFUR ISOTOPIC EVIDENCE FOR THE GENESIS OF DISTINCT MINERALIZATIONS IN THE BLEIDA COPPER DEPOSIT (MOROCCO)

M. LEBLANC⁽¹⁾ and M. ARNOLD⁽²⁾

(1) Lab. Geofluides-Bassins-Eau (URA CNRS), Univ. Montpellier, France.

(2) Centre Recherches Petrographiques et Géochimiques (CNRS), NANCY, France.

The sulfur isotope patterns of magmatic and biogenic sulfides are clearly different (Ohmoto, 1972): magmatic sulfides have a narrow $\delta^{34}\text{S}$ range around zero, whereas biogenic sulfides show large scatter with light isotope enrichment. The copper ore deposits of Bleïda, Morocco, which are ascribed to synsedimentary hydrothermal processes related to felsic volcanism (Leblanc and Billaud, 1978, 1990), show the widest range of sulfur isotopic values, from -45.6‰ to $+46.8\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$, ever found in a single ore district. The aim of this paper is to present these uncommon isotopic data and to discuss their wide range considering mechanisms of ore deposition and possible sources for sulfur.

Bleïda is located in the central part of the Anti-Atlas. The Bleïda area corresponds to an upper Proterozoic continental margin along the northern border of the West African craton. The evolution of the continental margin comprises (i) a rifting stage of a shallow continental shelf, accompanied by the emplacement of a 600m-thick pile of shallow water submarine basalts, and (ii) a strong subsidence stage resulting in deep-water sedimentation of pyritic black shales, accompanied by basaltic and felsic volcanism, and overlain by turbidite fans. The lower copper horizon (SM or southern mineralized horizon) is located in a lower felsic volcanic horizon developed on the basaltic pile. It contains several lenses of disseminated copper sulfide ores (2.5-3.5% Cu), along the borders of felsic volcanic domes, in waterlain felsic tuffs, interbedded with pyritic black shales, and overlying magnetite-rich felsic lavas and breccias.

The upper copper horizon (NM or northern mineralized horizon) includes three main lenses of laminated high-grade ore (6-9% Cu) lying conformably at the top of the pelagic black shale unit, within a 20m-thick volcanoclastic felsic horizon which mainly comprises pyritic tuffs and silts that rest upon an hematite-bearing jasper marker bed.

The two mineralized horizons of Bleïda have the same simple mineralogy (bornite, chalcopyrite, pyrite) and display a mineral zoning in this order, from core to borders of the orebodies. From textural and mineralogical evidence, it appears in NM that copper sulfides were superimposed on pyrite-bearing felsic tuffs and that the pyrite recrystallized and was replaced by chalcopyrite. The successive hydrothermal influxes were triggered by increased subsidence which amplified the expulsion of brines (at about 250°C) from sediments or from deep-seated reservoirs; there is geochemical evidence for a possible genetic relationship between felsic magmatism and hydrothermal fluids (Leblanc and Billaud, 1990). Copper was probably leached from the basaltic pile in the lowest part of the convective system, as attested by their strong alteration and very low copper and sulfur contents (< 20 ppm and <50 ppm, respectively, on average).

Significant differences occur between NM and SM: the northern ores (NM) show negative values, except two samples, and have an average $\delta^{34}\text{S}$ value of $-18.2\pm 12.7\text{‰}$, whereas the southern ores (SM) display positive values, from $+17.2$ to $+46.8\text{‰}$, and an average of $+31.3\pm 13.1$. Some variations may be related to sulfide mineralogy mainly in NM, for example, where pyrite is isotopically lighter than copper sulfides. There, the pyrite-rich samples are strongly depleted in the heavy isotope, this includes a pyritic felsic tuff of the mineralized horizon sampled far away from the copper lenses. In lens 107, grading from the outer pyrite zone to the central part of the copper sulfide zones, with decreasing amounts of modal pyrite, the average isotopic values for chalcopyrite increase from -45 to -2‰ .

Considering that values far from zero and a wide range of $\delta^{34}\text{S}$ are strongly indicative of isotopic fractionation during biogenic processes (Nielsen, 1979), the NM sulfides of Bleida can be considered as light biogenic sulfides. Following the model of Croxford et al. (1975) for exhalative deposits, when a sulfur deficient ore fluid enters into a sediment bed rich in primary biogenic pyrite, the latter will be partly consumed for the deposition of base metal sulfides and the $\delta^{34}\text{S}$ trend of these "hydrothermal" sulfides will partly reflect the $\delta^{34}\text{S}$ trend of the primary sulfide content (Nielsen, 1979). A model of progressive recrystallization, then dissolution and replacement, of the pre-existent biogenic pyrite by reaction with Cu-rich and S-poor hydrothermal fluids can be proposed to explain the negative sulfur isotopic signature, and the mineral and isotopic zoning of the Bleida NM copper sulfide lenses.

The strong ^{34}S enrichment and the wide $\delta^{34}\text{S}$ range (+17.3 to +46.8 ‰) of sulfides from the southern mineralized horizon, which is associated with felsic volcanism overlying the thick basaltic pile, is much more striking. Sulfur of volcano-sedimentary sulfides is generally a mixing, in various degrees, of magmatic sulfur and of sulfur from seawater sulfates; consequently, the resulting $\delta^{34}\text{S}$ can only be slightly positive. A Rayleigh distillation process can be suggested to explain this uncommon $\delta^{34}\text{S}$ range: in a degassing magma, under decreasing temperature conditions and for a pyrite-magnetite-pyrrhotite buffer, there is displacement of the $\text{SO}_2\text{-SH}_2$ equilibrium ($\text{SO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SH}_2 + \text{O}_2$) which is accompanied by isotopic fractionation (Zheng, 1990) resulting in a progressive ^{32}S enrichment of SH_2 ; consequently the residual magmatic sulfur is progressively enriched in heavy isotope, under conditions of high $f\text{O}_2$ (Zheng, 1990), and the sulfides crystallizing from this residual magmatic sulfur source will exhibit high positive $\delta^{34}\text{S}$ values.

Conclusions:

(1) - The Bleida copper district comprises a lower volcanogenic mineralized horizon (southern mineralized horizon) and an upper volcanosedimentary mineralized horizon (northern mineralized horizon) which have contrasting $\delta^{34}\text{S}$ values, from +17 to +47 ‰, and from -2 to -46 ‰, respectively.

(2) - The light $\delta^{34}\text{S}$ values of the northern ore deposits are ascribed to a progressive replacement of pre-existing sedimentary pyrite that had been enriched in ^{32}S by biogenic fractionation by hydrothermal copper sulfides. The copper sulfides have progressively heavier values towards the hydrothermal feeder zones.

(3) - The striking $\delta^{34}\text{S}$ enrichment for the southern mineralized horizon can be explained by the effect of sulfur degassing, under high $f\text{O}_2$ conditions, of the underlying basaltic pile.

(4) - Consequently, helpful features for exploration are: (i) the presence of strongly altered basalts and magnetite-bearing volcanics below the lower mineralized horizon (SM); (ii) the presence of pyrite-rich sediment-beds for the upper mineralized horizon (NM).

References

- CROXFORD, N. J. W.; GULSON, B. L. and SMITH, J. W., (1975): The McArthur deposit : A review of the current situation: *Mineralium Deposita*, 10, 302-304.
- LEBLANC, M. and BILLAUD, P., (1978): A volcano-sedimentary copper deposit on a continental margin of Upper Proterozoic age : Bleida (Anti-Atlas, Morocco) : *Economic Geology*, 73, 1102-1111.
- LEBLANC, M. and BILLAUD, P., (1990): Zoned and recurrent deposition of Na-Mg-Fe-Si-exhalites and Cu-Fe-sulfides along synsedimentary faults (Bleida, Morocco) : *Economic Geology*, 85, 1759-1769.
- NIELSEN, H., (1979): Sulfur isotopes : In *Lectures in Isotope Geology*, E. Jäger and J.C. Hunziker edit., Springer-Verlag, Berlin, 283-310.
- OHMOTO, H., (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits : *Economic Geology*, 67, 551-578.
- ZHENG, Y-F. (1990): The effects of Rayleigh degassing of magma on sulphur isotope composition : a quantitative evaluation : *Terra Nova*, 2, 74-78.

COMPOSICION MINERALOGICA, QUIMICA E ISOTOPICA DE LAS MINERALIZACIONES DE BARITA DE AVELEDA (BRAGANÇA, PORTUGAL)

M.C. MORO⁽¹⁾, F.A. BARROS⁽²⁾, M.L. CEMBRANOS⁽¹⁾, A. FERNANDEZ⁽¹⁾ y L. PEREZ DEL VILLAR⁽³⁾

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

(2) Prominas. Braga. Portugal.

(3) Dpto. de Técnicas Geológicas del CIEMAT. Madrid.

Las mineralizaciones estudiadas están asociadas a los metasedimentos silúricos, de naturaleza volcanosedimentaria, del subdominio CentroTransmontano de Ribeiro (1974), situados a unos 30 Km al NE de Bragança en la región NE de Portugal próxima a la frontera con España.

En estas mineralizaciones situadas, concretamente en el paraje denominado "Alto de la Caroeira", a unos 500 m al S de la localidad de Aveleda, se reconocen con bastante dificultad labores de explotaciones antiguas realizadas por galería y a cielo abierto para la extracción de la barita masiva. Desde 1988 hasta prácticamente la actualidad, el Dr. Barros de la Empresa de Geología y Minas L.D.A. (PROMINAS) viene realizando numerosos trabajos de prospección y valoración en dichas mineralizaciones. De forma preliminar, éstas fueron estudiadas desde un punto de vista mineralógico y químico por Moro et al. (1993a).

En la mina de Aveleda, la mineralización estudiada presenta morfología lenticular y esta constituida por niveles de barita masiva de 1,20 m de potencia que, alternan con otros esencialmente silíceos, y ocasionalmente baríticos que contienen abundantes feldespatos de Na-K-Ba y sulfuros, fundamentalmente pirita, en su composición. Todo este cuerpo mineralizado presenta una dirección NW-SE y una disposición prácticamente subvertical y, se encuentra interestratificado en los esquistos verdes y en las tobas volcánicas ácidas verdosas y amarillentas del complejo volcanosilíceo del subdominio CentroTransmontano (Barros, 1990).

En este trabajo se describen las características mineralógicas y químicas de los minerales que constituyen esta mineralización, fundamentalmente barita, pirita, feldespatos de Na-K-Ba y moscovita observándose, en todos ellos, contenidos positivamente anómalos (%) en V, Cr y Ba, semejantes a los que Russel (1988) y Pan y Fleet (1991) describieron en los feldespatos autigénicos de Na-K-Ba y moscovitas asociadas a mineralizaciones de Ba tipo Sedex. Por otra parte, los $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la barita, cuyos valores oscilan entre + 29,50 - 30,49 y +14,8‰ respectivamente, son también semejantes a los de las baritas existentes en el Sinforme de Alcañices (Zamora), prolongación de la región Transmontana portuguesa en España.

En consecuencia, estas mineralizaciones estudiadas corresponden, en principio, a mineralizaciones tipo Sedex, al igual que las existentes en la provincia de Zamora (Moro et al., 1993b).

Este trabajo se ha realizado en el marco de los Proyectos de Investigación Nº PB91-0563 y SA-15/09/92, subvencionados por la D.G.I.C.Y.T. (M.E.C.) y la Comunidad Autónoma de Castilla y León.

Referencias

- BARROS, F.A. (1990): Cartografía geológica de la concesión minera "Alto de la Caroeira", Aveleda (Bragança, Portugal). Informe Inédito. Prominas.
- MORO, M.C.; BARROS, F.A.; GIL, M. y GARCIA, A.(1993a): A preliminary study of the stratiform barites of Aveleda (NE Transmontano, Portugal). *Metallogeny of Collisional Orogens of the Hercynian Type*.
- MORO, M.C.; PÉREZ DEL VILLAR, L. y CEMBRANOS, M.L. (1993b): Stratiform barite ore deposits in Palaeozoic rocks, Province of Zamora (Spain). In "Metallogeny of Collisional Orogens", *Proceedings of the IAGOD Erzgebirge Meeting*. Eds. R. Seltmann, H. Kämpf and P. Möller.(en prensa).
- PAN, Y. y FLEET, M.E. (1991): Barian feldspar and barian -chromian muscovite from the Hemlo area, Ontario, *Canadian Mineralogist*, 29, 481-198.
- RIBEIRO. (1974): Contribution a l'etude tectonique de Tras-os-Montes Oriental. *Serv. Geol. de Portugal. Mem. 24 (Nova Serie)*, 1-168.
- RUSSELL, M.J. (1988): Chimneys, chemical gardens and feldspar horizons±pyrrhotine in some Sedex deposits: aspects of alkaline environments of deposition. *Proceeding of the Seventh Quadernial IAGOD Symposium*. 183-190.

MINERALIZACIONES SEDIMENTARIO-EXHALATIVAS DEL CARBONIFERO DEL SW DE LAS CORDILLERAS COSTERAS CATALANAS

J.C. MELGAREJO⁽¹⁾ y C. AYORA⁽²⁾

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona.

(2) Institut Ciències de la Terra Jaume Almera-CSIC.

Las series carboníferas del SW de las Cordilleras Costeras Catalanas reposan de forma discordante sobre un basamento que abarca materiales de edad posiblemente precámbrica hasta Devónico Superior. Existen asimismo discordancias internas dentro de las unidades carboníferas, a la vez que acusadas variaciones de potencia y facies. Así, en el sector de Valls la serie carbonífera está representada por unos 80 m de calizas de edad Viseense-Namuriense A, que yacen discordantes sobre cuarcitas del Cámbrico Inferior y que representan una sedimentación condensada. En la Sierra de Miramar se puede reconocer un tramo basal de unos 80 m de potencia comprendiendo basaltos alcalinos espilitizados, cuerpos olistostrómicos de calizas de edad Silúrica, pizarras con nódulos fosfatados y liditas, sobre el que yacen discordantes series detríticas gruesas de edad Viseense (con cuerpos olistostrómicos de calizas de edad Silúrica) y series más finas de edad Namuriense. En series trazadas en el Priorato, Baix Camp y Sierra de Prades la serie carbonífera comienza a menudo con un tramo de hasta 10 m de potencia de liditas que representan el Toumasiense; siguen hasta 400 m de tramos detríticos gruesos que representan el Viseense y hasta 400 de tramos más finos de edad Namuriense-A. La serie carbonífera se completa en todos los sectores indicados con series turbidíticas de espesor de orden kilométrico. El modelo de cuenca propuesto (Melgarejo, 1993) estaría controlado por fallas sinsedimentarias con juego distensivo durante el Carbonífero Inferior. Estas fallas durante las etapas compresivas hercínicas son reactivadas como cabalgamientos.

Las series carboníferas contienen mineralizaciones estratiformes en diversos de los tramos indicados. En los tramos de liditas basales existen niveles de potencia métrica con mineralización de Mn (Melgarejo y Ayora, 1992). En las series viseenses existen abundantes diseminaciones de esfalerita, galena, calcopirita, scheelita y sulfuros de Fe en sedimentos detríticos gruesos, y sólo se ha reconocido un único cuerpo de sulfuros masivos de mineralogía análoga a la anterior (depósito de l'Argentera). Está intercalado en un intervalo pelítico y en el que pueden reconocerse estructuras de corriente indicativas de removilización en un ambiente sedimentario energético.

Las series pelíticas de edad namuriense contienen dos depósitos de sulfuros masivos con mineralización de Pb, Zn, Cu, Ag y W (Mas del Mestre y Ulldemolins). Ambos presentan zonación, lateral o vertical, y pasan lateralmente a sedimentos anómalos (clorititas, albititas, rocas con escapolita).

En las turbiditas superiores la mineralización es muy rara, y se limita a diseminaciones de $Zn \pm Pb \pm Cu \pm W$ en los términos arenosos, estando ausente en los intervalos pelíticos. Este tipo de mineralización se ha reconocido sólo en un caso (Cornudella).

Todos estos depósitos, al igual que los sedimentos encajantes, han sido afectados por el metamorfismo regional (grado muy bajo a anquimetamórfico), por las diversas fases de deformación hercínica y, en algunos casos, por el metamorfismo de contacto de granitoides tardihercínicos y la estructuración alpina.

Este conjunto de depósitos se clasifican entre los exhalativos atendiendo al carácter

estratiforme de la mineralización, a su zonación y a la asociación a sedimentos de mineralogía anómala que corresponden a otros tipos de sedimentos exhalativos. Por otra parte, su desvinculación espacial con el vulcanismo (aunque éste está representado en la cuenca), su emplazamiento en sedimentos terrígenos submarinos y el marco geodinámico (contexto extensional, con la sedimentación controlada por fallas sinsedimentarias que determinan cambios bruscos de facies) son también criterios para encuadrarlas en el tipo sedimentario-exhalativo (sedex).

En la evolución metalogenética del área hay que tener en cuenta la existencia de preconcentraciones en el basamento pre-carbonífero, ya sea en forma de mineralizaciones propiamente dichas (diseminaciones de sulfuros en series de edad posiblemente precámbrica, Melgarejo y Ayora, 1990, diseminaciones y niveles masivos de sulfuros en series de edad silúrica, Jorge y Melgarejo, 1993) o en forma de fondos geoquímicos elevados (pizarras negras en las series precámbricas, silúricas y devónicas infrayacentes). Estas preconcentraciones, así como un marco geodinámico extensional facilitarían la aplicación a nuestro caso del modelo genético de células hidrotermales de Russell (1983). Por otra parte, la preservación de los depósitos exhalativos está condicionada por el régimen energético del medio sedimentario en que los fluidos hidrotermales descargan: si el medio es muy energético la mineralización es generalmente dispersada (Viseense, Namuriense Superior a Westfaliense), mientras que si el medio es menos energético con predominio de sedimentación fina, la mineralización se preserva (Namuriense).

Referencias

- JORGE, S. y MELGAREJO, J.C. (1993): Mineralizaciones estratiformes con REE-PGE-Cu-Zn-V-Cr-P en series silúricas de la Sierra de Prades, Cadenas Costeras Catalanas. Bol. Soc. Esp. Min., 16-1, 61-62.
- MELGAREJO, J.C. (1993): Estudio geológico y metalogenético del Paleozoico del Sur de las Cordilleras Costeras Catalanas. Col. Memorias ITGE.
- MELGAREJO, J.C. y AYORA, C. (1990): Escapolita en metasedimentos precarboníferos del Priorato, Cataluña. Bol. Soc. Esp. Min., 13, 43-49.
- MELGAREJO, J.C. y AYORA, C. (1992): Mineralizaciones sedex de manganeso en tramos basales de la serie carbonífera del Priorato-Sierra de Miramar (Cataluña). Bol. Geol. Min., 103-3, 136-142.
- RUSSELL, M.J. (1983): Major sediment-hosted exhalative zinc + lead deposits: formation from hydrothermal convection cells that deepen during crustal extensions. In: Sangster, D. F. (ed.): MAC Short Course in sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits, 251-282.

LAS MINERALIZACIONES SEDIMENTARIO-EXHALATIVAS CARBONIFERAS DEL MAS DEL MESTRE, ALFORJA, CATALUÑA: ZONACION, ESTRUCTURA Y MINERALOGIA

S. JORGE⁽¹⁾, J.C. MELGAREJO⁽²⁾ y C. AYORA⁽³⁾

(1) Dpto. C. Experimentales y Geodinámica, Burgos.

(2) Dpto. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals, Univ. Barcelona.

(3) Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera-CSIC.

Las mineralizaciones del Mas del Mestre se sitúan en el Macizo del Priorato, al W de la población de Alforja (Baix Camp, Tarragona), en series carboníferas que afloran en el núcleo de un anticlinal hercínico de gran radio y dirección NW-SE. Se han localizado 6 afloramientos que corresponden a otras tantas labores mineras de reconocimiento. Los diversos afloramientos ocupan una franja de más de 300 m de longitud, y están cortados por pórfidos graníticos asimismo enriquecidos en piritita y pirrotina en las proximidades de la mineralización. Estos pórfidos y la vegetación impiden asegurar con la máxima precisión la posición de cada uno de los diferentes afloramientos en la serie.

El tramo mineralizado principal encaja en la unidad pelítica de Ulldemolins, de edad namuriense. En él pueden diferenciarse un conjunto de subunidades en función de su mineralogía. De NW a SE son:

- facies del Mas del Licort: es cortado en una galería de acceso de una antigua mina. Se trata de niveles mineralizados de escasa potencia (desde pocos mm hasta algunos cm) intercalados en pizarras. La mineralización es de tamaño de grano muy fino (1-2 mm o menos) y consta de scheelita, sulfuros y telururos (pirita, calcopirita, galena, esfalerita y hessita, Ag_2Te) diseminados en una matriz clorítica de grano muy fino. En este tramo la relación $(Pb+Zn)/Cu$ es elevada. La hessita es notablemente abundante.

- facies central: es cortada por una galería de acceso a una antigua explotación filoniana y por una cata a cielo abierto. El conjunto presenta una potencia mínima de 2 m. Es la más desarrollada, y en ella se reconoce zonación vertical. En la base aflora hasta 1 m de mineralización masiva, constituida mayoritariamente por pirrotina de aspecto nodular, con diseminaciones de calcopirita, galena, esfalerita, scheelita y telururos de Bi (joseita-b, tsumoita) y Ag (hessita). Los telururos de Bi son reemplazados por tetradimita, lo que representa una etapa de sulfuración tardía, manifiesta asimismo en la sulfuración de las pirrotinas. En este tramo la relación $Cu/(Pb+Zn)$ es alta. El rutilo es otro accesorio muy frecuente. Por encima se encuentran alternancias centimétricas de clorititas de grano muy fino, niveles de sulfuros masivos de características similares a las del anterior y niveles de chert. Tanto las clorititas como los cherts presentan diseminaciones de sulfuros de grano muy fino. Superpuestas a la anterior aparecen alternancias decimétricas de niveles de pirita masiva con otros esencialmente pelíticos o de chert, y el conjunto tiene una potencia de 1-1.5 m. La pirita presenta en su interior inclusiones de esfalerita y pirrotina; en este tramo la relación $Cu/(Pb+Zn)$ es más baja. Estos niveles pasan verticalmente a alternancias de niveles pizarrosos con otros arenosos que desmantelan la mineralización, incorporando diseminaciones de sulfuros (esencialmente pirita) que devienen cada vez más pobres al ascender en la serie.

- facies sur: se trata de niveles masivos de magnetita (parcialmente reemplazada por maghemita), con potencias de hasta 1 m (normalmente uno o dos decímetros) intercalados entre niveles constituidos por epidota y clorita. En esta tipología son raros los sulfuros (calcopirita, pirita); otro accesorio raro es la scheelita.

En cada una de estas mineralizaciones pueden reconocerse los efectos de metamorfismo regional y/o de contacto, especialmente en los sulfuros (poligonalización de bordes de grano, bordes curvos, aumento de tamaño de grano, desarrollo de porfiroblastos) y deformación hercínica (boudinage de los cherts intercalados en sulfuros, esquistosidad).

Pese a que en la mayor parte de los afloramientos predominan los sulfuros de Fe sobre los de Pb-Zn-Cu, el marco geológico en el que se encuentran estos depósitos permite su inclusión entre los de origen sedimentario-exhalativo (sedex).

En el desarrollo y preservación de la mineralización, además del papel de los parámetros físico-químicos de los fluidos mineralizantes, la dinámica sedimentaria del medio es determinante no sólo a gran escala sino en detalle. Así, los tramos arenosos con sulfuros diseminados, situados a techo del depósito, son un buen indicador de la extinción o atenuación de la emisión de fluidos o bien de su dilución por el aumento de la proporción de clásticos y del desmantelamiento parcial de los sulfuros por corrientes de fondo.

CONTROLES ESTRUCTURALES Y ALTERACIONES HIDROTERMALES DE LAS MINERALIZACIONES SEDEX (Zn) DEL ORDOVÍCICO DE LA VAL D'ARAN (PIRINEO CENTRAL, ESPAÑA)

I. PUJALS⁽¹⁾ y G. OVEJERO⁽²⁾

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Univ. Autónoma de Barcelona.

(2) Riomin Exploraciones S.A.

Las principales mineralizaciones zincíferas (Victoria, Liat, Urets, Pla de Tur) de la provincia metalogénica del Ordovícico Superior se interpretan como mineralizaciones tipo SEDEX, generadas a partir de procesos hidrotermales contemporáneos con la sedimentación (Ovejero, 1991; Pujals, 1993). Hasta el presente momento no existe una clara evidencia de manifestaciones volcánicas en la región.

Dicha interpretación se basa en el contexto estructural-paleogeográfico (acuñamientos, niveles conglomeráticos intraformacionales), en la morfología de los yacimientos, en el estudio de alteraciones hidrotermales y en la geoquímica isotópica del plomo. Los yacimientos presentan morfología estratiforme y se desarrollan sobre litologías diversas (cuarcitas y/o calizas).

