

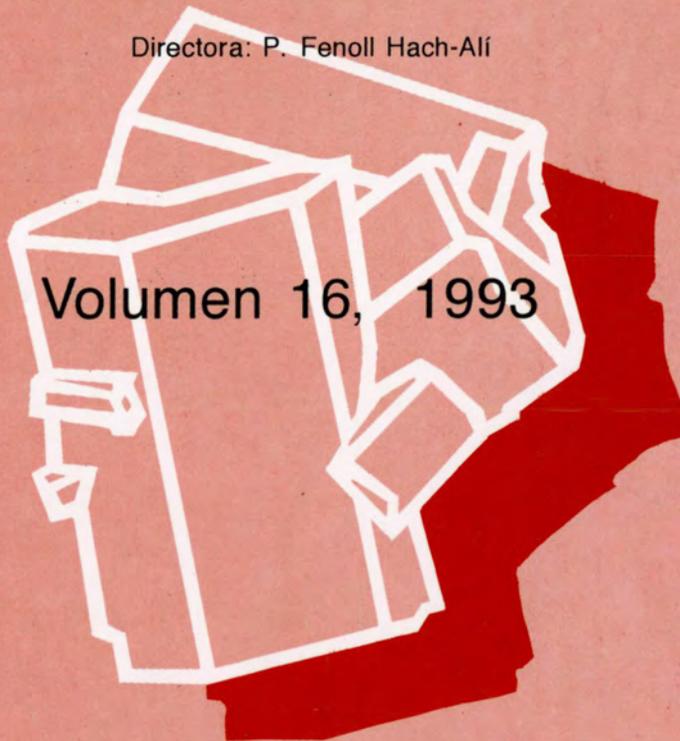
# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 16, 1993

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración financiera de la  
Secretaría de Estado para Universidades e Investigación

Alenza, 1 - 28003 MADRID

# Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía (integrada en la "European Mineralogical Union") con la colaboración de la Secretaría de Estado para Universidades e Investigación

## Directora

P. Fenoll Hach-Alí (Universidad de Granada)

## Comité Editorial (1993)

E. Cardellach López (Univ. Autónoma Barcelona)

C. Casquet Martín (Univ. Complutense Madrid)

E. Galán Huertos (Univ. Sevilla)

J.M. González López (Univ. Zaragoza)

J. M. Herrero Rubio (Univ. País Vasco)

A. López Galindo (Univ. Granada)

## Suscripciones

Esta revista se envía directamente a todos los miembros de la Sociedad Española de Mineralogía que mantienen actualizada su cuota. Sin embargo, los miembros no asociados y entidades que deseen obtenerla pueden solicitar su recepción mediante el pago de un abono de 6000 ptas por ejemplar, más gastos de envío, en concepto de gastos de edición, dirigiéndose a la Secretaría de la Sociedad Española de Mineralogía, c/ Alenza, 1 (Despacho 201) 28003 MADRID.

Para inscribirse como socio los candidatos deberán cumplimentar el Boletín de Inscripción (última página de éste volumen) obligándose a pagar la cuota anual. Ello les dará derecho a asistir a las reuniones de la Sociedad y recibir la documentación que periódicamente se distribuye entre los socios, incluido el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Todo cambio de dirección deberá ser notificado al secretario de la Sociedad para evitar la devolución de correspondencia.

Para otra información dirigirse a:

Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-201), 28003 Madrid

(Horario de Secretaría: L-X-V de 17 a 20 horas) Tlfno 91/ 4417138

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

---

Vol 16

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

---

**Volumen 16, 1993**

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía (integrada en la  
"European Mineralogical Union") con la colaboración de la Secretaría de Estado para  
Universidades e Investigación

---

Sociedad Española de Mineralogía  
Alenza, 1 - 28003 Madrid

Parte de los trabajos que se publican en éste volumen han sido presentados en la XII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía y todos ellos han sido supervisados por dos especialistas seleccionados de entre el grupo de evaluadores con que cuenta el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Depósito Legal : GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

---

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

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA  
Volúmen 16

INDICE

|  |    |
|--|----|
| J. A. DURÁN SUÁREZ; A. GARCÍA-CASCO; A. SÁNCHEZ-NAVAS Y J. RODRÍGUEZ-GORDILLO. Caracterización de las alteraciones en pilares de Travertino de la Iglesia del Salvador (Granada). Propuestas restauradoras .....                         | 1  |
| P. LINARES MORENO, P. MARÍN SANLEANDRO Y L.J. ALÍAS PEREZ. Relación entre el potasio asimilable y la mineralogía de arcillas en los Fluvisoles de la Vega Alta del Segura .....  | 13 |
| I. QUERALT, F. PLANA Y X. QUEROL. Las arcillas de la Formación Escucha (Albiense medio, Sistema Ibérico): Distribución de filosilicatos, relación con el medio deposicional y usos potenciales .....                                     | 21 |
| M. O. ROME CUENCA, A. LOPEZ CIRIANO Y J. M. GONZALEZ LOPEZ. Estudio mineralógico y evaluación de la aplicación cerámica de las arcillas miocenas de la zona de Muel (Provincia de Zaragoza).. ..   | 33 |
| C. ARENAS, C. FERNANDEZ-NIETO, J. M. GONZALEZ LOPEZ y G. PARDO. Evolución mineralógica de los materiales miocenos de la Sierra de Alcubierre (sector central de la Cuenca del Ebro): Implicaciones en la evolución paleogeográfica. .... | 51 |
| B. BAULUZ LAZARO, C. FERNANDEZ-NIETO Y J. M. GONZALEZ LOPEZ. Mineralogía de la serie Permo-Triásica de la Cordillera Ibérica en Ródanas (Zaragoza). .....  | 65 |
| I. FANLO GONZALEZ, I. SUBIAS PEREZ Y C. FERNANDEZ-NIETO. Mineralogía, Geoquímica e Inclusiones fluidas del yacimiento de fluorita de Ruego (Bielsa, Huesca). ..  | 79 |

|  |     |
|--|-----|
| I. SUBIAS PEREZ, C. FERNANDEZ-NIETO Y M. MARTIN GUILLEN. Las mineralizaciones de fluorita del Portalé (Pirineo aragonés): aplicación del estudio de inclusiones fluidas y distribución de REE en el desarrollo de una nueva hipótesis genética. .... | 89  |
| L. ALVAREZ-DIEGUEZ, F. VELASCO Y P. P. GIL. Geotermometría de inclusiones fluidas de los yacimientos de siderita de Bilbao: Cretácico Inferior, cuenca Vasco-Cantábrica (España). ....   | 101 |
| F. GOMEZ FERNANDEZ Y A. ARRIVAS MORENO. Nota preliminar sobre la distribución de tierras raras en carbonatos y fluorita de la mina de Aliva (Cantabria, España) ....   | 115 |
| J. I. BRAVO FERNANDEZ. Aplicación del análisis multivariante en rocas carbonatadas y su relación con las mineralizaciones Pb-Zn en el flanco sur del sinclinal de Bielba del oeste de Cantabria (España). ....                                       | 121 |
| J. DELGADO MARTIN Y A. SOLER GIL. Precisiones sobre el locus del punto isobárico invariante Bi-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -FeS-FeS <sub>2</sub> -S <sub>2</sub> a partir de una paragénesis natural y cálculos termodinámicos. ....              | 133 |
| C. PEREZ SIRVENT, M. GARRIDO MEDINA, R. ARANA CASTILLO Y F. LOPEZ-AGUAYO. Cristalización de Sulfatos de Fe (III), Zn y Mg: Grupo de la Copiatita. ....   | 143 |
| F. GERVILLA ; P. FENOLL HACH-ALI; M. LEBLANC; A. SANCHEZ-NAVAS Y J. TORRES-RUIZ. Alteración de las mineralizaciones de Cr-Ni del macizo ultramáfico de Beni Bousera (Marruecos): influencia en la concentración de los metales nobles. ....          | 155 |
| D. MORATA Y E. PUGA. Los piroxenos de las doleritas triásicas («Ofitas») de las zonas externas de las cordilleras bética como indicadores petrogenéticos. ....   | 175 |
| E. H. NICKEL. Normalización de sufijos en polítipos. ....  | 189 |

## Caracterización de las alteraciones en pilares de Travertino de la Iglesia del Salvador (Granada). Propuestas restauradoras

Durán Suárez, J.A.; García-Casco, A.; Sánchez-Navas, A.; Rodríguez-Gordillo, J.

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada. Fuentenueva s.n. 18002 GRANADA.

**Abstract:** Travertine pillars in the court of the Colegiata del Salvador (s. XVI) show damaged surfaces recovered with concrete mortars. This material induced further mechanical and chemical damages in the travertine due to enhanced rising damp resulting from the contrasting thermal behavior and different porosity. We propose to remove the concrete mortars and salts, clean the surfaces, consolidate the weathered surfaces with acrylic resins and alchil-aril-polisiloxanes, and recover the eroded surfaces with mixed mortars with the appropriate porosity. Synthetic mortars comonly used as mortars for restoration bear very low total porosity (2-5%). A mixed mortar composed of arid of quartz, portland cement, lime, a ventilation agent and an acrylic emulsion of a considerable high porosity (ca. 30-50 %) is proposed as mortar for restoration to be used in this case.

**Key words:** Travertine, damage, mortars, restoration.

**Resumen:** Los pilares de travertino del patio de la Colegiata del Salvador (s.XVI) presentan superficies dañadas que han sido recubiertas con mortero. Este material ha inducido una serie de daños de tipo químico y mecánico en el travertino debido a que la presencia de este mortero potencia fenómenos como el ascenso capilar, lo cual es puesto en evidencia por los estudios térmicos y porosimétricos. Proponemos eliminar este mortero así como las sales, limpiar las superficies, consolidar las superficies dañadas con resinas acrílicas y alquil-aril-polisiloxanos, y recubrir las zonas erosionadas con un mortero mixto de apropiada porosidad, como el que aquí se propone a base de árido de cuarzo, cemento portland, cal, aireantes y una emulsión acrílica.

**Palabras clave:** Travertino, deterioro, morteros, restauración.

### Introducción

En el presente trabajo se documenta el estado de conservación de seis pilares de travertino localizados en la fachada NW del patio de la Colegiata del Salvador (siglo XVI), construida sobre la actualmente desaparecida mezquita mayor del Albaycin (Granada). Estos pilares conforman una estructura de

galería con arcos de herradura apuntados de influencia musulmana. Tras el incendio sufrido en 1936 se acometieron diversas obras de reforma, incluyendo posiblemente el saneamiento de parte de los pilares de travertino y recubrimiento de las zonas dañadas con hormigón de cemento portland.

Mientras el mortero de recubrimiento (enlucido) original, de tipo mixto a

base de cal y yeso, no ha interferido de manera significativa en el aceleramiento del deterioro del travertino, los empastes de cemento portland han acelerado su deterioro. Este hecho es relacionable con (1) el contrastado comportamiento mecánico y térmico de este material respecto del original y (2) su menor porosidad total, que favorece la infiltración capilar de soluciones acuosas que finalmente interactúan con el sustrato de travertino. El caso presentado en este trabajo ilustra cómo la correcta elección de los morteros de restauración es un aspecto crítico en el éxito de cualquier intervención sobre el patrimonio histórico-artístico. No obstante, no es simple obtener morteros de características mecánicas y químicas apropiadas, particularmente en lo que respecta a la porosidad cuando el material original es muy poroso. Para los casos ensayados en este trabajo, que incluyen distintas mezclas de compuestos inorgánicos, resinas y árido, sólo aquellas mezclas a las que se añaden aireantes ofrecen garantías al respecto de la porosidad necesaria, que debe superar los valores del 50 % que presentan el material pétreo.

### **Descripción macroscópica de los materiales**

**Travertino.**- Los seis pilares son de sección cuadrada (50 cm de lado por 195 cm de alto) rematados por capiteles troncopiramidales (30 cm de largo) igualmente de travertino y sin decoración alguna. En conjunto, el estado de conservación de los pilares se puede calificar de medio. No presentan deterioros extremos excepto en las partes

inferiores y medias de los pilares, donde se observan arenizaciones y disoluciones resultantes del ataque químico de soluciones acuosas (en gran parte de riego) y fracturaciones subverticales. El progreso del deterioro en estas zonas de los pilares parece condicionado por la presencia de repellos de hormigón a base de cemento portland. Los pilares presentan además suciedad variada, incluyendo ennegrecimientos producidos posiblemente por el fuego, polvo, pinturas y «grafitti». La fecha máxima de puesta en obra de los pilares es 1543 (Gómez-Moreno, 1892; Gallego y Burín, 1982).

**Morteros mixtos de cal y yeso.** Estos morteros rellenan parte de las estructuras cavernosas originales del travertino. Se localizan sobre todo en las secciones superiores de los pilares, siendo escasos en las secciones inferiores, donde presumiblemente se han perdido. El árido es de barro cocido de tamaño de grano fino a medio. Su edad no está determinada, pero consideraciones relativas a su composición y disposición nos hacen suponer sea coetánea a la puesta en obra de los pilares.

**Lechadas de cal.** Aparecen formando varias capas que cubren parcialmente las superficies expuestas de travertino y en parte el estucado de morteros de cal y yeso, aunque son posiblemente muy posteriores.

**Morteros de cemento portland.** En las zonas inferiores de los pilares (<1.50 m de altura), donde el deterioro del travertino es mayor, se encuentran empastes de hormigones de cemento portland que rellenan grandes áreas de los pilares. Su espesor es variable, desde menos de 1 cm en empastes superficiales hasta 5-

10 cm en las aristas y parte basal. Su grado de deterioro es elevado, presentándose relativamente arenizados. Estos morteros se encuentran además en la parte superior, a la altura de la unión entre los pilares y los capiteles, aunque son de textura más fina y no se encuentran deteriorados.

En la Tabla 1 se presenta esquemáticamente el estado general de conservación (suciedad, oxidaciones, empastes de cemento portland, etc) de los pilares de travertino de la Colegiata del Salvador.

**Metodos**

Para la identificación de las fases presentes en las eflorescencias salinas se ha empleado un difractor de polvo Philips PW1710 con monocromador de grafito. Los microanálisis y las imágenes SEM se han obtenido con

un microscopio electrónico de barrido Zeiss DMS dotado con un microanalizador Link. La temperatura en la superficie de los pilares se ha obtenido mediante técnicas de emisividad infrarroja (Termómetro Rainger PM5). Los mediciones de porosidad se han realizado con un porosímetro de mercurio (Quantachrome Autoscan Porosimeter).

**Descripción Microscópica de los Materiales**

Travertino. La observación por microscopía óptica del travertino indica que se trata de una textura de precipitación química sobre restos vegetales, con un escaso componente detrítico muy fino. La calcita es esencialmente esparítica (0.02-0.15 mm), si bien se aprecian áreas de material de baja cristalinidad de tipo micrita. La macroporosidad (> 50 mm) observable bajo microscopio óptico es muy heterogénea, oscilando entre las 100-150 µm y más de 2mm.

Tabla 1.- Esquema general del estado de conservación de los pilares:

| ALTERACION  | P. I     | P. II | P. III  | P. IV | P. V  | P. VI   |
|---|----------|-------|---------|-------|-------|---------|
| SUCIEDAD  | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| HOLLÍN  | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| MANCHAS DE PINTURA<br>GRAFITIS  | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| METALES OXIDADOS Y<br>MANCHAS   | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| ENCALADOS Y<br>PARCHEADOS<br>DE CAL   | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| EMPASTES DE CEMENTO<br>PORTLAND   | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| EMPASTES Y RECRECIDOS<br>DE MORTEROS Y<br>HORMIGONES<br>DE CEMENTO PORTLAND | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| EFLORESCENCIAS SALINAS  | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| ARENIZACIÓN DE MORTERO  | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| FRACTURAS   | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| PERDIDA DE MATERIAL   | [Shaded] |       |         |       |       |         |
| ESTADO DE CONSERVACION  | MALO     | MALO  | MEDIO † | MEDIO | MEDIO | MEDIO † |

Las paredes de algunos macroporos muestran tapizados concéntricos de agregados de esparita. La matriz carbonatada es aparentemente muy compacta y poco porosa (Fig. 1A).

Morteros mixtos de cal y yeso. La matriz está compuesta esencialmente por carbonato cálcico, no habiéndose detectado portlandita, por lo que puede suponerse un buen grado de carbonatación. Ópticamente no se aprecia mezcla íntima entre carbonato y yeso, apareciendo este último formando grumos compuestos por cristales aciculares. La observación al SEM de este tipo de mortero sugiere una porosidad elevada (Fig. 1B). En algunos casos el yeso se presenta tapizando huecos, y en forma de monocristales idiomorfos (0.1-0.5 mm), lo que sugiere la removilización del sulfato cálcico (Fig. 1C). Hay que señalar también la presencia de pequeñas áreas rojizas constituidas por oxihidróxidos de hierro localizadas preferentemente en el contacto con el substrato de travertino. Este material parece proceder de la descomposición del árido de tamaño de grano fino constituido por barro mal cocido. Presentan una gran homogeneidad en las proporciones relativas de carbonato cálcico y yeso (análisis cualitativo de espectros de DRX), independientemente de la granulometría y naturaleza del árido.

Morteros de cemento portland y eflorescencias salinas. La naturaleza del árido es grava de río, constituida por granos de cuarcitas, esquistos, y rocas carbonatadas. El tamaño de grano del árido es grueso, (> 1 cm de diámetro en algunos granos). La matriz es masiva y de tamaño de grano homogéneo (Fig. 1D), estando constituida por cristales de silicoaluminatos de Ca y Fe (Fig. 1E).

El estado de conservación de estos morteros de cemento es malo, particularmente en los localizados en las partes inferiores donde se encuentran fuertemente arenizados y fracturados. Asociadas a fracturas menores y a las superficies de contacto entre el travertino y el hormigón se encuentran eflorescencias salinas constituidas por yeso, halita y nitro (identificadas por DRX; Fig. 1F).

### **Distribución de temperaturas y humedad relativa**

La Figura 2 muestra la distribución de temperaturas en la superficie de uno de los pilares medida entre las 12.00 y 12.30 de los días 22-2-1992 y 16-6-1992 mediante técnicas de emisividad infrarroja. Las mediciones se hicieron una vez insolado el pilar, 5 minutos después de que toda la superficie quedara en sombra. En ambos casos hay un fuerte contraste térmico desde la parte inferior a la superior (en el gráfico correspondiente al mes de junio las diferencias son de hasta 30C). El origen de este contraste térmico es el resultado de una mayor insolación en las partes superiores del pilar, además la distribución de isotermas refleja las diferencias de insolación y el progreso de la sombra a lo largo de la superficie, más aguda durante el caso del mes de febrero que en el de junio.

En la anterior figura se aprecia un mayor gradiente térmico justo en las zonas donde aparecen los morteros de cemento portland, concretamente en los empastes distribuidos a lo largo del fuste, y en la unión del capitel y el fuste. Es en estas últimas zonas donde se registran las máximas temperaturas en ambos casos.

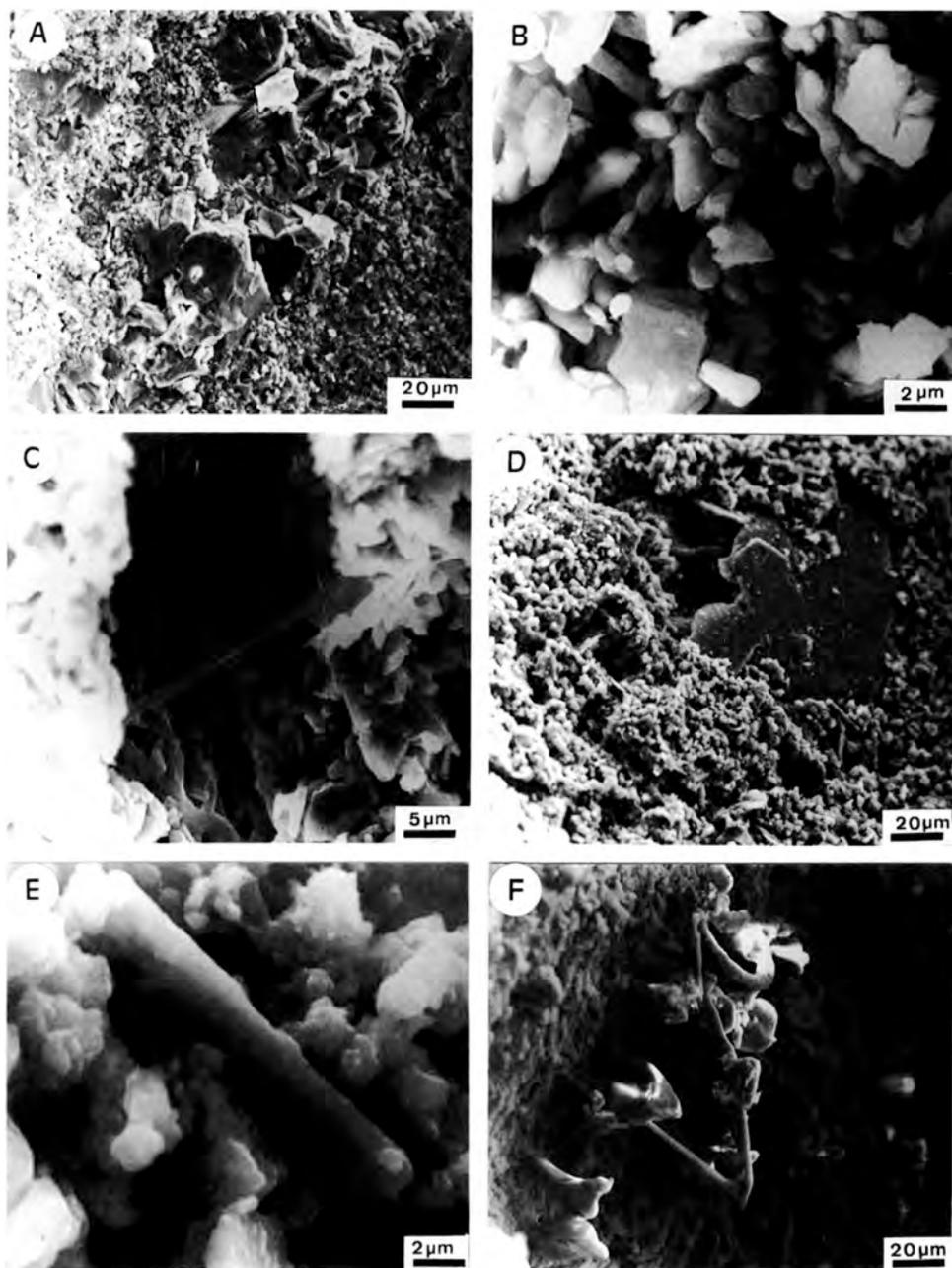
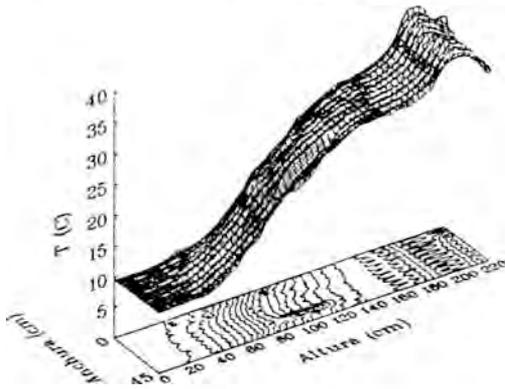
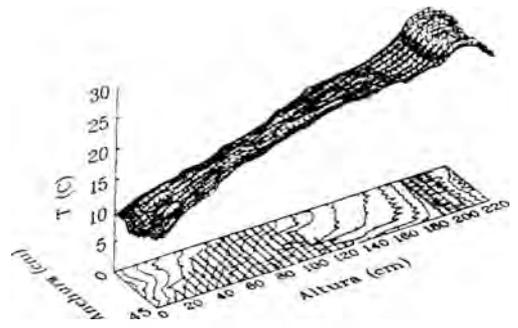


Figura 1. Imágenes de SEM donde se observan las diferentes características texturales de los diversos materiales que aparecen en los pilares. A: Matriz del travertino en donde se aprecia la escasa porosidad de la misma así como la presencia de venas esparíticas. B: Matriz carbonatada de elevada porosidad del mortero mixto de cal y yeso. C: Huecos del mortero anterior, resultado de procesos de removilización. D: Aspecto general de la matriz del cemento portland. E: Cristal de silicoaluminato en este mortero. F: Eflorescencias salinas de nitrato potásico sobre el travertino.



**Día: 16-06-1992**



**Día: 22-02-1992**

Figura 2.- Distribución de temperaturas en un pilar de travertino del patio de la Colegiata del Salvador (isotermas cada 1 C). El entramado representa los empastes de cemento portland. Se aprecia una clara pendiente positiva en las superficies que representan las temperaturas en la gráfica tridimensional, así como un fuerte aumento de la misma coincidiendo con las zonas en donde aparece el mortero portland.

Es por tanto previsible que el mortero de cemento portland sufra oscilaciones térmicas más contrastadas que el travertino, como consecuencia de las diferentes inercias térmicas entre ambos materiales. Este fenómeno puede generar tensiones por los procesos de dilatación y contracción, y por consiguiente producir fracturaciones en la interfase mortero-piedra. Este tipo de alteración queda constatada en los pilares I, II y III (ver Tabla 1).

Por otra parte, las condiciones de temperatura hasta unos 15 cm de profundidad dentro del travertino son similares a las del medio ambiente (Tabla 2). Sin embargo, la humedad relativa dentro del travertino es menor que la del medio ambiente durante las primeras horas de la mañana, tendiendo a homogeneizarse a medida que transcurre el día (Tabla 2). Este hecho es sorprendente si se tiene en cuenta que las medidas se hicieron en huecos mayores, claramente en contacto con la at-

mósfera exterior, como lo demuestran las temperaturas similares de ambos ambientes. La posible capacidad de adsorción de moléculas de agua de la calcita en las superficies de los macroporos puede justificar en parte este comportamiento, si bien puede concluirse una mala ventilación dentro del material y dificultad para el intercambio gaseoso, a pesar de la macroporosidad.

### Porosimetría

En los datos de porosimetría (Tabla 3), obtenidos mediante la técnica de

Tabla 2.- Medidas de temperatura y humedad relativa en el medio ambiente y en el interior de los pilares de travertino. (día 5 de Octubre de 1991).

porosimetría de inyección de mercurio, puede apreciarse la heterogeneidad en la porosidad del travertino que oscila entre 5 y 29 % (sobre cinco ensayos) de porosidad total (Pt), pudiendo explicarse esta dispersión de valores por la heterogeneidad de las fracciones ensayadas en cuanto a proporción de huecos y matriz carbonatada. Rossi-Doria (1985) ofrece valores en travertinos similares a los mínimos encontrados en este trabajo. Por otra parte, es de destacar la elevada porosidad del mortero de cal y yeso que llega hasta 47 % en volumen, mientras que el de cemento portland presenta valores intermedios (18 %).

La distribución de la porosidad en función del tamaño de los poros es similar en todas las muestras, siendo los poros más abundantes los de tamaño entre 1 y 10 mm. La ascensión capilar potencial para este rango de tamaño de poro, calculada según ecuación empíri-

ca de Kieslinger (1957) oscilaría entre 1.5 y 0.15 m. Estos valores concuerdan con los observados en el monumento, si bien la ascensión capilar en los distintos pilares está fuertemente controlada por la presencia de los empastes de cemento. Dado que la distribución de los tamaños de poro es similar en travertinos y cemento (i.e., superficie por gramo de muestra), el control de este último sobre el ascenso capilar debe relacionarse con las diferencias de porosidad total, y con una geometría particular del sistema poroso accesible al ascenso capilar, posiblemente más regular en el caso del cemento. En este sentido, podría especularse, en la línea sugerida por Winkler (1973), que en el caso del travertino se dé un relleno parcial del sistema poroso accesible al agua de capilaridad, y por ello una distribución discontinua de las burbujas de agua localizadas entre burbujas de aire, impi-

Tabla 3.- Medidas de porosidad total y distribución de la misma en función del radio de poro (mm) en distintos materiales de la Colegiata del Salvador (Granada) y morteros de restauración.

|  | Pt (%) | <0.01 | 0.01-0.1 | 0.1-1 | 1-10  | >10  |
|--|--------|-------|----------|-------|-------|------|
| <b>MATERIALES ORIGINALES</b>                                 |        |       |          |       |       |      |
| 1 mortero de cal + yeso                                      | 47     | 4.5   | 15.1     | 40.2  | 37.8  | 2.4  |
| 2 cemento portland   | 18     | 0.7   | 2.1      | 33.6  | 58.3  | 5.3  |
| 3 travertino   | 5      | 1.4   | 10.9     | 19.7  | 55.6  | 12.4 |
| 4 travertino   | 29     | 0.9   | 6.5      | 35.9  | 39.6  | 17.1 |
| <b>MORTEROS DE RESTAURACION</b>                              |        |       |          |       |       |      |
| 1 cuarzo y c. portland                                       | 16     | 8     | 24.5     | 46.5  | 18    | 3    |
| 2 marmol y resina epoxídica                                  | 6      | 31    | 20       | 12.5  | 29.5  | 7    |
| 3 marmol y resina vinilica                                   | 3      | 22    | 18       | 0     | 24    | 36   |
| 4 mármol y resina acrílica                                   | 7      | 18    | 21.5     | 13.5  | 26.5  | 20.5 |
| 5 cuarzo, c. portland, cal,<br>aireantes y emulsión acrílica | 31     | 4     | 12.5     | 31    | 50.5  | 2    |
|  | 49     | 3.5   | 10.5     | 26    | 52    | 8    |
| 6 cuarzo-esquistos y cal                                     | 20     | 2.5   | 15       | 38.75 | 38.75 | 5    |
|  | 25     | 8.75  | 20       | 53.75 | 15    | 2.5  |
|  | 23     | 4     | 28.75    | 49.25 | 14.5  | 3.5  |
| 7 cemento portland   | 16     | 21    | 27.5     | 29    | 16.75 | 5.75 |
| 8 escayola   | 42     | 8.25  | 17.75    | 38.5  | 33.5  | 2    |

diendo el movimiento del agua, mientras que en el cemento el aire se concentraría en parte de los capilares permitiendo la interconexión entre las burbujas de agua por el resto de la red capilar.

### **Conclusiones y propuestas restauradoras**

Dado que el problema general en la conservación de los pilares de travertino se encuentra en las intervenciones con morteros de cemento portland, las propuestas restauradoras se centran en la eliminación de dichos morteros y la posterior reintegración de las faltas (Doc.NORMAL-1/88, 1990). No obstante, debe llevarse a cabo una intervención global previa que permita restituir los pilares. En primer lugar, se actuará sobre los morteros originales para asegurar una eficaz conservación de estos. Igualmente se propone preconsolidar el material pétreo y/o morteros originales con bajas disoluciones de resinas acrílicas (e.g., Paraloid B72) (Santori Merzagora, 1985), aplicado mediante impregnaciones sobre papel japonés y pulverizaciones. La necesaria eliminación de morteros de cemento portland y lechadas de cal se hará con métodos mecánicos. Se han realizado pruebas de eliminación de mortero de cemento portland sobre probetas de travertino. La eliminación fue satisfactoria empleando aparatos de limpieza mediante ultrasonidos, microtornos, y retocando con microchorro de arena (abrasivo de corindón con diámetro de 50  $\mu\text{m}$  y a una presión de 2-3 atmósferas; ver Rossi Manaresi, 1977). Las sales solubles pueden eliminarse mecánica-

mente y por disolución con empastes de celulosa y/o sepiolita (Lazzarini y Laurenzi Tabasso, 1990). Las fracturas abiertas deben sellarse con resinas estructurales epoxídicas, y la consolidación de las zonas arenizadas se puede realizar con resinas silicónicas (alquilaril-polisiloxanos) sirviéndose de empastes de celulosa para asegurar una buena penetrabilidad y homogeneidad (Antonelli, 1979).

Una vez retirados los empastes de cemento portland, las faltas han de ser reintegradas con un material aglomerado que reúna características mecánicas afines con la piedra original (Rossi-Doria, 1986). Por ello, es indispensable que este mortero de reintegración presente una porosidad, resistencia mecánica y térmica análoga a la piedra original. Además, los morteros de restauración deben de tener un bajo contenido en sales solubles, fácil trabajabilidad, poca contracción una vez aplicados y amoldarse cromáticamente al entorno adyacente. En este sentido, se han ensayado distintos morteros de restauración consistentes en mezclas de: (1) árido de cuarzo y cemento portland, (2) árido de marmol y resina epoxídica, (3) árido de marmol y resina vinílica, (4) árido de mármol y resina acrílica, (5) árido de cuarzo, cemento portland, cal, aireantes y una emulsión acrílica, (6) árido de cuarzo-esquistos y cal, (7) cemento portland y (8) escayola.

El mortero (1) está compuesto por granos de cuarzo de tamaño comprendido entre 0.5-3 mm, mezclados con cemento portland blanco en una proporción árido:cemento = 6:1. Los morteros (2), (3) y (4) están constituidos por granos de mármol con tamaños

similares a los anteriores, aglutinados con resinas epoxídica, vinílica y acrílica respectivamente, en una proporción 2:1. En todos estos casos la textura es muy similar, de modo que el material presenta una fuerte cohesión así como un aspecto masivo y compacto. En el caso del mortero epoxídico, la porosidad abierta se reduce a escasos espacios con formas irregulares que se localizan mayoritariamente en la interfase adhesivo-grano de árido (Fig. 3A), con tamaños que oscilan entre 3 y 10 mm de anchura. En este mismo mortero, el aspecto del adhesivo es altamente quebradizo y presenta gran cantidad de burbujas de tamaño entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 3B), no conectadas y por lo tanto no contribuyen al aumento de la porosidad abierta. Los morteros (3) y (4) son bastante plásticos, en donde el aglutinante forma unas películas que recubren los granos de árido con una notable continuidad lateral (Fig. 3C). Dada la compacidad de los morteros anteriores, se ha ensayado un mortero mixto orgánico-inorgánico en donde se ha conseguido aumentar considerablemente la porosidad. Este mortero (5) está constituido por granos de cuarzo con tamaños que oscilan entre 0.1 y 2 mm mezclados con cemento portland blanco, cal, aireantes y emulsión acrílica, todos en partes iguales. En este caso, la resistencia mecánica está garantizada por el cemento portland. En cuanto a la porosidad, se ha conseguido aumentarla por una doble vía, añadiendo cal que forma grumos de carbonato cálcico muy porosos (Fig. 3D), y añadiendo aireantes de poliuretano (Fernández Cánovas, 1985) de fina granulometría (0.01-0.5 mm, Figs. 3E y F). Posteriormente, tras

el endurecimiento y fraguado del mortero, éste se impregnó en acetona (100 cc por 150 cc de mortero) para disolver el poliuretano e incrementar la porosidad (Fig. 3F). El mortero (6), compuesto por grava de río tamizada (cuarcitas y cuarzoquistos) con tamaño del orden de 1 mm y cal en la proporción 3:1, fue fabricado para reproducir un mortero de composición y textura muy similar a los comúnmente utilizados en obras de interés histórico. El mortero (7) de cemento portland es muy masivo, mientras que el mortero (8) de yeso es extremadamente poroso (imágenes de SEM no presentadas).

En la Tabla 3 se dan los datos de porosimetría de los distintos morteros de restauración fabricados. Dadas las recomendaciones internacionales (RILEM, 13-MR y 25-PEM, 1980) que sugieren que la porosidad de los morteros de restauración sea superior, o como mínimo igual, que la del material original, el hecho de que la mayor parte de los morteros ensayados no sobrepasan el 20 % de porosidad total desaconseja su utilización en este caso. No obstante, hay que destacar que el mortero de escayola (muestra número 8) presenta una elevada porosidad total (> 40 %), aunque no es recomendable su uso dados los serios problemas de removilizaciones que presenta este material. El mortero (muestra número 5) compuesto por cuarzo, cal, cemento portland, emulsión acrílica y aireantes presenta valores de porosidad total que van de un 30 a un 50 %, similares a los valores del travertino. Además, en la distribución de radios de poro se observa que las mayores concentraciones se dan en torno a 1-10  $\mu\text{m}$ , i.e., en el mismo rango que el travertino (Tabla 3, Figura 4).