Los dos principales yacimientos son mina Victoria y la mina de Liat con un tonelaje extraído de 0.5Mt (10.6%Zn y 1.2%Pb) y 0.06Mt (20%Zn y 1%Pb), respectivamente.

La secuencia portadora está usualmente constituida por una serie detrítica dominante con intercalaciones carbonatadas (caliza Asghill y caliza de Bentaillou) con potencias máximas en torno a los 150 m. La mineralización consiste en esfalerita ferrífera, y en menor proporción galena, pirrotina, calcopirita, siendo los minerales minoritarios arsenopirita, magnetita y sulfoarseniuros de Co y Ni de composición intermedia entre la gersdorfitita y la cobaltita. Todos los yacimientos se encuentran afectados por el metamorfismo y la deformación hercínica (Cardellach et al, 1982).

Control estructural:

La acusada individualización en subcuencas con acuñamientos rápidos de los niveles calcáreos (caliza de Bentaillou) y la aparición de horizontes lenticulares conglomeráticos permite suponer una inestabilidad sinsedimentaria y una contemporaneidad entre la sedimentación y estructuras tectónicas activas donde se ubican las mineralizaciones.

Una de las estructuras puede encontrarse en el sector de Liat-Urets (Fig. 1). En él se observa una distribución lineal de las mineralizaciones concentrándose a lo largo de una banda ONO-ESE (N 110°E) de unos 7 Km de longitud y 1 Km de ancho. Esta banda se superpone espacialmente a un frente de acuñamiento sedimentario (caliza de Bentaillou). Ambos fenómenos son interpretados por el efecto de una zona de fractura sinsedimentaria, que constituiría la vía de circulación hidrotermal responsable de la mineralización.

Alteraciones hidrotermales:

La presencia de sílice, carbonatos de Fe y Mn, sericita, clorita (ripidolita) y turmalina, estrechamente asociadas a la mineralización, es indicadora de la actividad hidrotermal. La presencia de niveles turmalínicos ha sido descrita en depósitos exhalativos situados en zonas de extensión (Plimer, 1987). El efecto del metamorfismo regional ha transformado algunas de estas fases minerales en agregados anfíbolos y niveles con abundantes granates ricos en Mn (espartinas) y silicatos de Mn (stülpnomelana). Estas facies se presentan indistintamente interestratificadas con la mineralización, a techo y muro e incluso como pasos laterales de la misma. Así mismo pueden aparecer en distintos niveles de la secuencia portadora sin concentraciones metálicas visibles pero siempre con una anomalía geoquímica (Zn, Pb).

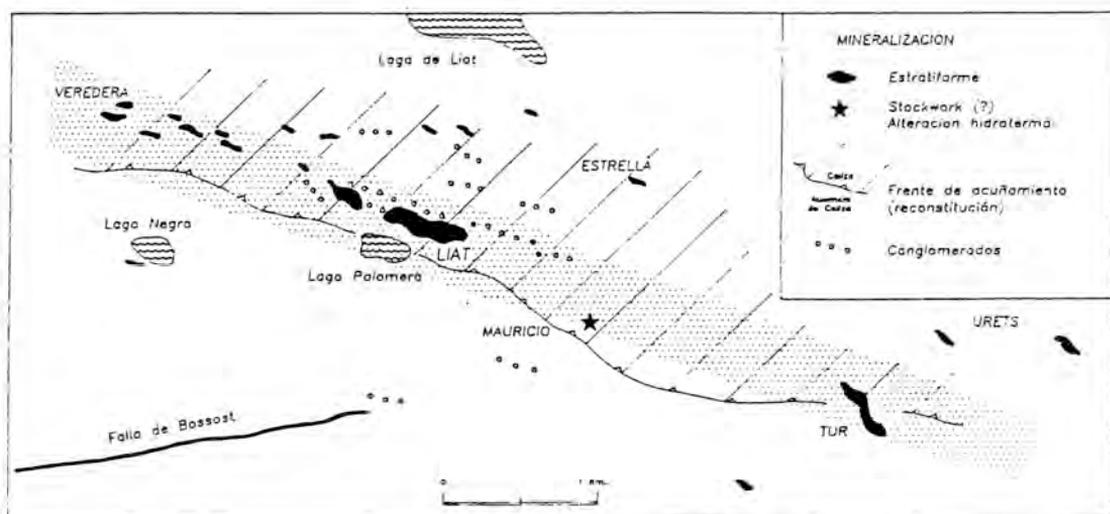


Fig. 1.- Situación de las labores mineras y frente de acuñamiento.

Referencias

- CARDELLACH, E.; PHILLIPS, R. y AYORA, C. (1982): Metamorphosed stratiform sulphides of the Liat area, Central Pyrenees, Spain. *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Apl. earth sci.)*, 91, B90-94.
- PLIMER, I. R. (1987): The association of tourmalinite with stratiform deposits. *Mineral. Depos.* 42, pp. 82-91.
- PUJALS, I. (1993): Las mineralizaciones de sulfuros en el Cambro-Ordovícico de la Val d'Aran. (Pirineo Central, Lérida).: Tesis doctoral, Univ. autónoma barcelona, 1-294.
- OVEJERO, G. (1991): Mineralizaciones Zn-Pb ordovícicas del anticlinorio de Bossost. Yacimientos de Liat y Victoria. valle de Araán. pirineo (España). *Bol. Geol. y Minero*, 102-3, 356-377.

LA MINERALIZACIÓN DE ZN-PB DE MINA CARMINA (SIERRA DE LA DEMANDA): UN POSIBLE DEPOSITO SEDEX

J.A. IBAÑEZ, F. VELASCO y A. PESQUERA

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco.

Mina Carmina se encuentra localizada al oeste del macizo paleozoico de Sierra de la Demanda, a unos 3 Km al sur de Pineda de la Sierra (Burgos). Presenta una morfología tabular adoptando una relación concordante con la esquistosidad regional (S1), una paragénesis relativamente sencilla compuesta fundamentalmente por esfalerita, galena, cuarzo y carbonatos, y rasgos estructurales y texturales que evidencian una intensa deformación.

La mineralización encaja en una potente formación detrítica de edad Cámbrico superior, definida por Colchen (1968) como "Alternancias del Najerilla", que incluye areniscas de color gris-verdoso y pizarras azuladas. Las formaciones sedimentarias infrayacentes, esencialmente detríticas (Cámbrico inferior y medio), consisten en alternancias de pizarras y areniscas con algunas intercalaciones de dolomías más frecuentes en la base de las series. Sobre el Cámbrico descansa una serie ordovícica, constituida igualmente por alternancias de areniscas y pizarras, que soportan discordantemente a los conglomerados, areniscas y pizarras oscuras del Carbonífero.

El conjunto sedimentario paleozoico se encuentra afectado por una deformación polifásica hercínica (3 fases en la zona), que tuvo lugar entre el Namuriense-Westfaliense -fase Sudética- y el Pérmico inferior -fase Astúrica-, acompañada de metamorfismo de grado bajo que ocasionalmente alcanza la zona de biotita. A la primera fase (F1) se asocia el desarrollo de la esquistosidad dominante (S1), de fractura en los lechos areniscosos y de flujo en los pelíticos, y responsable de las grandes estructuras de plegamiento de dirección E-W dominantes en la Sierra de la Demanda. Al final de esta fase se desarrollan los mayores efectos del metamorfismo regional de grado muy bajo: recristalizaciones orientadas de cuarzo y filosilicatos, según un gradiente creciente SE-NW. La segunda fase (F2) consiste en la actuación de esfuerzos tangenciales, responsables de la aparición de importantes cabalgamientos, con aparición esporádica de esquistosidad de fractura (S2). La tercera fase (F3), muy local, se caracteriza por la acción de movimientos verticales de cizalla, con el desarrollo de pliegues angulares y crenulación (S3) especialmente en el extremo NW, además de metamorfismo epizonal con neoformación de moscovita y clorita esporádica.

Aunque en profundidad es inaccesible la mineralización, es posible reconocer el nivel mineralizado a lo largo de algunos metros en la galería de entrada, siguiendo la dirección N110°E. Este nivel mineralizado, con una potencia media de 2.5 metros y buzamiento próximo a los 60° al sur, se dispone concordantemente con la esquistosidad regional S1, dentro del flanco norte de un pliegue angular subvertical de eje N110°E. De muro a techo se pueden distinguir tres subniveles en los que domina la galena, esfalerita y cuarzo respectivamente. El techo, mucho más rico en cuarzo, se encuentra intensamente brechificado con presencia de fragmentos de esquistos encajantes, cuarzo lechoso, carbonatos, y sulfuros. La mineralización presenta estructuras bandeadas y/o brechoides, de composición bastante simple, con el predominio de esfalerita o galena (Ibañez et al, 1993), observándose en ocasiones alternancias de metasedimentos finamente interlaminados con los sulfuros. Los contactos con el encajante son netos, con un perfecto paralelismo entre la foliación regional y el bandeado primario. En el techo de la mineralización aparecen niveles pelíticos muy ricos en clorita, finamente estratificados y afectados de una intensa deformación que da lugar a pliegues de arrastre en cuyo interior aparecen ocasionalmente bloques cuarzosos boudinados de tamaño decimétrico.

La paragénesis principal observada consiste en esfalerita y galena de grano fino, con pirita y calcopirita subordinadas (además de cuarzo y carbonatos como ganga). No obstante,

entre las muestras de la escombrera se observan niveles monominerálicos de dolomita de grano medio a grueso, dispuestos paralelamente a los bandeados de los sulfuros. Como consecuencia de la deformación y metamorfismo regional, pueden observarse distintos efectos como foliación, pliegues, estiramientos, boudinage, brechificación, estructuras "flaser" y sombras de presión.

Tales efectos se evidencian al microscopio acompañados de fenómenos de foliación, además de recristalización y removilización. Especialmente debemos reseñar la presencia de texturas indicativas de deformación plástica y recristalización, formando granos poligonizados en mosaico ("annealing"). También son importantes las texturas brechoides con o sin removilización acompañante, afectando a la mineralización primaria. En estas los fragmentos desorientados de sulfuros cuarzo, carbonatos y esquistos, se encuentran englobados en una matriz de galena, cuarzo y esfalerita de grano fino similar a las estructuras "durchbewegung" (Vokes, 1971). La esfalerita exhibe frecuentemente numerosos planos de maclas lamelares, a veces curvados por la deformación, además de texturas granoblásticas poligonales. También es habitual la presencia de inclusiones de calcopirita resultado de reemplazamiento ("chalcopyrite disease"). La galena presenta un comportamiento mucho más dúctil, mostrando también texturas granoblásticas y una mayor tendencia a la removilización que el resto de las fases.

Los estudios isotópicos en curso revelan un origen marino para el azufre, con valores típicos de $\delta^{34}\text{S}$ de +30‰ (Cámbrico) y una circulación de aguas calientes del orden de los 200°C. Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (-13 a -15‰) señalan la influencia de la materia orgánica contenida en las pizarras oscuras, y los de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, muy homogéneos, se presentan en un rango desde +19 a +26‰. El tamaño de grano fino que presenta la mineralización, así como los efectos de deformación y metamorfismo que ha soportado explican que no se hayan observado inclusiones fluidas.

Teniendo en cuenta la situación geológica de esta mineralización, su morfología, asociaciones, datos isotópicos y los efectos de la deformación y metamorfismo, podemos considerar que: a) la mineralización es concordante con las rocas encajantes, observándose interlaminações de metasedimentos; b) presenta una asociación mineralógica simple, compuesta principalmente por esfalerita y galena; c) tanto la mineralización como su encajante han sido afectados por una deformación y metamorfismo regional de grado bajo a muy bajo que ha borrado parte de las estructuras primarias; d) el metamorfismo sería contemporáneo con la fase sudética (probablemente de edad Namuriense-Westfaliense), lo que confirma que la mineralización es ante-Carbonífera, sugiriendo una edad cámbrica; e) las rocas de los hastiales se encuentran cloritizadas; f) los datos geotermométricos basados en análisis isotópicos, indican que el proceso mineralizador se realizó por circulación de aguas calientes a temperaturas del orden de los 200°C; g) mientras los datos isotópicos del azufre indican un origen a partir de los sulfatos marinos, para los metales sólo podemos invocar un lixiviado de las series pizarrosas inferiores por soluciones hidrotermales.

En definitiva, estos datos nos permiten proponer como modelo de génesis para Mina Carmina, el aplicado a los yacimientos estratiformes que aparecen en secuencias clásticas, conocidos como de tipo sedex. La liberación de soluciones hidrotermales durante la diagénesis de los sedimentos pelíticos durante el Cámbrico superior, en áreas subsidentes ligadas a fallas lítricas, pudo exhalar hasta el fondo marino los contenidos metálicos previamente lixiviados, precipitando estos como sulfuros. Por otro lado el metamorfismo posterior sería el encargado de obliterar los caracteres primarios y es el responsable del aspecto actual con que se muestra la mineralización.

Referencias

- COLCHEN, M. (1974): Mem. Inst. Geol. Min. 85, I y II, 436.
IBÁÑEZ, J. A.; VELASCO, F. y PESQUERA, A. (1993): Bol. Soc. Esp. Min. 16-1, 59-60.
VOKES, F. M. (1971): Miner. Deposita, 6, 122-129.

CONTEXTO GEOLÓGICO DE LAS MINERALIZACIONES DE Ba-Pb-Zn-(Cu) DE LA COMARCA DE LA BABIA (LEÓN)

S. CUERVO⁽¹⁾, D. ARIAS⁽²⁾ y F. TORNOS⁽¹⁾

(1) Instituto Tecnológico GeoMinero de España. Madrid.

(2) Dpto. de Geodinámica. Universidad de Oviedo.

En este trabajo se estudia un conjunto homogéneo de pequeños indicios de Ba-Pb-Zn-(Cu) que se encuentran en la comarca de La Babia, al NO de la Provincia de León. Fueron objeto de aprovechamiento minero a pequeña escala y de una manera intermitente entre finales del s.XIX y principios del XX. Actualmente, se localizan pequeñas labores realizadas para la extracción de Ba y Pb en la zona de Torre de Babia, Sena de Luna o Riolago, entre otros.

Descripción de la mineralización

Todas las mineralizaciones encajan en las calizas y dolomías de la Formación Láncara (Cámbrico Inferior-Medio) de la Zona Cantábrica. Muestran una situación estratigráfica definida, siempre entre los Miembros Inferior y Superior (Zamarreño, 1972). La mineralización está constituida por barita, esfalerita y galena como minerales principales y calcopirita como accesorio. Se encuentran formando niveles estratiformes discontinuos, de entre 50 y 100 metros de longitud y potencias entre 0.5 y 4 metros. El encajante se encuentra dolomitizado y, localmente, silicificado. La dolomitización siempre envuelve a la mineralización, aunque siempre es más extensa en el muro de la misma. La mineralización está íntimamente ligada a la silicificación, con sulfuros diseminados en las zonas silicificadas. Las mayores concentraciones de sulfuros se localizan donde la silicificación es más extensa. Las composiciones medias de los sulfuros se muestran en la Tabla I.

Tabla I.- Análisis de minerales mediante microsonda electrónica.

Esfalerita (Zn, S, Fe en %; los otros elementos en ppm).								
Zn	S	Fe	Cu	Cd	Ag	Hg	Sb	Ga
66,37	37,02	0,10	600	2000	120	600	200	35
Galena (Pb, S en %; Ag, Hg en ppm).								
Pb	S	Ag	Hg					
86,10	13,14	100	500					
Tetraedrita (todos los elementos en %).								
Cu	S	Sb	Zn	As	Fe	Ag	Hg	
37,48	25,24	25,59	7,42	2,80	0,36	0,79	0,10	
Tenantita (Todos los elementos en %)								
Cu	S	As	Zn	Fe	Sb	Ag	Hg	
4208	25,24	18,48	7,08	1,70	1,86	0,07	0,10	

Geoquímica isotópica

Se han realizado análisis de $\delta^{34}\text{S}$ en 5 esfaleritas, 6 galenas y 3 baritas de diferentes mineralizaciones, variando sus firmas entre +10.6 y +15.5, -4.1 y +11.2 y +27.1 y +27.9‰, respectivamente. No existe equilibrio isotópico entre los tres minerales y las temperaturas calculadas carecen de significado geológico.

Discusión y conclusiones

Las masas con barita y sulfuros se encuentran deformados por pliegues de acomodación de los cabalgamientos y desplazados por fracturas tardihercínicas. Esto sugiere que las mineralizaciones son de edad prehercínica (Cuervo, 1993). A su vez, parecen ser postsedimentarias en cuanto que se ven totalmente rodeadas por aureolas de alteración hidrotermal de la roca encajante.

La firma relativamente pesada de la barita y su estrecho rango de variación sugieren que el sulfato es de origen marino (agua o evaporitas) y compatible con una posible edad Cámbrica. La firma isotópica de los sulfuros es significativamente más variable y ligera. El contexto geológico de estas mineralizaciones, en calizas con abundante materia orgánica y diseminaciones irregulares de sulfuros, sugiere que el azufre reducido es también de origen marino y deriva de la reducción biogénica incompleta del sulfato durante la sedimentación y/o diagénesis temprana.

Se propone que estas mineralizaciones se han formado en un ambiente diagenético, similar al de los depósitos de tipo Mississippi Valley. El modelo implicaría la circulación de fluidos, probablemente connatos, con Zn y Pb que reaccionarían con el azufre de un reservorio proximal, probablemente las rocas carbonatadas encajantes. En este aspecto, la dolomitización encajante juega un papel fundamental, pues implica una alteración de las calizas encajantes y da lugar a una elevada porosidad, que favorece la precipitación de la mineralización.

Referencias

- CUERVO, S. (1993): Contexto geológico de las mineralizaciones de Ba-Pb-Zn-(Cu) de la Comarca de La Babia (León). Tesis de Licenciatura. Universidad de Oviedo.
- ZAMARREÑO, I. (1972): Las litofacies carbonatadas del Cámbrico de la Zona Cantábrica (NO de España) y su distribución paleogeográfica. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 5, 3-118

LA EXCEPCIONALIDAD MINERALÓGICA DE LOS YACIMIENTOS DE LA SIERRA DE CARTAGENA

J.I. MANTECA, M. GUILLEN y M.L. MORALES

Dpto. Ing. Aplicada. Universidad de Murcia.

El distrito minero de La Unión-Cartagena constituye una excepcional concentración de metales (3.2 M.tn. de Pb, 3.8 de Zn, 64.5 de Fe) (Manteca y Ovejero, 1992) que lo destaca de otros distritos mineros. Aparte de su importancia como anomalía geoquímica, estos yacimientos constituyen un llamativo ejemplo de anomalía mineralógica, por la gran diversidad de minerales allí presentes. Entre esa larga serie de minerales se encuentran, además de las menas metálicas beneficiables (hay que señalar que industrialmente se han beneficiado a lo largo de las diversas épocas, menas de Fe, Pb, Zn, Ag, Mn, Ba, Sn, Cu, Cd), otras muchas especies, que siendo cuantitativamente poco importantes o sin interés industrial, constituyen verdaderas rarezas mineralógicas, en algunos casos únicas en España.

Es destacable la existencia en estas mineralizaciones de unas características diferenciales propias, que confieren a estos yacimientos un carácter distintivo frente a otros. Entre las más notables, aparte de la presencia de greenalita, están las pseudomorfosis de pirrotita. Así, los distintos sulfuros, suelen presentar un hábito lamelar, en forma de "rosas". También se deben citar las pseudomorfosis de baritina y de aragonito por calcedonia. Otro carácter muy habitual es la presencia de recubrimientos de siderita sobre los sulfuros, y de calcedonia sobre cuarzo, y menos frecuente los de gibsita sobre sulfuros. A escala microscópica, entre las características más peculiares tenemos las blendas zonadas, las exudaciones de calcopirita y estannina en la blenda, las pseudomorfosis de siderita por magnetita y la presencia de la serie isomorfa de carbonatos de Fe-Zn-Mn (Kager, 1980).

Los "mantos", que son los depósitos más representativos e importantes del distrito (60% del metal contenido) (Manteca y Ovejero, 1992) presentan dos tipos principales de asociaciones minerales primarias (Oen et al., 1975). Paragénesis 1 (manto piritoso): clorita, sulfuros, carbonatos, sílice. Paragénesis 2 (manto de silicatos o de magnetita): greenalita, clorita, magnetita, sulfuros, carbonatos y sílice. Como sulfuros principales aparecen en ambos tipos, pirita, marcasita, blenda, galena, y localmente pirrotita y calcopirita, y como accesorios, arsenopirita, tetraedrita, estannina y hawleyita. Como carbonatos se encuentra principalmente la siderita, con variedades conteniendo Zn y Mn. La sílice aparece bajo diversas formas, y ocasionalmente en espectaculares geodas de cuarzo amatista. A esta serie se le añade a veces baritina y celestina (Tomas y Los Blancos).

En los límites con las zonas oxidadas, suelen aparecer calcosina, covellina, plata y cobre nativos, azufre elemental, sulfatos y fosfatos (San Valentín, San José). La mineralogía de las zonas de gossan se caracteriza por la asociación de óxidos, hidróxidos y sulfatos, referida como paragénesis 3 (Oen et al., 1975), que consta como componentes principales de goethita, hematites y sílice, seguidos en importancia por jarosita, alunita, yeso, beudantita, anglesita, siderita, cerusita, smithsonita, y minerales de arcilla. En algunas zonas abundan los óxidos complejos de manganeso, como la heterolita, coronadita, calcofanita, resultado probablemente de la oxidación de las Zn-Mn-sideritas. Localmente existe casiterita como mineral principal en su variedad "xiloide" asociada a hematites, goethita, fluorita y cuarzo (Las Lajas) (Arribas et al., 1984).

En la siguiente tabla se indican a modo de síntesis, los minerales identificados en el distrito minero de La Unión-Cartagena, sin incluir los minerales petrográficos habituales.

ELEMENTOS/ SULFUROS Y SULFOSALES	OXIDOS	CARBONATOS/ SALES HALOI- DEAS	SULFATOS/ FOSFATOS Y ARSENIATOS	SILICATOS
azufre cobre nativo plata nativa	anatasa casiterita (<i>c.xiloide*</i>) calcofanita* coronadita* criptomelana	ankerita aragonito auricalcita azurita calcita cerusita dolomita fosgenita hidrocincita malaquita rodocrosita siderita (<i>sideroplesita</i>) (<i>cincosiderita</i>) (<i>manganosiderita</i>) (<i>Zn-Mn-siderita*</i>) smithsonita	alunita argentojarosita anglesita baritina beudantita calcantita celestina epsomita fibroferrita goslarita jarosita linarita melanterita natroalunita natrojarosita plumbojarosita yeso	bertrandita* calcedonia caolinita clorita crisocola cronstedita* cuarzo (<i>c.amatista</i>) dickita greenalita* halloysita hemimorfita metahalloysita Mg-minessotaita* ópalo nontronita* talco
argentita arsenopirita esfalerita (<i>marmatita</i>) bornita bourmonita boulangerita calcopirita calcosina cinabrio covellina discrasita estannina estefanita estibina galena greenockita hawleyita* marcasita pirita pirrotita tetraedrita	gibbsite goethita hematites heterolita* magnetita minio plamerita pirolusita psilomelana	SALES HALOI- DEAS halita embolita querargirita fluorita	FOSFATOS Y ARSENIATOS arrojadita* clinoclasa escorodita farmacolita hinsdalita* ludlamita* mimetita piromorfita plumbogummita svanbergita* vivianita	

- Los nombres con asterisco corresponden a minerales únicos o muy raros en España
- Los nombres entre paréntesis y en cursiva corresponden a variedades minerales

Referencias

- ARRIBAS, A.; MORO M.C.; OVEJERO, G. y SANTIAGO, L. (1984): El Sn asociado al subvolcanismo neógeno de La Crisoleja, Sierra de Cartagena. I Congreso Esp.de Geol. Tomo II, 403-414.
- FRIEDRICH, G. (1964): Lagerstättenkundliche untersuchungen an der erzvorkommen der sierra de Cartagena in Spanien. Geol. Jahrb. Beiheft 59, 108.
- KAGER, P.C.A. (1980): Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia. Tesis de la Universidad de Amsterdam.
- LOPEZ GARCIA J.A. (1985): Estudio mineralógico, textural y geoquímico de las zonas de oxidación de los yacimientos Fe-Pb-Zn de la Sierra de Cartagena. Tesis Depto. Crist. y Min. U.C. de Madrid.
- MANTECA, J.I. y OVEJERO, G. (1992): Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética oriental. Ed. C.S.I.C. Textos Universit. Vol 5. Recursos Minerales de España, 1085-1102.
- OEN, I.S.; FERNANDEZ, J.C. y MANTECA, J.I. (1975): The lead-zinc and associated ores of la Unión, Sierra de Cartagena. Spain. Econ. Geol., 70, 1259-1278.

IMPORTANCIA DE LOS CARBONATOS COMPLEJOS EN LAS PARAGENESIS MINERALES DE LA SIERRA DE CARTAGENA Y SU REPERCUSION EN LA ECONOMIA DE LOS YACIMIENTOS

J.I. MANTECA

Dpto. Ing. Aplicada. Universidad de Murcia.