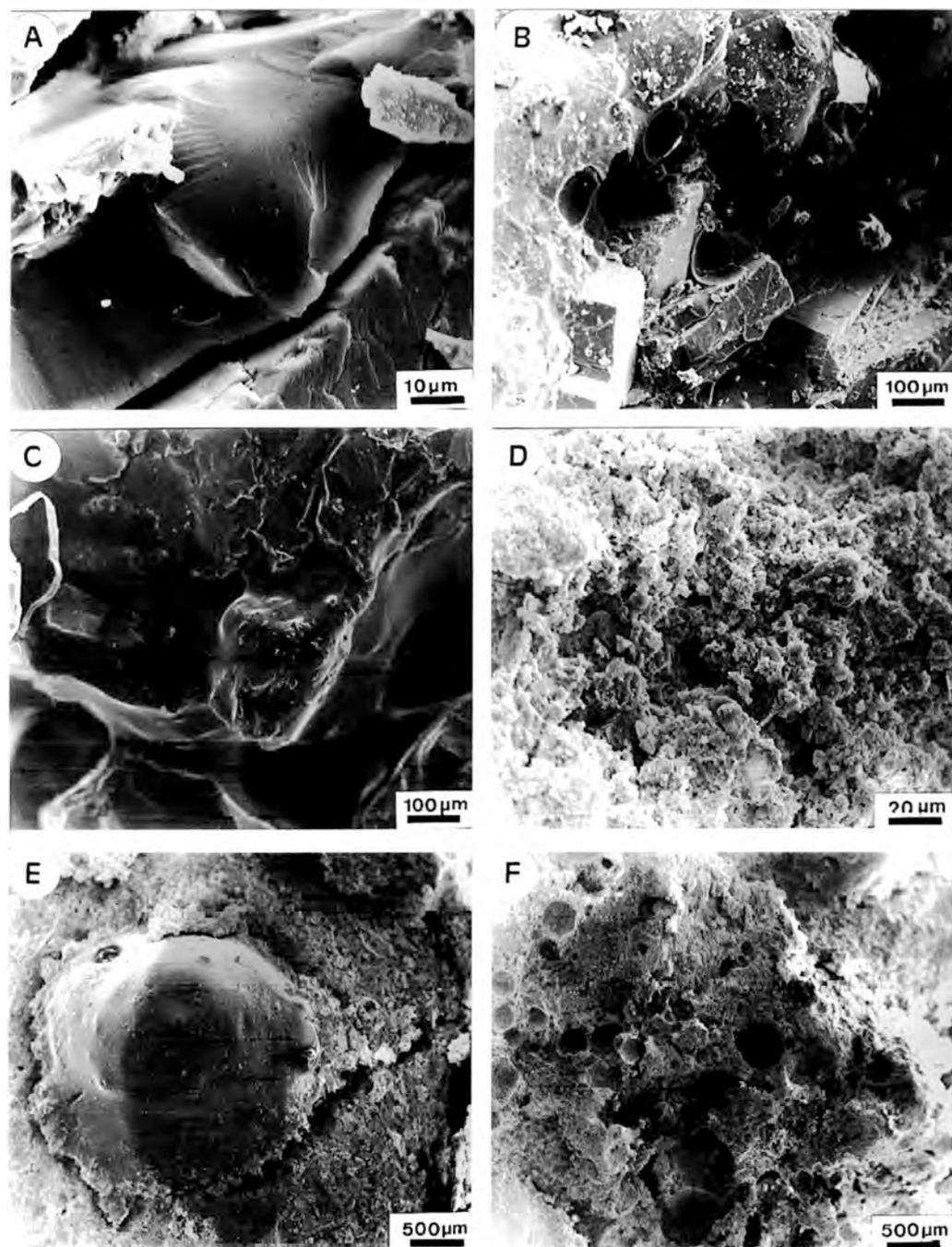


Figura 3.- Imágenes de SEM correspondientes a diversos morteros de restauración ensayados. A: Fracturas irregulares en la interfase árido-aglutinante en el mortero epoxídico. B: Burbujas dentro del mortero epoxídico. C: Recubrimiento de los granos de árido por una película de aglutinante en el mortero vinílico. D: Grumos de carbonato cálcico de gran porosidad. E: Aireante de poliuretano parcialmente disuelto. F: Aspecto general del mortero con los huecos de disolución del aireante.

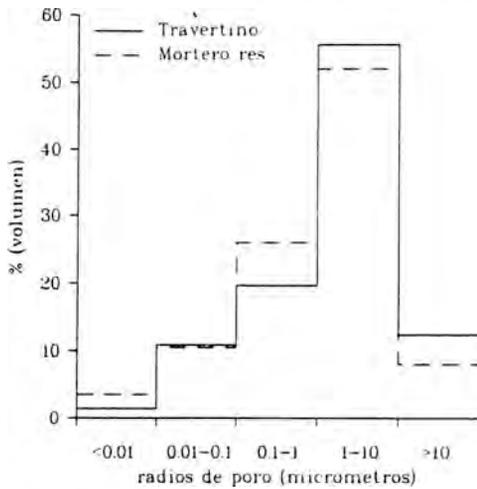


Figura 4.- Distribución de tamaños de poro en travertino (1) y mortero de restauración número 5.

Por lo tanto, aunque todos los morteros presentan buena trabajabilidad y apropiada entonación cromática, la mayoría no son aptos como material de restauración en este contexto debido a que poseen una porosidad menor a la del material original. A la vista de los datos anteriormente expuestos, el mortero correspondiente a la muestra número 5 reúne las características porosimétricas y texturales más apropiadas, por lo que se recomienda la adición de aireantes como componente esencial los morteros de restauración empleados para este caso.

**Agradecimientos**

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Grupo de Investigación, 4065 de la Junta de Andalucía y contando con la colaboración analítica de los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada.

**Referencias**

Antonelli, V. (1979) Il restauro della Porta della Carta in Venezia. 3 Congreso Internazionale sul Deterioramento e la Conservazione della Pietra. Venezia. 457-462.

Doc.NORMAL-1/88. (1990) Alterazioni Macroscopiche dei Materiali Lapidari: Lessico.

Fernández Cánovas, M. (1985) Hormigón. Etasa Ed. Barcelona. 509p.

Gallego y Burín, A. (1982) Guía de Granada. Don Quijote ed., Madrid, 215p.

Gómez-Moreno González, M. (1892) Guía de Granada. Indalecio Ventura ed., Granada, 198p.

Kieslinger, A. (1957) Feuchtigkeitsschöden an Bauwerken. *Zement und Beton*, 9, 1-7.

Lazzarini, L; Laurenzi Tabasso, M. (1990) The restoration of stone: cleaning. *Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones*. Pavia. 1-24.

RILEM, 13-MR (1980) Tentative Recommendations. *Mat. and Struc.*, 13, num. 73, 55-56.

Rossi Manaresi, R. (1977) Alterazioni delle pietre e interventi conservativi sui monumenti. INARCOS, Ingegneri Architetti Costruttori. 383 p.

Rossi-Doria, P. (1985) Il problema della porosità in rapporto al degrado ed alla conservazione dei materiali lapidei. *Bolletino d'Arte. Materiali Lapidari*, I. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. Libreria dello Stato ed., Roma. 11-14.

Rossi-Doria, P. R. (1986) Mortars for restoration: basic requirements and quality control. *Materiaux et Cons-*

- tructions*. vol 19-n 114. 445-448.
- Santori Merzagora, A. (1985) Studio di Fattibilità per un'indagine sull'efficacia di interventi di consolidamento e pulitura di materiali lapidei: una proposta operativa. Bolletino d'Arte. Materiali Lapidari, I. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. Libreria dello Stato ed., Roma. 215-220.
- Winkler, E.M. (1973) Stone: Properties, Durability in Mans Environment. Springer-Verlag ed., New York, 230 p.

## Relación entre el potasio asimilable y la mineralogía de arcillas en los Fluvisoles de la Vega Alta del Segura.

Purificación LINARES MORENO, Purificación MARÍN SANLEANDRO y Luis J. ALÍAS PEREZ

Dpt. de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Químicas. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo. 30100 Murcia.

**Abstract:** The relationship between available potassium and clay mineralogy of 14 calcareous Fluvisol pedons from the Vega Alta del Segura (Murcia) is studied.

Total potassium content is low (9.02 in Ap and 8.61 g kg<sup>-1</sup> in C), with no significant difference between both horizon types (p>0.1). Available potassium is also low ( $K_a \cdot 10^3 = 28.48$  in Ap and 12.60 g kg<sup>-1</sup> in C), with a very significant difference (p<0.001); its proportion to total potassium,  $K_a \cdot 10^3 / K_t$ , (3.15 in Ap and 1.47% in C) decreases very significantly with depth (p<0.001) and means that almost 98% total potassium is reticular, unavailable to plants.

Clay fraction shows a complex mineralogical composition, being made up mainly by layer minerals (95%), with abundant illite (63%) and smaller amounts of smectites (20%), kaolinite and chlorite; quartz and feldspars are present in low proportion and palygorskite is a scarce component. Layer silicates are chiefly of the dioctahedral type and there seems to be high and low charge smectites.

The relationships between  $K_a$  and clay layer silicates content is very significant for C horizons, while the Ap horizons show an anomalous behaviour probably due to an anthropic influence.

**Key words:** Fluvisol, calcareous, potassium, available, illite, smectite.

**Resumen:** Se estudia el contenido en potasio asimilable y su relación con la mineralogía de arcillas en 14 pedones de Fluvisoles calcáricos de la Vega Alta del Segura (Murcia).

El contenido en potasio total es bajo (9.02 en Ap y 8.61 g kg<sup>-1</sup> en C), sin que la diferencia entre Ap y C sea significativa (p>0.1). También es bajo el potasio asimilable ( $K_a \cdot 10^3 = 28.48$  en Ap y 12.60 g kg<sup>-1</sup> en C), con diferencia muy significativa (p<0.001); su proporción con respecto al total,  $K_a \cdot 10^3 / K_t$ , (3.15 en Ap y 1.47% en C) disminuye muy significativamente (p<0.001) en profundidad e indica que casi el 98% del total es reticular, no accesible a las plantas.

La mineralogía de la fracción arcilla es compleja: predominan los filosilicatos (95%), entre ellos, la illita (63%), con cantidades menores de esmectitas (20%), caolinita y clorita; cuarzo y feldspatos son minoritarios; ocasionalmente existe palygorskita. Los filosilicatos son esencialmente dioctaédricos y las esmectitas parecen ser de alta y baja carga.

La correlación entre  $K_a$  y los filosilicatos de la arcilla es muy significativa en los horizontes C, mientras que los subhorizontes Ap muestran un comportamiento anómalo, tal vez debido a la acción antrópica.

**Palabras clave:** Fluvisol, calcárico, potasio, asimilable, illita, esmectita.

## INTRODUCCION

El potasio es el único macronutriente monovalente esencial para todos los seres vivos y son numerosas las investigaciones que corroboran que este elemento está involucrado en muchos procesos metabólicos y que las plantas requieren elevados niveles en sus tejidos para que su crecimiento sea óptimo (Mengel, 1986) y satisfactoria su resistencia a las enfermedades y a la sequía, lo cual justifica el interés por conocer el estado de este nutriente en el suelo, concretamente en su forma asimilable, ya que es precisamente esta forma, como parte integrante de una compleja dinámica de equilibrios iónicos entre las diversas formas de potasio, estudiados por muchos investigadores (Wiklander, 1954; Sharpley, 1989), la que se encuentra disponible para las plantas (Richards et al., 1988).

El potasio asimilable,  $K_a$ , incluye el potasio soluble y el potasio cambiante, adsorbido en la superficie de los coloides del suelo, por lo que su contenido suele guardar una relación bastante estrecha con la composición mineralógica de las arcillas, especialmente con los filosilicatos de tipo 2:1, dotados de una mayor capacidad de cambio catiónico.

Como quiera que los Fluvisoles calcáricos del sector de la Vega del Segura aquí estudiados se han formado a partir de sedimentos muy calizos, es de suponer presenten problemas de fertilidad potásica, a pesar de que en ocasiones son bastante arcillosos.

## MATERIAL Y METODOS

El estudio se ha llevado a cabo en

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), dos estudiados parcialmente para el Proyecto LUCDEME (Alías et al., 1986) y todos ellos muy detalladamente por uno de los autores (Marín, 1992). Son suelos cultivados, con perfil de tipo Ap-C, poco o moderadamente estructurados, pobres en materia orgánica y sales solubles, con un contenido en nitrógeno total proporcionalmente alto y una capacidad de cambio catiónico media; su textura predominante es franca limosa y poseen muy elevado contenido en  $CaCO_3$  equivalente, que esencialmente se distribuye en las fracciones limo, así como en  $CaCO_3$  activo, por lo que tienen valores de pH ligeramente básico.

Se ha determinado el potasio asimilable según el método descrito por Pratt (1965), basado en su extracción con solución 1N de  $NH_4Ac$  a  $pH=7$  y posterior medida por fotometría de llama, técnica que también se ha utilizado para medir el potasio total,  $K_t$ , tras su puesta en solución según Jackson (1958).

Una vez eliminados los carbonatos (Ostrom, 1961), la materia orgánica (Kunze, 1965) y los óxidos de hierro (Mehra y Jackson, 1960), se ha extraído la fracción menor de  $2\mu m$  por dispersión, sedimentación, sifonado y floculación con  $NaCl$  y se ha estudiado por difracción de rayos X en polvo y en agregado orientado. Para una mejor identificación de los filosilicatos presentes, se han obtenido los diagramas de agregado orientado de arcilla sometida a diversos tratamientos previos, tales

como: saturación con magnesio, solvatación con etilenglicol (Dyal y Hendricks, 1960) y con glicerina (MacEwan, 1944), calentamiento a 500°C y ataque ácido, según recomiendan Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego (1961). Se ha operado con 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  $1 \text{ cm min}^{-1}$ .

En la estimación cuantitativa de las arcillas se han tenido en cuenta los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Martín Pozas et al. (1969), pero utilizando la reflexión 4.26 Å del cuarzo con un poder reflectante de 0.7, en lugar de su reflexión a 3.34 Å, para evitar la interferencia con las illitas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Potasio asimilable

La Tabla I muestra los valores de potasio total,  $K_t$ , y asimilable,  $K_a$ , así como la proporción de éste con respecto al total,  $K_a \cdot 10^2 / K_t$ .

De acuerdo con su naturaleza francamente caliza, los Fluvisoles calcáricos estudiados poseen un bajo contenido en potasio total, con valores medios cuya diferencia entre los horizontes Ap y C no es estadísticamente significativa ( $p > 0.1$ ).

En general, también puede calificarse de bajo el contenido en potasio asimilable, ya que sólo en algunos subhorizontes Ap se alcanza el valor de 0.90 meq.100  $\text{g}^{-1}$  considerado crítico por Carpena et al. (1974) y equivalente a

Tabla I.- Contenido en potasio total y asimilable ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

| Hor.  | $K_t$ | $K_a \cdot 10^2$ | $K_a \cdot 100 / K_t$ | Hor.   | $K_t$ | $K_a \cdot 10^2$ | $K_a \cdot 100 / K_t$ |
|-------|-------|------------------|-----------------------|--------|-------|------------------|-----------------------|
| 1-Ap1 | 10.56 | 31.77            | 3.00                  | 9-3C2  | 6.86  | 11.28            | 1.64                  |
| 1-Ap2 | 8.34  | 29.35            | 3.14                  | 9-4C3  | 8.26  | 9.33             | 1.13                  |
| 1-2C  | 10.22 | 26.90            | 2.63                  | 9-C4   | 6.52  | 8.35             | 0.96                  |
| 2-Ap1 | 10.57 | 29.10            | 2.75                  | 10-Ap1 | 7.63  | 19.56            | 2.57                  |
| 2-Ap2 | 12.07 | 18.85            | 1.56                  | 10-Ap2 | 7.07  | 10.30            | 1.46                  |
| 2-C1  | 11.35 | 14.85            | 1.32                  | 10-C1  | 7.05  | 8.35             | 1.18                  |
| 2-C2  | 11.67 | 16.40            | 1.40                  | 10-C2  | 7.24  | 7.85             | 1.08                  |
| 2-C3  | 10.65 | 16.18            | 1.51                  | 10-C3  | 6.77  | 5.16             | 0.76                  |
| 3-Ap1 | 10.43 | 60.65            | 5.81                  | 11-Ap1 | 8.36  | 34.23            | 4.08                  |
| 3-Ap2 | 10.31 | 23.75            | 2.30                  | 11-Ap2 | 8.96  | 16.60            | 2.06                  |
| 3-C1  | 10.91 | 19.58            | 1.79                  | 11-2C1 | 7.60  | 12.00            | 1.54                  |
| 3-2C2 | 8.65  | 14.20            | 1.64                  | 11-C2  | 9.65  | 17.13            | 1.77                  |
| 4-Ap1 | 9.20  | 29.57            | 3.21                  | 12-Ap1 | 9.40  | 43.25            | 4.60                  |
| 4-Ap2 | 9.18  | 19.33            | 2.11                  | 12-Ap2 | 10.18 | 21.03            | 2.06                  |
| 4-C1  | 8.27  | 16.45            | 1.99                  | 12-C1  | 8.88  | 12.50            | 1.41                  |
| 4-C2  | 7.31  | 16.15            | 2.21                  | 12-C2  | 8.04  | 7.80             | 0.94                  |
| 6-Ap1 | 10.72 | 56.15            | 5.42                  | 12-C3  | 8.90  | 6.41             | 0.93                  |
| 6-Ap2 | 10.64 | 36.66            | 3.44                  | 13-Ap1 | 6.55  | 37.63            | 4.40                  |
| 6-C1  | 10.96 | 22.03            | 2.01                  | 13-Ap2 | 6.58  | 21.76            | 2.54                  |
| 6-C2  | 9.65  | 15.18            | 1.56                  | 13-C1  | 8.99  | 12.96            | 1.44                  |
| 7-Ap1 | 9.55  | 54.73            | 5.73                  | 13-C2  | 8.84  | 16.654           | 1.88                  |
| 7-Ap2 | 8.25  | 23.73            | 2.86                  | 14-Ap1 | 7.32  | 20.08            | 2.74                  |
| 7-C1  | 9.90  | 16.46            | 1.66                  | 14-Ap2 | 7.16  | 9.90             | 1.37                  |
| 7-C2  | 10.86 | 16.65            | 1.53                  | 14-C1  | 7.32  | 20.06            | 2.74                  |
| 8-Ap1 | 6.46  | 17.38            | 2.05                  | 14-C2  | 7.18  | 4.92             | 0.68                  |
| 8-Ap2 | 6.67  | 16.65            | 1.88                  | 15-Ap1 | 9.59  | 13.90            | 1.45                  |
| 8-C   | 8.37  | 12.00            | 1.43                  | 15-Ap2 | 7.73  | 11.53            | 1.49                  |
| 9-Ap1 | 6.99  | 66.70            | 6.11                  | 15-C1  | 6.91  | 8.10             | 1.17                  |
| 9-Ap2 | 6.74  | 27.63            | 4.10                  | 15-C2  | 6.53  | 6.40             | 0.96                  |
| 9-2C1 | 6.67  | 19.07            | 2.86                  |        |       |                  |                       |

| Conjunto autorizontes Ap: |       |       | Conjunto autorizontes C: |         |      |       |      |
|---------------------------|-------|-------|--------------------------|---------|------|-------|------|
| Media                     | 9.02  | 26.42 | 3.15                     | Media   | 8.61 | 12.60 | 1.43 |
| D.S.                      | 1.36  | 14.89 | 1.62                     | D.S.    | 1.60 | 5.29  | 4.44 |
| Mediana                   | 9.06  | 23.74 | 2.74                     | Mediana | 8.33 | 12.50 | 1.44 |
| Mínimo                    | 6.74  | 9.80  | 1.36                     | Mínimo  | 6.53 | 4.92  | 0.84 |
| Máximo                    | 12.06 | 60.65 | 6.10                     | Máximo  | 1.17 | 26.90 | 2.63 |

35.19  $\text{g kg}^{-1}$ . Se observa una clara tendencia a que  $K_a$  disminuya en profundidad y la diferencia entre los horizontes Ap y C es estadísticamente muy significativa ( $p < 0.001$ ).

El porcentaje de  $K_t$  que se encuentra en forma asimilable,  $K_a \cdot 10^2 / K_t$ , suele ser bajo, de tal manera que casi el 98 por 100 del potasio total se encuentra ocupando posiciones reticulares no accesibles a las plantas. En concordancia con lo anterior, la proporción de potasio asimilable disminuye en profundidad y es estadísticamente muy significativa ( $p < 0.001$ ) la diferencia entre los horizontes Ap y los C.

El mayor contenido en  $K_3$ , así como su mayor proporción con respecto a  $K_1$  en los horizontes Ap frente a los C, puede ser atribuible a diversos factores, tales como la recepción directa de los fertilizantes potásicos y el mayor contenido en materia orgánica y arcilla, componentes que más inciden en las propiedades de cambio iónico, por lo que se ha estudiado la composición mineralógica de la fracción arcilla, cuyos resultados se dan en la Tabla 2, así como su estadística descriptiva.

Tabla 2.- Mineralogía de la fracción arcilla.

| Hor.  | O | Fd. | Sm. | Cl. | I  | K  | Hor.   | O | Fd. | Sm. | Cl. | I  | K  |
|-------|---|-----|-----|-----|----|----|--------|---|-----|-----|-----|----|----|
| 1-Ad1 | 1 | 9   | 2   | 84  | 3  |    | 9-3C2  | 6 | 1   | 16  | 3   | 65 | 9  |
| 1-Ad2 | 3 | 1   | 16  | 4   | 89 | 4  | 9-4C3  | 4 | 1   | 11  | 2   | 74 | 9  |
| 1-2C  | 3 | 2   | 21  | 3   | 87 | 3  | 9-CA   | 4 | 1   | 14  | 3   | 68 | 11 |
| 2-Ad1 | 4 | 1   | 16  | 1   | 84 | 7  | 10-Ad1 | 3 | 1   | 19  | 3   | 89 | 6  |
| 2-Ad2 | 2 | 1   | 24  | 2   | 83 | 8  | 10-Ad2 | 3 | 2   | 20  | 2   | 84 | 10 |
| 2-C1  | 2 | 1   | 22  | 3   | 82 | 10 | 10-C1  | 4 | 1   | 22  | 2   | 80 | 11 |
| 2-C2  | 3 | 1   | 24  | 5   | 81 | 16 | 10-C2  | 3 | 1   | 26  | 3   | 87 | 9  |
| 2-C3  | 3 | 1   | 24  | 5   | 83 | 15 | 10-C3  | 3 | 1   | 27  | 3   | 88 | 8  |
| 3-Ad1 | 2 | 1   | 10  | 3   | 89 | 16 | 11-Ad1 | 2 | 1   | 13  | 2   | 74 | 9  |
| 3-Ad2 | 2 | 1   | 17  | 2   | 80 | 18 | 11-Ad2 | 3 | 1   | 14  | 1   | 75 | 6  |
| 3-C1  | 2 | 1   | 19  | 3   | 87 | 9  | 11-2C1 | 4 | 1   | 31  | 1   | 57 | 6  |
| 3-2C2 | 4 | 2   | 34  | 1   | 82 | 8  | 11-C2  | 3 | 1   | 32  | 1   | 88 | 4  |
| 4-Ad1 | 3 | 2   | 33  | 4   | 84 | 15 | 12-Ad1 | 2 | 1   | 14  | 5   | 70 | 9  |
| 4-Ad2 | 3 | 2   | 17  | 3   | 87 | 13 | 12-Ad2 | 3 | 1   | 18  | 7   | 80 | 10 |
| 4-C1  | 2 | 3   | 13  | 3   | 84 | 15 | 12-C1  | 3 | 1   | 16  | 4   | 81 | 13 |
| 4-C2  | 5 | 2   | 9   | 3   | 71 | 10 | 12-C2  | 4 | 1   | 20  | 4   | 83 | 8  |
| 6-Ad1 | 5 | 2   | 20  | 2   | 82 | 14 | 12-C3  | 4 | 1   | 19  | 4   | 82 | 9  |
| 6-Ad2 | 3 | 1   | 17  | 3   | 84 | 12 | 13-Ad1 | 4 | 1   | 14  | 3   | 89 | 3  |
| 6-C1  | 5 | 1   | 18  | 4   | 87 | 16 | 13-Ad2 | 3 | 1   | 23  | 5   | 88 | 10 |
| 6-C2  | 2 | 1   | 21  | 3   | 81 | 12 | 13-C1  | 4 | 2   | 20  | 4   | 86 | 13 |
| 7-Ad1 | 6 | 1   | 13  | 2   | 88 | 10 | 13-C2  | 2 | 1   | 18  | 4   | 83 | 12 |
| 7-Ad2 | 5 | 2   | 14  | 2   | 89 | 7  | 14-Ad1 | 2 | 1   | 20  | 3   | 85 | 9  |
| 7-C1  | 3 | 1   | 9   | 1   | 76 | 10 | 14-Ad2 | 2 | 1   | 19  | 2   | 87 | 9  |
| 7-C2  | 3 | 1   | 8   | 2   | 76 | 10 | 14-C1  | 4 | 1   | 24  | 4   | 82 | 5  |
| 8-Ad1 | 3 | 1   | 15  | 2   | 89 | 8  | 14-C2  | 4 | 1   | 25  | 7   | 49 | 14 |
| 8-Ad2 | 7 | 1   | 20  | 2   | 89 | 10 | 15-Ad1 | 5 | 1   | 33  | 5   | 47 | 10 |
| 8-C   | 5 | 1   | 38  | 2   | 49 | 5  | 15-Ad2 | 4 | 2   | 28  | 2   | 83 | 12 |
| 9-Ad1 | 4 | 1   | 16  | 2   | 89 | 9  | 15-C1  | 4 | 1   | 28  | 3   | 82 | 12 |
| 9-Ad2 | 3 | 1   | 21  | 2   | 84 | 9  | 15-C2  | 5 | 1   | 20  | 3   | 83 | 19 |
| 9-2C1 | 4 | 1   | 21  | 2   | 83 | 9  |        |   |     |     |     |    |    |

| Conjunto subhorizontes Ap: |   |   |    |   |    | Conjunto subhorizontes C: |   |   |    |   |    |    |
|----------------------------|---|---|----|---|----|---------------------------|---|---|----|---|----|----|
| Media                      | 3 | 1 | 16 | 3 | 84 | 10                        | 4 | 1 | 21 | 3 | 81 | 10 |
| D.S.                       | 1 | 1 | 8  | 1 | 9  | 3                         | 1 | 1 | 7  | 1 | 7  | 4  |
| Mediana                    | 3 | 1 | 16 | 2 | 86 | 9                         | 4 | 1 | 21 | 3 | 81 | 10 |
| Mín.                       | 1 | 1 | 9  | 1 | 44 | 3                         | 2 | 1 | 8  | 1 | 49 | 3  |
| Máx.                       | 7 | 3 | 33 | 7 | 83 | 17                        | 6 | 2 | 38 | 7 | 78 | 19 |

### Mineralogía de arcillas

La mineralogía de arcillas de los

Fluvisoles estudiados resulta muy similar, aunque existen ligeras diferencias de tipo cuantitativo entre los distintos pedones, sin que prácticamente las haya entre los horizontes de un mismo perfil. Predominan los silicatos laminares, fundamentalmente las illitas, que coexisten con algunos minerales minoritarios, como cuarzo, feldespatos o, puntualmente, paligorskita. En los difractogramas de polvo de arcilla saturada en magnesio destaca la intensidad de los efectos de difracción a 10 y 3.33Å, el primero de los cuales corresponde a illita y el segundo al tercer orden de reflexión de este mineral y al cuarzo. Es muy escasa la proporción de minerales con reflexión en la zona de los 14Å, por lo que es muy probable que exista caolinita, a juzgar por la intensidad de la reflexión a 7Å y resulta evidente la presencia de cuarzo y feldespatos. A partir de las reflexiones en la zona de 58-64°2θ resulta claro el marcado predominio de filosilicatos de tipo dioctaédrico, con  $d_{060}=1.48-1.50$  Å; probablemente existan también filosilicatos trioctaédricos, ya que aparecen reflexiones poco intensas para las que  $d=1.54$ Å, que pueden corresponder a la 060 de tales minerales laminares o, al menos en parte, a la 211 del cuarzo.

Los diagramas de A.O. de la arcilla saturada en magnesio, Fig.1, y los de arcilla magnésica solvatada con E.G. y calentada a 500°C (Fig. 2), ponen muy claramente de manifiesto la existencia de abundante illita, con reflexiones basales muy destacadas, pero con la 004 sumamente débil, lo cual indica que es de tipo dioctaédrico. La existencia de una reflexión hacia 4.72Å y el desdoblamiento de la de 3.5Å en los

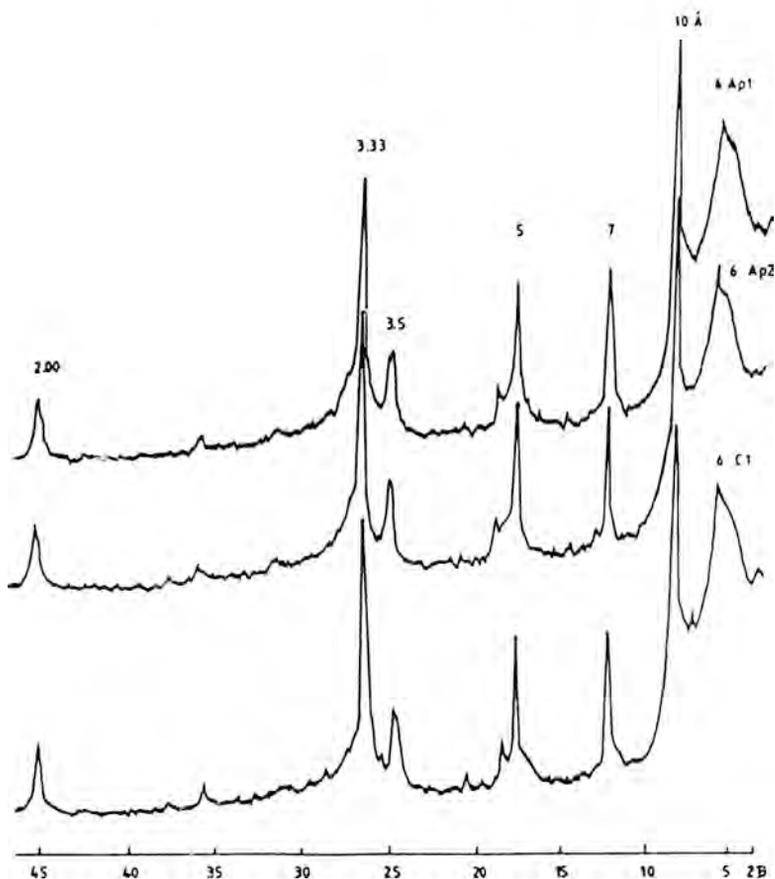


Figura 1.- Difractogramas de A.O. Arcilla-Mg. Perfil 6.

diagramas de arcilla-Mg (Fig. 1) ya indican que, al menos, parte de los minerales de  $14 \text{ \AA}$  corresponden a clorita, puesto que, además, esta reflexión se conserva, aunque menos intensa, al solvatar con E.G. y tras calentamiento a  $500^\circ\text{C}$  (Fig. 2) al propio tiempo que desaparece la de  $7 \text{ \AA}$ . La mayor parte de los minerales a  $14 \text{ \AA}$  pertenecen al grupo de las esmectitas, siendo clara la expansión de su red hacia los  $17 \text{ \AA}$  con E.G. y el colapsamiento a  $10 \text{ \AA}$  por calentamiento. No puede descartarse la existencia de vermiculita. Por otra par-

te, los diagramas de ataque ácido (Fig. 3) revelan la presencia de caolinita, cuyo primer efecto de difracción en las arcillas-Mg solapa con el segundo orden basal de la clorita.

Cuando se opera con arcilla saturada en potasio, los difractogramas de A.O. presentan un efecto muy intenso a  $10 \text{ \AA}$ , más ancho en la parte de ángulos bajos, en los que se prolonga hasta prácticamente los  $6.5^\circ 2\theta$  (Fig. 4), mientras que cuando las arcillas-K se solvatan en E.G., aparece más definido tanto el pico a  $10 \text{ \AA}$  como el de  $14 \text{ \AA}$  (Fig. 4), sin

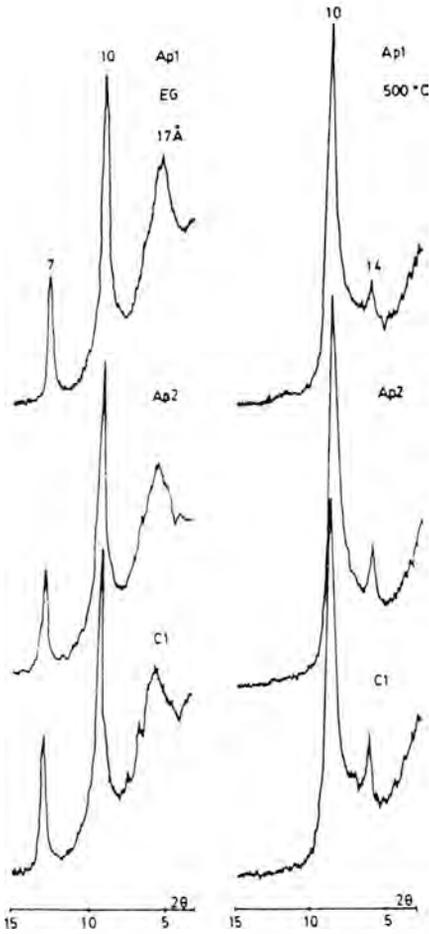


Figura 2.- Difractogramas de A.O. Arcilla-Mg-EG-500°C. Perfil 6.

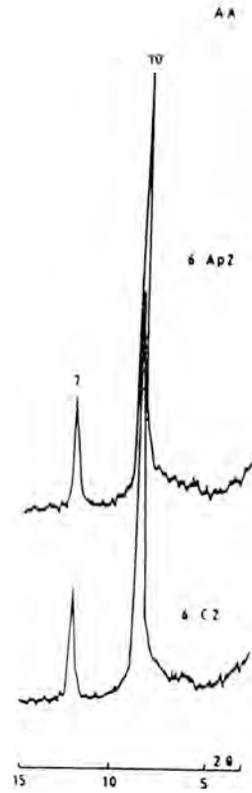


Figura 3.- Difractogramas A.O. tras ataque ácido. Perfil 6.

que sea claro ningún efecto en la zona de los 17Å. Todo ello permite concluir que existen esmectitas y que las hay de alta y baja carga (Weaver, 1958; Quakernaat, 1968 y Thorez, 1975).

**Correlaciones  $K_a$ -mineralogía**

Si se establecen las correlaciones entre  $K_a$  y los distintos componentes de la arcilla responsables de su capacidad de cambio, se obtienen las expresiones:

$$K_a (Ap) = 0.19 - 3.69 \cdot 10^{-2} Sm. + 7.38 \cdot 10^{-1} + 1.05 \cdot 10^{-2} Cl. + 5.50 \cdot 10^{-4} K$$

$$r = 0.5481 \quad p = 0.0626$$

$$K_a (C) = 5.29 \cdot 10^{-2} - 1.88 \cdot 10^{-2} Sm. + 7.15 \cdot 10^{-1} + 6.22 \cdot 10^{-2} Cl. - 6.96 \cdot 10^{-4} K$$

$$r = 0.8868 \quad p = 0.0000$$

Esta correlación resulta muy significativa en los horizontes C y no significativa en los Ap. La correlación negativa con las esmectitas puede explicarse teniendo en cuenta que algunas son de alta carga y, por tanto fijadoras de potasio entre sus capas, con colapsamien-

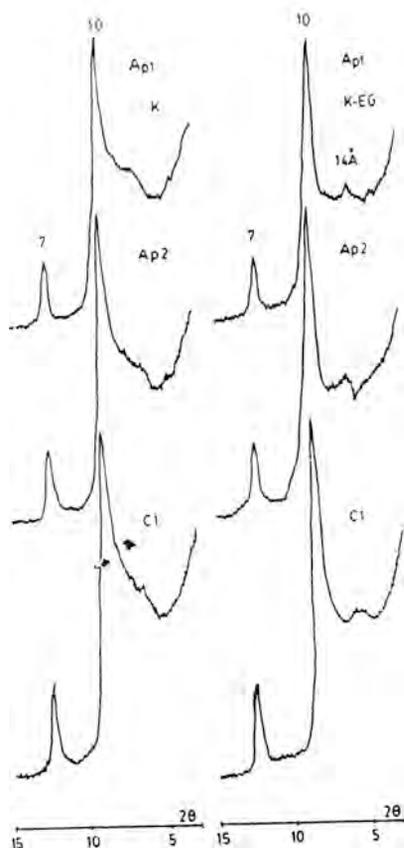


Figura 4.- Difractogramas de A.O. Arcilla-K-EG. Perfil 6.

to de la red hacia 10Å (Weaver, 1958). Son las illitas los minerales que más potasio asimilable proporcionan; así, si obtenemos la correlación simple de  $K_a$  con las illitas:

$$K_a (Ap) = 0.15 + 8.99 \cdot 10^{-1}$$

$$r = 0.3370 \quad p = 0.0514$$

$$K_a (C) = 5.22 \cdot 10^{-2} + 6.74 \cdot 10^{-1}$$

$$r = 0.8838 \quad p = 0.0000$$

resulta estadísticamente muy significativa en los horizontes C y el contenido

de illita explica el 78% de la variación de  $K_a$ ; por el contrario, en los horizontes Ap no resulta buena esta correlación, pues las labores de un cultivo intensivo, el aporte de fertilizantes, la quema de resto vegetales, etc. parecen afectar seriamente a la dinámica del potasio.

## CONCLUSIONES

1.- Los Fluvisoles calcáricos estudiados tienen un bajo contenido en potasio total y asimilable, que disminuye en profundidad.

2.- Su fracción arcilla está esencialmente constituida por illita, con cantidades menores de esmectitas, caolinita y clorita, filosilicatos a los que acompañan el cuarzo, los feldespatos y, ocasionalmente, la paligorskita, siendo los silicatos laminares principalmente dioctaédricos.

3.- El potasio asimilable presenta una correlación muy significativa con los principales minerales de la fracción arcilla, fundamentalmente con el contenido en illita de los subhorizontes C, mientras que en los Ap la dinámica del potasio parece venir seriamente afectada por la acción antrópica y no se obtiene tan buena correlación.

## REFERENCIAS

Alías, L.J., Ortiz, R., Hernández, J., Martínez, J., López, B. (1986): Proyecto LUCDE ME. Mapa de Suelos. Escala 1:100.000. Mula-912. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (ICONA) y Universidad de Murcia. 75 p.