En las zonas no oxidadas de los depósitos Fe,Pb,Zn de la Sierra de Cartagena, se presentan dos tipos principales de asociaciones minerales primarias (Manteca y Ovejero, 1992). Paragénesis 1: Asociación clorita-sulfuros-carbonatos-sílice (manto piritoso) y paragénesis 2: Asociación greenalita-magnetita-sulfuros-carbonatos-sílice (manto de silicatos o de magnetita).

En ambas asociaciones, aparecen como sulfuros principales, pirita, blenda, galena, marcasita y como accesorios, calcopirita, pirrotina, arsenopirita, tetraedrita y estannina. Entre los carbonatos estan representadas casi todos los elementos de las diversas series isomorfas: siderita-magnesita, siderita-rodocrosita, siderita-smithsonita, así como carbonatos triples siderita-smithsonita-rodocrosita (Kager, 1980).

El mineral todo-uno, con una ley de Zn+Pb generalmente inferior al 4%, se enviaba a la planta de concentración, donde era tratado por flotación, a un ritmo de unas 8.000 toneladas día, para obtener concentrados vendibles de galena, blenda y pirita.

Uno de los principales problemas que presentaban estos yacimientos, era el irregular comportamiento del mineral en la planta de concentración, en la que el rendimiento metal diario obtenido, fluctuaba normalmente entre el 40% y el 80% para el Zn (y en menor medida para el Pb). Respecto a su incidencia económica, tales fluctuaciones del rendimiento metal son mucho más importantes que las variaciones en la ley de alimentación a la planta.

El estudio mineralógico, con ayuda de la microsonda, de numerosas muestras, demostró que una proporción variable pero considerable del Zn contenido, no se encuentra en forma de sulfuro, sino de carbonatos complejos del tipo $\text{CO}_3(\text{Fe,Mn,Zn})$ o cinc-mangano-sideritas. La presencia de estos carbonatos tiene una repercusión negativa importantísima sobre la economía de estos yacimientos, ya que determina que los rendimientos metal Zn que se alcanzan en el lavadero, sean bajos y muy irregulares.

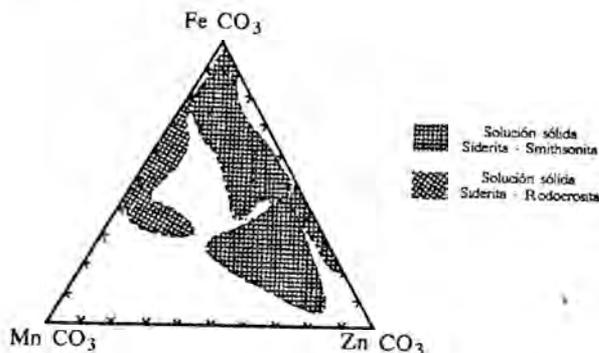


Figura 1.- Diagrama de composición de las "sideritas" de la Sierra de Cartagena (según Kager,1980)

Detectada la presencia del Zn en los carbonatos, sobre las muestras de mano, se juzgó conveniente realizar los correspondientes estudios cuantitativos sobre muestras medias representativas de sectores del yacimiento. Mediante el balance mineralógico de tales muestras se comprobó que los carbonatos complejos pueden constituir más del 30% del mineral bruto. El análisis de los granos de carbonatos, muestra la presencia de Zn en proporciones variables, entre el 0 y el 20%, estimándose el contenido medio en el 2%. El análisis químico de un concentrado de carbonatos, obtenido mediante separación por medios densos y separación magnética confirmó tal valor medio.

La conclusión de estos estudios, fue que en amplias zonas de los yacimientos de San Valentín y Emilia, cerca del 40% del Zn total contenido, estaba en forma de siderita cincífera, absolutamente irrecuperable por flotación, de modo que la máxima recuperación posible de este metal, para dichas zonas, sería del orden del 60%.

Además, en ciertas partes del yacimiento, la fracción de carbonatos llega a ser netamente dominante sobre la de sulfuros, aplicándose entonces el término de manto cavernoso, en referencia a su aspecto a modo de carniola. Este tipo de mineralización está especialmente desarrollado en los bordes de los cuerpos mineralizados, próximos a los contactos con las rocas carbonatadas encajantes, sean éstas las calizas dolomíticas Alpujárrides, caso del 1º Manto, o los mármoles Nevado-Filábrides, en el del 2º Manto. Este mineral se presenta como masas oquerosas de color crema, con muy altas leyes en Zn, aunque sin apenas cristales de blenda a la vista. El contenido de galena y piritas es variable, aunque ésta última suele ser abundante. En estos casos el rendimiento metal Zn es inferior al 25%, lo que hace inviable su tratamiento, por lo que no debe ser enviado al lavadero.

El problema fundamental es cómo detectar su presencia en las partes no visibles del yacimiento, y reconocidas sólo por los sondeos de control de leyes. A tal efecto, el análisis del óxido de Zn no sirve, pues da valores muy inferiores al Zn total y no es significativo del verdadero carácter del mineral. En cambio el ratio Zn/Pb de la muestra es un parámetro muy significativo, pues en estos materiales es siempre muy alto, generalmente mayor de 10, y por tanto fuertemente alejada de los valores medios de este parámetro geoquímico del yacimiento (el ratio medio Zn/Pb, es de 0.92 para los depósitos tipo 1º Manto, de 1.4 para los depósitos tipo 2º manto, y de 3 para los depósitos tipo diseminaciones en el Mioceno, y por tanto es el criterio que permite su discriminación (Manteca y Ovejero, 1992).

Referencias

- KAGER, P.C. A.(1980): Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia. Tesis de la Universidad de Amsterdam.
- MANTECA, J.I. y OVEJERO, G.(1992): Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética oriental. Ediciones C.S.I.C. Textos Universitarios. Vol 5, Recursos Minerales de España, 1085-1102.

ASPECTOS GEOLÓGICOS Y MINERALÓGICOS DEL INDICIO DE As-Fe-Pb-Zn-(Bi-Sb-Ag-Au) DE LOSCOS (N-TERUEL, CADENA IBÉRICA ORIENTAL)

A. LOPEZ CIRIANO, A. YUSTE y C. FERNANDEZ-NIETO

Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza.

La mineralización objeto de estudio está situada en las estribaciones nororientales de la Sierra de Cucalón de la Cordillera Ibérica, dentro del término municipal de Loscos (Teruel), a 2,8 km al NW de dicha población. Las labores mineras se reducen a una pequeña calicata de reconocimiento de 1,5 m de anchura y 6 m de longitud.

Desde un punto de vista geológico la mineralización se encuentra situada en el sector central del núcleo paleozoico nororiental de la Cordillera Ibérica (Cadena Ibérica Oriental), dentro de la Unidad de Herrera. En los alrededores del yacimiento afloran materiales detríticos y carbonatados marinos silúricos y devónicos, cubiertos al SW por sedimentos triásicos (en fcs. Muschelkalk y Keuper) y cretácicos detríticos continentales y carbonatados marinos, y al NE por depósitos detríticos continentales cenozoicos. Existen además por todo el área numerosas intrusiones hipovolcánicas (diques y sills) de composición andesítica y menos frecuentemente basáltica. Además, a unos 700 m al SW de la mineralización, aflora un gabro cuyo emplazamiento produjo una aureola de metamorfismo de contacto de espesor inferior a 50 m.. Este magmatismo, de afinidad calcoalcalina, se desarrolló en época tardihercínica.

La estructura de los materiales paleozoicos del área es muy compleja, debido a la interferencia de direcciones de plegamiento hercínicas (NW-SE a NNW-SSE y N-S a NE-SW) y alpinas (WNW-ESE a NW-SE), a la formación de importantes fracturas de dirección NNW-SSE, N-S y NE-SW jalonadas por las citadas intrusiones calcoalcalinas, probablemente generadas como consecuencia de una cizalla dextral entre dos grandes fracturas tardihercínicas de la Cadena de dirección NW-SE, y a la tectónica de bloques desarrollada durante el Mesozoico, principalmente por reactivación como fallas normales de las fracturas tardihercínicas.

El indicio polimetálico de Loscos encaja en los niveles de tránsito entre las formaciones Santa Cruz y Mariposas, del Devónico Inferior, que presentan una estratificación 015,64E. Está emplazada en el flanco oriental de un anticlinal hercínico de dirección NNE-SSW, con inmersión al S, vergente al W y de flanco W fallado inversamente.

La mineralización rellena pequeñas vetas e hiladas, de las que las más importantes son dos filones verticales, el primero de dirección N100E, espesor entre 5 y 10 cm. y una corrida de unos 2 m., está constituido fundamentalmente por piritita y esfalerita, con pequeñas cantidades de arsenopiritita, galena y carbonatos; del segundo filón que tiene unos 20 cm de potencia, sólo se observan en superficie unos 30 cm en dirección N30E, debido a que está cortado por dos fallas verticales de dirección N100E. Está constituido por arsenopiritita y ankerita, aunque en los hastiales, silicificados, aparecen diseminaciones de esfalerita. Las menas antes citadas se presentan también en forma de pequeños granos aislados diseminados en el encajante junto a la mineralización y ocasionalmente acompañando a carbonatos que rellenan juntas de extensión verticales de espesor milimétrico y de dirección variable entre N90E y N120E.

Los dos filones antes citados presentan claras evidencias de deformación por cizalla. El filón de orientación 100.90 sufrió un movimiento dextral y el de orientación 030.90

sinistral, lo que sugiere que el σ_1 tuvo una orientación aproximada NNW-SSE.

El estudio de la mineralogía del encajante y de la mineralización ha sido realizado por difracción de rayos-X, microscopía de luz transmitida y reflejada y microsonda electrónica.

El encajante está constituido por carbonatos fosilíferos, limolitas y areniscas pertenecientes a los niveles de tránsito entre las formaciones Santa Cruz y Mariposas (Siegeniense-Emsiense). Estos materiales han experimentado una intensa alteración hidrotermal, consistente en silicificación, formación de pequeñas cantidades de moscovita, una acusada cloritización y precipitación de ankerita.

Las menas más abundantes son arsenopirita, pirita y esfalerita. En pequeñas proporciones aparecen también pirrotina (con frecuencia totalmente sulfurada a marcasita), galena y calcopirita, y en muy escasa cantidad anatasa, bismutinita, bismuto, oro, löllingita y probablemente discrasita. Las gangas son cuarzo y carbonatos (dolomita, ankerita y calcita).

La secuencia de depósito comenzó con la precipitación de cuarzo, anatasa y pirita, continuó con la formación de ankerita, pirrotina, galena (con bismutinita, bismuto y oro) y arsenopirita, que reemplaza a la pirita, y finalizó con el depósito de löllingita y de la posible discrasita. Esta secuencia sugiere una evolución hacia menores fugacidades de azufre. La presencia de minerales de bismuto, pirrotina, arsenopirita y esfalerita permite delimitar las condiciones de temperatura y fugacidad de azufre y oxígeno para una parte importante del proceso de depósito.

El hecho de que la mineralización corte el flanco de un pliegue que probablemente se generó durante la segunda fase hercínica, y que la orientación del σ_1 sugerido por los sentidos de desplazamiento de los filones durante su deformación por cizalla coincida con la supuesta para el periodo de desgarres tardihercínicos, que por otra parte, parecen haber dejado importantes improntas estructurales en el área, hace probable que la mineralización objeto de estudio pudiera haberse formado durante el Estefaniense.

MINERALOGIA, GEOQUIMICA Y METALOGENIA DE LOS YACIMIENTOS HIDROTERMALES DEL SE. DE ESPAÑA (AGUILAS-SIERRA ALMAGRERA)

S. MORALES RUANO⁽¹⁾, P. FENOLL HACH-ALÍ⁽¹⁾ y R. BOTH⁽²⁾

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

(2) Dpto. of Geology and Geophysics. University of Adelaide. Australia.

Las mineralizaciones de metales base de las zonas de Aguilas y de Sierra Almagrera (Murcia y Almería, SE de España) estudiadas en este trabajo (El Charcón, Ermita de la Cuesta de Gos y Reina del Cielo en la zona de Aguilas, y El Jaroso y El Ardeal en la zona de Sierra Almagrera) están relacionadas con los términos calcoalcalino-potásicos y shoshoníticos descritos por Lopez Ruiz y Rodríguez Badiola (1980) dentro de la región volcánica del SE de España. Las mineralizaciones estudiadas son de carácter filoniano y se encuentran situadas en la zona de falla que pone en contacto la Unidad de la Loma de Bas con las Unidades de El Cantal y de Las Palomas (Alvarez, 1987).

Las mineralizaciones están constituidas por esfalerita, calcopirita, argentopentlandita, cubanita, pirrotina, marcasita, pirita, pirita arsenical, pirita níquelífera, bravoita, arsenopirita, gersdorffita, bismutinita, bismuto nativo, sulfosales de Bi-Ag-Pb, galena, cobres grises, bournonita y veenita. La ganga está constituida mayoritariamente por cuarzo en la zona de Aguilas y por barita y siderita en la zona de Sierra Almagrera. La secuencia paragenética se puede dividir en cuatro etapas, de las cuales la más abundante es la etapa II. Esta etapa está constituida por los sulfuros y sulfoarseniuros de Fe-Cu-Zn. Dichos sulfuros presentan numerosas inclusiones de fases minerales relictas, que constituyen la etapa I, y están recrecidos y/o englobados por la galena y las sulfosales asociadas, que constituyen la etapa III. La etapa IV está constituida por un nuevo episodio tardío de sulfuros de Fe-Zn-Pb con texturas propias de cristalización en espacios abiertos.

El estudio de las inclusiones fluidas se ha realizado en la zona de Aguilas y en la zona de Sierra Almagrera. En esta última zona, los datos obtenidos son poco relevantes debido a la falta de transparencia de los minerales y a la escasez de inclusiones primarias. No obstante, con los datos de que se disponen se puede pensar que las conclusiones obtenidas para la zona de Aguilas son extrapolables a la zona de Sierra Almagrera. En los tres yacimientos de Aguilas, las soluciones son siempre de carácter clorurado y polisalino. Dado que cada uno de estos yacimientos presenta rasgos propios y evoluciones diferentes, parece aconsejable hacer un tratamiento independiente de cada uno de ellos por separado.

El Charcón. Se han determinado dos tipos de soluciones dentro del sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂. Una es de alta salinidad (16-21% equivalente en peso de NaCl) y alta temperatura (405-508°C), y está asociada a la etapa I de la mineralización. La otra solución es de baja salinidad (2-8% equivalente en peso de NaCl) y más baja temperatura (160-310°C), y está asociada a la etapa II. El fluido de alta salinidad presenta un alto porcentaje en CaCl₂, mientras que en el segundo, este porcentaje va disminuyendo según desciende la temperatura hasta su total desaparición en el sistema. No se han encontrado composiciones intermedias entre los dos fluidos, por lo que se descarta una posible interacción o mezcla y se pueden considerar procedentes de dos etapas hidrotermales claramente diferenciadas. Los valores de densidad quedan comprendidos entre 0.74 y 0.95 gr/cc, correspondiendo los valores más altos al fluido de la etapa II.

Reina del Cielo. Se ha encontrado un único fluido, de alta salinidad (14-22% equivalente en peso de NaCl) y densidad (0.87-1.02 gr/cc), perteneciente al sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂. Las temperaturas de homogeneización se sitúan entre 180 y 320°C.

Ermita de la Cuesta de Gos. En este yacimiento se ha encontrado un intervalo muy amplio de temperaturas (203-402°C) y de salinidades (2.2-22.5% equivalente en peso de NaCl) sin un máximo definido. Si se tiene en cuenta que no existen alteraciones hidrotermales en el encajante, hay que descartar que este rango de salinidad se deba a la interacción fluido-roca. Si se compara la evolución observada en este yacimiento con la de los dos anteriores se puede estimar que en este caso se debe a la interacción y mezcla de dos fluidos de diferente salinidad que han sido atrapados de forma simultánea, durante el descenso de la temperatura. Los valores de densidad en Ermita de la Cuesta de Gos se encuentran comprendidos entre 0.69 y 1.03 gr/cc.

Considerando la relación espacial de las mineralizaciones con la roca volcánica, y que éstas están enriquecidas frente al basamento metamórfico encajante en KCl, MgCl₂ y CaCl₂, podemos suponer pues que las soluciones son de probable origen magmático (etapa I del Charcón y Reina del Cielo: más polisalinas y de más alta salinidad), o producto de mezcla entre fluidos magmáticos y marinos/meteoricos (etapa II del Charcón y Ermita de la Cuesta de Gos: menos polisalinas y de más baja salinidad). En todos los casos se descarta un origen metamórfico de los fluidos, ya que no se ha detectado la presencia de CO₂, CH₄, N₂.

A partir de los datos del quimismo mineral y del estudio de inclusiones fluidas y mediante los cálculos termodinámicos adecuados, se han obtenido los valores de fO₂, fS₂ y fH₂S del fluido mineralizador de las etapas I y II. Para la etapa I, solamente se ha podido establecer el valor de log fS₂ (-9.6 a -15.7). Para la etapa II, se han calculado los valores de fO₂, fS₂ y fH₂S para los tres afloramientos, encontrándose que log fO₂ varía entre los diversos yacimientos (-36.1 a -43.2), mientras que log fS₂ (-13.0 a -15.2) y log fH₂S (10⁻² a 10⁻³) apenas varían. Así mismo, se ha puesto de manifiesto que la especie de S dominante en el fluido es el H₂S en todos los yacimientos.

Del estudio de los isótopos de S, se concluye que los sulfuros son isotópicamente muy homogéneos (1.5 a 5.0‰), dando valores del ³⁴S similares a los que presentan los sulfuros de origen mágnatico/hidrotermal. La secuencia de enriquecimiento del ³⁴S en los sulfuros indica que se ha alcanzado el equilibrio isotópico entre los diversos sulfuros en los afloramientos de la zona de Aguilas.

En cuanto a las condiciones de transporte de los metales, solamente se puede decir que se transportaron a temperaturas mayores de 300°C y a salinidades variables, coincidentes a grosso modo con las de cada yacimiento. El pH debió de ser inferior a 6. Los metales debieron de transportarse en forma de complejos clorurados, siendo las especies predominantes ZnCl₂, CuCl, FeCl₂ y PbCl₂. En relación a los factores que condicionan la precipitación de los metales, se descartan las fluctuaciones en el H₂S y en el pH, y se proponen el enfriamiento del sistema como factor más importante y, en menor importancia, las pequeñas fluctuaciones de salinidad observadas dentro de cada yacimiento.

Referencias

- ALVAREZ (1987): Tesis Doctoral. Univ. Salamanca. 371 pp.
LOPEZ RUIZ y RODRIGUEZ BADIOLA (1980): Est. Geol., 36, 5-63.

PROCESOS DE ALTERACION ASOCIADOS A LA REMOVILIZACION HIDROTHERMAL DE CINABRIO EN EL YACIMIENTO DE "LAS CUEVAS" (ALMADEN, CIUDAD REAL)

P. HIGUERAS⁽¹⁾, J. PARRAS⁽¹⁾ y C. SANCHEZ⁽²⁾

(1) Dpto. Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha.

(2) Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Castilla-La Mancha.

El yacimiento de mercurio de Las Cuevas constituye, por una serie de factores, una mineralización singular dentro del distrito minero de Almadén: 1) por su situación geológica, en el flanco Norte del sinclinal de Almadén (figura 1); 2) por su edad, aparente más joven que el resto de los yacimientos (en revisión por Jébrak y Hernández, 1993); 3) porque la mineralización aparece como unos macizos columnares con una disposición verticalizada, que constituyen un stockwork típicamente hidrotermal.



Figura 1. Situación de los principales yacimientos de mercurio del sinclinal de Almadén.

Las rocas encajantes de esta mineralización corresponden a un conjunto de materiales detríticos (pizarras y areniscas cuarcíticas) y volcánicos, de naturaleza fundamentalmente piroclástica, y están afectadas por dos procesos de alteración diferentes.

En el presente trabajo se ha estudiado la composición mineralógica de las rocas volcánicas encajantes del yacimiento, en muestra total, y sobre fracción arcilla. El análisis cualitativo se ha realizado por Difracción de Rayos X; el análisis semicuantitativo se ha llevado a cabo por el método de los poderes reflectantes.

En base a los datos geológicos y mineralógicos obtenidos en el presente trabajo, las características de los dos procesos de alteración reconocidos serían las siguientes:

- El primero, de extensión regional, y da lugar a la aparición de clorita (procedente de la alteración de ferromagnesianos), moscovita (de distribución más restringida, y formada a partir de plagioclasa, fundamentalmente) y dolomita rica en hierro (ankerita) como fases más características. Esta alteración estaría relacionada genéticamente con las mineralizaciones singenéticas del distrito, y es especialmente importante en los yacimientos de este tipo, y en su entorno inmediato (Higuera, 1993). En concreto, la zona de Las Cuevas sería una de las más afectadas por este proceso, junto con las situadas en las inmediaciones de Almadén y de Almadenejos, donde se localizan los yacimientos de Nueva y Vieja Concepción, y El Entredicho.

- El segundo proceso es de ámbito local: la mineralización principal, interpretada por Jébrak y Hernández (1993) como una removilización hidrotermal de una mineralización singenética previa, conforma, como se ha apuntado, macizos tipo stockwork, en los que el cinabrio constituye el relleno de venas de potencia variable (entre unos milímetros y varios centímetros), formadas por cinabrio masivo. Estas venas presentan unas salbandas características, de 1 a 2 milímetros de potencia, formadas por cuarzo+pirofilita+caolinita.

También aparecen pirofilita y caolinita fuera de las salbandas citadas. En concreto, la caolinita tiene una distribución muy restringida al entorno más inmediato de las mineralizaciones: se ha detectado en muestras situadas hasta a 0.5-1 m. de los macizos, y en proporciones inferiores al 5%. La pirofilita, por su parte, tiene una distribución mucho más amplia: en el entorno inmediato de la mineralización de cinabrio forma mineralizaciones hidrotermales de piritita-pirofilita, y llega a constituir más del 10% de la fracción arcilla de las rocas volcánicas alteradas, mientras que a distancias de 20-25 m. de detecta a nivel de indicios.

Otros minerales de la arcilla detectados en el estudio, aunque de forma puntual, sin que se haya podido establecer un patrón de distribución concreto, son paligorskita e indicios de interestratificados illita-esmectita. Estos minerales podrían ser originados como consecuencia de interacciones entre los fluidos hidrotermales relacionados con el segundo proceso de alteración, y los minerales formados en el primer proceso de alteración.

En las zonas más próximas a la mineralización, la presencia de abundante pirofilita implica ausencia de carbonatos, la práctica desaparición de la clorita, y un aumento muy importante de la proporción de moscovita. Este hecho podría tener dos interpretaciones alternativas: el aporte de Si, Al, K, etc, por los fluidos hidrotermales, o una lixiviación importante de Mg y Fe, que produciría un enriquecimiento relativo en los elementos antes citados.

Referencias

- HIGUERAS, P. (1993): Alteration of basic igneous rocks from the Almaden mercury mining district. In: Fenoll, P.; Torres, J. y Gervilla, F. (eds). Current research in geology applied to ore deposits. Univ. Granada, 131-134.
- JÉBRAK, M. y HERNÁNDEZ, A. (1993): Tectonic mobilization of mercury in the Almaden district, Las Cuevas deposit, Ciudad Real, Spain. In: Fenoll, P.; Torres, J.; Gervilla, F. (eds). Current research in geology applied to ore deposits. Univ. Granada. 323-325.

ZONACIÓN MINERAL Y MOVILIDAD QUÍMICA ASOCIADAS A LOS PROCESOS DE ALTERACIÓN HIDROTHERMAL EN LA MINERALIZACIÓN DE W(\pm Sn,Mo) DE CABEZA LÍJAR (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

E. QUÍLEZ⁽¹⁾, D. MORATA⁽²⁾, E. VINDEL⁽¹⁾, J. SIERRA⁽¹⁾ y J.A. LÓPEZ GARCÍA⁽¹⁾

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

(2) I.A.G.M. y Dpto. de Mineralogía-Petrología. CSIC-Universidad de Granada.

La mineralización hidrotermal de tipo filoniano de W(\pm Sn,Mo) de Cabeza Líjar se encuentra situada en la parte occidental del sector central del Sistema Central Español, dentro del dominio de los granitoides tardihercínicos. Esta mineralización encaja en un leucogranito geoquímicamente evolucionado de carácter porfídico con abundantes diferenciados pegmatíticos y que representa la parte apical de una cúpula granítica. En este leucogranito se observa un proceso autometasomático, que se manifiesta en una microclinización temprana (metasomatismo potásico) y en una albitización inicial del granito (metasomatismo sódico). Posteriormente, y en condiciones de mayor acidez del medio, se desarrolla la alteración hidrotermal con procesos de greisenización incipiente y greisenización *s.s.*. Las transformaciones mineralógicas generadas en esta última etapa dan lugar a una zonación de las paragénesis minerales secundarias, restringida a las inmediaciones de los filones, con un claro control estructural.