- Carpena, O., Fernández,F.G., Caro,M. y Guillén,M.G. (1974): Niveau critique de potassium dans les sols calcaires. *Trans. 10th Int. Congress of Soil Sci.* Moscú. 334-340.
- Dyal,R.S. y Hendricks,S.B. (1960): Total surface of clays in polar liquids as a characteristics index. *Soil Sci.*, **69**:421-432.
- Jackson, M.L. (1958): Soil chemical analysis. Advanced course. Depart. of soils. Univ. of Wisconsin. Madison. 656 p.
- Kunze,G.W. (1965): Pretreatment for mineralogical studies analysis. En «Methods of Soil Analysis». Parte I. C.A. Black (Ed.). Amer. Soc. Agronomy, Inc., Madison, Wis. 573-574.
- MacEwan,D.M.C. (1944): Identifications of the montmorillonite group of minerals by X-rays. *Nature (London)*, **154**: 577-578.
- Marín,P. (1992): Características generales y aspectos mineralógicos de la fertilidaden potasio de los suelos del sector meridional de la Vega Alta del Segura. *Tesis Doctoral*. Universidad de Murcia.
- Martín Pozas,J.M., Martín Vivaldi,J.L. y Rodríguez Gallego,M. (1969): Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. *An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. Serie B.L.V.* 109-112.
- Martín Vivaldi,J.L. y Rodríguez Gallego, M. (1961): Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction. I. Chlorite-kaolinite mixtures. *Clay Min. Bull.*, **26**:288-292.
- Mehra,O.P. y Jackson,M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by di-thionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Min. Bull.*, **7**:317-327.
- Mengel,K. (1986): Potassium in plant nutrition. *Potassium Symposium en Grecia*.
- Ostrom, M.E. (1961): The separation of clay minerals from carbonate rocks by using acids. *Jour. Sed. Petr.*, **31**:123-129.
- Pratt,M. (1965): Potassium and sodium. En «Methods of Soil Analysis». Parte2. C.A. Black (Ed.). Amer. Soc. Agronomy, Inc., Madison, Wis. 1022-1030.
- Quakernaat,J. (1968): X-ray analysis of clay minerals in some recent fluvial-tile sediments along the coastal of Central Italy. *Publ. Fys. Geogr. Lab. Univ. Amsterdam*, **12**, 105 p.
- Richards,J.E.,Bates,T.y Sheppard,S.C. (1988): Studies on the potassium supplying capacities of southern Ontario soils. I. Field and green-house experiments. *Can. J. Soil Sci.*, **68**: 183-197.
- Schultz,L.G. (1964): Cuantitative interpretation of mineralogical composition from X-rays and chemical data for the Pierre Shale. USA. *Geol. Surv. Prop. Paper*, 391-C:C1-C31.
- Sharpley,A.N. (1989): Relation between soil potassium forms and mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 1023-1028.
- Thorez,J. (1975): Phyllosilicates and clay minerals. G. Lelotte. (Ed.). Dison. Bélgica. 576 p.
- Weaver (1958): The effects and geologic significance of potassium «fixation» by chlorite, and volcanic material. *Amer. Min.*, **43**:839-861.
- Wiklander,L.D. (1954): Forms of potassium in the soil. *Potassium Symposium*. 109-121.

## Las arcillas de la Formación Escucha (Albiense medio, Sistema Ibérico): Distribución de filosilicatos, relación con el medio deposicional y usos potenciales

Ignacio QUERALT, Feliciano PLANA y Xavier QUEROL

Institut de Ciències de la Terra «Jaume Almera», C.S.I.C.  
Av. Martí Franqués s/n. 08028. Barcelona.

**Abstract:** The Escucha Fm. (Middle Albian, Iberian Range, NE Spain) consists of alternating coal bearing and fine siliciclastic deposits up to 550 m thick. During Albian times, fluvio-deltaic, swamp and marine environments prevailed in this area. Palaeoenvironmental modelization realized from sedimentology data in earlier studies (Querol, 1990, Querol et al. 1992) allow us to distinguish five depositional zones (a/fluvio-deltaic plain, b/fresh-water swamp plain, c/brackish water swamp belt, d/delta front, e/prodelta) in order to recognize different mineral assemblages.

Mineralogical analyses of the whole rock sample and clay fractions of 49 samples of sediments interbedded in coal sequences were performed by means of X-ray diffraction. A semiquantitative estimation of mineral contents in the whole sample and of the clay minerals in fine fraction was obtained following the criterion of Chung (1974) and Inglés & Anadón (1991).

The mineral assemblages in the studied sediments are formed mainly by quartz and kaolinite. Substantial amounts of illite and mixed layer illite/smectite are present, and it is also possible occasionally to identify feldspars, calcite, gypsum, jarosite, hematite and pyrite. There is no correlation between the mineral features of assemblages and the stratigraphical location of the samples in the vertical profiles. The obtained results show a relationship between mineral distribution and the different depositional zones. In this sense, it can be regarded that the amount of the mixed layer illite/smectite (increasing to the prodelta sediments), the distribution ranges of quartz and illite crystallinity (spreading to the fluvio-deltaic deposits), and the kaolinite/illite ratio distribution (minor in prodeltaic environment) are reflecting the changes in the physico-chemical conditions during the depositional processes.

Most of the clays of the Escucha Fm. can be used, without additions, as an appropriate raw material for ceramic purposes, useful for white ceramic bodies shaping, according their main mineralogical features, following the criteria of Fiori et al. (1989).

**Key Words:** Clays, clay minerals, Albian, deltaic sediments.

**Resumen:** La formación Escucha (Albiense medio, Sistema Ibérico) se halla constituida por depósitos detríticos finos alternando con capas de carbón con potencias de hasta 550 m. La modelización paleoambiental permite distinguir seis subambientes deposicionales, en cada uno de los cuales se ha efectuado el muestreo sistemático para la realización del presente trabajo, cuyo objetivo principal es establecer la relación entre los minerales de la arcilla existentes y los distintos subambientes deposicionales diferenciados.

Los análisis mineralógicos de roca total y de la fracción arcillosa de 49 muestras de siete secciones estratigráficas de la formación Escucha se han realizado por difracción de rayos X.

Los sedimentos arcillosos de la formación Escucha están constituidos principalmente por cuarzo

y caolinita. Illita e interestratificados illita/esmectita se encuentran en cantidades considerables y, ocasionalmente, también se identifican feldespatos, calcita, yeso, jarosita, hematites y pirita. No existe correlación entre las distintas asociaciones minerales y la localización de las muestras en la secuencia estratigráfica. Los resultados obtenidos presentan una marcada relación entre la distribución porcentual de minerales y los subambientes de depósito. Un incremento de los interestratificados illita/esmectita hacia las zonas de prodelta, así como un rango más amplio del índice de cristalinidad de illita hacia los depósitos fluvio-deltaicos y la relación kaolinita/illita, con menores rangos de distribución hacia el ambiente prodeltaico, constituyen los factores más significativos relacionados con los cambios en los distintos medios de depósito.

**Palabras clave:** Arcillas, minerales de la arcilla, Albiense, sedimentos deltaicos.

### **1. Introducción y objetivos.**

Los minerales de la arcilla han sido utilizados en estudios paleoambientales por su tendencia a alcanzar estados de equilibrio con las condiciones físicas y químicas del ambiente sedimentario y por ello, cambios en composición o estructura de los mismos serán un reflejo de variaciones en el medio de depósito. Sin embargo, la aplicación general de este criterio no siempre es posible, ya que se encuentran en juego otros aspectos tales como la diagénesis (Srodon, 1984; Walker & Thompson, 1990) o el tiempo de residencia (Waples, 1980; Ramseyer & Boles, 1986). Es por ello que la relación arcillas-condiciones ambientales de depósito ha sido utilizado principalmente en estudios de sedimentos cenozoicos y cuaternarios.

En sedimentos precenozoicos de tipo deltaico, existen muy pocos trabajos en este sentido (Brown et al. 1977; Chamley, 1989) y la mayor parte de los estudios sobre minerales de la arcilla han sido orientados hacia la determinación del grado de diagénesis, en base a la transformación esmectita-illita (Srodon, 1987) y la determinación de las condiciones térmicas de dicha transición (Freed & Peacor, 1989; Mathieu & Velde, 1989).

En el caso de la Península Ibérica y en secuencias precenozoicas y cenozoicas se han realizado trabajos en el dominio bético (Ortega et al. 1985; Nieto et al. 1989) estudiando los factores evolutivos, paleoambientales y las características del medio deposicional. Recientemente se han realizado estudios en el Albiense inferior del Anticlinorio de Bilbao y en el Cretácico Superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Arostegui & Uriarte, 1991; Zuluaga et al. 1991) para dilucidar los mecanismos diagenéticos y la influencia del tiempo de residencia sobre la evolución diagenética. No se conocen antecedentes de trabajos en este sentido en el Cretácico de la Cordillera Ibérica. Con criterio de proximidad geográfica, cabe destacar los trabajos de Inglés y Anadón (1991) en el Terciario inferior continental de la Cuenca del Ebro donde se establece una marcada relación entre la presencia de diversos minerales de la arcilla y los distintos ambientes deposicionales.

En el presente estudio se pretende reflejar la distribución de minerales de la arcilla en la formación Escucha en función de los subambientes de depósito y de la evolución vertical del sistema de depósito deltaico del Albiense medio. Con este fin se han muestreado los niveles arcillosos en perfiles de la Fm.

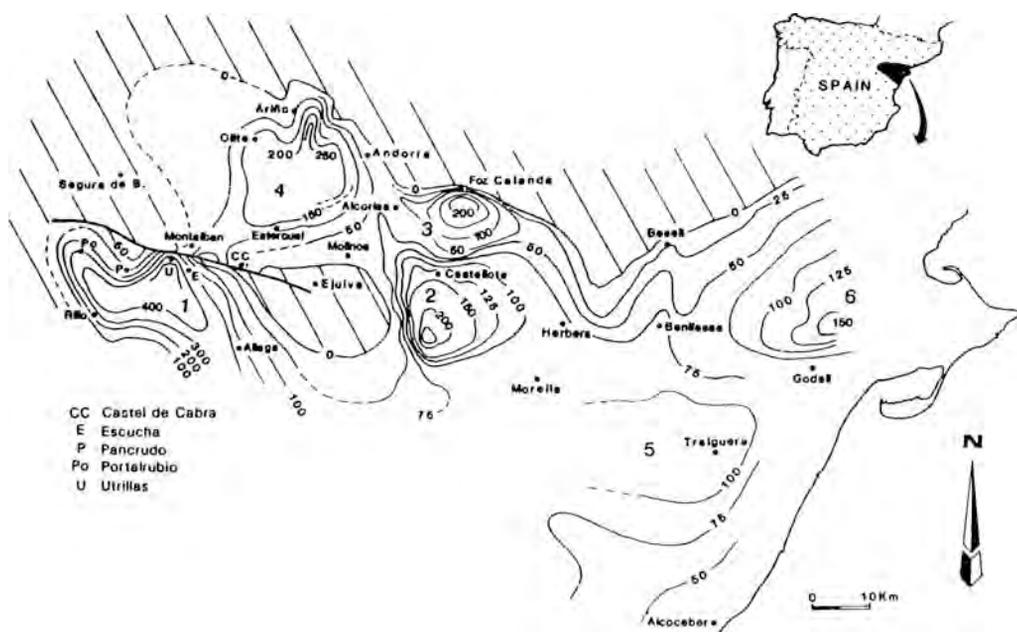


Fig. 1. Localización de la zona estudiada. Mapa de isopacas de las distintas cubetas sedimentarias de la Fm. Escucha. Según Querol et al. (1992). 1.- Cubeta de Utrillas, 2.- Cubeta de Castellote, 3.- Cubeta de Calanda, 4.- Cubeta de Oliete, 5.- Cubeta de Traiguera y 6.- Cubeta de Santa Bárbara.

Escucha en áreas seleccionadas para obtener muestras representativas de todos los subambientes diferenciados. El muestreo se ha realizado siguiendo la evolución del sistema deltaico en la vertical y en el sentido de progradación deltaica.

La formación Escucha presenta importantes depósitos de carbón y de arcillas. El primero es explotado para su utilización con fines energéticos y las segundas para su incorporación al ciclo productivo, preferentemente como materias primas en la industria cerámica de las regiones colindantes. Las actividades extractivas facilitan la realización de muestreos sistemáticos en todos sus niveles. Por ello se ha realizado el estudio de las posibilidades de aplicación de los materiales muestreados en el pre-

sente estudio, comparándolos con arcillas comerciales plenamente incorporadas a procesos industriales.

## 2.Marco geológico.

Los afloramientos de la formación Escucha se sitúan en la Zona de Enlace entre la Rama Oriental de la Cordillera Ibérica y el extremo suroccidental de las Cordilleras Costeras Catalanas. Esta unidad fué definida inicialmente por Aguilar et al. (1971) y redefinida, dividida en miembros, por Cervera et al. (1976) y Pardo (1979) y modelizada por Querol (1990).

La formación Escucha es la única unidad estratigráfica componente de la Secuencia Depositional de Traiguera (Albiense medio) y presenta un registro

sedimentario compartimentado en seis cubetas (Fig. 1) separadas por umbrales sinsedimentarios: 1) cubeta de Utrillas, 2) cubeta de Castellote, 3) cubeta de Calanda, 4) cubeta de Oliete, 5) cubeta de Traiguera, y 6) Cubeta de Santa Bárbara. En el presente estudio se han muestreado las facies arcillosas en las cubetas de Oliete, Utrillas, Castellote y Traiguera, dado que en ellas se hallan representados todos los medios de depósito y litofacies representativas de la formación.

Sedimentológicamente, Querol (1990) y Querol et al. (1992) han interpretado la formación estudiada como el

registro de la sedimentación en un delta - estuario cuya evolución se refleja en la existencia de tres sucesiones sedimentarias (de progradación, retrogradación y progradación deltaica respectivamente). En este sistema deltaico se han distinguido facies pertenecientes a los subambientes de: 1) prodelta, 2) frente deltaico, 3) llanura mareal, 4) cinturón de marismas, 5) llanura pantanosa, y 6) llanura deltaica fluvial (Fig. 2).

### 3. Muestreo.

El estudio se ha llevado a cabo con

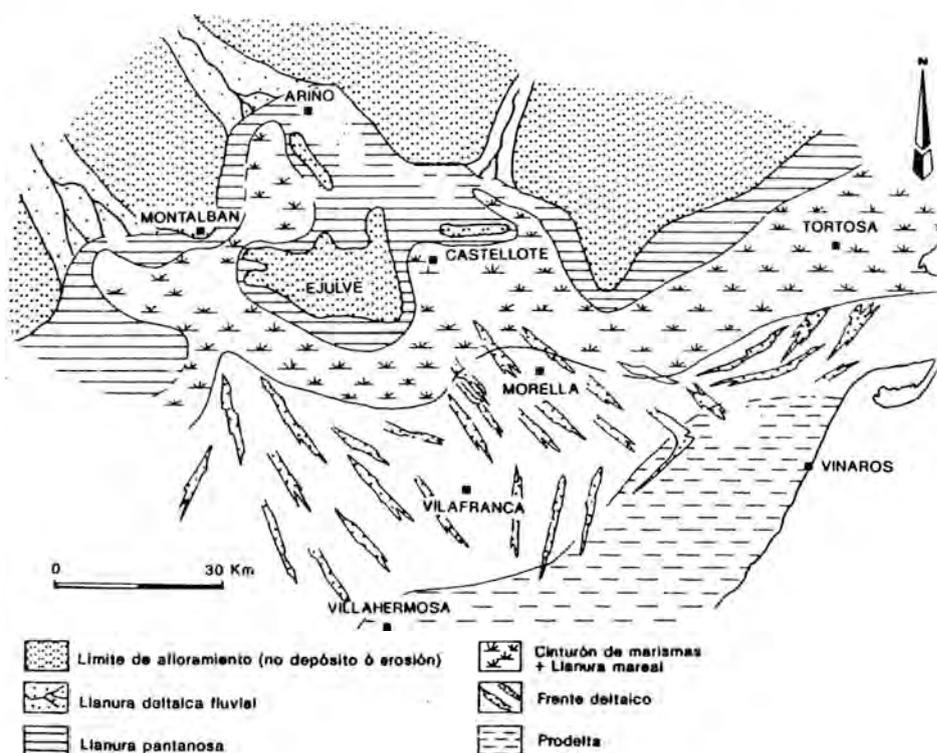


Figura 2.- Mapa de facies sedimentarias diferenciadas (Modificado de Querol, 1990).

un total de 49 muestras procedentes de los afloramientos de la formación Escucha en las provincias de Teruel y Castellón, estudiados con anterioridad por Querol (1990), (secciones estratigráficas de Utrillas, Tronchón-Olocau, Castellote, Traiguera, Estercuel, Corta Barrabasa, Convent Benifassar y Bordón, según la terminología de dicho autor). Todas las muestras han sido tomadas en perfiles situados en canteras actualmente en explotación para obviar en la medida de lo posible la influencia de procesos de alteración meteórica y supergénica que pueden mediatizar los resultados obtenidos dada la labilidad de minerales arcillosos en el medio edafogénico (Thorez, 1989; Rai & Kittrick, 1989).

El muestreo ha sido realizado distinguiendo cinco tipos generales de litofacies arcillosas :

A) Arcillas negruzcas ricas en materia orgánica con frecuentes concreciones de sulfuros y/o bioclastos calcéticos. Generalmente situadas en la base de la Fm. Escucha.

B) Arcillas oscuras ricas en cuarzo y moscovita con limos varvados claros del tramo intermedio.

C) Arcillas plásticas rojizas y grises de la base de la Fm. Escucha en los sectores de Utrillas y Estercuel.

D) Arcillas plásticas grisáceas o versicolores del tramo superior.

E) Arcillas compactas grisáceas, blancas, ocreas, violáceas o versicolores del techo de la Fm. Escucha.

Asimismo, el muestreo se ha efectuado con el criterio de recoger materiales de los diversos subambientes de depósito. Atendiendo a la situación de las arcillas muestreadas, y con criterios

puramente sedimentológicos, se han clasificado las muestras en seis grupos según el medio de depósito donde se sedimentaron: 1) arcillas y margas de prodelta, con litofacies de arcillas tipo A, 2) arcillas y margas de frente deltaico con litofacies de los tipos A y B, 3) arcillas y margas de llanura mareal, litofacies tipos A y B, 4) arcillas del cinturón de marismas, litofacies tipos A y B, 5) arcillas de llanura pantanosa, litofacies tipos B, D y A, y 6) arcillas de llanura deltaica fluvial, litofacies de los tipos B, C, D y E.

#### 4. Metodología de estudio.

En cada una de las muestras se ha realizado el análisis mediante difracción de Rayos X de la muestra total, previa disgregación manual en mortero de ágata. Igualmente se procedió, siguiendo las técnicas clásicas de separación de arcillas por sedimentación, a la obtención de la fracción inferior a 2 m., para el posterior análisis difractométrico de los minerales de la arcilla.

En el primer caso los difractogramas se obtuvieron mediante la técnica de polvo cristalino, realizando el espectro entre 4 y 70 grados para la identificación de todas las fases minerales presentes en la muestra.

Los estudios de la fracción arcilla se realizaron mediante depósito de agregados orientados sobre soporte de vidrio, a los que posteriormente se sometió a glicolación y tratamiento térmico a 550°C. Los tres tipos de preparación se sometieron al análisis difractométrico. La primera de ellas entre 2 y 32 grados, para comprobar la ausencia o presencia de otros minerales no arcillosos. Las

otras dos (muestras glicoladas y tratadas térmicamente) se sometieron a barridos más cortos, en la región donde aparecen los máximos característicos de los filosilicatos entre 2 y 18 grados.

Las estimaciones cuantitativas de las fases minerales identificadas se realizaron mediante el método de Chung (1974), para establecer las variaciones de las fases entre muestras y respecto a los diversos subambientes. Igualmente, en la fracción arcilla, se ha medido el índice de cristalinidad de illita siguiendo los criterios expuestos por Eberl y Velde (1989), para establecer posibles relaciones con los mecanismos diagenéticos.

### 5. Resultados y discusión.

En la mineralogía de la fracción total se distinguen cuarzo y filosilicatos como componentes mayoritarios, que frecuentemente superan, en conjunto, porcentajes del 75%. Igualmente se detectan como minerales minoritarios calcita (con porcentaje significativo en una única muestra), hematites, feldspatos, pirita, yeso y jarosita. Como minerales de la arcilla se detectan las reflexiones a 10 Å características de illitas y las reflexiones a 7 Å y 3.58 Å, asignadas a caolinita. Es destacable la total ausencia de espaciados de 14 Å correspondientes a cloritas en la práctica totalidad de las muestras estudiadas.

Los análisis de la fracción inferior a 2 m. efectuados sobre las muestras de agregados orientados permiten observar la presencia de espaciados de 7 Å característicos de caolinita y máximos de difracción en la región de 10 Å típicos de illita. La marcada disimetría de la reflexión 001 de la illita hacia ángulos

más bajos, en muchas de las muestras, permite reconocer la presencia de interestratificados del tipo I/Sm. El estudio de las muestras glicoladas presenta el carácter expandible de los mismos desplazando sus máximos hacia reflexiones entre 14 y 18 Å. En la mayor parte de las muestras el predominio de caolinita (generalmente 50-85 %) es notable sobre el resto de minerales de la arcilla.

#### 5.1. Consideraciones ambientales.

En el aspecto sedimentológico cabe destacar el incremento de los porcentajes de interestratificados I/Sm (fracción arcilla) en las facies de carácter más distal (Fig. 3a), independientemente de la posición de las muestras en el registro estratigráfico, indicando que su presencia viene más condicionada, en la presente zona de estudio, por los procesos estrictamente sedimentarios, que por su relación con mecanismos diagenéticos, tal como sucede con claridad en otras regiones.

Este aumento del componente esmectítico hacia zonas de prodelta parece estar de acuerdo con los estudios realizados sobre la dinámica de sedimentos actuales en deltas y estuarios (Feuillet & Fleischer, 1980; Porrenga, 1966; McMurtry & Fan, 1975). Atendiendo a la distribución vertical de las series muestreadas esta relación entre la abundancia de interestratificados I/Sm y el ambiente sedimentario se hace patente independientemente de la ubicación en la secuencia estratigráfica (Fig. 4).

Los porcentajes de cuarzo (Fig. 3b) se mueven en un rango de distribu-

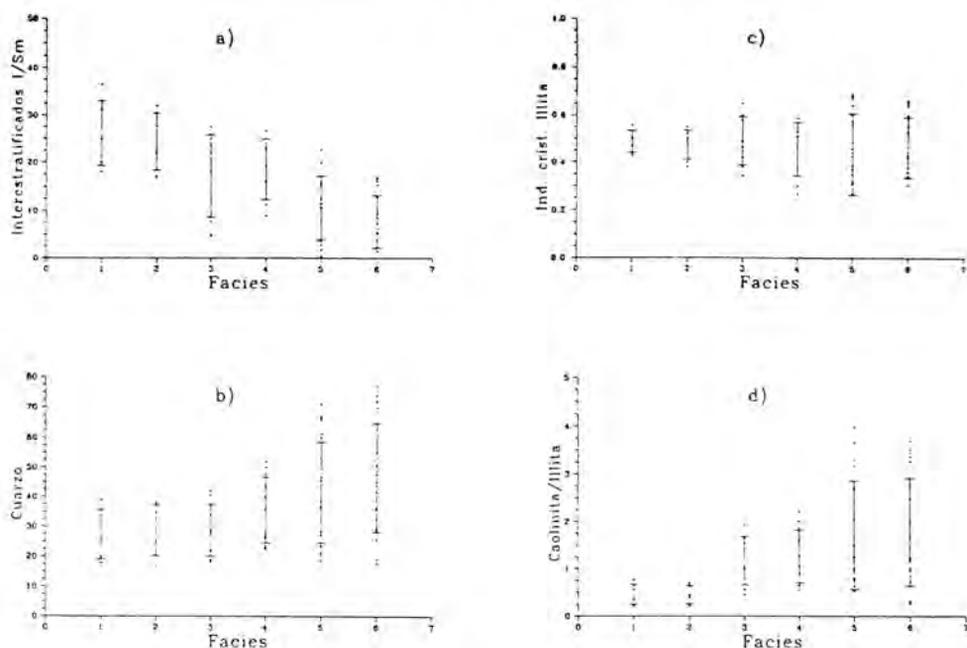


Fig. 3. Principales características mineralógicas en relación con las facies deposicionales (1.- Prodelta, 2.- Frente deltaico, 3.- Llanura mareal, 4.- Cinturón de marismas, 5.- Llanura pantanosa, 6.- Llanura deltaica fluvial).

- a) Interestratificados I/Sm en la fracción arcilla (%).
- b) Cuarzo en la fracción total de las muestras (%).
- c) Índice de cristalinidad de illita (grados 2-theta)
- d) Relación caolinita/illita. (Int. 7Å / Int. 10Å).

ción mucho más estrecho (17-38 %) en facies distales que en los niveles de carácter fluvial (18-80 %), aspecto lógico a causa de una mayor diversidad del origen de los aportes detríticos en áreas de un mayor carácter continental.

El índice de cristalinidad de illita (f.w.h.m. o Kübler index) ha sido desde antiguo (Nelson, 1960) relacionado con diferentes ámbitos de sedimentación y/o grados de diagénesis. Parece aceptado de un modo general el aumento de la cristalinidad de illita hacia las zonas de desembocadura en medios fluviales. En el presente estudio (Fig. 3c) el rango de distribución del índice se amplía en la zona de sedimentación fluvial lo que

sugiere una mayor diversidad de los estadios de degradación de los filosilicatos con espaciados a 10 Å.

La relación caolinita/illita (relación espaciados 7Å/10Å) presentada en la Fig. 3d muestra sensibles aumentos de caolinita hacia la zona fluviodeltaica y de llanura pantanosa. Los rangos de distribución presentan una mayor dispersión en las zonas proximales concordantes con la consideración de que la abundancia de caolinita constituye una indicación de aportes terrígenos de marcado carácter continental (Holmes, 1986). La presencia de caolinita autigénica en los niveles carbonosos de la formación Escucha ha sido descrita an-

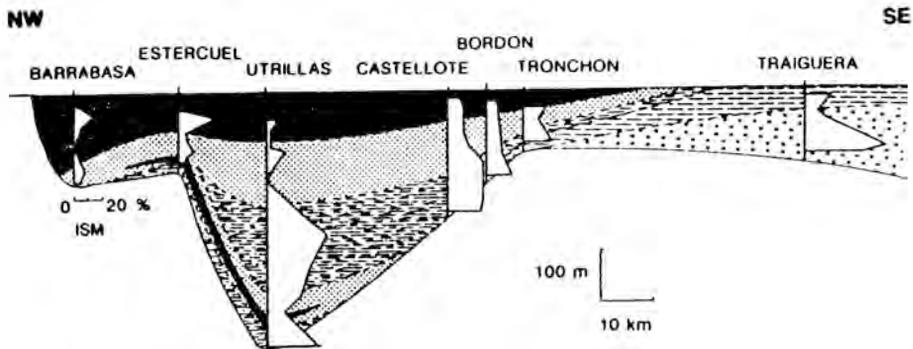


Fig. 4. Distribución de los porcentajes de I/Sm en los perfiles verticales muestreados. Corte NW-SE idealizado a partir de los datos de Querol et al. (1992).

teriormente por Querol (1990) lo que corrobora la mayor abundancia hacia los ambientes de llanura pantanosa, a causa de los propios procesos de neoformación.

## 5.2. Usos potenciales.

Los niveles arcillosos de la formación Escucha han sido y son utilizados como materia prima para la industria cerámica, mediante tratamiento por procesos de lavado y eliminación de parte de los componentes no arcillosos. La caracterización tecnológica, como materias primas para el procesado cerámico de diversas arcillas de la formación Escucha fué realizada por Bastida et al (1988). En el mismo sentido, los niveles con elevados contenidos de alúmina, fueron estudiados anteriormente por Galán et al. (1976).

Tradicionalmente la potencial aplicación de arcillas y materiales no arcillosos ha sido estudiada a partir de diagramas de fases basados en la composición química. Fiori et al. (1989) proponen la representación de materias primas en diagramas ternarios basados en parámetros mineralógicos como una

adecuada referencia para la clasificación de la posible utilización. La representación de las arcillas estudiadas en el presente trabajo se refleja en los diagramas ACC-Q-Arcillas (Fig. 5a) y ACC-Q+K-I+Fd (Fig. 5b). En ellos se han situado las muestras estudiadas, así como 19 materias primas elaboradas, procedentes de regiones cercanas utilizadas en la industria cerámica. La situación de las muestras de arcilla bruta, muestreadas en este estudio y las comerciales presenta una buena similitud por lo que cabe esperar una fácil aplicación al ciclo productivo sin apenas tratamientos previos.

En el primero de dichos diagramas se puede observar que solamente un veinte por ciento de las arcillas de la Formación Escucha muestreadas se hallan fuera del campo de arcillas con comportamiento plástico (sup. 50 % arcillas) de total adecuación para el procesado.

La situación de las muestras en el diagrama ACC-K+Q-I+Fd, con manifiesto desplazamiento hacia el vértice K+Q, así como los bajos contenidos de minerales accesorios, son indicativos de materias primas de primer orden para

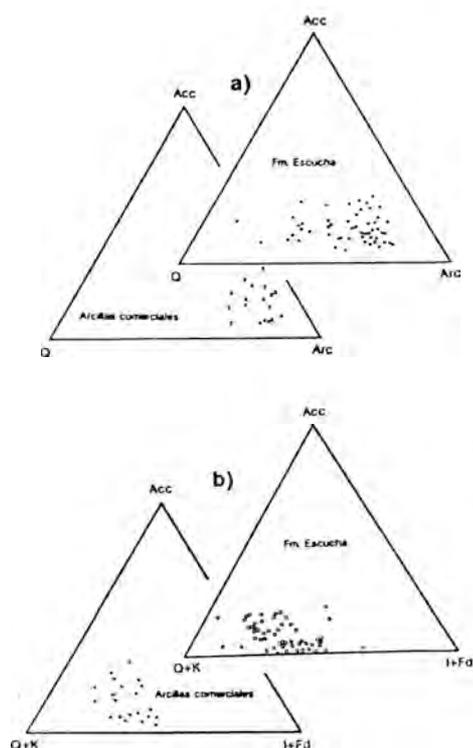


Fig. 5. Diagramas de uso potencial cerámico. Q.- Cuarzo, K.- Caolinita, I.- Illita, Arc.- Arcillas, Fd.- Feldspatos, Acc.- Otros minerales presentes (carbonatos, óxidos de hierro, cloritas, etc.).

su utilización mediante procesos de extrusión en la producción de lozas y cerámica de cocción blanca.

## 6. Conclusiones.

Las asociaciones minerales en las arcillas de la Formación Escucha presentan una distribución zonal acorde con la reconstrucción paleogeográfica del sistema fluvio-deltaico durante el Albiense medio, que queda reflejada igualmente en la secuencia vertical. La ausencia de cambios diagenéticos identificables y la relación existente entre mineralogía de arcillas y ambiente deposicional sugiere que las asociaciones

minerales se hallan en una marcada dependencia de los factores hidrodinámicos.

Desde un punto de vista aplicado el estudio con criterios mineralógicos y sedimentológicos de la distribución de los diversos tipos de arcillas es una adecuada guía prospectiva de arcillas y sedimentos finos para su posible incorporación al ciclo productivo.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración prestada por D. Alberto Montero en la preparación de las muestras para el análisis. Asimismo expresan su agradecimiento a los anónimos revisores del trabajo por sus sugerencias y correcciones que han contribuido a la mejora del trabajo.

## Referencias

- Aguilar, M.J.; Ramirez del Pozo, J. & Riba, O. (1971): Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico inferior en la zona de Utrillas-Villarroya. *Estudios Geológicos*, 27, 497-512.
- Arostegui, J. & Uriarte, J.A. (1991): Influencia del tiempo de residencia sobre la evolución diagenética del sistema esmectita-illita, en el cretácico superior del surco alavés (Cuenca Vasco-Cantábrica). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 14(1), 15-16.
- Bastida, J., Besteiro, J. & Menduina, J. (1988): Mineralogía aplicada de arcillas del Cretácico inferior terminal de la zona Norte de la provincia de Teruel. *Actas del I Congreso Geológico de España*, t.II, 891-913.

- Brown, G., Bailey, S.W., Cline, L.M. & Lister, S.S. (1977): Clay mineralogy in relation to deltaic sedimentation patterns of Desmoinesian cyclothems in Iowa-Missouri. *Clays and Clay Miner.* 25, 171-186.
- Cervera, A., Pardo, G. & Villena, J. (1976): Algunas precisiones litoestratigráficas sobre la formación Lignitos de Escucha. *Tecniterrae.* 4, 25-33.
- Chamley, H. (1989): *Clay Sedimentology.* 625 p. Springer-Verlag.
- Chung, F. (1974): Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of Mixtures. *J. Applied Crystallography.* 7, 526-531.
- Eberl, D.D. & Velde, B. (1989): Beyond the Kubler Index. *Clay Minerals.* 24, 571-577.
- Fiori, C., Fabri, B., Donati, G. & Venturi, I. (1989): Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian tile industry. *Applied Clay Science.* 4, 461-473.
- Feuillet, J.P. & Fleischer, P. (1980): Estuarine circulation: controlling factor of clay mineral distribution in James River estuary, Virginia. *J. Sedim. Petrol.* 50, 267-279.
- Freed, R.L. & Peacor, D.R. (1989): Variability in temperature of the smectite/illite reaction in Gulf Coast sediments. *Clay Minerals.* 24, 171-180.
- Galan, E., Lopez-Aguayo, F. & Aza, S. (1976): Bauxitic clays of NE Teruel (Spain). *7th. Conference on Clay Mineralogy and Petrology*, Karlovy Vary, 487-497.
- Holmes, M.A. (1986): Clay mineralogy of the Lower Cretaceous deep-sea fan sediments, Western North Atlantic basin. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bulletin.* 70, 601-602.
- Inglés, M. & Anadón, P. (1991): Relationship of clay minerals to depositional environment in the non-marine Eocene Pontils group, SE Ebro basin. *Jour. Sed. Petrology.* 61(6), 926-939.
- Mathieu, Y. & Velde, B. (1989): Identification of thermal anomalies using clay mineral composition. *Clay Minerals.* 24, 591-602.
- McMurtry, G.M. & Fan, P.F. (1975): Clays and clay minerals of the Santa Ana River drainage basin, California. *J. Sedim. Petrol.* 44, 1072-1078.
- Nelson, B.W. (1960): Clay mineralogy of the bottom sediments, Rappahannock River, Virginia. *Clays & Clay Minerals.* 7th. Nat. Conf. Pergamon Press. Oxford, 135-148.
- Nieto, F.; Ortega Huertas, M., & Velilla, N. (1989): Some crystallochemical and petrographic criteria for determining source rocks and sedimentary processes. The example of Neogene deposits of the Alpujarran corridor (Betic Cordillera, SE Spain). *Clay minerals.* 24, 603-616.
- Ortega Huertas, M.; Nieto, F.; Rodríguez, J. & López Garrido, A.C. (1985): Mineralogía y estratigrafía de sedimentos neógenos del corredor de la Alpujarra (Cord. Bética, España) *Bol. Soc. Esp. Mineralogía.* 8, 307-318.
- Pardo, G. (1979): *Estratigrafía y sedimentología de las formaciones detríticas del Cretácico inferior terminal en el Bajo Aragón turolense.* T. doctoral, Universidad de Zaragoza, 470 pp.

- Porrenga, D.H. (1966): Clay minerals in recent sediments of the Niger delta. *Clays & Clay Min.* 14th. Nat. Conf. Pergamon Press. Oxford, 221-233.
- Querol, X. (1990): *Distribución de materia mineral y azufre en los carbonos de la Formación Escucha. Relación con los factores geológicos: sedimentológicos y diagenéticos.* Tesis doctoral. Univ. Barcelona. 522 pp.
- Querol, X.; Salas, R.; Pardo, G. & Ardevol, L. (1992): *Albian Coal - bearing Deposits of the Iberian Range in NE Spain.* In: *The Controls on Distribution and Quality of Cretaceous Coals.* Ed. by McCabe, P. & Parrish, J. Geol. Soc. America Spec. Paper, 267, 193-208.
- Rai, D. & Kittrick, J.A. (1989): *Mineral equilibria and the soil system.* In: *Minerals in Soil Environments.* SSSA Book Series n.1, 161-198.
- Ramseyer, K. & Boles, J.R. (1986): Mixed layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquín Valley, California. *Clays and clay minerals.* 34, 115-124.
- Srodon, J. (1984): Mixed layer illite-smectite in low-temperature diagenesis: data from the miocene of the Carpathian foredeep. *Clay Minerals.* 19, 205-215.
- Srodon, J. (1987): Illite/Smectite in the rock cycle. Proc. of the VI Meeting of the European Clay Groups. Sevilla (Spain). 48-51.
- Thorez, J. (1989): *Between the crystal and the solutions. A graphical overview of the passage to, from, and of the clay minerals in the lithosphere during weathering.* In: *Weathering: Its products and deposits.* Teophrastus Pub. Athens, Greece.
- Walker, J.R. & Thompson, G.R. (1990): Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. *Clays and Clay Minerals.* 38(3), 315-321.
- Waples, D.W. (1980): Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration. *Amer. Assoc. of Petrol. Geol. Bull.* 64, 916-926.
- Zuluaga, M.C.; Arostegui, J.; García-Garmilla, F. & Velasco, F. (1991): Mineralogía de arcillas y diagénesis en la sección tipo de la formación de Gordexola (Albiense inferior a medio, flanco sur del anticlinorio de Bilbao). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía.* 14-1, 120-121.



## Estudio mineralógico y evaluación de la aplicación cerámica de las arcillas miocenas de la zona de Muel (Provincia de Zaragoza).