Esta zonación mineralógica se manifiesta en la retrogradación progresiva de los feldespatos para dar lugar a sericita, siendo de menor intensidad en las zonas más alejadas del filón, aumentando con el acercamiento progresivo hacia los mismos. Superpuesta a esta alteración tiene lugar una alteración clorítica, menos generalizada y menos intensa. En las salbandas filonianas, se desarrollan agregados de moscovita, cuarzo y fluorita. La proporción en el término paragonítico de las moscovitas permite estimar una temperatura mínima de formación entre 370-390°C, utilizando las curvas de exsolución moscovita-paragonita a bajas presiones. Esta etapa finaliza con el desarrollo de grandes cristales de moscovita ($T_{\text{min. formación}} = 300\text{-}350^\circ\text{C}$) de forma simétrica en los bordes de los filones. Esta etapa hidrotermal conlleva también, la cristalización de granates espesartínicos idiomorfos que se localizan en los planos de fallas alineados según las estrías de falla.

La greisenización y los filones Qtz-W están asociados espacialmente y rellenan fracturas de dirección N100 que actúan como fallas direccionales de tipo dextral, con extensión NE-SO y acortamiento NO-SE. Los crecimientos de cuarzo, moscovita y granate en los planos de falla están orientados con un carácter semi-dúctil, por lo que se consideran direcciones de estiramiento. La extensión NE-SO, junto con la dirección próxima E-O de las fallas permiten el desplazamiento horizontal y la apertura de las mismas, con el consiguiente relleno de los espacios creados. Este régimen tectónico se correlaciona con el descrito para este sector durante el final del Carbonífero y comienzo del Pérmico (González Casado et al. 1993).

Con el fin de estimar las variaciones químicas asociadas con estos procesos de alteración hidrotermal, se ha realizado un muestreo siguiendo una dirección perpendicular al filón mineralizado. Considerando como patrón interno una muestra de granito fresco, en zonas alejadas de la alteración, se han podido observar diversas modificaciones en los contenidos de los diferentes elementos químicos, conforme a las diferentes zonas de alteración establecidas. En general, la SiO₂ y Al₂O₃ se mantienen como elementos inmóviles, mientras que el K₂O, CaO y MnO aumentan en las proximidades del filón, como consecuencia de la formación de micas, fluoritas y granates, respectivamente. Respecto a los elementos traza, es

notable el aumento en los contenidos en Zn, Cu, Sn, W y F en las proximidades del filón. Las tierras raras presentan un perfil de concentración especular respecto al filón, con aumento en las tierras raras ligeras y medias en la zona greisenizada respecto al granito fresco. Las tierras raras pesadas, por el contrario, están ligeramente empobrecidas.

Las variaciones químicas relacionadas con esta etapa hidrotermal reflejan la zonación mineral observada y, aunque son importantes, están únicamente restringidas a las inmediaciones de los filones.

En el estudio de inclusiones fluidas se diferencia un etapa precoz, relacionada con la circulación de un fluido hipersalino (43-53% en peso eq. NaCl) de alta temperatura (470-350°C) de origen magmático (Cathelineau et al. 1988). El enriquecimiento en tierras raras ligeras en las zonas de alteración y las temperaturas mínimas de formación del greisen, que coinciden con las mínimas obtenidas para este fluido, permiten considerarlo como el responsable del metasomatismo ácido en las salbandas de los filones. Posteriormente, se produce una etapa de mezcla de fluidos de origen meteórico, con la circulación y atrapamiento de un fluido acuoso-carbónico complejo relacionado con el transporte y precipitación del wolframio. Basados en estas características, se estima una cierta precocidad en el desarrollo de la greisenización respecto a la etapa W (\pm Sn,Mo).

Dataciones K/Ar realizadas en moscovitas de las zonas de alteración dan edades comprendidas entre 301 y 277 m.a (Caballero et al., 1992a), por lo que se puede establecer una cierta contemporaneidad con las edades obtenidas para otros leucogranitos evolucionados de este mismo sector. Además, esta alteración ácida corresponde a uno de los eventos hidrotermales más tempranos de los descritos para este sector de la Sierra de Guadarrama (Caballero et al. 1992b).

Referencias

- CABALLERO, J.M; CASQUET, C; GALINDO, C; GONZÁLEZ CASADO, J.M; SNELLING, N. y TORNOS, F. (1992a). Dating of hydrothermal events in the Sierra del Guadarrama, Iberian Hercynian Belt, Spain. *Geogaceta* 11. 18-22.
- CABALLERO, J.M; CASQUET, C; GALINDO, C; GONZÁLEZ CASADO, J.M; LÓPEZ GARCÍA, J.A; QUÍLEZ, E; SIERRA, J; TORNOS, F. y VINDEL, E. (1992b). La Sierra del Guadarrama: un ejemplo de actividad hidrotermal recurrente en el tiempo y en el espacio. *Actas III. Congreso Geológico de España*. Tomo 3. 42-45.
- CATHELINÉAU, M; MARIGNAC, C; DUBESSY, J; POTY, B; WEISBROD, A; RAMBOZ, C. y LEROY, J. (1988). Fluids in granitic environment. *Rediconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. Vol. 43-2. 263-274.
- GONZÁLEZ CASADO, J.M; CASQUET, C; CABALLERO, J.M; GALINDO, C; QUÍLEZ, E. y TORNOS, F. (1993). Análisis de la fracturación asociada a las alteraciones hidrotermales de tipo Greisen y Episenita en la Sierra de Guadarrama. *Geogaceta* 13. 56-59.

Este trabajo está basado en la Tesis Doctoral del primer autor y ha sido subvencionado por el Proyecto de la C.I.C.Y.T N° PB 88-0124, "La actividad hidrotermal en la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español)" y por una beca de F.P.I, Líneas Complementarias, Recursos Geológicos.

CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO HIDROTHERMAL EN LA MINERALIZACIÓN DE W DE EL ESTEPAR (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

E. QUÍLEZ⁽¹⁾, E. VINDEL⁽¹⁾, J. SIERRA⁽¹⁾, M. CATHELINÉAU⁽²⁾, M.C. BOIRON⁽²⁾ y J.A. LÓPEZ GARCÍA⁽¹⁾

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

(2) C.R.E.G., Vandoeuvre-les Nancy Cedex. Francia.

La mineralización de El Estepar está situada al oeste del sector central del Sistema Central Español, dentro del dominio de los granitoides tardihercínicos. Los filones de dirección N120-140E subverticales, encajan en un monzogranito de grano medio-grueso, leucocrático, que contiene abundantes fenocristales de feldespato potásico (de 1 a 3 cm.) y de cuarzo (de aprox. 1 cm.), lo que le imprime un claro carácter porfídico. Se han realizado análisis de elementos mayores, menores y trazas, así como de tierras raras en muestras representativas de este monzogranito, con el fin de caracterizar geoquímicamente este tipo litológico y estudiar sus posibles relaciones con la mineralización. Se trata de un granitoide rico en SiO₂, peraluminico que muestra una pauta de evolución compatible con procesos de cristalización fraccionada. Respecto a los elementos de transición, se observa que los mayores contenidos en éstos están condicionados por la localización espacial respecto a los filones, no pudiéndose estimar ningún control petrológico que explique la variación en estas concentraciones. Se considera que la mineralización sólo está ligada espacialmente al monzogranito.

En la asociación mineral se observan dos etapas metalogénicas claramente diferenciadas: una primera de W y otra posterior de sulfuros. La ganga acompañante de la mineralización es cuarzo. Los filones rellenan fracturas que actúan como fallas direccionales con dirección de extensión NNE-SSO y acortamiento ONO-ESE. Este régimen de esfuerzos se correlaciona con el descrito para la Sierra del Guadarrama durante el final del Carbonífero y comienzo del Pérmico (González Casado et al., 1993).

En esta mineralización se han reconocido diferentes fases de alteración. La primera corresponde a una cuarzo-sericitización generalizada en el monzogranito, ligada a fenómenos tardí a postmagnéticos y es el resultado de una hidrólisis moderada de los feldespatos (T_{min} de formación = 390°-350°C). La segunda se trata de una alteración hidrotermal asociada espacialmente a las zonas de fractura y a los filones mineralizados. En ésta se observa toda una gradación desde las zonas más alejadas de los filones con clorita dominante que en ocasiones va acompañada del desarrollo de moscovita, a zonas de greisen *s.s.* restringido a las salbandas filonianas. Los procesos de cloritización y greisenización se correlacionan con las dos etapas metalogénicas definidas. Las T_{min} de formación para las fengitas del greisen quedan comprendidas entre 350° y 260°C, mientras que las temperaturas obtenidas para las cloritas quedan comprendidas entre 305° y 286°C. Las temperaturas mínimas de formación de las moscovitas se han estimado a partir de la proporción en el término paragonítico asumiendo un equilibrio a bajas presiones. Las temperaturas obtenidas para las cloritas se basan en el geotermómetro de Cathelineau y Nieva (1985).

En el estudio de inclusiones fluidas realizado en cuarzos intercrecidos con la mineralización se reconocen dos etapas. La primera viene representada por la circulación y atrapamiento de fluidos acuoso-carbónicos complejos (H₂O-NaCl-CO₂-CH₄-N₂) de baja a moderada salinidad (2-9% en peso eq. NaCl) y densidad moderada (0.7-0.8 gr/cm³), cuyas condiciones termobarométricas mínimas de atrapamiento son 300°C y 500 bares. La presencia

de componentes volátiles en las inclusiones acuoso-carbónicas complejas se ha puesto de manifiesto por la formación de clatratos en los procesos de enfriamiento y mediante análisis por espectrometría Raman. La segunda etapa está representada por la circulación de fluidos acuosos ($H_2O-NaCl$) de baja salinidad (1-5% en peso eq. $NaCl$) y mayor densidad (0.9 gr/cm^3), cuyas condiciones termobarométricas mínimas de atrapamiento son $200^\circ C$ y 100 bares. Se observa una evolución entre las dos etapas con un descenso progresivo de la temperatura y de la presión, así como una interacción y mezcla entre los dos fluidos. La dilución de los componentes volátiles se produce por la entrada de fluidos acuosos y por un cambio en las presiones confinantes debido a los movimientos de desgarre y extensión que permiten el desplazamiento y la apertura de las fracturas durante la formación de la mineralización.

En la datación geocronológica mediante K-Ar realizada en moscovitas de las zonas de greisen s.s., se ha obtenido una edad de $301.7 \pm 6.4 \text{ m.a}$ (Caballero et al., 1992a), por tanto, ésta alteración corresponde a uno de los eventos hidrotermales más tempranos dentro de la escala espacio-temporal descrita para el sector central del Sistema Central Español (Caballero et al. 1992b).

Por último, en este trabajo se estudian los parámetros físico-químicos que condicionan la precipitación de los metales a partir de las soluciones hidrotermales.

Referencias

- CABALLERO, J.M; CASQUET, C; GALINDO, C; GONZÁLEZ CASADO, J.M; SNELLING, N. y TORNOS, F. (1992a): Dating of hydrothermal events in the Sierra del Guadarrama, Iberian Hercynian Belt, Spain. *Geogaceta*, 11, 18-22.
- CABALLERO, J.M; CASQUET, C; GALINDO, C; GONZÁLEZ CASADO, J.M; LÓPEZ GARCÍA, J.A; QUÍLEZ, E; SIERRA, J; TORNOS, F. y VINDEL, E. (1992b): La Sierra del Guadarrama: un ejemplo de actividad hidrotermal recurrente en el tiempo y en el espacio. *Actas III. Congreso Geológico de España*, 3, 42-45.
- CATHELINEAU, M. y NIEVA, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contr. Miner. Petrol.*, 91, 235-244.
- GONZÁLEZ CASADO, J.M; CASQUET, C; CABALLERO, J.M; GALINDO, C; QUÍLEZ, E. y TORNOS, F (1993): Análisis de la fracturación asociada a las alteraciones hidrotermales de tipo Greisen y Episenita en la Sierra de Guadarrama. *Geogaceta*, 13, 56-59.

Este trabajo está basado en la Tesis Doctoral del primer autor y ha sido subvencionado por el Proyecto de la C.I.C.Y.T N° PB 88-0124, "La actividad hidrotermal en la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español)" y por una beca de F.P.I, Líneas Complementarias, Recursos Geológicos.

CARACTERIZACION DE LAS CONDICIONES DE FORMACION DE MINA BERTA (F-Pb-Zn) (CADENAS COSTERO CATALANAS): DATOS MINERALOGICOS Y DE INCLUSIONES FLUIDAS

A. ROIG y A. CANALS

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

La mina Berta, situada a unos 25km de Barcelona, tuvo su máxima actividad minera en los primeros años del presente siglo en los que se extrajo fluorita, esfalerita y en sus inicios galena argentífera, Montoriol (1965) describe hasta 44 especies diferentes. Actualmente la mina está cerrada e inundada y se explota la granodiorita de caja para áridos. La cantera ha puesto al descubierto el filón de fluorita así como otros filones de cuarzo y calcita que también han sido objeto de estudio.

Los filones se hallan cerca de la falla sud que controla el graben terciario del Vallés-Penedés, el depósito consiste en dos filones de dirección N060 verticalizados y de potencia métrica encajados en una granodiorita biotítica de edad tardihercínica fuertemente alterada. Se han diferenciado tres tipos de alteración: 1) arcillosa con caolinita, 2) propilítica con sericita, clorita, epidota y calcita, y 3) una alteración potásica con adularia y cuarzo. Dichas alteraciones se localizan siempre alrededor de los filones de cuarzo y fluorita. También existe una piritización tardía que parece sobreimponerse a todas las demás.

Se han podido estudiar inclusiones fluidas en cuarzos y fluoritas, siendo todas ellas bifásicas (líquido y vapor) y diferenciándose tres tipos de fluidos (Fig. 1a, 1b y 2):

a) fluido I: alta temperatura (T_h alrededor de los 200°C) y baja salinidad (T_{mi} entre -4 y 0°C), las temperaturas eutécticas por debajo de los -25°C indican que se trata de un sistema salino simple formado por $\text{NaCl-H}_2\text{O}$;

b) fluido II: baja temperatura (T_h alrededor de 100°C) y alta salinidad (T_{mi} entre -22 y -16°C), las temperaturas eutécticas cercanas a -60°C muestran la presencia de un sistema salino complejo compuesto por $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-NaCl-(KCl)-H}_2\text{O}$;

c) fluido III: baja temperatura (T_h alrededor de 120°C) y baja salinidad (T_{mi} entre -3 y 0°C), algunas temperaturas de final de fusión por encima de los 0°C se consideran indicativas de la existencia de clatratos y las temperaturas eutécticas por debajo de los -25°C explicaría que se trata de un sistema salino simple formado por $\text{NaCl-H}_2\text{O}$.

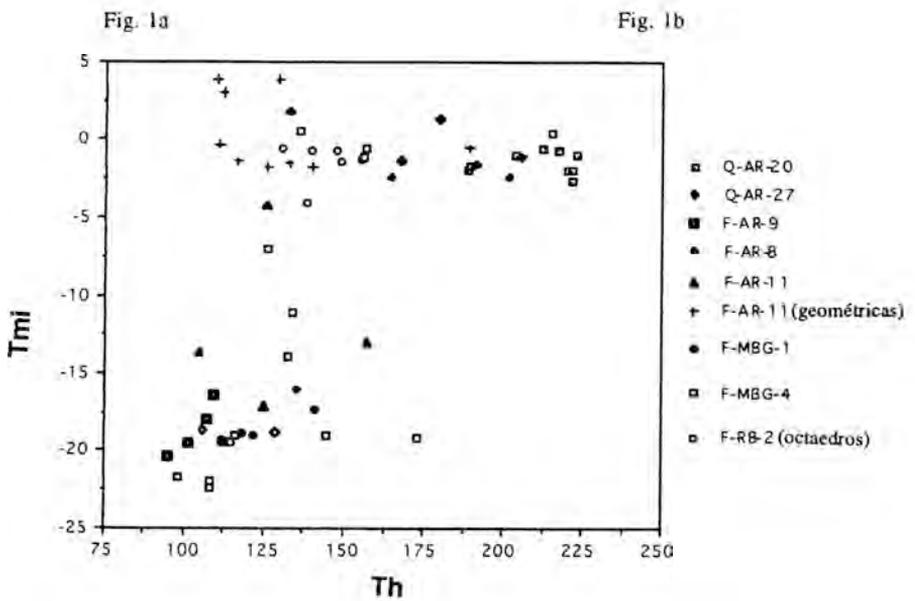
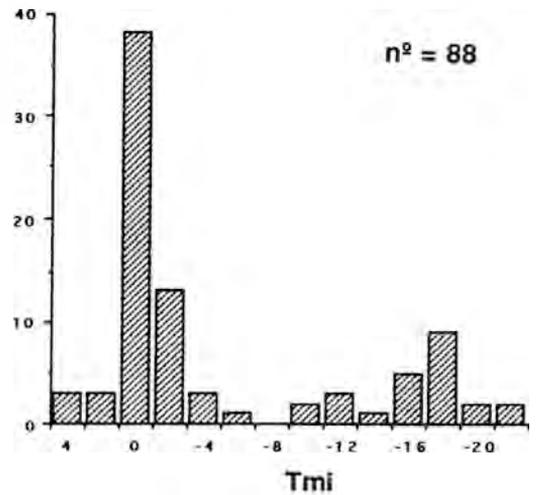
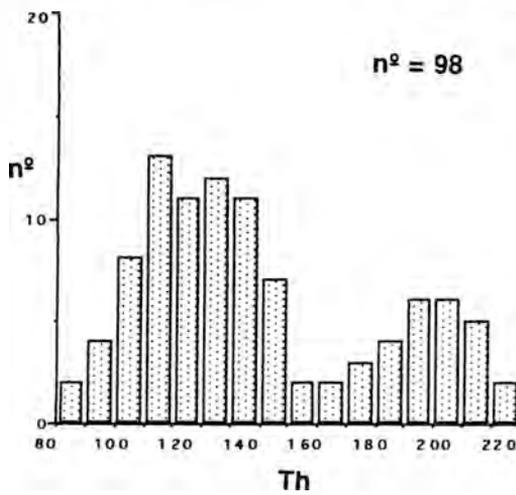
El fluido I se halla exclusivamente en cuarzos, el fluido II en fluoritas y el fluido III en ambos minerales si bien coexiste con los otros dos fluidos mencionados, y tan sólo en los cristales octaédricos de fluorita verde, que rellenan grietas tardías, es el único fluido existente. Las temperaturas y salinidades del fluido III coinciden con las encontradas en las fluoritas precipitadas en pequeñas fracturas del sondeo S-6 de La Garriga-Samalús (Canals et al., 1990), sondeo que atraviesa el sistema geotérmico asociado a la falla norte del graben del Vallés-Penedés.

De acuerdo con la distribución de los fluidos en las muestras y la localización de las mismas en la secuencia paragenética, se han interpretado las variaciones en el diagrama T_h - T_{mi} (Fig.2) como:

- 1) ligero enfriamiento del fluido I durante la precipitación de los cuarzos,
- 2) mezcla del fluido I y el fluido II durante los primeros estadios de la precipitación de la fluorita y de los sulfuros,
- 3) circulación del fluido III dando lugar a los cristales de fluoritas verdes y generando inclusiones secundarias tanto en los cuarzos como en las fluoritas de relleno de filón.

La mina Berta forma parte del conjunto de mineralizaciones de fluorita y baritina de baja temperatura que se hallan a lo largo de los Catalánides, sin embargo los datos hasta ahora publicados (Canals y Cardellach, 1993) le atribúan una posible edad terciaria basándose en

datos procedentes de fluoritas verdes. El presente estudio muestra la complejidad del sistema y la posible existencia de más de un episodio mineralizador.



Referencias

CANALS, A., ALBERT, J. y AYORA, C. (1990): El sistema geotérmico de La Garriga-Samalús: comparaciones con sistemas hidrotermales fósiles. *Geogaceta*, 7, 88-90.

CANALS, A. y CARDELLACH, E. (1993): Strontium and sulphur isotope geochemistry of the low-temperature barite-fluorite veins of the Catalanian Cosatal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints. *Chem. Geol. (Isotop. Geosci.)*, 104, 269-280.

MONTORIOL, J. (1965): Contribución al conocimiento mineralógico y mineralogénico del yacimiento de fluorita de San Cugat del Vallés (Barcelona). *Mon. regionales. Inst. Inves. Geol., Diputación Prov. Barcelona*.

LAS MINERALIZACIONES DE ORO DEL SECTOR MERIDIONAL DE LA ZONA ASTUROCCIDENTAL LEONESA: EVOLUCION EN PROFUNDIDAD DE UN SISTEMA HIDROTHERMAL SINMETAMORFICO

F. TORNOS⁽¹⁾, B. SPIRO⁽²⁾, T.J. SHEPHERD⁽³⁾, F. RIBERA⁽¹⁾ y J. NADEN⁽³⁾

(1) Instituto Tecnológico GeoMinero de España. Madrid.

(2) NIGL, Keyworth. Reino Unido. (3) BGS. Keyworth. Reino Unido.

En el sector meridional de la Zona Asturoccidental Leonesa hay abundantes mineralizaciones hidrotermales de oro. Aunque parecen ser la fuente última del oro existente en los abundantes indicios aluviales del área, su importancia económica y grado de conocimiento es mucho menor. El reconocimiento llevado a cabo en ITGE (1994) muestra que existe una gran variedad de estilos de mineralización.

Aspectos geológicos y metalogénicos

Todas las mineralizaciones estudiadas se encuentran relacionadas con estructuras tectónicas rellenas de cuarzo con cantidades accesorias de clorita y sericita o reemplazando a las rocas detríticas adyacentes. Se encuentran dentro de la zona de la clorita y no hay rocas ígneas cercanas.

Las mineralizaciones situadas en El Caurel se encuentran siempre en relación con rellenos filonianos en flancos inversos de pliegues de fase I dentro de la Serie de Cándana. El cuarzo de los filones tiene texturas predominantemente granoblásticas, en *ribbon* o mosaico. La albita y la ankerita son minerales muy comunes, tanto en los frecuentes remplazamientos como en el relleno filoniano.

En la zona de Prada-Andiñuela, la mayor parte de los indicios se encuentran en lentejones de cuarzo situados a lo largo de los ejes de pliegues cilíndricos de fase I, dentro de la Serie de Los Cabos. En ellos, las brechas y cavidades son relativamente frecuentes, pero los remplazamientos muy restringidos. El cuarzo presenta texturas que evidencian una deformación más frágil y la ankerita y albita están ausentes de la paragénesis. Tanto en El Caurel como en Prada-Andiñuela la arsenopirita y piritita son los minerales metálicos dominantes; sólo se observan trazas de pirrotita, esfalerita, calcopirita, galena y oro.

El indicio de la Peña del Ladrón es el único en el que se observan claramente dos etapas de mineralización. Se encuentra en el cabalgamiento del Dominio del Navia-Alto Sil sobre el Manto de Mondoñedo. La actividad hidrotermal parece ser muy tardía (sin a postF₂?). La mineralización forma cuerpos irregulares, generalmente reemplazando a la roca de caja. En ella, las brechas y las cavidades son muy frecuentes. Existe una primera generación de cuarzo afectado por una deformación dúctil-frágil en agregados granoblásticos y texturas en *ribbon* al que se asocian grandes cristales de arsenopirita con trazas de pirrotita, piritita y calcopirita. Estos están reemplazados por una segunda generación de cuarzo con texturas microsacaroides, fibrosorradiadas y plumosas. Junto con el cuarzo hay clorita, ankerita, arsenopirita, piritita, esfalerita, galena y sulfosales de Pb-Bi-Sb.

Composición de la fase fluida y condiciones de formación

El estudio de inclusiones fluidas (Ribera et al., 1992) en Prada-Andiñuela muestra la existencia de dos generaciones de fluidos. La primera pertenece al sistema H₂O-CO₂-(NaCl) y ha sido atrapada a unas temperaturas mínimas de 290-370°C y a unas presiones superiores a los 2 kbars. La segunda es posterior, pertenece al sistema H₂O-NaCl (3.8-5%NaCl equiv.) y ha sido atrapada a temperaturas similares, pero en un rango de presiones mucho más bajo (aprox.0.5-1.5 kbars). El análisis de la fracción gaseosa de muestras globales revela que el

H₂O es siempre el componente principal y que las proporciones de CO₂, CH₄, CO, N₂ y H₂ son siempre inferiores al 10%, excepto en Peña del Ladrón, donde más del 99% de las inclusiones está formado por agua. Las relaciones CO₂-CH₄-CO y la ausencia de grafito sugieren que el rango de fO₂ es relativamente elevado. La paragénesis metálica y la composición de la arsenopirita indican fugacidades de azufre intermedias, entre 10⁻¹¹ y 10⁻¹⁰ bars a 300°C. El pH de la precipitación varía de unos indicios a otros, con una disminución desde La Toca a Peña del Ladrón.

Origen de los fluidos y metales

La δ¹⁸O del cuarzo en los filones es muy monótona, con valores entre +13.7 y +15.9‰, apuntando que los fluidos derivan de la devolatilización metamórfica de los sedimentos. Sin embargo, en la Peña del Ladrón parece haber una entrada significativa de aguas superficiales (δ¹⁸O, +9.8 a +13.2‰). La δ¹³C de los carbonatos (-15 a -14‰) es compatible con un origen del carbono a partir de la hidrólisis de las rocas detríticas. La signatura de δ³⁴S también apoya un origen proximal para el azufre, que muestra signaturas (entre +3.6 y +41.3‰) típicas de la reducción biogénica de sulfato marino. El origen de los metales también parece estar en las rocas encajantes.

Modelo de formación

Estas mineralizaciones presentan muchas de las características del modelo «oro en filones ligados a estructuras. Las diferencias mineralógicas y geoquímicas entre los distintos indicios se interpreta como debida a los diferentes ambientes de formación, en un esquema similar al propuesto recientemente por Groves (1993). Así, las mineralizaciones de El Caurel representarían niveles estructuralmente más profundos y los de Prada-Andiñuela y Peña del Ladrón progresivamente más someros.

El modelo genético implicaría la circulación convectiva de fluidos metamórficos equilibrados con las rocas encajantes. Un proceso de apertura del sistema con paso de presión litostática a hidrostática es coherente con los datos de inclusiones fluidas. Así, la caída de la presión en un sistema con isotermas poco pronunciadas produce una desestabilización de los metales transportados como tiosulfuros, ácidos y especies acuosas análogas (As, Au, Sb, W,...) mientras que los metales transportados como cloruros (Zn, Pb, Ag) aumentan su solubilidad. En la parte más somera del sistema habría una influencia significativa de fluidos superficiales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por una Acción Integrada Hispano Británica (HI3061A,1992-1993).

Referencias

- GROVES, D.I.(1993): The crustal continuum model for late-Archean lode-gold deposits of the Yilgarn block, Western Australia. *Mineral.Deposita*, 28-6, 366-374.
- ITGE (1994): Mapa Metalogenético de España, escala 1/200.000 núm.18 (Ponferrada). ITGE, Madrid.
- RIBERA, F.; TORNOS, F. y LOCUTURA, J. (1992): Las mineralizaciones hidrotermales de oro de la vertiente norte del Tejeno (León). *Actas III Congr.Geol.Esp.*, 3, 418-421.

CARACTERIZACION ISOTOPICA DE LOS YACIMIENTOS DE F-Pb-(Ag)-Zn-Ba DEL ALTO ARAGON OCCIDENTAL

I. SUBIAS, I. FANLO, A. YUSTE y C. FERNANDEZ-NIETO

Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza.

En el Pirineo oscense occidental (valles del Cinca y del Gállego) afloran numerosas mineralizaciones e indicios de F-Pb-(Ag)-Zn-Ba en los alrededores de los batolitos graníticos de Bielsa y Panticosa.

Todas estas mineralizaciones tienen morfología filoniana y dirección E-W, salvo el yacimiento de Yenefrito donde las menas reemplazan a diques diabásicos de direcciones N-S y E-W. Las mineralizaciones situadas en las cercanías del granito de Panticosa (minas de Lanuza, Tebarray y Yenefrito) encajan en materiales devónicos, mientras que los situados en el valle del Cinca (complejo minero de Bielsa-Parzán) rellenan importantes fracturas que constituyen el contacto entre las facies graníticas y las red beds triásicas.

La mineralogía de estos depósitos es simple; la constituyen sulfuros (galena argentífera, esfalerita, piritita, calcopiritita), carbonatos (calcita, dolomita, siderita) y fluorita, excepto en el caso de los yacimientos de Parzán, donde, además, aparece baritina.

Los estudios mineralógicos, texturales, de inclusiones fluidas y geoquímicos han permitido conocer, de forma aproximada, las condiciones de P-T-X de los fluidos mineralizadores (Fanlo et al., 1993; Subías, 1993).

El objetivo de este trabajo es caracterizar desde un punto de vista isotópico los sulfuros, sulfatos y carbonatos ligados a las mineralizaciones con el fin de conocer la fuente del azufre y el posible origen de los fluidos mineralizadores.

Isótopos de azufre

Como se observa en la tabla 1, la composición isotópica de los sulfuros y sulfatos de todos los yacimientos muestra un rango de variación relativamente estrecho. Así mismo, hay que señalar que los sulfuros de Yenefrito son isotópicamente más ligeros que los de las minas de Tebarray, Parzán y Lanuza.

Teniendo en cuenta el contexto geológico y la composición isotópica de los sulfuros, se puede afirmar que el azufre de éstos procede de dos fuentes distintas: 1) azufre derivado de una fuente magmática o del lixiviado de sulfuros de origen magmático y 2) azufre procedente de la serie paleozoica (la composición isotópica de las rocas encajantes del Devónico oscila entre 11.3 y 12‰).

Si tenemos en cuenta que los sulfuros y la baritina de Parzán no precipitaron en equilibrio y que la diferencia entre sus composiciones isotópicas (9.5‰) es demasiado pequeña, parece evidente suponer que el azufre procede de fuentes distintas. La composición isotópica de las baritinas de Parzán permite suponer que el azufre presente en las mismas procedería del lixiviado de evaporitas o bien del agua marina, como ocurre en otros yacimientos situados en un contexto geológico similar (Cordillera Costero Catalana).

Isótopos de carbono y oxígeno

Las composiciones isotópicas de los carbonatos analizados oscilan entre -7.21 y 1.6 para $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ y entre 11.5 y 19.9 para $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (Tabla 1). Los valores de $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ son compatibles con los valores típicos de los carbonatos marinos del zócalo hercínico pirenaico, mientras que los valores de $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ se separan de forma notable de los mismos. A pesar de que la

isotópica del agua en equilibrio con las calcitas del valle del Gállego podría corresponder a altas temperaturas con valores magmáticos, el uso combinado de los isótopos de O y C está más acorde con un origen meteórico del agua.

Mineral	isótopo	Tebarray	Lanuzá	Yenefrito	Parzán
galena	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	2.6/8.4		-4.4/-3.0	8.8/10.0
esfalerita	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	1.0/7.2		-1.3/0.4	11.3/11.8
pirita	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	4.2/5.8		-2.6/-0.3	0.35/11.8
calcopirita	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$		6.9/10.2		
baritina	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$				19.2/20.9
calcita	$^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$		0.7/1.6	-1.3/-1.6	
	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$		11.5/12.1	15.0/15.5	
siderita	$^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$				-7.21/-6.83
	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$				16.1/19.9

Tabla 1: Rango de composición isotópica de sulfuros, sulfatos y carbonatos de los yacimientos estudiados.

En relación a las sideritas de Parzán cabe señalar que los valores de $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ parecen indicar un probable origen magmático del carbono; sin embargo, en sistemas donde no se haya alcanzado el equilibrio entre las distintas especies de carbono y rocas carbonatadas, los valores de $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ oscilarían entre -8 y +4 por mil, de lo que se deduce que los valores de $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ no son característicos de una procedencia única de este elemento. Por otra parte, los valores de $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ indican un origen superficial del fluido mineralizador, cuya composición isotópica pasa a ser más pesada por procesos de intercambio isotópico con las rocas regionales. La diferencia que se observa en los valores de $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ entre los carbonatos de las minas de Parzán y los de las mineralizaciones del valle de Tena pueden estar provocados por cambios en la relación fluido/roca.

Conclusiones

De las consideraciones aquí expuestas se puede deducir que fluidos de origen meteórico interactuaron con los materiales del zócalo hercínico lixiviando metales y otros elementos, originando un sistema meteórico-hidrotermal a partir del cual se produjo el depósito de menas y ganga en lugares estructuralmente favorables, con las composiciones isotópicas observadas en los yacimientos estudiados.

Referencias

- FANLO, I., SUBÍAS, I. y FERNÁNDEZ-NIETO, C. (1993): Mineralogía, Geoquímica e Inclusiones fluidas del yacimiento de fluorita de Ruego (Bielsa, Huesca). Bol. Soc. Esp. Min. 16, 79-88.
- SUBÍAS, I. (1993): Yacimientos hidrotermales de Pb-Zn-F del área de Sallent de Gállego - Panticosa, Pirineos occidentales (Huesca). Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza.

COMPOSICION ISOTOPICA DEL PLOMO Y DEL AZUFRE EN GALENAS DE LOS FILONES DE BAJA TEMPERATURA DE LAS CADENAS COSTERAS CATALANAS

A. CANALS⁽¹⁾ y E. CARDELLACH⁽²⁾

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

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

En este trabajo se presentan datos de isótopos de plomo (24 análisis) y azufre (28 análisis) de galenas procedentes de siete filones de Ba-F(Pb-Zn) situados en las Cadenas Costero Catalanas (NE de la Península Ibérica) encajados en granitoides tardihercínicos y en metasedimentos paleozoicos, con el fin de determinar la(s) fuente(s) de los metales y los mecanismos responsables de la concentración de los mismos. Los resultados se comparan con los de distritos mineros de características similares situados en áreas distintas dentro del orógeno hercínico.

Las composiciones isotópicas del plomo muestran los rangos siguientes: $18.318 >^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 18,678$; $15,678 >^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 15,767$; $38,534 >^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 39,189$. Los valores más radiogénicos corresponden a las galenas del filón Rigros (2 análisis), y los menos a las muestras procedentes del filón de Martorell (5 análisis). La dispersión mayor en la relación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ se obtuvo en el filón Atrevida (6 análisis). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ varían de -8.9 a $+8.5$ ‰; los más ligeros corresponden a galenas de la mina Atrevida (9 muestras) mientras que los más pesados provienen de la mina Berta (5 muestras).

De acuerdo con el modelo de evolución del plomo de Stacey y Kramers (1975) las galenas analizadas corresponden a edades $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 400 y 200 Ma para valores de m entre 10.4 y 10, valores indicativos de un área fuente situada en la corteza superior. Dichas edades son superiores, en algunos casos, a la de las rocas encajantes y superiores también a las edades de estos filones estimadas por Canals y Cardellach (1993). A falta de datos sobre la composición isotópica del plomo de los granitoides de las Cadenas Costeras Catalanas, y dadas las similitudes geoquímicas, de edad y situación geológica dentro del orógeno hercínico se ha establecido una comparación con los datos de los isótopos de Pb obtenidos por Michard-Vitrac et al., (1981) en granitoides del Pirineo Central.

La relación $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de los feldespatos potásicos y plagioclasas del granito de la Maladeta es muy similar a la relación $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de las galenas analizadas. Por otro lado la composición isotópica del plomo en roca total una vez corregido el plomo radiogénico producido durante el intervalo de tiempo transcurrido desde la formación de los filones hasta hoy día, coincide también con los datos obtenidos en las galenas. Sin embargo, existe una cierta diferencia entre la relación $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ del granito y la de las galenas filonianas lo que puede indicar la presencia de una segunda fuente de plomo caracterizada por una relación $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ más elevada que la de los granitos en el momento de su emplazamiento. La disposición de las muestras en los diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Fig. 1) y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ puede interpretarse como el resultado de una mezcla entre plomo procedente de, por lo menos, dos reservorios distintos: granitoides y materiales que con concentraciones de U similares a las de los granitoides posean cantidades de Th más elevadas. Los metasedimentos pueden corresponder a este segundo reservorio. Sin embargo, la falta de datos isotópicos de plomo en metasedimentos de los Catalánides hace que esta segunda área fuente no pueda ser identificada con precisión.

Los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ de la galena en un mismo depósito son bastante homogéneos si bien la media de cada uno de ellos presenta variaciones notables: de -7 a +7‰. La falta de correlación entre la $\delta^{34}\text{S}$ y los isótopos de Pb (Fig. 2) tanto a nivel de depósito como a nivel global, puede indicar: 1) S y Pb fueron transportados en soluciones diferentes ó 2) S y Pb fueron transportados en la misma solución pero la $\delta^{34}\text{S}$ fue afectada por cambios en $f\text{O}_2$, pH, T durante la deposición, los cuales no tienen efecto sobre las relaciones isotópicas del Pb.

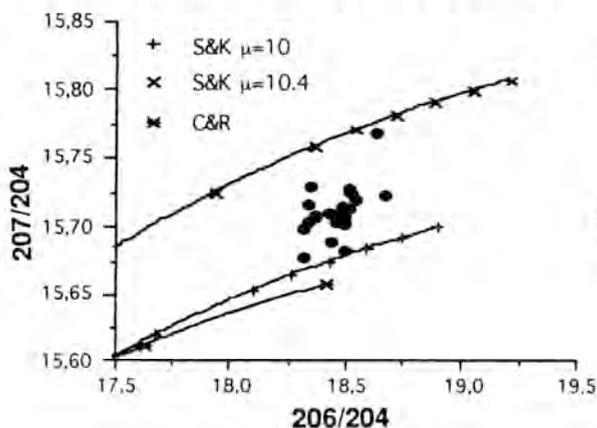


Fig. 1

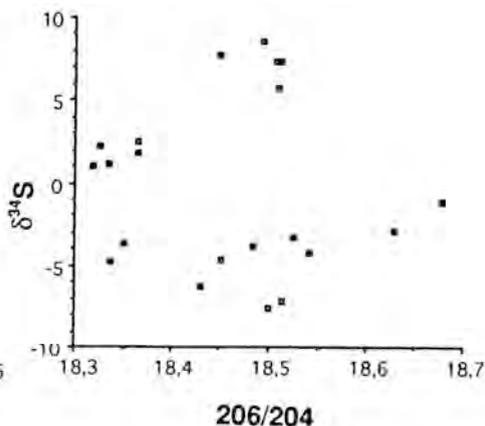


Fig. 2

Los resultados de los isótopos de Pb obtenidos se han comparado con los de dos distritos mineros situados en distintos sectores del orógeno hercínico y en los que se ha podido comprobar la existencia en cada uno de ellos de por lo menos dos áreas fuente del Pb: el distrito de Linares-La Carolina (Lillo, 1992) y el de Inglesiente (Cerdeña, Boni et al., 1992). La composición isotópica de las galenas del distrito de Linares-La Carolina muestran una relación $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ más elevada, indicativa de un Pb evolucionado en un reservorio con μ más altas. Sin embargo, los datos de las galenas del área de Inglesiente, situada en el mismo sector del orógeno que los Catalánides, indican que la evolución del plomo tuvo lugar en una corteza con valores de μ similares.

Referencias

- BONI, M.; IANNACE, A.; KÖPPEL, V.; FRÜH-GREEN, G. y HANSMANN, W. (1992): Late to post-Hercynian hydrothermal activity and mineralization in Southwest Sardinia (Italy)., *Econ. Geol.*, 87, 2113-2137.
- CANALS, A. y CARDELLACH, E. (1993): Strontium and sulphur isotope geochemistry of the low-temperature barite-fluorite veins of the Catalanian Cosatal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints., *Chem. Geol. (Isotop. Geosci.)*, 104, 269-280.
- LILLO, J. (1992): Vein-type base-metal ores in Linares-La Carolina (Spain): ore-lead isotopic constrains., *Eur. J. Mineral.*, 4, 337-343.
- MICHARD-VITRAC, A.; ALBAREDE, F. y ALLÈGRE, C.J. (1981): Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis., *Nature*, 291, 460-464.
- STACEY, J.S. y KRAMERS, J. D. (1975): Aproximation of terrestrial lead isotope evolution by two-stage model., *Earth Planet. Sci. Letters*, 26, 207-221.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE PLOMO DE LAS MINERALIZACIONES HIDROTERMALES TARDIHERCÍNICAS DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

E. MARCOUX⁽¹⁾ y R.SÁEZ⁽²⁾

(1) BRGM. Orleans, Francia.

(2) Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

En la Faja Pirítica Ibérica (FPI), además de yacimientos de sulfuros masivos, existen otras mineralizaciones menos conocidas debido a su menor importancia económica. Se presentan como venas y, excepcionalmente, como cuerpos de reemplazamiento de morfología "stratabound". En este trabajo, se presentan los primeros resultados de la geoquímica de isótopos de Pb en los principales yacimientos de este tipo realizada para determinar las fuentes de los metales que los componen y las posibles relaciones, de algunos de los tipos, con los yacimientos de sulfuros masivos.

Las mineralizaciones encajan en materiales devónicos y carboníferos de las tres unidades que constituyen la columna estratigráfica de la FPI: Grupo Pizarroso Cuarcítico (PQ), Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) y Grupo Culm, cuya deformación y metamorfismo de bajo grado ocurrieron en la Fase Astúrica de la Orogenia Hercínica. Con posterioridad, la FPI fue afectada por intensos procesos de fracturación y una actividad magmática compleja que actuaron como activadores del hidrotermalismo que generó estas mineralizaciones. En algunos casos, su génesis pudo estar relacionada con removilización de metales desde otras preexistentes. Desde el punto de vista genético, presentan una amplia variedad de tipos cuyas características se señalan en la tabla 1.

Mineralizaciones	Orientación	Roca encajante	Paragénesis
Tipo I: Filones en zonas de cizalla			
Grupo Sillillos - Ratera - Masegoso	N90-125E	Piz. y areniscas (PQ)	Q, Cc, Py, Po, Cpy, G, Sp, Co, Gl, Aspy
Filones del Alto Corumbel	E-O	Piz. y areniscas (PQ)	Q, Cc, Clr, Py, Sp, Cpy, G, Fr, Bo, Bou
Las Viñas	N120E	Piz. y areniscas (PQ)	Q, Py, CPy, G, Sp
Tipo II: Mineralizaciones relacionadas con granitos			
Venas	Diversas	PQ, CVS y base del Culm	Q, Ms, Ab, Cs, Sh, F, Ap, Aspy, Cpy, Stn, Sp, G, Cc, .
Stratabound		PQ, CVS y base del Culm	Q, Gr, Clr, Sh, Aspy, F, Ap, Ms
Tipo III: Mineralizaciones en fracturas extensionales			
Los Angeles	E-O	Granitoides (NE de la FPI)	Q, F, G, Sp, Cc
Tallesca	E-O	Granitoides (NE de la FPI) y R. detríticas (PQ)	Q, G, Sp, Py, Aspy, Cc
Santa Eulalia	N85E	Granitoides (NE de la FPI)	Q, Cc, G, Sp, Cpy, Py
El Parador	N150E	Diabasas albiticas	Q, G, Sp, Py, Cc
Preciosa	NO-SE	Vulcanitas del CVS	Q, Ba, Tt, G, Cpy, Cc
Nerón	N120E	Pz y areniscas del CVS	Q, Stb, Cpy, Tt, Aspy
Aurora	E-O	Pz y areniscas del Culm	Ba, Q, G, Sp, Cpy, Py, Cc
Q: cuarzo; Cc: carbonatos; Clr: clorita; Ab: albita; Ms: moscovita; Ap: apatito; F: fluorita; Ba: barita; Py: pirita; Aspy: arsenopirita; Po: pirrotina; Cpy: calcopirita; G: galena; Sp: esfalerita; Co: cobaltina; Gl: glaucodot; Fr: freibergita; Bo: boumonita; Bou: boulangierita; Cs: casiterita; Sh: scheelita; Tt: tetraédrita; Stn: estannina; Gr: granate; Stb: estibina			

Se han analizado 16 muestras correspondientes a mineralizaciones hidrotermales cuyos resultados se resumen en la tabla 2.

Muestra	Localización	Tipo	Asociación	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Pb-5	La Ratera	I	Cu, Zn, Pb, Fe, Ni, Co	18,185	15,623	38,255
Pb-6	Masegoso	I	Cu, Zn, Pb, Fe, As	18,158	15,635	38,263
Pb-7	Masegoso	I	Cu, Zn, Pb, Fe, As	18,151	15,643	38,264
Pb-8	Los Silillos	I	Fe, Cu, Zn, Pb	18,200	15,627	38,215
Pb-9	Las Viñas	I	Cu, Zn, Pb, Fe, Ni, Co	18,206	15,651	38,319
Pb-1	Alto Corumbel	I	Zn, Pb, Cu, Ag, As, Sb	18,142	15,607	38,205
Pb-2	Alto Corumbel	I	Zn, Pb, Cu, Ag, As, Sb	18,189	15,665	38,341
Pb-3	Bajo Corumbel	II	Sn, W, As	18,258	15,608	38,214
Pb-4	Bajo Corumbel	II	Sn, W, As	18,264	15,601	38,206
Pb-10	Tallesca	III	Pb, Zn, Ag	18,251	15,615	38,372
Pb-11	Preciosa	III	Cu, Pb, Zn, Ba, Sb, As	18,293	15,645	38,453
Pb-12	Nerón	III	Sb, Cu, As	18,287	15,705	38,544
Pb-13	El Parador	III	Pb, Zn, Ag	18,274	15,650	38,404
Pb-14	Santa Eulalia	III	Pb, Zn, Cu, Ag	18,373	15,602	38,485
Pb-15	Los Angeles	III	F, Pb, Zn	18,481	15,601	38,516
Pb-16	Aurora	III	Ba, Pb, Zn, Cu	18,240	15,613	38,305

Las composiciones isotópicas de Pb de los filones hidrotermales de la FPI muestran un estrecho margen de variación con valores $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ comprendidos entre 18,14 y 18,48, apesar de que su dispersión es pequeña, se pueden distinguir dos poblaciones: un grupo isotópicamente homogéneo y poco radiogénico que incluye las mineralizaciones de tipo I ($18,13 \leq ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 18,21$). Estas relaciones isotópicas son las mismas que presentan las mineralizaciones de sulfuros masivos y los "stockworks" asociados (Marcoux et al., 1992). Esta identidad isotópica parece establecer una relación genética entre este tipo de mineralizaciones y los sulfuros masivos. Las composiciones isotópicas de los otros filones se distribuyen en un campo más extenso y distinto del que cubre los sulfuros masivos. La variación de las relaciones isotópicas excluye un reservorio único para el plomo siendo el entorno próximo la fuente preponderante. En algunos casos, como los filones Aurora y Tallesca, los datos apuntan la posibilidad de que parte del plomo proceda de removilizaciones desde sulfuros masivos.

Referencias

MARCOUX, E.; LEISTEL, J.M.; SOBOL, F.; MILESI, J.P.; LESCUYER, J.L. y LECA, L. (1992): Signature isotopique du plomb des amas sulfurés de la province de Huelva, Espagne. Conséquences métallogéniques et géodynamiques. C. R. Acad. Sci. Paris, 314, Serie II, 1469-1476.

SISTEMATICA U-Pb Y Pb-Pb DE LOS SKARNS ASOCIADOS AL GRANITO DE ANDORRA: EDADES U-Pb Y CONSIDERACIONES SOBRE EL ORIGEN DE LOS METALES

A. SOLER ⁽¹⁾ y R. L. ROMER ^(2,3)

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

(2) Lab. de Géochronologie. Université Paris 7 et IPG-P. Francia.

(3) Dpto. of Applied Geology. Luleå University. Suecia.

Los granitos tardi-Hercínicos de los Pirineos, intruyen en materiales Paleozoicos de edad comprendida entre Cambro-Ordovícica y Carbonífero inferior. Localmente, estos granitos presentan mineralizaciones tipo skarn asociadas (Soler, 1977; Guy, 1988; Fontelles et al., 1989; Soler et al., 1990; Delgado, 1993). Algunos de estos skarns se encuentran mineralizados en oro (Soler y Ayora, 1991; Soler et al., 1990; Delgado, 1993). Localmente, los sedimentos Cambro-Ordovícicos del Pirineo, contienen diseminaciones de arsenopirita, así como filones sinfoliación con arsenopirita-oro y filones post-foliación también con arsenopirita-oro (Ayora et al., 1992; Ayora et al., 1993). Estudios isotópicos previos realizados en los skarns auríferos asociados al granito de Andorra, han puesto de manifiesto que el azufre en estas mineralizaciones proviene de dos fuentes: un azufre isotópicamente ligero proveniente del granito y un azufre pesado con un origen en los metasedimentos Cambro-Ordovícicos (Cardellach et al., 1992). Así mismo, Cardellach et al. (1992), han puesto de manifiesto una correlación entre la composición isotópica del azufre de estos skarns y los contenidos en As y Au, sugiriendo un origen de estos elementos en los metasedimentos Cambro-Ordovícicos del sector.

Los skarns estudiados se encuentran genéticamente relacionados con la intrusión del granito de Andorra-Mont-Lluís en los carbonatos devónicos. Estudios geocronológicos previos, Rb-Sr en roca total realizados por Vitrac-Michard y Allègre (1975), indican una edad de 269 ± 12 Ma. No obstante, solamente dos muestras provienen del granito de Andorra, y el resto de muestras corresponden a granitoides similares al de Andorra. La pendiente de la isocrona esta controlada por dos muestras de aplitas tardías. La hedenbergita formada en el endoskarn de los skarns de wollastonita-vesubianita se encuentra localmente incluida en las plagioclasas magmáticas, indicando un origen magmático de estos endoskarns. Junto con la formación de la hedenbergita, tiene lugar la formación de titanita a expensas de la ilmenita magmática. La datación U-Pb de esta titanita, indica una edad del skarn de 305 ± 3 Ma. Esta edad proporciona también la edad del granito de Andorra, y representa la primera datación de un granito tardi-Hercínico en los Pirineos Centrales mediante el método U-Pb.