Miguel Octavio ROME CUENCA, Antonio LOPEZ CIRIANO y José Manuel GONZALEZ LOPEZ.

Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. Pza. San Francisco s/n. 50009 Zaragoza.

**Abstract:** The mineralogy and ceramic application of materials of three stratigraphic profiles corresponding to Miocene tectosedimentary unit N1 of Muel, Iberian margin of Ebro basin, have been studied. The lithofacies are sandy-lutitic, marly and gypsiferous, and were deposited in distal alluvial flats and lacustrine areas associated in the sedimentary system. Mineralogical assemblages contain several proportions of quartz, feldspars, clay minerals, carbonates and gypsum, which forms, at the top of profiles, monomineralic levels. Clay minerals are illite, as major component, and chlorite, smectite, pyrophyllite and mixed-layer illite-smectite in minor quantities. From mineralogical data, several samples of sandy-lutitic and marly levels for determining their ceramic properties, were selectionated. The samples concern to lower and middle sections of profiles (the virtual quarries). Plasting, drying and firing properties of ceramic raw materials have been evaluated. From these knowledge, has been deduced that raw materials of Santa Bárbara and Jaulín profiles are appropriated for construction ceramics, such as bricks, tiles and thin-wall products inclusive, whereas Butano one only can be used as admixtures to improve some properties of the former.

**Key words:** Clay minerals, ceramic raw materials, plastering properties, drying properties, firing properties.

**Resumen:** Se ha estudiado la mineralogía y aplicación cerámica de los materiales de tres perfiles estratigráficos correspondientes a la unidad tectosedimentaria N1 del Mioceno de Muel, en el borde ibérico de la Depresión del Ebro. Los perfiles están constituidos por niveles lutítico-arenosos, margosos y yesíferos, depositados en las llanuras aluviales distales y áreas lacustres asociadas del dispositivo sedimentario. Las asociaciones mineralógicas contienen diversas proporciones de cuarzo, feldespatos, minerales de la arcilla, carbonatos y yeso, que llega a formar niveles monomineralógicos a techo de los perfiles. Los minerales de la arcilla son illita, como componente principal, y clorita, esmectita y pirofilita como minoritarios. A partir de los datos mineralógicos se han seleccionado muestras de los niveles lutítico-arenosos y margosos para evaluar la aplicación cerámica de los tramos inferior y medio de los perfiles (las canteras potenciales). Se han determinado las propiedades plásticas, de secado y de cocido de las materias primas. Este conocimiento ha permitido deducir que las materias primas de los perfiles de Santa Bárbara y Jaulín son adecuados para la fabricación de productos cerámicos de construcción de cualquier tipo, desde piezas pequeñas a las de gran formato, mientras que la de Butano sólo es útil como mezcla para mejorar alguna de las propiedades de las anteriores.

**Palabras clave:** Minerales de la arcilla, materias primas cerámicas, plasticidad, propiedades de secado, propiedades de cocido.

## 1. Introducción

Dentro del grupo de los minerales industriales destacan por sus innumerables aplicaciones los minerales de la arcilla. De ahí el interés que reviste el conocimiento de su composición mineralógica y de sus características específicas, que permiten la deducción de sus aplicaciones industriales. De estas, una de las más ampliamente extendidas es la fabricación de productos cerámicos, entre los que se encuentran los denominados «estructurales»: todo tipo de ladrillos, tejas, bovedillas, etc. que se aplican en la industria de la construcción. Se trata de piezas cerámicas producidas en grandes cantidades y a costes bajos, por lo que se fabrican utilizando materias primas locales. En general se suelen emplear materiales arcillosos con la plasticidad suficiente para favorecer la formación de la pieza por extrusión. Dado que en la naturaleza los depósitos de arcillas suelen ser complejos y rara vez puros, las materias primas constan de una serie de componentes, tanto arcillosos como no arcillosos, que hacen que sus propiedades dependan de su mineralogía, proporciones relativas de las fases, distribución granulométrica, etc. El objetivo de este trabajo es la caracterización mineralógica y la evaluación de la vocación cerámica de los materiales arcillosos del sector de Muel, que actualmente se utilizan para la fabricación de ladrillos.

## 2. Localización geográfica y geológica

El sector estudiado se encuentra al sur de Zaragoza (Fig.1), en los términos

municipales de Botorrita, Jaulín y María de Huerva, en los que se levantaron tres perfiles litoestratigráficos, Santa Bárbara, Jaulín y Butano respectivamente, que sirven de canteras para la extracción de materias primas para la industria de ladrillería.

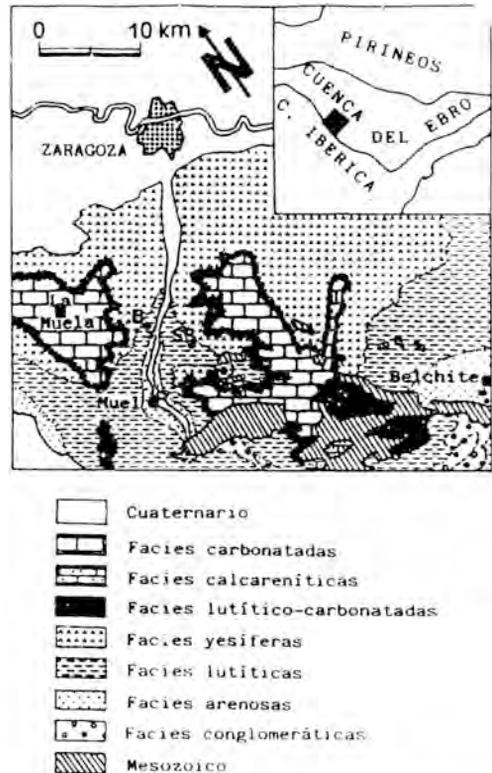


Figura 1. Esquema de situación y distribución areal de facies, con localización de los perfiles: SB: Santa Bárbara; J: Jaulín; B: Butano.

Desde el punto de vista geológico, la zona está situada en el margen suroccidental de la depresión del Ebro, en la que los estudios estratigráficos realizados, basados en el análisis tectosedimentario, han permitido caracterizar varias unidades tectosedimentarias (Pérez et al., 1988). Los depósitos estudiados en este trabajo corresponden a la

unidad N1, limitada inferior y superiormente por rupturas sedimentarias. En las proximidades de la zona estudiada aflora la unidad N2 concordante con la N1, estando marcada la ruptura en este caso por un salto en la evolución secuencial, reconocible por la superposición neta de la sucesión carbonatada de la N2, que constituye las llamadas «muelas», sobre los yesos de la parte superior de la N1.

En el sector investigado las litofacies de la unidad N1 son lutítico-arenosas margosas y yesíferas. Las lutitas son de color rojizo, masivas o laminadas, y ocasionalmente presentan nódulos centimétricos de yeso alabastrino de color marrón. Las lutitas y los yesos se ordenan verticalmente dando lugar a ciclos detrítico-evaporíticos. A techo de la unidad, y lateralmente hacia el centro de la depresión del Ebro, las litofacies descritas pasan a una potente sucesión de yesos alabastrinos y nodulosos de color blanco que aparecen en estratos de 0.5 a 1 m de espesor.

La unidad N1 presenta en la vertical una evolución positiva y las medidas de paleocorrientes realizadas en los depósitos detríticos indican aportes del sur y suroeste. A dicha unidad se le atribuye una edad Mioceno inferior-Aragoniense medio, en base a los yacimientos de vertebrados encontrados en otras unidades equivalentes, tales como la unidad T5 definida en las cubetas ibéricas marginales (Villena et al., 1987).

### 3. Métodos

Las muestras recogidas en los perfiles estratigráficos levantados corresponden a niveles fundamentalmente lutítico-arenosos y margosos. Todas

ellas fueron sometidas a los análisis y ensayos que se citan a continuación:

Análisis mineralógico por difracción de rayos X, método del polvo cristalino, tanto de la muestra global como de sus fracciones limo y arcilla. El equipo utilizado fué un difractómetro Philips PW 1710 con monocromador de grafito y radiación Cu K $\alpha$ . Los análisis semicuantitativos se basaron en las intensidades relativas de las fases y los factores reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974). Además se determinaron los parámetros cristalquímicos de interés de los minerales de la arcilla más abundantes, tales como espaciados basales,  $b_0$  e índices de Kübler (1968) de las ilitas y  $b_0$  de las esmectitas. La medida de los  $b_0$  de filosilicatos se realizó sobre las reflexiones 060 utilizando portamuestras de carga lateral y polvo de Si metálico como estándar interno, registrando a una velocidad de papel de 40 mm/1° (2 $\theta$ ), velocidad de registro de 2°/minuto y constante de tiempo 1. Los espaciados basales de las ilitas se midieron sobre la reflexión basal de 5° orden, en agregados orientados solvatados con etilen-glicol y con el cuarzo como estándar interno, mediante un programa que fija el máximo de la reflexión a intervalos angulares regulares durante periodos de tiempo iguales, en las siguientes condiciones: tamaño de paso entre puntos de 0,005° (2 $\theta$ ), tiempo de medida 1 s, número de pasos 801 y tiempo de barrido 961 s. en el intervalo entre 42° y 46° (2 $\theta$ ). Los índices de Kübler se midieron sobre la reflexión basal de 2° orden, en agregados orientados glicolados, registrando a una velocidad de 2°/minuto, velocidad de papel de 50 mm/1° (2 $\theta$ ) y constante

de tiempo I. Adicionalmente, a las muestras con cantidades notables de esmectitas se les efectuó el test de Green-Kelly (1953).

Análisis granulométrico de una serie de muestras seleccionadas en cada perfil en base a su composición mineralógica, de modo que estuviesen representadas todas las variaciones composicionales detectadas. El equipo utilizado fue un Sedigraph 5.100 del Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad de Sevilla.

Análisis químicos de los elementos mayores de las muestras seleccionadas, realizados por fluorescencia de rayos X en el Servicio Universitario de Instrumentación Científica de la Universidad de Murcia.

Los ensayos técnicos se efectuaron sobre muestras de los mismos niveles seleccionados para los análisis granulométricos y químicos. Se ha seguido la metodología propuesta por Barahona (1974) y las pruebas realizadas han sido:

Ensayos de moldeo, con determina-

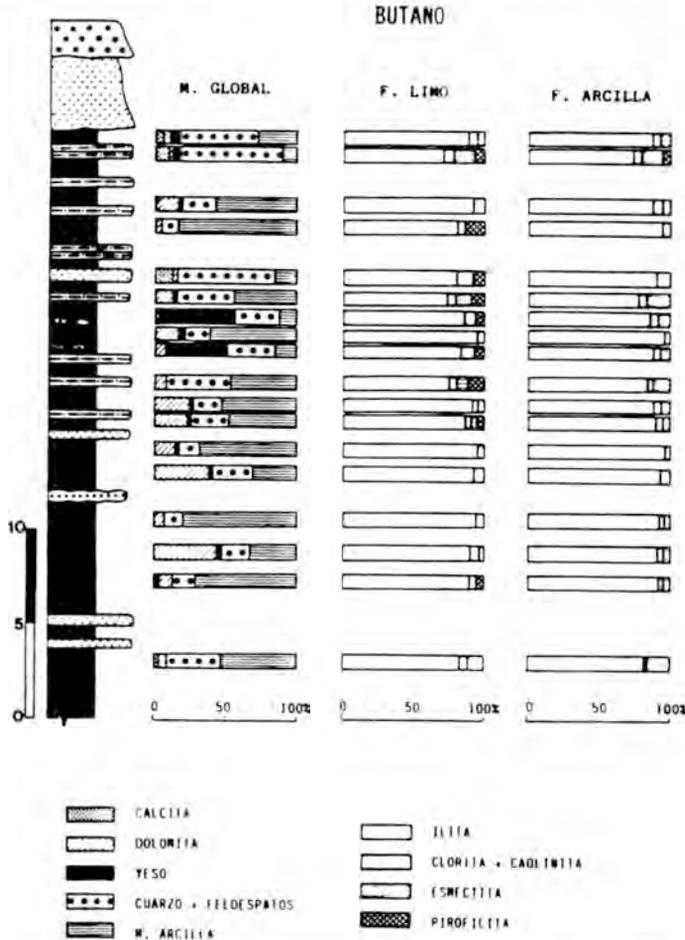


Figura 2. Perfil de Butano. Columna estratigráfica y composición mineralógica de los niveles muestreados. Escala en metros.

ción de los límites líquido, plástico y de adherencia para la obtención de los índices de plasticidad de Atterberg (1911) y Rieke (1923).

Ensayos de secado, con determinación de la contracción en volumen, contracción lineal, agua de amasado, agua de contracción, agua de poros, porosidad y densidad aparente, con cuyos datos se calculó el índice de sensibilidad al secado de Nosova (Budnikov, 1964) y el índice de plasticidad de Barna (1967).

Ensayos de cocción, con determinación de la pérdida por calcinación, contracción lineal, contracción en volumen, densidad aparente, capacidad de absorción de agua, porosidad abierta y fases de alta temperatura. Estas pruebas se realizaron a temperaturas de cocción de 700, 800, 900, 1000 y 1100 °C.

#### 4. Resultados

Los análisis mineralógicos de las muestras recogidas en los tres perfiles estudiados se presentan en las figuras 2, 3 y 4. Las muestras corresponden a las facies lutítico-margasas y arenosas y sus asociaciones mineralógicas consisten en carbonatos, yeso, cuarzo, feldespato y minerales de la arcilla, representados en diversas proporciones en los distintos niveles.

Los carbonatos están constituidos básicamente por dolomita, con presencia ocasional y siempre minoritaria de calcita. El yeso está presente en general en pequeñas proporciones en los niveles muestreados, aunque en algunos de ellos, en los que son más frecuentes los nódulos yesíferos intercalados, llega a constituir una de las fases principales.

El cuarzo se encuentra en todas las muestras estudiadas en diversas proporciones y es siempre dominante respecto a los feldespatos, que constituyen fases minoritarias o ausentes. Los minerales de la arcilla, considerados globalmente, son casi siempre constituyentes principales, especialmente en los sectores inferior y medio de los perfiles, que son los que presentan menor número de niveles yesíferos y los que se suelen utilizar como canteras para la extracción de las materias primas cerámicas.

Entre los minerales de la arcilla la ilita es la fase dominante tanto en la fracción limo como en la fracción arcilla y, en general, está asociada con clorita, caolinita, pirofilita y esmectitas como componentes minoritarios. De estos, los porcentajes relativos de los tres primeros descienden al pasar de la fracción limo a la fracción arcilla, mientras que con la esmectita sucede lo contrario y en algunos de los niveles muestreados en el perfil de Jaulín llega a ser una de las fases principales de las arcillas.

Los parámetros cristalquímicos de las ilitas están representados en los histogramas de frecuencia de la Fig.5. Los valores medios de los espaciados basales y  $b_0$  (Tabla 1) son muy similares en los tres perfiles y en sus respectivas fracciones limo y arcilla. Las diferencias se establecen en la tercera cifra decimal, por lo que resultan poco significativas y están dentro del margen de error experimental permisible. Estos valores son indicativos de una composición moscovítica y, por su similitud en los distintos perfiles, de un mismo tipo de área fuente para los depósitos detríticos. Los valores de los índices de cristalinidad

son sistemáticamente mayores en el perfil de Santa Bárbara y en las fracciones arcilla de cada perfil. Las esmectitas son dioctaédricas y los test

de Green-Kelly revelaron composiciones beidellíticas.

El resto de los resultados de análisis y ensayos técnicos corresponden a las

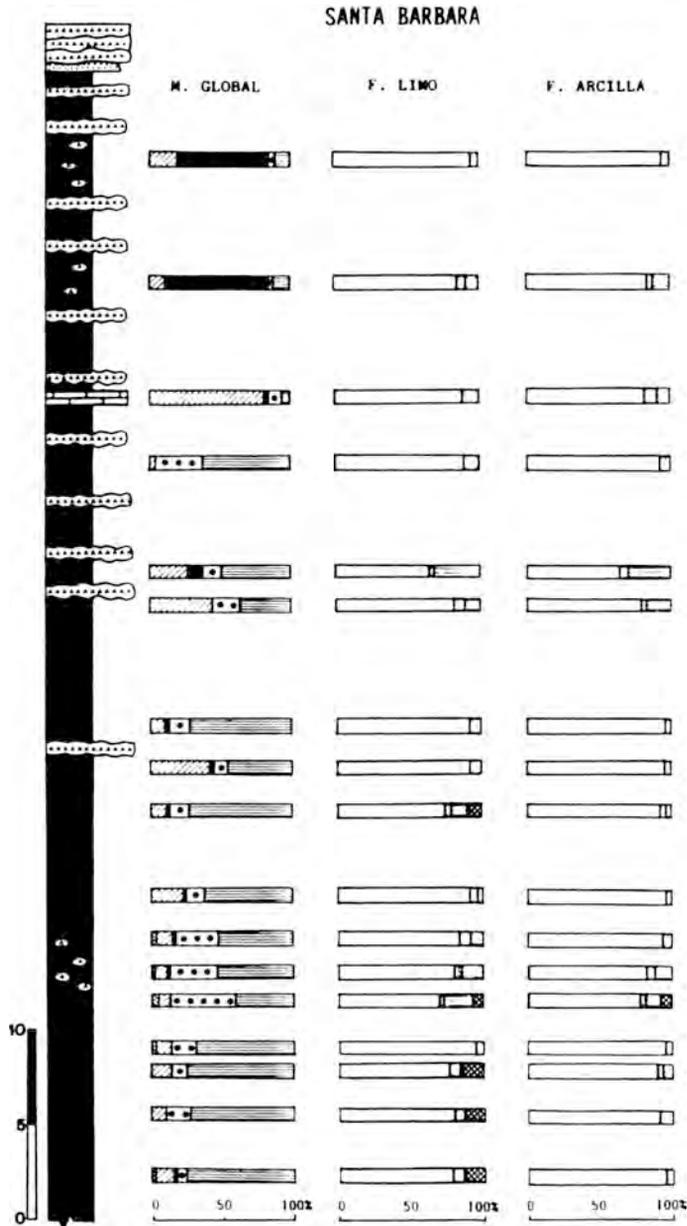


Figura 3. Perfil de Santa Bárbara. Columna estratigráfica y composición mineralógica de los niveles muestreados. Escala y leyenda como en Fig.2.

muestras seleccionadas en cada perfil, en base a las diferentes composiciones mineralógicas. Los análisis granulométricos indican que en todos los casos las fracciones finas dominan claramente

sobre el resto de la muestra y que el porcentaje de fracción limo es generalmente superior al de fracción arcilla. Los porcentajes medios de las fracciones limo y arcilla en Santa Bárbara y Jaulín

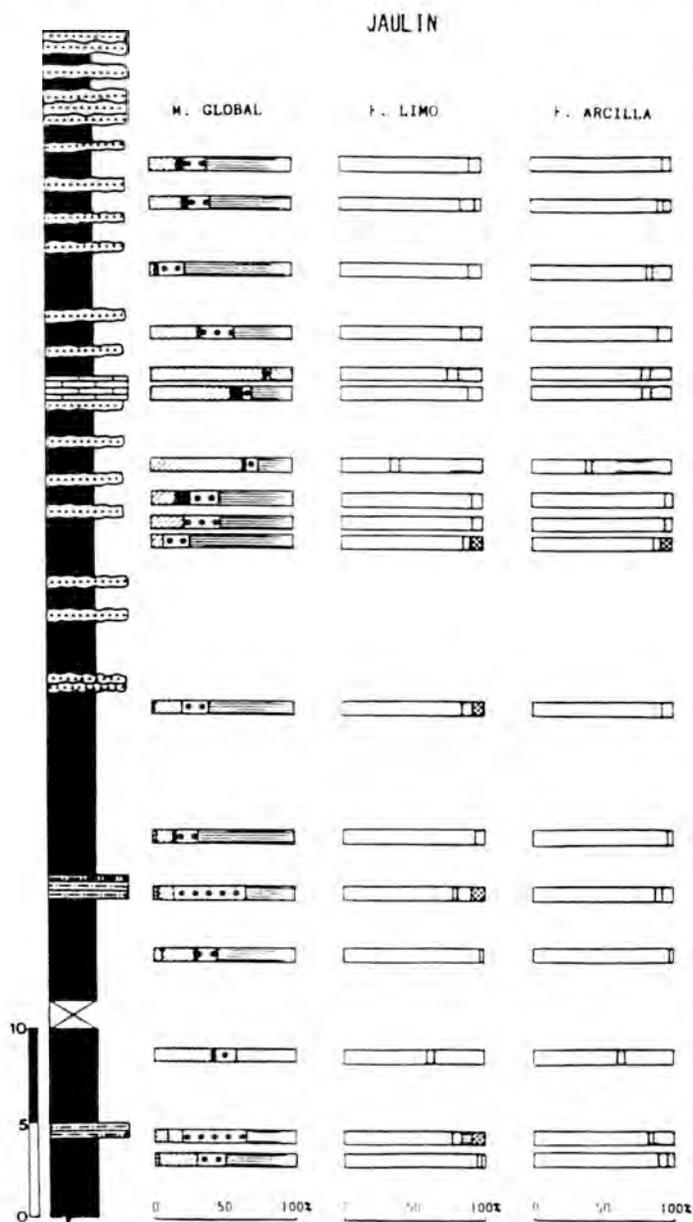


Figura 4. Perfil de Jaulín. Columna estratigráfica y composición mineralógica de los niveles muestreados. Escala y leyenda como en Fig.2.