Se ha analizado la composición isotópica del plomo de las galenas y sulfuros de los skarns de hedenbergita, arsenopirita y de pirrotina asociados a la granodiorita de Andorra, así como de las mineralizaciones de As-Au encajadas en los materiales Cambro-Ordovícicos del sector, tanto los filones post-foliación, sinfoliación y las diseminaciones de la serie. La composición isotópica del Pb, ha sido realizada en las mismas muestras previamente usadas para la determinación de la $\delta^{34}\text{S}$ (Cardellach et al., 1992; Ayora et al., 1992). Además se han realizado análisis isotópicos de Pb en las calcitas, diopsidos y vesubianitas de un skarn de wollastonita-vesubianita asociado también al granito de Andorra. La composición isotópica del plomo de estas muestras puede ser interpretada a partir de 3 tipos diferentes de Pb: 1) plomo derivado del granito, 2) plomo derivado de las diseminaciones de sulfuros de los materiales Cambro-Ordovícicos y 3) plomo radiogénico. Los dos primeros tipos de Pb, representan la composición isotópica del plomo del granito y de los sedimentos hace

aproximadamente 305 Ma. Mientras que el tercer tipo de Pb, ha sido formado a partir de la desintegración de U y Th desde hace 305 Ma hasta hoy en día. La composición isotópica del Pb en los skarns es muy homogénea. Ocho muestras de los sulfuros presentan valores idénticos dentro del error analítico ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.410 \pm 0.014$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.699 \pm 0.012$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.574 \pm 0.025$, mientras que otras tres muestras, una arsenopirita y dos pirrotinas muestran composiciones más radiogénicas ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.476$; 18.538 y 18.752 respectivamente). La desviación de la arsenopirita es pequeña, mientras que las pirrotinas muestran desviaciones mayores, las cuales han sido interpretadas como debidas a la presencia de plomo radiogénico, ya que la pirrotina es un mineral con contenidos en Pb bajos (Romer, 1989). La composición isotópica del Pb de los sulfuros de los skarns coincide con la composición del Pb de los feldespatos potásicos de los granitos del Querigut y de la Maladeta (Vitrac-Michard et al., 1981).

Las composiciones isotópicas del Pb de los sulfuros diseminados en los materiales Cambro-Ordovícicos son más heterogéneas. Estas variaciones pueden representar una heterogeneidad inicial en la composición del Pb contenido en estos minerales, o bien la contribución de una pequeña cantidad de Pb radiogénico. A pesar de esta segunda posibilidad, la composición isotópica del Pb de estos sulfuros presenta relaciones $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ más elevadas que en los skarns, para valores $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ similares. Esto indica que la fuente del Pb en las mineralizaciones de sulfuros diseminadas en los sedimentos Cambro-Ordovícicos es diferente de la de los granitos. Esta signatura $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ más marcada, la presentan también las mineralizaciones de As-Au encajadas en filones post-foliación, sugiriendo que el Pb de la mayoría de filones deriva de los sulfuros diseminados en los sedimentos.

Referencias

- AYORA, C.; RIBERA, F. y CARDELLACH, E. (1992): The genesis of the arsenopyrite gold veins from the N° de Ribes district, eastern Pyrenees, Spain: *Econ. Geol.*, 87, 1877-1896.
- AYORA, C.; LIESA, M. y DELGADO, J. (1993): Low-thermal-gradient Hercynian metamorphism in the eastern Pyrenees. *J. Metamorphic Geol.*, 11, 49-58.
- CARDELLACH, E.; AYORA, C.; SOLER, A. y DELGADO, J. (1992): The origin of fluids involved in the formation of gold-bearing skarn of the Andorra granite (Central Pyrenees, Spain): Sulphur isotope data. *Mineralogy and Petrology*, 45, 181-193.
- DELGADO, J. (1993): Caracterización mineralógica físico-química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall d'Aran, Lleida).: Unpub. Ph. D. thesis, Barcelona, Univ. de Barcelona.
- FONTEILLES, M.; SOLER, P.; DEMANGE, M.; DERRÉ, C.; KRIER-SHELLEN, A.D.; VERKAEREN, J.; GUY, B. y ZHAM, A. (1989): The scheelite skarn deposits of Salau (Ariege, French Pyrenees).: *Econ. Geol.*, 84, 1172-1209.
- GUY, B. (1989): Contribution to etude des skarns de Costabone (Pyrenées Orientales, France) et a la theorie de la zonation metasomatique. Thèse Ing. Doct. Ecole Nationale des mines de Saint-Etienne.
- ROMER, R.L. (1989): Trace lead composition of sulfides from mineralizations in the Proterozoic Råppe supracrustal belt, northern Sweden. *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 111, 155-160.
- SOLER, P. (1977): Petrographie, thermochemie et metallogenie du gisement de scheelite de Salau (Pyrenées Arigeoises, France). These Ing. Doct. Ecole des Mines de Paris.
- SOLER, A. y AYORA, C. (1991): Gold-bearing arsenopyrite bodies in skarns from l'Alt Urgell, Central Pyrenees, Spain. In: Skarns-their genesis and metallogeny, A. Barto-Kyriakidis, Ed., Athens, Theophrastus Publications, S.A., 227-251.
- SOLER, A.; AYORA, C.; CARDELLACH, E. y DELGADO, J. (1990): Gold-bearing hedenbergite skarns from the SW contact of the Andorra granite (Central Pyrenees, Spain). *Mineral. Deposita*, 25S, S59-S68.
- VITRAC-MICHARD, A y ALLÈGRE, C.J. (1975): A study of the formation and history of a piece of continental crust by ^{87}Rb - ^{87}Sr method: the case of the French oriental Pyrenées. *Contr. Min. Petrol.* 50, 257-285.
- VITRAC-MICHARD, A.; ALBARÈDE, F. y ALLÈGRE, C.J. (1981): Lead isotopic composition of Hercynian granitic K feldspar constraints on continental genesis. *Nature* 291:460-463.

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS EN SKARNS DE LA MALADETA (VALL D'ARÁN, LLEIDA): DISCUSIÓN SOBRE EL ORIGEN DE LOS FLUIDOS MINERALIZANTES

J. DELGADO MARTÍN, A. SOLER y D. ARCOS BOSCH

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

Los elementos pertenecientes al grupo de las Tierras Raras (TTRR) son considerados homogéneos desde el punto de vista de su comportamiento geoquímico ya que su similitud de radios iónicos y carga hacen que los fraccionamientos entre ellos sean pequeños. Además, su relativa inamovilidad comparada con la de la mayoría de cationes en minerales los hacen aparecer como buenos indicadores de la composición original de rocas y minerales así como de los fluidos asociados a diversidad de procesos geológicos.

El objetivo principal de nuestro estudio ha sido, en primer lugar, el de obtener información sobre las posibles diferencias en la composición de TTRR de los carbonatos hidrotermales procedentes de diversos skarns mineralizados así como efectuar inferencias sobre los parámetros físico-químicos de los fluidos involucrados en el desarrollo de cada uno de los depósitos. En segundo lugar, estudiar la controvertida movilidad de estos elementos en muestras sobre las que se ha constatado una fuerte interacción con fluidos metasomáticos, a partir del estudio de las relaciones isotópicas estables de C-O.

En el estudio se emplearon siete muestras de calcita texturalmente filoniana, relacionadas con tres skarns mineralógicamente diferenciados (Sarraera, Arties y Escunyau; Delgado, 1993), junto a seis muestras correspondientes a calizas y mármoles próximos a las mineralizaciones. El criterio de selección de las muestras se basó en la composición isotópica de C-O, la cual había sido previamente analizada, con lo que se intentó abarcar de manera representativa aquellas muestras de composición isotópica más extrema. Las conclusiones más relevantes de nuestro estudio quedan resumidas de la manera siguiente:

1) Las muestras de calizas/mármoles muestran una disminución homogénea y progresiva de las concentraciones de TTRR, sin fraccionamientos aparentes a medida que se incrementa su grado de metamorfización/metasomatización.

2) La disimilitud de perfiles entre calcitas filonianas comparables de los tres skarns no es el resultado de variaciones en los parámetros físico-químicos de los fluidos responsables de la mineralización (Delgado et al., 1993) sino que aparentemente refleja una diferencia composicional real, al menos en cuanto a la concentración de TTRR se refiere.

3) No parece posible asignar un posible origen metamórfico al fluido responsable de la mineralización de calcitas de Arties tan solo a partir del criterio de similitud de perfil con las rocas carbonatadas encajantes. Asimismo, tampoco es posible atribuir un origen diferente del metamórfico a las muestras de Escunyau y Sarraera por su acusada diferencia respecto del perfil probable de las rocas metasedimentarias.

4) Si bien es posible obtener alguna información respecto del comportamiento de las TTRR en rocas sometidas a una importante interacción con fluidos hidrotermales a alta temperatura, no parece posible su utilización como trazadores del posible origen de los mismos en procesos metamórfico/metasomáticos, a la luz de los conocimientos actuales. Estos estudios son útiles en la medida que colaboran en la caracterización de diferencias entre muestras *a priori* muy comparables (pertenecientes a los mismos estadios metasomáticos). Sin embargo han de ser efectuados como técnica complementaria de otras metodologías

(geoquímica de isótopos estables y radiogénicos, por ejemplo) y no como herramienta fundamental en la confección de teorías.

Referencias

- DELGADO, J. (1993): Caracterización mineralógica, físico-química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall, d'Arán, Lleida). Tesis Doctoral Inédita, Univ. Barcelona.
- DELGADO, J.; SOLER, A.; ARCOS, D. y AYORA, C. (1993): Geochemical constraints of the formation of Au-bearing and barren skarns along the northern contact of the Maladeta batholith (central Pyrenees, Spain). In Fenoll Hach-Alf, Torres Ruiz y Gervilla (eds.) Current Research in Geology Applied to Ore Deposits; Universidad de Granada, 81-84.

LAS MINERALIZACIONES INTRAGRANITICAS DE U Y P EN EL GRANITO DE ALBURQUERQUE (BADAJOZ), ESPAÑA

R.M. REGUILÓN⁽¹⁾, A. ARRIBAS⁽²⁾ y A. MARTIN-IZARD⁽³⁾

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

(2) E. T. S. M. Universidad Politécnica de Madrid.

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

En la zona Centro-Ibérica del Macizo Hespérico español se encuentran numerosos afloramientos de rocas graníticas, entre los que destacan los de la zona central de la región extremeña, que se caracterizan, en general, por poseer abundantes mineralizaciones. Este es el caso del granito de Alburquerque, del cual se estudian en este trabajo sus mineralizaciones de U y P más importantes.

Características Geológicas del granito de Alburquerque.

Este granito presenta una forma alargada, con el eje mayor en dirección ONO-ESE, y se adentra en Portugal para formar el denominado granito de Nisa-Alburquerque. Se ha emplazado en materiales de edad Precámbrica a Paleozoica que en su parte septentrional corresponden al denominado C.E.G., mientras que en la parte meridional está en contacto con una barra de cuarcitas y materiales ordovícicos. La edad de este granito determinada por el método K-Ar es de 284 ± 8 m.a. para la parte española (Penha y Arribas, 1974), mientras que (Mendes, 1968) da una edad de 290 ± 8 m.a. para la parte portuguesa.

Las rocas que constituyen el granito, son de color claro y tamaño de grano variado. Petrográficamente y de acuerdo con el contenido en mica se han diferenciado en él tres facies. Facies I, de dos micas con moscovita dominante. Facies II, de dos micas con biotita dominante. Y Facies III, constituida fundamentalmente por biotita. Mineralógicamente, mediante su estudio al microscopio, se han determinado en él: cuarzo, feldespato potásico (microclina), plagioclasa, biotita y moscovita como minerales esenciales; andalucita, anatasa, apatito, circón, cordierita, granate, monacita, rutilo, turmalina y uraninita como accesorios; y clorita, óxidos de Fe, pinnita y sericita como secundarios (Reguilón et al., 1992).

Geoquímicamente y por lo que respecta a los elementos mayores, el granito de Alburquerque es rico en SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O y P_2O_5 con contenidos medios de 73.6, 13.76, 4.76 y 0.40% respectivamente, y pobre en CaO , Fe_2O_3 y MgO , con valores medios de 0.33, 1.67 y 0.30% respectivamente. En cuanto a los elementos traza, este granito posee unos contenidos medios altos en Rb, Zn, Sn y U con valores de 402.34, 74.01, 18.1 y 9.11 ppm respectivamente. El U se encuentra en forma de uraninita, formando parte de otros minerales accesorios como circón y monacita, o bien adherido en los límites de los granos asociado con óxidos de Fe. Es pobre geoquímicamente en Ba y Sr con valores de 159 y 33.2 ppm.

Mineralizaciones de Uranio.

El granito de Alburquerque presenta numerosas mineralizaciones de uranio, la mayoría de las cuales se localizan en la zona oriental del mismo. En realidad, muchas de estas mineralizaciones se reducen a pequeñas anomalías debidas a la presencia de minerales secundarios de uranio. Otras, sin embargo, constituyen yacimientos formados por óxidos y silicatos primarios de U (pechblenda y coffinita).

Los más importantes son los de Valderrascón, estudiado por Arribas (1973), y Pedro Negro, Toril del Centeno Engorda y la Calderilla por Reguilón (1988). Todas ellas encajan en las facies de dos micas, de grano medio a fino y ricas en turmalinas. Son filonianas, subverticales, de potencia variable comprendida entre 60 y 300 cm y direcciones que oscilan entre $\text{N-}25^\circ\text{E}$ y $\text{N-}40^\circ\text{E}$, coincidentes con el sistema de fracturas tardihercínicas de dirección $\text{N-}30^\circ\text{E}$, $\text{N-}40^\circ\text{E}$ y tipo desgarre senestro puestas de manifiesto por teledetección (Simon, 1986). Están además muy brechificados.

La mineralización está constituida por pechblenda, oxidada y transformada en parapechblenda, y coffinita, como minerales hipogénicos de uranio, y autunita, torbernita, gummitas, fosfuranilita y saleita como minerales supergénicos. Asociados a los minerales hipogénicos de uranio se encuentran pirita, marcasita, melnicovita, calcopirita y covellina. La pechblenda generalmente va acompañada por la coffinita, rellenando las fisuras de las grietas. Al microscopio, la pechblenda aparece de forma masiva con estructuras concrecionadas y fracturas de retracción, o bien formando esferulitos. La coffinita por su parte, forma una fina película o bien en forma botroidal y esferulítica. Los minerales supergénicos aparecen en zonas próximas a las superficies formando costras o tapizando las fisuras. La ganga que acompaña a la mineralización está constituida por cuarzo microcristalino, calcedonioso y jaspeoideo, acompañado por apatito y colofanita.

Mineralizaciones de fósforo

Las mineralizaciones de fósforo en el granito de Albuquerque son menos numerosas e importantes que las de uranio, encontrándose a veces muy próximas a ellas, de forma que reciben el mismo nombre. Las más importantes son las de El Prado, Arroyo Miera y Casas de Pedro Negro, pero además hay otras menos importantes, localizadas en las proximidades de Valencia de Alcántara. Al igual que las de uranio que están en la zona oriental del granito, son también de tipo filoniano y su dirección y buzamiento es semejante. Sus potencias oscilan entre 20 y 200 cm.

La mineralización está constituida únicamente por apatito, que se presenta estructuralmente de tres formas:

- En bandas alternantes con cuarzo.
- Brechoide, formando nódulos y escarapelas.
- Rellenando huecos y como concreciones en los carbonatos.

En cuanto a su textura, el apatito bandeado es fibroso-radiado, con aspecto plumoso. El brechoide es también fibroso-radiado y forma nódulos, mientras que el que rellena huecos y forma concreciones es de tipo prismático. La ganga que acompaña a la mineralización está constituida, por cuarzo macro y microcristalino, y carbonatos, fundamentalmente calcita.

Conclusiones

De lo expuesto en el trabajo se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- Las mineralizaciones de U y P se encuentran en un granito ácido, de carácter alcalino, peralumínico, pobre en Ca y que se considera fértil en U, Sn y Zn por tener altos contenidos medios en dichos elementos. Los valores en Rb, Ba y Sr indican que es un granito muy evolucionado.
- 2.- Las mineralizaciones son de tipo filoniano y están rellenando fracturas tardihercínicas.
- 3.- Respecto a la génesis de las mineralizaciones de uranio, y dado que éstas se encuentran en un granito rico en dicho elemento, el cual forma parte de minerales de uranio (uraninita), o de minerales con uranio (circón, monacita), la movilización química y mecánica del mismo a lo largo de los diferentes procesos magmáticos tardíos y las alteraciones, darían lugar a dichas mineralizaciones.
- 4.- Por lo que respecta a las mineralizaciones de fósforo, estas podrían ser el resultado de la diferenciación de un magma silíceo, alcalino e hiperalumínico, rico en P, U y Sn en el que el F y el Cl actuarían como elementos mineralizadores, ya que el granito es pobre en Ca.

Referencias

- ARRIBAS, A. (1963): Not. y Com. IGME., 70, 1-23.
MENDES, F. (1968): Bol Mus. Lab. Min. Geol. Lisboa, 11/1, 1-50.
PENHA, H. y ARIBAS, A. (1974): Bol. Geol. Min. 85, 271-273.
REGUILÓN, R. (1988): Tesis Doctoral. U. Salamanca.
REGUILÓN, R.; ARIBAS, A. y MARTÍN IZARD, A. (1992): Bol. Soc. Esp. Min., 15, 166-170.
SIMMON, P. (1986): Tesis 3^{era} Cycle. Univ. de Marsella.

COMPORTAMIENTO GEOQUIMICO DEL URANIO Y OTROS ELEMENTOS ACOMPAÑANTES FUERA DE ZONAS TECTONIZADAS Y EN SUS PROXIMIDADES EN MINA FE, CIUDAD RODRIGO, SALAMANCA

A. MARTIN-IZARD⁽¹⁾, A. ARRIBAS MORENO⁽²⁾ y J. ARNAIZ⁽³⁾

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

(2) ETSIM. Universidad Politécnica de Madrid. (3) ENUSA. Ciudad Rodrigo.

Teniendo en cuenta el modelo de bombeo sísmico (Sibson et al., 1975) propuesto por Arribas (1985) para explicar el origen de Mina Fe, según el cual el U habría sido extraído de los metasedimentos del Complejo Esquisto Grauváquico (CEG), y a partir de los datos y resultados obtenidos por Arribas et al. (1984), Martin-Izard (1989) y Martin-Izard et al. (1986), se ha realizado un desmuestre sistemático de sondeos realizados por ENUSA en los alrededores de mina Fe. La finalidad ha sido comprobar el comportamiento del uranio, del carbono orgánico (Corg) y de otros elementos acompañantes en las pizarras del CEG fuera y en las proximidades de las zonas tectonizadas. Los autores citados establecieron la sistemática de trabajo para la realización de desmuestras geoquímicas en el CEG, así como que los metasedimentos carbonosos de esta formación han podido ser la fuente del U que dio origen a los yacimientos en pizarras del Oeste de la provincia de Salamanca. Por otro lado, se ha realizado un nuevo tratamiento estadístico de los datos aportados para verificar las hipótesis apuntadas.

Los métodos analíticos utilizados en los laboratorios de Mina Fe, de Ciudad Rodrigo, han sido, para el U y Th, espectrofotometría y LECO para el C total (Ctot) y orgánico (Corg). Los elementos mayores y trazas han sido analizados por fluorescencia de rayos X y energía dispersiva, con programas de A. Arribas Jr, utilizando el método de corrección del compton, en el Laboratorio de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela. Para la realización del estudio, se tomaron 100 muestras en los sondeos efectuados en los alrededores de Mina Fe, comparándose estos resultados con los obtenidos anteriormente por los autores arriba citados.

Resultados de los estudios geoquímicos previos

Los datos obtenidos hasta el momento, sobre un total de 750 muestras, indicaban que el contenido medio en uranio en muestras de superficie es de 5 ppm, del cual, el 49%, es lábil o fácilmente movilizable. El contenido medio en Corg es de 0.35%. El análisis factorial realizado durante el presente estudio sobre los resultados analíticos existentes pone de manifiesto que:

- El factor 1, con un porcentaje del 25.7 correlaciona entre sí los elementos calcófilos.
- El factor 2, con un porcentaje del 20.5 confirma la relación existente entre el U total y Corg, así como el de estos elementos con el S, Cu y Zn.

Realizando este mismo tratamiento con las muestras de carácter ampelítico, ya que el factor 2 relaciona estas muestras con el contenido en U, se ha podido observar que la correlación entre U y Corg aumenta significativamente. Respecto al total de muestras, existe una familia, formada por filitas de carácter ampelítico, con valores anómalos y un contenido medio en U de 13,11 ppm, que representa el 26% de la población total.

Por lo que respecta a las muestras de sondeos utilizadas en los trabajos previos (150), estas proceden de un área fuera de Mina Fe, la Ribera de Azaba, situada en una zona poco afectada por la tectónica y localizada en el flanco normal de un pliegue de gran longitud de onda. Con ello se pretendía que las muestras estuvieran lo menos afectadas posible por la tectónica. Las muestras de los sondeos pusieron de manifiesto, respecto a las de superficie, que estas tienen un mayor contenido medio en U (5,44 ppm) y Corg (0,44%), confirmandose, salvo para 6 valores, la correlación Corg/U ($R=0.675$). Las litologías carbonosas tienen un contenido medio en U de 7.95ppm y de Corg de 0.53%, resultando que el 60% del U es lábil.

Sondeos en los alrededores de Mina Fe

El área de la mina Fe corresponde a una zona muy tectonizada donde ha habido posibles removilizaciones del U de las pizarras negras. En este área los efectos del plegamiento hercínico, especialmente la 1ª, 2ª y 3ª fases, han sido particularmente intensos. Además, está afectada por numerosas fracturas hercínicas y posteriores que brechifican intensamente las pizarras. Así pues, esta zona resulta ser una de las más anisótropas y afectadas por la tectónica. Por ello, este área es particularmente interesante para conocer como se han comportado el U y los otros elementos analizados, tanto en las zonas que no han sufrido tectonización importante, como en aquellas próximas a las zonas fracturadas y brechificadas. Dado que la mineralización de Mina Fe y, en general, la de los yacimientos del

Oeste de Ciudad Rodrigo, se localiza precisamente en zonas de fractura brechificadas, todas aquellas muestras de los sondeos que presentaban rasgos de estar fracturadas o brechificadas se han eliminado a fin de tener un conocimiento de lo que ocurre con las muestras no mineralizadas.

Resultados obtenidos

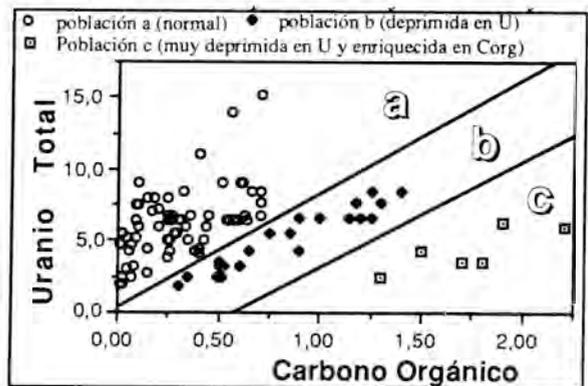
Por lo que respecta a los resultados obtenidos (sobre 100 muestras), se observa que el contenido medio en U total (6.94) aumenta cuando se compara con los resultados previos, y en particular con el de los sondeos de la Ribera de Azaba. Sin embargo, aquí solamente hay un 40% de U lábil, un 10 % menos que en las muestras de superficie y un 20% menos que en los otros sondeos. hay una perfecta correlación entre el U total y el U lábil, con un $R=0.91$, y no se observa de forma global ninguna relación entre el U y el Corg.

Eliminando las muestras que presentan unos contenidos en uranio excesivamente elevados (2), y que podrían deberse a contaminaciones dado que se trata de una zona mineralizada (corte a 20 ppm), se obtiene un diagrama (Fig. 1) en el cual se pueden observar claramente tres familias de muestras. Por comparación con los datos obtenidos en otros sondeos, una sería la población normal (a), la cual presenta un comportamiento geoquímico general muy similar al de aquellos. Las otras dos familias serían muestras deprimidas en U, una con unos contenidos menores (b), y la otra con contenidos muy bajos (c). Por lo que respecta a esta última, 6 muestras, se comprobó que todas ellas, junto con algunas de la familia b, procedían de un mismo sondeo, el 8E34S. Al observar la columna de testificación del sondeo se vio que las muestras se tomaron en zonas entre brechas, o próximas a brechas y fracturas grafitosas. El resto de muestras de la familia (b) procedían también de zonas próximas a brechas y fracturas de los otros sondeos.

Todo ello podría significar que el U contenido en los esquistos brechificados y grafitizados y en sus proximidades, habría sido extraído de la roca. Esto, unido a que en el entorno de Fe las muestras contienen menos uranio lábil del que cabría esperar, parece indicar que, efectivamente, el U que dio lugar a los yacimientos pudo ser extraído de las pizarras carbonosas enriquecidas en este elemento del CEG, en especial de las zonas afectadas o próximas a fracturas y brechas.

Por lo que respecta al resto de los elementos analizados, los resultados son similares a los de los trabajos previos. Las matrices de correlación ($0.6 > R > 0.4$) muestran la relación existente entre los elementos calcófilos, hecho este resaltado por el análisis factorial, cuyo factor 2 (con un porcentaje del 17%) relaciona el Ni, Ti, Zn, Fe y Cu, y un factor 1 (con el 20%) que relaciona el Ctotal y Corg con el Fe, Mn y Ni, y en menor proporción, el Zn.

Eliminando las muestras del sondeo arriba mencionado por sus peculiares características, los resultados del análisis factorial son semejantes, pero con porcentajes superiores y factores de correlación mayores. Es de destacar como curiosidad, que el factor 2 de este análisis factorial (con el 18%) correlaciona entre sí el U total, U lábil, Corg y K, lo que podría indicar algún control de aquellos elementos por los filosilicatos. Los resultados de los análisis de isótopos estables realizados hasta ahora sobre la paragénesis uranífera (Arribas et al., 1990) indican que el S y C habrían sido movilizados desde las pizarras encajantes de los yacimientos a las brechas mineralizadas.



Referencias

- ARRIBAS, A. (1985): Estudios Geológicos, 41, 301-321.
 ARRIBAS, A.; MARTIN-IZARD, A y MONTES, J. (1984): VII Cong. Int. Min. y Met. Barcelona, 1, 353-357.
 ARRIBAS, A.; MARTIN-IZARD, A; BOTH, R; ARRIBAS, A.; MANGAS, J; REGUILON y R. SAINT, B. (1990): 8th IAGOD Symposium, Ottawa, Canadá, 1, 257-258
 MARTIN-IZARD, A. (1989): Excm. Diputación de Salamanca. Serie Ciencias.
 MARTIN-IZARD, A; ARRIBAS, A. y HERRERO, J. (1986): I Con. Geoquímica, Soria, 1, 91-93.
 SIBSON, R; MOORE, J. y RANKIN, A. (1975): J. Geol. Soc. Lon., 131, 653-659.

MINERALIZACIONES DE TIERRAS RARAS LIGADAS A LOS COMPLEJOS INTRUSIVOS ALCALINO-CARBONATITICOS DE FUERTEVENTURA (ISLAS CANARIAS)

J. MANGAS⁽¹⁾, F.J. PEREZ-TORRADO⁽¹⁾, R. REGUILON⁽²⁾ y A. MARTIN-IZARD⁽³⁾

(1) Dpto. de Física-Geología. Universidad de Las Palmas de G.C.

(2) Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca. (3) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo.

En Fuerteventura se diferencian dos unidades geológicas: el Complejo Basal (CB) constituido por rocas plutónicas, volcánicas y sedimentarias submarinas del Cretácico Inferior al Mioceno, y el grupo de rocas volcánicas aéreas mioceno-cuatemarias. Dos complejos intrusivos alcalinos, constituidos por rocas ultramáficas a sálicas y calciocarbonatitas (sövitas y alwikitas), están asociados al C.B. y han sido explorados como fuente potencial de TR, denominándolos: a) Puerto de la Peña-Cueva de Lobos (PP-CL, ≈60 m.a.) que aparece en el centro-oeste de la isla, esencialmente entre los sectores costeros de estas dos localidades, y b) Esquinzo (E, ≈30 m.a.) que aflora en ese barranco y en la zona litoral que va desde la playa de Tebeto hasta la del Castillo, a unos 30 Km. al norte del primero. Estos complejos, junto con los del archipiélago de Cabo Verde, son singulares por presentar carbonatitas en ambientes oceánicos.

La exploración radiométrica de los complejos determinó que las rocas sálicas y carbonatitas muestran valores elevados comprendidas entre 50 y 820 c/s, localizándose en las cabeceras de los barrancos de Agua Salada y Encantados en el complejo de E, y en las áreas litorales de punta de Nao-caleta Mansa, punta de Gaspar González-punta Viento y punta del Peñón Blanco-Salinas, en el complejo PP-CL.

Las características de afloramiento, estructurales y texturales de las rocas que componen estos complejos alcalinos señalan su carácter subvolcánico-hipoabisal y podrían ser facies apicales de intrusiones mayores en profundidad. Particularmente, las carbonatitas aparecen en forma de diques y venas irregulares a veces con dimensiones métricas (punta de Nao y caleta Mansa, PP-CL), o de brechas carbonatíticas (cabecera del barranco de los Encantados, E), y las de caleta de la Cruz y punta del Peñón Blanco (E) se presentan en espectaculares bandas de cizalla dúctil con texturas migmatíticas, potencias entre 25 y 50 metros, dirección N20-50E y son subverticales o buzan hacia el noroeste.

Desde el punto de vista litológico, el complejo PP-CL presenta una extraordinaria variabilidad, apareciendo mezclas principalmente piroxenitas, anfibolitas, gabros alcalinos, melteigitas, ijolitas, sienitas, sienitas nefelínicas, malignitas, junto con calciocarbonatitas. Por su parte, en el del E aparecen fundamentalmente ijolitas y sienitas nefelínicas y, en menor proporción, melteigitas, sienitas, malignitas, urtitas y calciocarbonatitas. Los datos geoquímicos de elementos mayores y menores de las rocas de estos complejos, que han sido elaborados según cálculos geoquímicos de uso común, muestran un carácter subsaturado alcalino en la mayoría de las muestras y, como se ha indicado anteriormente, cubren un amplio espectro composicional. Destacaremos que los valores de ΣTR máximos y mínimos en p.p.m. son los siguientes: E= rocas máficas (116-236), sálicas (51-1.127), carbonatitas (511-4.974) y PP-CL= ultramáficas y máficas (184-357), sálicas (246-2.290), carbonatitas (697-7.372). Las carbonatitas contienen los valores más altos de TR (Fig. 1), con elevada relación TR ligeras/TR pesadas y cumpliéndose siempre que la concentración de $Ce \geq La \geq Nd$, y considerándose estas rocas fuente potencial de TR.

Las carbonatitas están compuestas esencialmente de calcita ($\geq 70\%$), como minerales accesorios aparecen apatito, egrina, feldespato K, opacos, esfena, biotita, circón, horblenda,

perovskita, melanito y nefelina; y como secundarios epidota, allanita, apatito con TR, sericita, clorita, albita, synchisita, calcita y barita. Los minerales opacos de las carbonatitas son principalmente magnetita e ilmenita y, en menor proporción, contienen pirita, calcopirita, pirrotina, esfalerita, hematite, calcosina, covelina y goetita. Los elementos de las TR están ligados a minerales accesorios (apatito, calcita, perovskita, circón y esfena) y se encuentran concentrados en mayor proporción en minerales secundarios (synchisita, apatito con TR y allanita). Los análisis isotópicos que se han realizado en las carbonatitas muestran valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOV}}$ que varían desde 6,6 a 11 por mil y los de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ oscilan entre -4,8 y -6,5 por mil, y éstos caen dentro del campo de las carbonatitas mantélicas.

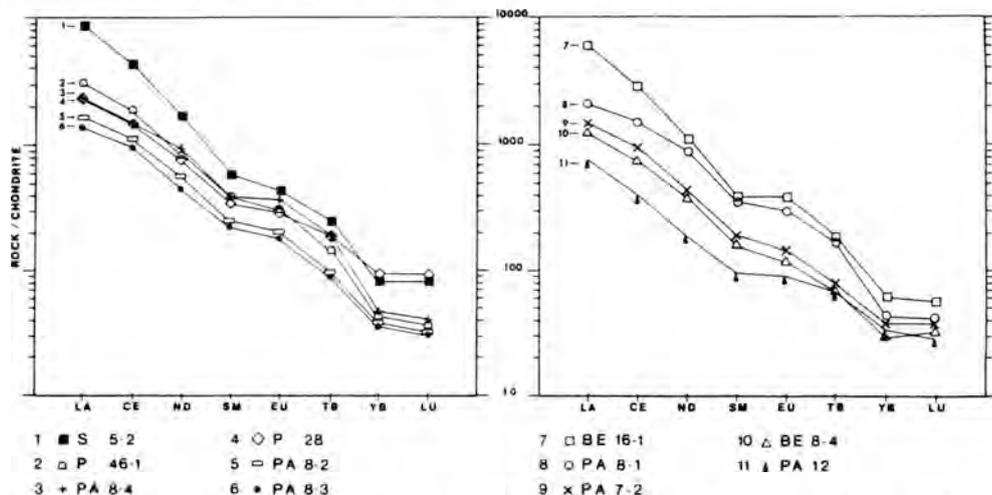


Fig. 1. Diagrama de abundancias de TR normalizado a condrita (Masuda et al., 1973) de las carbonatitas estudiadas. Complejo de Esquinzo: cabeceras de los barrancos de los Encantados (10) y Agua Salada (7). Complejo Puerto de la Peña-Cueva de Lobos: punta de Nao (9), entre punta de Nao-caleta Mansa (2,3,5,6 y 8), caleta de la Cruz (4), caleta de Gaspar González (11) y punta de Peñón Blanco (1).

Como se ha indicado, las concentraciones de TR en las carbonatitas son interesantes (ΣTR varía entre 511 y 7.372 p.p.m.), destacando las que afloran en la punta del Peñón Blanco dentro del complejo PP-CL y las de la cabecera del barranco de los Encantados en el del E. No obstante, si tenemos en cuenta que: las leyes en TR de estas rocas varían en un mismo afloramiento y de unos a otros, ya que la distribución de los minerales de TR (especialmente synchisita, apatito con TR y allanita) es irregular; estos cristales contienen TR mezcladas (esencialmente Ce, La y Nd); el volumen que ocupan los cuerpos carbonatíticos es mínimo en los dos complejos alcalinos; y algunos de ellos se situan en zonas protegidas por la Ley de Costas (áreas intermareales y de costa) y de Espacios Naturales del Archipiélago Canario (Parque Natural de Betancuria), o en el Campo de Tiro Militar de Pájara; se concluye que el potencial económico-minero real para TR de las carbonatitas de Fuerteventura es de baja rentabilidad.

EQMIN: UNA APROXIMACIÓN DIDÁCTICA AL CÁLCULO TERMODINÁMICO DE REACCIONES MINERALES MEDIANTE UNA HOJA DE TRABAJO TIPO LOTUS 1-2-3

J. DELGADO MARTÍN

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

El conocimiento de las Leyes de la Termodinámica es de capital importancia a la hora de entender todos aquellos procesos que suceden en la Tierra a cualesquiera escala y lugar. La fiabilidad de los cálculos relacionados con la elaboración de diagramas de fases, parrillas petrogenéticas, geotermobarometría, etc. descansa de manera notoria en la correcta manipulación de magnitudes termodinámicas. Es por ello que, durante el periodo de formación de los geólogos (s.l.), deben de cuidarse al máximo todos aquellos aspectos a través de los cuales sea posible adquirir hábitos de cálculo rigurosos. Un aspecto de complejidad no despreciable está relacionado con la evaluación matemática de las funciones termodinámicas básicas lo cual es realizado habitualmente bien de manera manual, bien mediante el uso de programas adecuados (PTX, PTA, SUPCRT92, THERMO, CHILLER, EQ3/6, etc). Desde el punto de vista didáctico ambas presentan algunas limitaciones tal y como son la complicación de los problemas a tratar o la opacidad del software a utilizar.

EQMIN es una hoja de trabajo elaborada en Lotus 1-2-3 y diseñada para ayudar a los estudiantes a aprender la manipulación de las funciones termodinámicas básicas así como algunas sencillas rutinas de cálculo. Este tipo de software ofrece algunas ventajas respecto de los elaborados programas de cálculo de uso generalizado: 1) para las personas no familiares con los lenguajes de programación, constituye una transición suave desde las calculadoras manuales; 2) las hojas de cálculo son un software muy difundido entre la comunidad universitaria; 3) los problemas de portabilidad son mínimos; 4) los datos termodinámicos, resultados así como todas aquellas operaciones intermedias se encuentran a disposición del usuario al mismo tiempo, junto con utilidades de impresión y representación gráfica y, por último, 5) ya que todos los parámetros termodinámicos están disponibles, es fácil modificarlos para magnificar o minimizar efectos inducidos por suposiciones o aproximaciones corrientes.

Los parámetros termodinámicos básicos necesarios para EQMIN son la entropía absoluta, energía libre de formación y volumen molar a la temperatura y presión de referencia así como los coeficientes para las funciones de capacidad calorífica, expansividad isobárica y compresibilidad isotérmica si se desea efectuar cálculos a temperaturas y presiones elevadas. Cada parámetro termodinámico está referenciado en la misma hoja de trabajo a su fuente original así como los rangos de aplicabilidad, si son pertinentes. Los resultados de la operación de la hoja de cálculo son de varios tipos en función del problema a resolver: determinación de puntos de equilibrio de reacciones sólido-sólido o sólido-fluido (existe una rutina que calcula los coeficientes de fugacidad de H_2O , CO_2 así como de su mezcla no ideal), cálculos isotérmicos, isobáricos, etc. En la actualidad EQMIN posee datos de 106 minerales, 35 elementos químicos y 13 especies fluidas en un fichero de unos 375 kbytes. El sistema, originalmente concebido para PC, ha sido probado en ordenadores MacIntosh con éxito, si bien la limitación más importante es el tamaño de la hoja de trabajo puesto que cuanto mayor, más espacio de RAM necesita.

APLICACIÓN MULTIMEDIA AL ESTUDIO DE LA SIMETRÍA ESPACIAL UNIDIMENSIONAL Y BIDIMENSIONAL DE LAS PINTURAS MUDÉJARES DEL MONASTERIO DE LA RÁBIDA

A. REQUENA⁽¹⁾, J.C. FERNÁNDEZ CALIANT⁽²⁾ y J.L. GOZÁLVEZ⁽³⁾

(1) Dpto. de Ingeniería Minera, Mecánica y Energética. Universidad de Huelva.

(2) Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

(3) Dpto. de Historia Medieval. Universidad de Huelva.

El estudio de la periodicidad y simetría de los sólidos cristalinos normalmente requiere un gran esfuerzo de abstracción por parte del alumno, debido a la complejidad intrínseca de las representaciones tridimensionales. Estos conceptos fundamentales son más fáciles de asimilar mediante el análisis de sistemas periódicos unidimensionales (grupos de bandas) y bidimensionales (grupos planos), cuyas propiedades de simetría son extrapolables a los retículos cristalinos.

Los grupos de simetría de bandas y planos se encuentran en numerosas manifestaciones artísticas de nuestro entorno (pinturas, mosaicos, bordados, ornamentaciones arquitectónicas, etc.), y son relativamente fáciles de determinar aplicando un método de identificación rápido y sencillo (e.g. Besteiro y Osacar, 1985; Rull, 1987), razón por la cual tradicionalmente se utilizan como recurso didáctico.

En los últimos años, los métodos de enseñanza asistida por ordenador han experimentado un gran auge, ya que permiten un acceso rápido a gran cantidad de información, proporcionando a la vez una presentación más atractiva de los contenidos y la posibilidad de interactuar con el usuario. En este sentido, el fenómeno multimedia, entendido como una combinación de distintos dispositivos físicos ("hardware") y lógicos ("software"), que soportan en conjunto un entorno de información multisensorial, es una herramienta educativa que ha venido a potenciar los recursos didácticos convencionales. Concretamente, su aplicación en el campo de la Cristalografía Geométrica puede facilitar, en gran medida, la determinación de los grupos espaciales y la comprensión de conceptos tales como: periodicidad, simetría puntual y espacial, celda unidad, elementos y operaciones de simetría, etc.

En esta comunicación se presenta un hipertexto donde se analizan los grupos de simetría de bandas y planos reconocidos en las pinturas del claustro mudéjar del Monasterio de La Rábida, mediante estrategias multimedia basadas en la integración de textos, gráficos, dibujos, sonidos, imágenes estáticas e imágenes en movimiento. Para ello, se ha utilizado un ordenador Macintosh Quadra 840 AV con 24 Mb de memoria RAM, disco duro de 1 Gb y monitor de 16 pulgadas, con tarjeta de video de 2Mb. El procesamiento de las imágenes fijas (fotografías de las pinturas), y de las imágenes tomadas con videocámara, fue realizado con el programa Photoshop_ 2.5 de Adobe, una vez escaneadas y digitalizadas, respectivamente. El programa de animación utilizado ha sido el MacroMind_ Director 3.5.

El hipertexto consta de varias secuencias de video. En primer lugar, a modo de introducción, se trata la periodicidad y la simetría como propiedades fundamentales de la materia cristalina, mediante imágenes digitalizadas que muestran el ordenamiento periódico tridimensional de las partículas estructurales y la simetría externa de los cristales.

A continuación, realiza la caracterización de los grupos de bandas y planos de las pinturas de La Rábida, por medio de efectos especiales sobre imágenes, manipulación de

textos y creación de secuencias animadas. Primeramente se fija un motivo que se repite de forma periódica en una o dos direcciones, se traza animáticamente el vector o los vectores de traslación que unen puntos equivalentes de motivos idénticos adyacentes y, en el caso de los grupos planos, se delimita el paralelogramo que representa la celda fundamental.

Posteriormente, se localizan los elementos de simetría de los diseños periódicos, ejecutando las operaciones de simetría correspondientes con funciones de autorrotación y otras técnicas de simulación. Por último, se asignan los grupos espaciales compatibles con la simetría de cada banda o plano. En concreto, se han determinado cinco grupos de simetría de bandas distintos ($1t1$, $1t2$, $1tm$, $mt1$ y mtm), tres grupos de simetría planos (cm , $p2mm$, y $p4mm$) y dos grupos planos de antisimetría ($p4'mm$ y $p4m'm'$).

El documento integrado que conforma el multimedia puede ser utilizado de forma interactiva por los alumnos (vídeo interactivo), en caso de disponer de un aula de informática con la infraestructura adecuada, o bien, se puede presentar en un formato de vídeo convencional, como es el caso de esta comunicación, para su explotación didáctica en el aula.

Referencias

- BESTEIRO, J. y OSACAR, M.C. (1985): Simetría en el arte y su aplicación en la enseñanza de la Cristalografía. Bol. Soc. Esp. Min. 8, 421-433.
- RULL, F. (1987): Estudio de las propiedades de simetría de los bordados y encajes de la región de Castilla y León. ICE Valladolid.

EL COMPLEJO MINERO NEOLÍTICO DE GAVÀ: DATOS GEOLÓGICOS PARA LA HISTORIA DE LA MINERÍA

F. COSTA, A. CAMPRUBÍ, M.C. SALVANY, G. SÁEZ, A. ARCAS y J.C. MELGAREJO

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

En los últimos años, en el pueblo de Gavà (Baix Llobregat, Catalunya), se ha realizado el estudio arqueológico de un extenso complejo minero de pozos y galerías, con un longitud estimada de más de 500 m. Este complejo minero fue activo durante el período Neolítico (desde el 5700 b.p. hasta cerca de un milenio después), según Alonso et al. (1978) y Villalba et al. (1990). Por tanto, constituyen las explotaciones mineras en galería más antiguas conocidas hasta ahora en el Continente Europeo, comparado con otras explotaciones de edad similar (Faul & Faul, 1983).

El interés principal de la investigación se halla en la obtención de una idea de cuáles serían los conocimientos de geología durante el período Neolítico, y de qué manera se utilizó dicho conocimiento en sus explotaciones mineras. Para resolver esta cuestión se han llevado a cabo una serie de cartografías detalladas en el interior de la mina principal (masía de Can Tintorer), así como su estudio geológico estructural y mineralógico (Camprubí et al., 1993; Costa et al., 1993). También se ha cartografiado en superficie buena parte de los exteriores del complejo minero, así como de sus alrededores para obtener una visión integral de la geología de la zona.

El motivo de estas explotaciones está en discusión, pero de acuerdo con el reconocimiento geológico de la minas, puede decirse que extraían dos materiales diferentes: fosfatos preciosos -variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y strengita ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)-, con fines ornamentales, y secundariamente chert -constituido fundamentalmente por ópalo y cuarzo-, para fabricar herramientas. Esta conclusión se deriva del examen de las labores desarrolladas en la mina de Can Tintorer. La mina consta de dos plantas y se ha podido constatar que muchas de las galerías se desarrollaron directamente sobre estructuras relacionadas con depósitos de variscita y ocasionalmente también con chert. Este hecho es indicativo de que estos dos materiales eran los objetos principales de explotación minera. Algunos arqueólogos (Alonso & Izquierdo, 1990) sugieren que también fueron objeto de explotación los ocre (óxidos de hierro) presentes en algunas galerías, pero creemos que estos materiales fueron extraídos a lo sumo como un subproducto de la explotación general, puesto que ninguna de las galerías parece estar excavada con este único fin.

Los pobladores del Neolítico descubrieron las mineralizaciones de variscita (o turquesa) en afloramientos de superficie, y empezaron a explotarlas siguiendo las principales estructuras que albergaban el mineral (venas o estratos). Pero, como puede observarse actualmente, los materiales paleozoicos (constituídos principalmente por pizarras silúricas y que contienen las mineralizaciones de fosfatos) están parcialmente cubiertos por una formación cuaternaria (caliches y materiales detríticos rojizos), que puede alcanzar una potencia de orden métrico. La distribución de los pozos (fig.1) nos da una información inestimable: más del 60% de ellos fueron abiertos en la cobertera cuaternaria, lo que significa que los mineros del Neolítico de dieron cuenta de que debajo de los materiales rojizos estériles podían encontrar más pizarras, portadoras del mineral que les interesaba.

Para obtener más información sobre los criterios de trabajo que los mineros Neolíticos utilizaron en las minas se han superpuesto las estructuras geológicas reconocidas en la mina

(fallas, pliegues y cabalgamientos) con las direcciones y distribuciones de las diversas galerías. El hecho de que buena parte de las galerías sigan las principales discontinuidades tectónicas (fallas y cabalgamientos) no es de extrañar, ya que estas zonas son mucho más fáciles de excavar debido a su debilidad. Esto lleva a la cuestión de si realmente sabían dónde les llevaba su trabajo (cuando no seguían los fosfatos) o bien si actuaban según la técnica de "prueba y error". Si sabían donde tenían que excavar para encontrar más mineralizaciones, suponemos que eran capaces de reconocer ciertas relaciones geométricas en tres dimensiones en el interior de la mina. Aunque en la mina de Can Tintorer la estructura geológica es ciertamente compleja, y parece bastante remota su capacidad para identificar las estructuras relevantes, esta opción no puede descartarse totalmente, ya que la distribución de ciertas galerías puede hacer pensar en una visión tridimensional para haber reconocido determinadas fracturas.

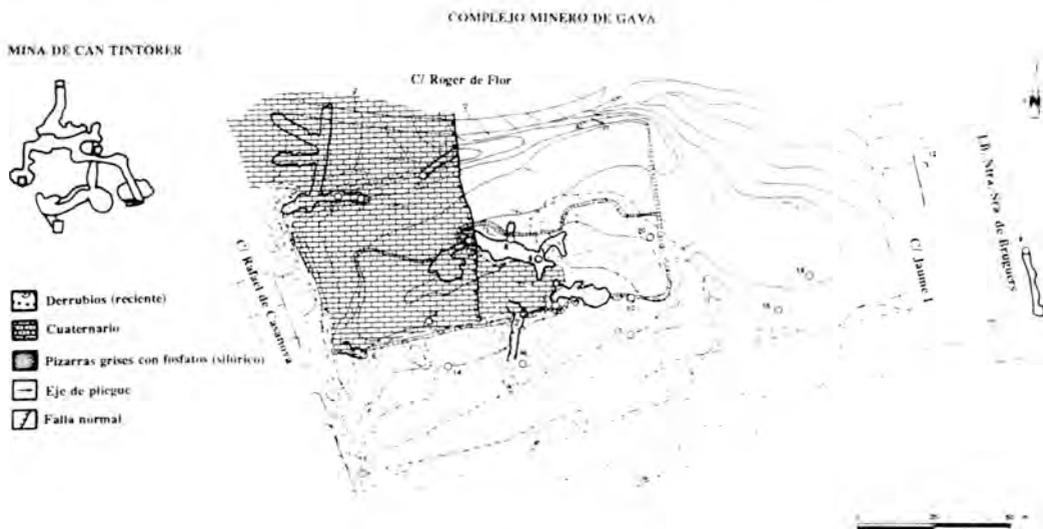


Fig. 1

Referencias

- ALONSO, M.; EDO, M.; GORDO, L.; MILLÁN, M. y VILLALBA, M.J. (1978): Explotación minera neolítica en Can Tintorer (Gavà, Barcelona). *Pyrenae*, 13-14, 7-14.
- ALONSO, M. e IZQUIERDO, P. (1990): Les mines prehistòriques de Gavà. Una introducció al Neolític català. La Sentiu, Publ. Museu de Gavà.
- CAMPRUBÍ, A.; COSTA, F.; SALVANY, M.C.; SÁEZ, G. y ARCAS, A. (1993): Las minas Neolíticas de fosfatos de Gavà (Catalunya). Mem. inédita Universitat de Barcelona.
- COSTA, F.; CAMPRUBÍ, A.; SALVANY, M.C.; SÁEZ, G.; ARCAS, A. y MELGAREJO, J.C. (1993): The phosphate mineralizations from Gavà, Catalonia, Spain. En: Fenoll Hach-Alf, Torres-Ruiz y Gervilla (coord.): *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*, 715-718.
- FAUL, H. y FAUL, C. (1983): *It began with a stone*. Wiley Interscience.
- VILLALBA, M.J.; BAÑOLAS, L. y ARENAS, J. (1990): Can Tintorer (Gavà, Catalunya): une exploitation néolithique de phosphate et silicates. *Cahiers du Quaternaire*, 17. Le silex de sa genèse à l'outil. Actes du Vème Colloque International sur le silex: 275-285.

COMBUSTION DE PIRITAS: PROBLEMAS CONTAMINANTES EN LAS MINAS ONUBENSES (1866-1900)

M. CASTILLO⁽¹⁾ y J.M. MESA⁽²⁾

(1) Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Sevilla.

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

Hacia la mitad del siglo XIX, los terrenos colindantes con el complejo minero de Huelva presentaban unas características peculiares. Los pueblos, las minas, los vertederos y los terrenos sobre los que se realizaba la calcinación se presentaban a los visitantes como un paisaje del "paraíso perdido". A este fuerte impacto contribuían las enormes excavaciones, el sistema de tuneles y pozos, el ruido, el humo, las escorias y los gases verdes, azules y rojos de las sustancias polucionantes. Resultaba verdaderamente, cuanto menos, espectacular la densa y enorme masa de la "nube sulfurosa" procedente de las "teleras", sobre todo cuando se desplazaba por la acción del viento de un sitio a otro.

Con este trabajo intentamos informar de los recientes progresos en la historia de la polución atmosférica provocada por los gases desprendidos durante la combustión de las piritas del subsuelo onubense. La liberación de diversos óxidos de azufre se convierten en la atmósfera en uno de los componentes esenciales de la lluvia ácida, por ejemplo el ácido sulfuroso no oxidado se transforma rápidamente en ácido sulfúrico. Así, determinando la cantidad de ácido sulfúrico conoceremos el nivel de polución provocado en el distrito minero por la manipulación de las piritas.

El análisis de las consecuencias que produjo la industria minera de la pirita en los años finales del siglo XIX en la convivencia ciudadana y en la agricultura, nos llevará a estudiar los instrumentos que se usaban en la época para determinar los gases residuales que escapaban de los procesos industriales como el que nos ocupa.

ANTONIO MACHADO NUÑEZ (1815-1896) Y LA ENSEÑANZA DE LA MINERALOGÍA EN LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA (1846-1883)

A. TORRALBA

Delegación Provincial de la Consejería de Educación y Ciencia. Cádiz.

Antonio Machado Nuñez, médico gaditano, el abuelo de los poetas, es una sugestiva figura, poco conocida, de la ciencia y la cultura española. Es el iniciador de la enseñanza de la Mineralogía en la Universidad hispalense, materia que formaban parte de la asignatura de Ampliación de Historia Natural que se impartió en la Facultad de Filosofía, por aplicación del Decreto de 17 de septiembre de 1845, el llamado Plan Pidal, a partir del curso académico 1845-46. Como consecuencia de la Ley de Instrucción Pública de 9 de septiembre de 1857, la mítica Ley del Ministro de Fomento, Claudio Moyano, estas enseñanzas pasaron a depender de la Facultad de Ciencias.

La formación de Antonio Machado

Antonio Machado se formó en el Real Colegio de Medicina y Cirugía de la Armada de Cádiz, obteniendo la Licenciatura de Medicina en 1837 y el Doctorado al año siguiente en el ahora Colegio Nacional de Medicina y Cirugía de su ciudad. En 1840, Antonio Machado, siente la llamada de América y se traslada a Guatemala en donde se establece como médico, adquiriendo un gran prestigio. Ejerció también su facultad en San Salvador y La Habana. Consiguió en poco más de un año una pequeña fortuna, suficiente para atender otra de sus aspiraciones estudiar en la Sorbona, practicar en el Hôtel de Dieu y viajar por Centroeuropa, lo que hizo entre 1841 y 1842.

A principios de 1843 regresa a España y se establece como médico en Sevilla, explicando un curso de Geología, el primero que se impartía en España, en la Sociedad Económica de Amigos del País. En 1844 es nombrado Catedrático de Química Médica en la recién creada Facultad de Ciencias Médicas de su ciudad. Sólo ejerce un curso en Cádiz, pero trae a ella la química más actualizada que se impartía en Europa. Al aplicarse el Plan Pidal, se extinguen algunas cátedras de Medicina y entre ellas la que Machado ejercía, sufriendo un traslado forzoso a la Facultad de Medicina de la Universidad de Santiago. Contrae matrimonio con una dama sevillana mucho más joven que él, Cipriana Álvarez Durán y en Santiago nacería su único hijo Antonio. Por motivos de salud de su esposa e hijo solicita traslado a la cátedra de Historia Natural de la Universidad de Sevilla que había sido declarada vacante por traslado de Juan Bautista Chape, destinado forzoso a esa plaza el curso anterior desde Cádiz y que regresaba a su ciudad a una Cátedra de Instituto

La mineralogía en el programa de historia natural

La enseñanza de la Mineralogía en los estudios medios fue un logro de los liberales, que aparece en el Reglamento de Instrucción Pública de 29 de junio de 1821, aunque se tuvo que esperar hasta el Plan de Estudios de 1845 para que se hiciese realidad. El Programa de Ampliación de la Historia Natural que desarrolló Machado en Sevilla tuvo dos etapas. Desde el Curso 1846-47 al de 1856-57, impartió Mineralogía, Geología y Zoología. A partir del curso siguiente y hasta su traslado a Madrid, en 1883, Antonio Machado, enseñaría también Botánica. La superación de los estudios de Ampliación, del Plan Pidal, de dos años de duración, permitía graduarse como Licenciado en Ciencias. Para obtener este grado a partir del Plan Moyano, de 1857, se necesitaron 5 años de estudios. Las lecciones eran diarias alternando la Mineralogía y

Geología con la Zoología. A partir de marzo de 1858, Machado, explicó Botánica.

El Programa de Ampliación de la Historia Natural que impartió Machado en la Facultad de Filosofía estaba constituido por 138 lecciones. De ellas 71 eran de Zoología, 40 de Mineralogía y 26 de Geología. En Mineralogía dedicaba 11 lecciones a aspectos generales, 26 a clasificación, siguiendo a Beudant, y 3 a Mineralogía aplicada. Machado, que militaba en el partido demócrata progresista, aspiraba a que de la explotación de los minerales más útiles arrancase el origen de la futura regeneración social de Andalucía.

Los orígenes y primera etapa del gabinete de historia natural de la Universidad de Sevilla

Cuando en noviembre de 1846 se hace cargo Antonio Machado de las enseñanzas de la Mineralogía y Zoología de la Facultad de Filosofía eran desconocidas esas asignaturas en la Universidad hispalense. No había un sólo objeto de los dos reinos. Necesitaba colecciones para impartir sus enseñanzas y crea el Gabinete de Historia Natural de la Universidad de Sevilla, con la ayuda de ciertos objetos procedentes de la Facultad de Ciencias Médicas de Cádiz. Se trataba de dos cajones de minerales que fueron el inicio del histórico establecimiento.

Machado realizó numerosas donaciones de minerales al Gabinete que se vió también enriquecido con las adquisiciones de minerales que realizaba en París, ciudad que visitaba durante las vacaciones de verano para mantenerse al día de los progresos científicos y reunirse con exilados españoles, que preparaban la Revolución que triunfaría en 1868.

Repercusiones científicas de la labor de Antonio Machado

El Gabinete creado por Antonio Machado permitió que Sevilla capital de una región desconocida, hasta entonces, desde el punto de vista científico natural, se transformase en foco de actividad científica, tanto por la labor de los naturalistas españoles como por los extranjeros que la visitaban. El Mapa geológico de Sevilla que presenta Machado en la Exposición Universal de París de 1867 y su Catálogo de las rocas más abundantes de la provincia de Sevilla que incluía la determinación de una gran variedad de rocas, nos indica que conocía en profundidad las técnicas de análisis mineral.

Su amigo el gaditano José Macpherson y Hemas (1829-1902), inicia, al lado de Machado, su excepcional carrera científica, con una obra de extraordinario mérito en la bibliografía científica española, su Método para determinar minerales, que se publica en Sevilla en 1870.

Referencias

- COY, R. (1979): Las colecciones mineralógicas del Museo de Ciencias Naturales de la Universidad de Sevilla. Bol. Soc. Esp. Min., 0, 35-41.
- OROZCO, A. (1981): Bibliografía Médico Científica. Cádiz. Casino Gaditano.
- TORRALBA, A. (1992): La influencia de la belleza de la naturaleza americana en Antonio Machado y Nuñez (1815-1896). R. Acad. Med. Cir. Cádiz., XXVIII, 1, 335-347.

CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS Y MINERALÓGICAS ASOCIADAS AL PROCESO DE FORMACION DE MULLITA EN AMBIENTES NATURALES

L. GAGO-DUPORT⁽¹⁾, M.P. VILLAR⁽²⁾ y F. LOPEZ-AGUAYO⁽¹⁾

(1) Dpto. Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz.

(2) Dpto. Química inorgánica..Universidad de Cádiz.

La mullita es la única fase mineral estable a baja presión y alta temperatura en el sistema $Al_2O_3-SiO_2$ y corresponde a una solución sólida con composición intermedia entre la sillimanita (Al_2SiO_5) y la alúmina (Al_2O_3) con fórmula general (Cameron, 1977) $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10}$, siendo x el número de vacantes de oxígeno por celda unidad. Su estructura promedio es ortorrómbica con grupo espacial Pbam. Desde su identificación como fase mineral por Bowen y Greig, la mayor parte de los estudios en mullitas, tanto sintéticas como naturales han estado dirigidos a establecer relaciones entre características estructurales -parámetros de malla y tipo de desorden, principalmente- con la estequiometría del partida en el sistema $Al_2O_3-SiO_2$.

En este trabajo se ha analizado la variabilidad estructural y geoquímica en muestras de mullita natural procedentes de la mina "La Oportuna" (Andorra). El proceso de mullitización está inducido en este caso por calcinación de sedimentos caoliníferos (Pask y Tomsia, 1991) derivada de la autocombustión de lignitos subyacentes

El estudio ha sido realizado realizado a partir del análisis cuantitativo de patrones de difracción de rayos-X mediante el método de Rietveld.

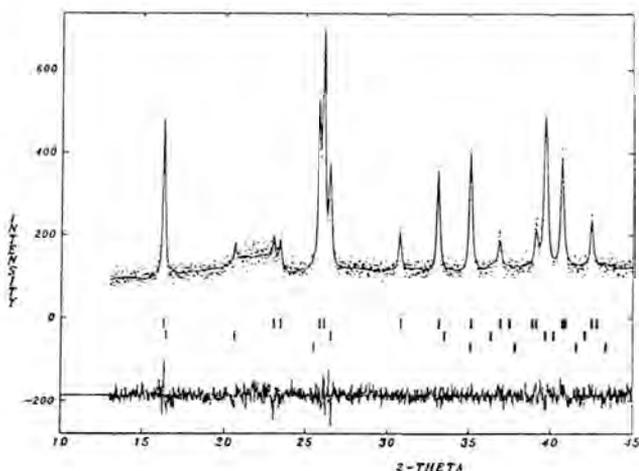


Fig. 1.- Espectros experimental (puntos) y calculado (línea continua) a partir de un modelo de cuatro fases.

Los refinamientos se llevaron a cabo siguiendo un modelo de cuatro fases (fig. 1) donde, además de la mullita, se han incluido las fases precursoras de SiO_2 (cristobalita y cuarzo- α) y de Al_2O_3 (α -alúmina) (Villar et al., 1993).

En el ajuste del perfil de curva de los patrones de difracción se empleó una función pseudo-Voigt. Los parámetros refinados fueron, además del fondo, los parámetros (U,V,W, η).

el factor de escala para cada una de las fases presentes, las constantes reticulares y los factores de ocupación .

Como resultado se han obtenido, tanto la variación de los parámetros de malla, como la fracción de cada una de las fases presentes en función de las distintas estequiometrías iniciales.

Finalmente, el grado de desorden estructural en las diferentes muestras, ha sido analizado a partir del estudio los factores de ocupación. De este modo se ha podido determinar, tanto el porcentaje de sustitución Al-Si en las posiciones octaédricas, como su relación con la generación de vacantes de oxígeno en las posiciones (0,1/2,1/2).

Referencias

- CAMERON, W.E. (1977): Mullite: a substituted alumina. *Am. Mineralog.*, 62, 747-755.
- PASK, J.A. y TOMSIA, A.P. (1991): Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (10), 2367-2373.
- VILLAR, M.P.; GERALDÍA, J.M. y GAGO DUPOUR, L. (1993): In "Better Ceramics Through Chemistry VI Mat. Res.Soc. Proc. (en prensa).

ESTUDIO CUANTITATIVO POR DIFRACCION DE R-X DE LA CRISTALIZACION DE CORDIERITAS A PARTIR DE VIDRIOS DE COMPOSICION $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

M. PIÑERO, L. GAGO DUPORT y A. SANTOS

Dpto. Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz.

Vidrios cerámicos de composición $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ fueron sometidos a tratamiento térmico mediante ciclos de calentamiento-enfriamiento en cámara de alta temperatura al objeto de seguir, en tiempo real, mediante difracción de polvo la secuencia de cristalización y mecanismos de transformación de fase entre μ -cordierita y α cordierita.

El material inicial consistió en cerámicas de composición estequiométrica. $2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$ preparadas siguiendo la vía sol-gel, a partir de la hidrólisis y policondensación de alcóxidos de sales metálicas, bajo la acción de ultrasonidos. Mediante un tratamiento térmico inicial (700°C) se obtuvo un polvo amorfo, utilizado como punto de partida en los estudios de difracción de R-X.

Los experimentos de difracción fueron realizados empleando una cámara de alta temperatura (Anton-Peer) asociada a un difractómetro de polvo. Se realizaron dos tipos de experimentos. En el primero de ellos se siguió la transición amorfo-cristalino (930°C) así como la cinética de transformación de fase entre cordierita- μ y cordierita- α (1000°C). Para ello se realizaron barridos parciales entre $2\theta=24-30^\circ$. La fracción de masa transformada por unidad de tiempo se obtuvo mediante el ajuste de las intensidades integradas de dos reflexiones características de las fases m y a , respectivamente, a una función pseudo-voigt.

En una segunda serie de experimentos se determinaron los coeficientes de dilatación térmica para ambas fases así como la variación del tamaño de grano durante el tratamiento térmico entre 20 y 1300°C. Para ello se realizaron barridos entre $2\theta=10-80^\circ$. En este caso la interpretación de los difractogramas se llevó a cabo mediante el estudio del perfil de línea por medio de una función Lorentziana modificada, utilizando el grupo espacial y los parámetros de malla como información estructural.

Finalmente, el resultado de este estudio, demuestra la irreversibilidad para la transformación $\mu \rightarrow \alpha$ cordierita, que tiene lugar a 1000°C, permaneciendo metaestable la fase α de alta temperatura durante ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento posteriores.

ÍNDICE DE AUTORES

Acosta, A	7, 23	Costa, F	217
Aguirre, L	120	Cravero, F	27
Alfonso Abella, P	92	Cuenca, G	71
Alfás, L.J	16, 20	Cuervo, S	178
Almarza, J	149	Cuesta, A	63
Álvarez, A	123	Cuevas, J	123
Ángel, M.C	56	De la Fuente Cullell, C	29, 55
Añorbe Urmeneta, M	47	De la Rosa, J.D	85, 90
Aparicio, P	28	Delaloye, M	68
Arana, R	41, 43, 129, 139	Delgado, M.J	18
Arcas, A	217	Delgado, H	50
Arcos Bosch, D	100, 206	Delgado Martín, J	100, 206, 214
Arias, D	178	Demant, A	120
Arnaiz, J	210	Díez Torres, J.A	54
Arnold, M	166	Domínguez, E	27
Arranz, E	67, 71, 73, 77	Donaire, T	65, 83, 155
Arribas, A	208, 210	Dumitrescu, R	77
Ayora, C	170, 172	Enrique, P	68, 75
Ballbé Llonch, E	29	Eugercios, L	81
Bañares Muñoz, M.A	5	Fanlo, I	198
Barriga, F.J.A.S	150, 157	Fenoll Hach-Alí, P	112, 114, 186
Barrios, J	45	Fernández, A	135, 168
Barros, F.A	168	Fernández, MT	18, 43
Bastida, J	73, 77	Fernández Caliani, J.C	215
Bateman, R	85	Fernández-Catuxo, J	61
Bauluz, B	125, 131	Fernández-Díaz, L	141, 143, 145
Benothman, D	59	Fernández-González, A	141
Bernardino, F.B.C.P	157	Fernández-Nieto, C	125, 184, 198
Boiron, M.C	192	Fernández Santín, S	121
Boix, A	32, 58	Fernández Soler, J.M	69
Borrego, J	116	Ferraz, E.O	25, 26
Both, R	186	Ferrés, M	75
Caballero, J.M	98	Flores González, L.V	3
Caballero, M.A	127	Fontao, I	56
Cámara Artigas, F	106, 108	Gago Dupont, L	222, 224
Camprubí, A	217	Galán, E	27, 28, 36, 37
Canals, A	194, 200	Galindo, C	98
Canudo, I	71	García del Cura, M.A	14
Cardellach, E	200	García Gil, M.F	152
Carretero, M.I	36	Garrido, S	143
Casas, J	123	Garrido Medina, M.M	139
Casquet, C	98	Garuti, G	110
Castillo, M	219	Gazzotti, M	110
Castro, A	85, 90	Gervilla, F	96
Cathelineau, M	192	Gil, M	135
Cembranos, M.L	135, 168	Gomes, C.F	12, 25, 26, 49, 50
Chong-Díaz, G	121	González, A	88
Cienfuegos, I	152	González, I	27
Clocchiatti, R	88	González López, J.M	1, 125, 131
Corretgé, L.G	61, 63	Gozálviz, J.L	215
Cosca, M	71	Guerrero, M.A	37

Guillén, M	180	Morales, J.A	116
Guillén-Mondéjar, F	129	Morales, M.L	180
Hernández, J.M	43	Morales Ruano, S	112, 114, 186
Herrero, J.M	52, 133, 147	Morata, D	79, 102, 120, 137, 190
Higueras, P	79, 102, 188	Moro, M.C	135, 168
Huertas, M.J	81	Munhá, J	102
Ibáñez, J.A	176	Muñoz, M	86
Jiménez Millán, J	104, 137	Murciego, S	118
Jordán, M.M	32, 58	Naden, J	196
Jorge, S	172	Navarrete López-Cózar, J	29
Juan Abril, MA	55	Nieto, L.M	137
La Iglesia, A	14, 121	Odin, G.S	71
Lago, M	67, 71, 73, 77	Olalla, C	54
Lapuente, P	34, 39, 77	Oliveira, V.M.S	157
Leblanc, M	59, 96, 166	Ordóñez, S	14
Leguey, S	123	Ortega, E	152
Leiro, A	56	Ortiz, P	37
León, M	36, 118	Ortiz, R	18
Linares, P	20	Ovejero, G	174
Liso, M.J	118	Palero, F	152
López, S	56	Parras, J	23, 188
López, M	116	Pascual, E	65, 83, 155, 163
López Aguayo, F	127, 129, 139, 222	Pendón, JG	116
López-Andrés, S	143	Pérez del Villar, L	135, 168
López Ciriano, A	184	Pérez Sirvent, C	41, 139
López Galindo, A	1	Pérez-Torrado, F.J	88, 212
López García, J.A	190, 192	Perucho, A	54
López González, J.D	5	Pesquera, A	176
López Limia, B	22	Pina, C.M	145
López Moro, F.J	94	Piñero, M	224
López Plaza, M	94	Pocovi, A	73
Luck, J.M	59	Polvorinos, A.J	30, 31, 149
Luque, F.J	23	Pons, J.M	165
Maestre, A.J	165	Prendes, N	56
Mancheño, M.A	43	Prieto, M	141, 145
Mangas, J	88, 212	Puga, E	120
Manteca, J.I	180, 182	Pujals, I	174
Marcoux, E	163, 202	Quílez, E	190, 192
Marfil, R	121	Ramírez, P	34
Marín, P	20	Reguilón, R.M	208, 212
Martín-Izard, A	208, 210, 212	Relvas, J.M.R.S	157
Martín Pozas, J.M	3, 94	Requena, A	215
Martín Rubí, J.A	123	Ribera, F	196
Martínez Sánchez, J	22	Robredo, J	36
Massare, D	88	Rocha, F	12
Mateo, B	56	Rodas, M	23
Matos, J.X	157	Rodríguez, M.A	118
Mayayo, M.J	125, 131	Rodríguez Laso, M.D	52
Mayoral, E	37	Rodríguez Mateos, F	11
Medina, J.A	123	Roig, A	194
Melgarejo, J.C	92, 170, 172, 217	Romer, R.L	204
Mesa, J.M	30, 159, 219	Ros, F	45
Michailidis, K	28, 36	Ruiz, C	153
Miras, A	28	Ruiz de Almodóvar, G	155, 159, 161, 163
Montealegre, L	45	Sáez, G	217
Mora, M.A	7	Sáez, R	155, 161, 163, 202
Moral Cardona, J.P	9, 127	Sagredo, J	86

Sáinz de Cueto Torres, FJ	47	Subías, I	198
Salvany, M.C	217	Tomos, F	98, 178, 196
Samper, J	153	Torralba, A	220
Sánchez, A	16	Torres, M.R	123
Sánchez, C	7, 188	Torres Ruiz, J	1, 110
Sánchez Bellón, A	9, 127	Toscano, M	155, 159, 161, 163
Sanfeliu, T	32, 55, 58	Vaquer, R	67, 73, 77
Santos, A	224	Velasco, F	133, 147, 176
Sebastián Pardo, E	9	Velho, J	49
Shepherd, T.J	196	Velilla, N	104
Sierra, J	190, 192	Vicente Rodríguez, M.A	3, 5
Silva, J.B	25, 26	Villar, M.P	222
Solé, J	68	Villaseca, C	81
Soler, A	100, 204, 206	Vindel, E	190, 192
Spiro, B	196	Yusta, I	133, 147
Suárez, O	61, 63	Yuste, A	184, 198
Suárez Barrios, M	3, 5		

Instrucciones a los Autores para la presentación de manuscritos

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **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.

1- Trabajos originales y revisión de artículos

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

1./ Planificación

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

2./ Título

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo

3./ Título abreviado

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

4./ Nombre(s) de autor(es)

Deberá incluirse el primer nombre completo y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) completa(s) del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

5./ Resumen - Abstract

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

6./ Palabras clave - Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

7./ Texto

- Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras.
- Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté & Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté & Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco et al., 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley & Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escribirán 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 Wordstar o Wordperfect para compatibles PC.

8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

Referencias

- Bliss, N.W. & MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973-990.
- Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217-229.
- Guinier, A. (1956): *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod ed., Paris, 736 p.
- McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, 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.
- & 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.
- & — (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán reduciendo un 50% y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere un espaciado de uno y medio y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura de las tablas será de 13,5 cm (para reducir a una columna) o de 28 cm (para reducir a dos columnas).

10./ Figuras

- El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

- Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

- Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

11./ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID.

Tfno.: (91) 441.71.38 (L, Mi, V de 17h30 a 20h30)

Ficha de Inscripción

Nombre Apellidos

Domicilio, Código Postal

Fecha y Lugar de Nacimiento

Teléfono part.: Teléfono trabajo: Profesión

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 Flúidas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.:

Fdo.:

Cuotas vigentes para el año 1994

Socio ordinario	5.000 Ptas.	Socio estudiante	2.500 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	25.000 Ptas. (Empresas, Bibliotecas, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.		

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque o transferencia bancaria a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía. Las de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, cumplimentando estos datos:

☒.....

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía
Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta que poseo en la entidad:

BANCO/CAJA DE AHORROS Código

Sucursal/Agencia Código Población

Domicilio entidad

Atentamente,

Firma

Nombre y Domicilio

☒.....

Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros

Sucursal y dirección

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente,

Firma

Firmado: Sr. D.

Domicilio:

Nº Cuenta:



Universidad
de Huelva