Tabla 1. Valores medios de los parámetros cristalquímicos de las ílitas. SB: Santa Bárbara; J: Jaulín, B: Butano; E.b.: espaciado basal y  $b_0$  expresados en Å; I.K.: índice de cristalinidad de Kübler, en  $^{\circ}2\theta$ .

|    | F. limo |       |      | F. arcilla |       |      |
|----|---------|-------|------|------------|-------|------|
|    | E.b.    | $b_0$ | IK   | E.b.       | $b_0$ | IK   |
| SB | 9.99    | 9.001 | 0.53 | 9.99       | 9.007 | 0.62 |
| J  | 9.98    | 9.003 | 0.40 | 9.99       | 9.009 | 0.51 |
| B  | 9.98    | 9.006 | 0.39 | 9.98       | 9.010 | 0.54 |

son muy similares, con valores medios en torno al 47% y 42% respectivamente, mientras que en Butano descienden al 42 y 34%, revelando así la naturaleza granulométrica más grosera de las muestras de este último perfil.

Los resultados de los análisis químicos se encuentran en la Tabla 2. Las

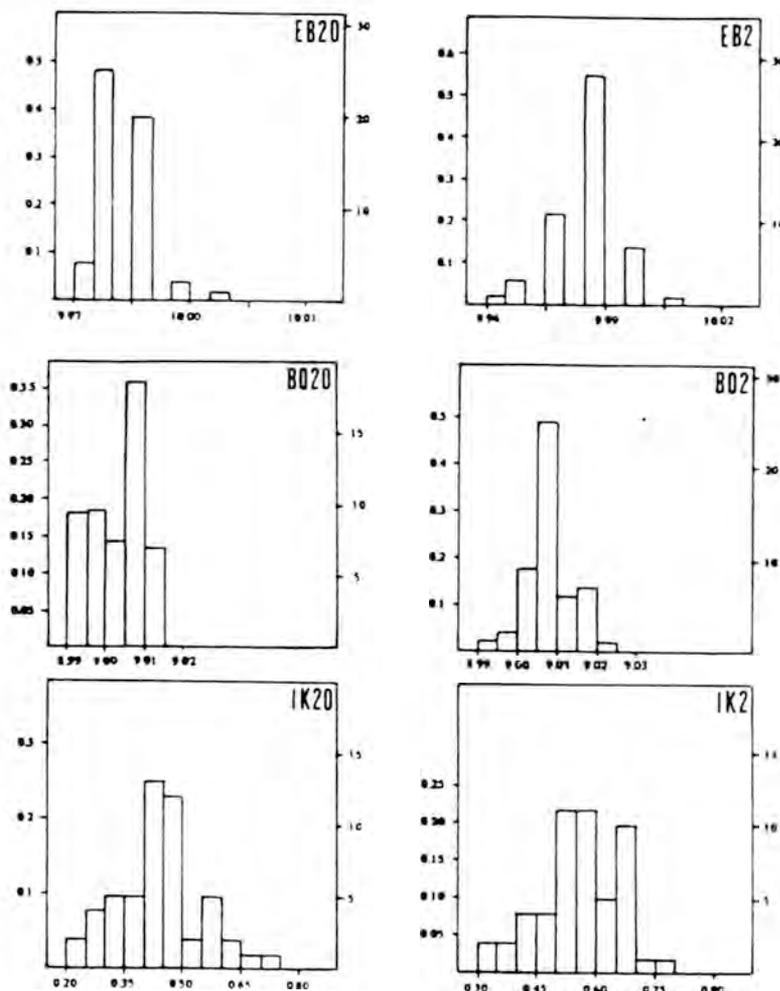


Figura 5. Histogramas de los parámetros cristalquímicos de las ílitas. EB20 y EB2: espaciados basales de fracciones limo y arcilla respectivamente, en Å; BO20 y BO2: parámetros  $b_0$  de fracciones limo y arcilla respectivamente, en Å; IK20 e IK2: índices de Kübler de las fracciones limo y arcilla respectivamente. Escala vertical izquierda: porcentajes relativos. Escala vertical derecha: frecuencias.

Tabla 2. Análisis químicos de las muestras seleccionadas en cada perfil. Siglas de perfiles como Tabla 1.

|       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------|------------------|
| SB-15 | 63.29            | 15.39                          | 3.32                           | 0.40             | 2.80  | 2.81  | 0.21              | 3.67             |
| SB-12 | 50.33            | 17.54                          | 3.65                           | 0.47             | 4.69  | 4.28  | 0.25              | 4.19             |
| SB-11 | 32.88            | 11.01                          | 2.28                           | 0.30             | 33.84 | 10.37 | 0.16              | 2.61             |
| SB-5  | 52.82            | 16.16                          | 3.49                           | 0.44             | 4.87  | 4.04  | 0.24              | 3.92             |
| SB-1  | 49.45            | 18.26                          | 3.60                           | 0.47             | 5.11  | 4.51  | 0.24              | 3.91             |
| J-14  | 56.00            | 17.91                          | 3.74                           | 0.45             | 2.30  | 3.08  | 0.24              | 4.09             |
| J-10  | 20.63            | 4.98                           | 3.15                           | 0.10             | 20.89 | 14.92 | 0.06              | 0.73             |
| J-8   | 50.21            | 12.82                          | 2.62                           | 0.33             | 7.47  | 6.41  | 0.38              | 3.27             |
| J-6   | 48.94            | 14.65                          | 2.81                           | 0.35             | 6.90  | 5.06  | 0.18              | 3.19             |
| J-3   | 37.56            | 9.66                           | 2.07                           | 0.18             | 12.85 | 9.85  | 0.12              | 1.97             |
| J-1   | 44.04            | 12.35                          | 2.60                           | 0.33             | 10.40 | 7.27  | 0.17              | 2.87             |
| B-16  | 63.39            | 14.20                          | 2.79                           | 0.33             | 5.72  | 5.20  | 0.18              | 3.11             |
| B-11  | 54.75            | 15.04                          | 3.12                           | 0.40             | 6.08  | 5.29  | 0.21              | 3.67             |
| B-9   | 68.00            | 11.44                          | 1.52                           | 0.27             | 2.91  | 3.04  | 0.14              | 2.67             |
| B-3   | 37.82            | 8.09                           | 1.69                           | 0.21             | 14.05 | 10.50 | 0.11              | 1.90             |
| B-2   | 52.51            | 16.92                          | 3.57                           | 0.46             | 8.55  | 4.34  | 0.28              | 3.54             |

variaciones en los porcentajes relativos de los elementos son coherentes con las diferencias en la composición mineralógica de las muestras.

Los valores medios de los datos obtenidos en los ensayos técnicos de moldeo y de secado figuran en la Tabla 3. Respecto a las pruebas de moldeo, las muestras de los perfiles de Santa Bárbara y Jaulín presentan valores muy

Tabla 3. Valores medios de los ensayos de moldeo y secado de las muestras seleccionadas. Entre paréntesis las desviaciones estándar. Siglas de perfiles como en Tabla 1. L.L.: límite líquido; L.P.: límite plástico; L.A.: límite de adherencia; C.L.: contracción lineal; A.A.: agua de amasado; A.C.: agua de contracción; A.P.: agua de poros; P.: porosidad; D.A.: densidad aparente.

|        |      | SB          | J           | B           |
|--------|------|-------------|-------------|-------------|
| MOLDEO | L.L. | 49.34 (9.8) | 48.51 (7.9) | 27.72 (4.2) |
|        | L.P. | 27.40 (4.6) | 26.76 (4.4) | 18.66 (2.1) |
|        | L.A. | 38.23 (4.9) | 39.94 (6.2) | 23.48 (2.7) |
| SECADO | C.L. | 10.16 (2.8) | 10.88 (2.1) | 6.21 (2.1)  |
|        | A.A. | 39 (5.9)    | 42 (5.9)    | 25 (3.4)    |
|        | A.C. | 18 (6.1)    | 20 (3.2)    | 9 (4.8)     |
|        | A.P. | 21 (2.4)    | 23 (3.8)    | 17 (2.3)    |
|        | P.   | 42 (2.9)    | 44 (5.1)    | 35 (3.6)    |
|        | D.A. | 1.98 (0.08) | 1.93 (0.13) | 2.10 (0.10) |

parecidos en los tres parámetros medidos; los límites líquido, plástico y de adherencia, mientras que descienden sensiblemente en las del perfil de Butano, probablemente debido a su naturaleza más claramente arenosa. Lo mismo sucede con la mayoría de los parámetros medidos en las pruebas de secado, en las que de nuevo Santa Bárbara y Jaulín presentan comportamientos similares, con valores ligeramente superiores en Jaulín, mientras que los de Butano son notablemente inferiores; lógicamente en los valores de densidad aparente esta tendencia es justamente la inversa.

Los valores medios de los datos de los ensayos de cocción se recogen en la Tabla 4. En ella, la diversidad de composiciones mineralógica y granulométrica queda reflejada en las variaciones de los parámetros de un perfil a otro y, dentro de cada perfil, en los valores de las desviaciones estándar, que en algún caso son superiores a los de la media a que están referidas.

Respecto a las fases de altas temperaturas, su número y variedad depende de la mineralogía de la muestra tratada térmicamente. En general las muestras arenosas contienen cuarzo como mineral dominante a todas las temperaturas y además aparecen plagioclasas que aumentan sus proporciones relativas con la temperatura, junto a hematites que se mantiene detectable en todas las cocciones. En las muestras netamente arcillosas los minerales de la arcilla mantienen su estructura hasta los 800 °C y en algún caso hasta los 900 °C, no detectándose sus reflexiones características a temperaturas superiores; en dichas muestras los minerales mayoritarios

Tabla 4. Valores medios de los ensayos de cocción de las muestras seleccionadas. Entre paréntesis las desviaciones estándar. Siglas de perfiles como Tabla 1. P.C.: pérdida por calcinación; C.L.: contracción lineal; D.A.: densidad aparente; Ab.A.: capacidad de absorción de agua; P.A.: porosidad abierta.

|       |    | 700 °C         | 800 °C          | 900 °C          | 1000 °C         | 1100 °C         |
|-------|----|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P.C.  | SB | 12.54<br>(4.6) | 15.02<br>(7.2)  | 15.07<br>(7.2)  | 15.29<br>(6.9)  | 16.23<br>(8.6)  |
|       | J  | 15.62<br>(7.7) | 20.24<br>(10.3) | 20.67<br>(10.3) | 21.27<br>(9.9)  | 23.95<br>(11.2) |
|       | B  | 10.46<br>(2.8) | 12.86<br>(5.0)  | 13.09<br>(4.9)  | 13.58<br>(6.8)  | 14.09<br>(4.9)  |
| C.L.  | SB | -0.21<br>(1.2) | 1.41<br>(1.3)   | 2.84<br>(2.3)   | 3.75<br>(3.6)   | 8.44<br>(1.92)  |
|       | J  | -0.47<br>(0.6) | 0.81<br>(1.2)   | 1.22<br>(2.4)   | 2.07<br>(4.0)   | 4.38<br>(5.7)   |
|       | B  | -1.51<br>(1.2) | -0.36<br>(0.3)  | -0.26<br>(0.8)  | -0.20<br>(1.3)  | 2.70<br>(4.0)   |
| D.A.  | SB | 1.58<br>(0.13) | 1.68<br>(0.34)  | 1.73<br>(0.23)  | 1.79<br>(0.33)  | 1.35<br>(0.53)  |
|       | J  | 1.60<br>(0.17) | 1.57<br>(0.12)  | 1.59<br>(0.17)  | 1.65<br>(0.26)  | 1.83<br>(0.35)  |
|       | B  | 1.68<br>(0.08) | 1.66<br>(0.12)  | 1.68<br>(0.10)  | 1.65<br>(0.14)  | 1.93<br>(0.28)  |
| Ab.A. | SB | 25.79<br>(5.8) | 23.69<br>(16.4) | 19.07<br>(11.3) | 16.10<br>(13.6) | 21.41<br>(17.7) |
|       | J  | 26.78<br>(6.7) | 27.92<br>(6.6)  | 26.35<br>(8.7)  | 25.11<br>(10.7) | 14.68<br>(15.6) |
|       | B  | 20.85<br>(2.7) | 22.73<br>(5.5)  | 22.40<br>(6.0)  | 23.12<br>(6.9)  | 9.69<br>(13.4)  |
| P.A.  | SB | 40.09<br>(5.6) | 34.26<br>(15.2) | 30.32<br>(11.9) | 24.48<br>(15.6) | 21.93<br>(14.0) |
|       | J  | 41.68<br>(7.1) | 43.37<br>(6.4)  | 40.43<br>(8.2)  | 38.68<br>(10.6) | 22.44<br>(19.8) |
|       | B  | 34.83<br>(3.1) | 36.92<br>(6.0)  | 36.98<br>(7.7)  | 37.18<br>(7.0)  | 14.92<br>(17.8) |

pasan a ser cuarzo residual y anortita neoformada y a las temperaturas más altas aparecen normalmente leucita y espinela. Las muestras más ricas en carbonatos presentan un mayor número de fases nuevas con el tratamiento térmico, fundamentalmente son silicatos de Ca y/o de Ca-Mg como merwinita a 700 °C, gehlenita y monticellita a 800 °C y dióxido y posiblemente forsterita (muy difícil de diferenciar de espinela por la coincidencia de sus reflexiones caracte-

rísticas) a las temperaturas más altas, junto a notables cantidades de MgO, productos todos ellos formados a partir de la descomposición previa de dolomita, cuyas reflexiones no se detectan a los 800 °C. Finalmente, señalar que en las muestras con yeso se produce la aparición de anhidrita.

## 5. Discusión y conclusiones

La composición mineralógica de las series refleja el carácter básicamente detrítico y distal de los depósitos. Si se tiene en cuenta la distribución de los minerales en las diferentes litologías de cada perfil, hay que admitir que el cuarzo y los feldespatos, que se concentran en las fracciones más groseras de cada muestra y en los niveles más arenosos de cada perfil, constituyen minerales heredados. En este mismo grupo habría que incluir a la práctica totalidad de los minerales de la arcilla. De estos, la illita es claramente dominante y sus parámetros cristalquímicos, con grados de paragonitización prácticamente nulos y bajos grados de fengitización, indican que se trata de minerales heredados que han estado sometidos a un notable proceso de degradación, tal como reflejan los valores de sus índices de cristalinidad, netamente más altos que los que presentan las micas del área fuente: los materiales paleozoicos y mesozoicos de la Cordillera Ibérica, situados al S y SW, según las medidas de polaridad de Pérez (1989). En este mismo grupo de minerales heredados hay que incluir a clorita, caolinita y pirofilita, representados siempre en porcentajes bajos y que forman parte de las asociaciones mineraló-

gicas de las pelitas paleozoicas.

Las esmectitas presentan una clara correlación negativa, con alto nivel de significación, con las ilitas. En general sus cristalinidades aumentan al hacerlo sus porcentajes relativos, de manera que cuando están presentes en pequeñas cantidades podrían considerarse más bien interestratificados del tipo ilita/esmectita en el sentido de Reynolds (1980). Cuando constituyen fases principales en el conjunto de los minerales de la arcilla serían minerales de neoformación, dada su ausencia en las pelitas del área fuente y su correlación positiva con dolomita. Los tests de Green-Kelly revelaron composiciones beidellíticas y sus condiciones de formación, en medios alcalinos, confinados, con abundante disponibilidad de cationes (Harder, 1972), permiten suponer que se originaron por degradación de ilitas, en zonas inundadas temporalmente, representando los interestratificados citados etapas intermedias en el proceso de transformación de ilitas a esmectitas.

Entre los carbonatos la dolomita es la fase dominante; su correlación negativa, con alto nivel de significación, respecto a cuarzo, feldspatos y minerales de la arcilla, su pequeño tamaño de grano y el hecho de que sus porcentajes aumentan hacia techo de los perfiles cuando la evolución sedimentológica llega al polo positivo, sugieren que se trata de un mineral de neoformación, probablemente formado por procesos de bombeo evaporítico, desarrollados en las zonas marginales lacustres, durante periodos climáticos áridos en los que estas zonas llegan a quedar expuestas. Se trataría pues de una dolomita pene-

contemporánea en el sentido de Wolfbauer & Surdam (1974), formada a partir de soluciones con alta salinidad y alcalinidad y razones Mg/Ca elevadas, provocada por la concentración evaporítica de las soluciones acuosas. La relación entre dolomita y procesos evaporíticos ha sido resaltada por diversos autores, tales como Morse & Mackenzie (1990) y Friedman (1980), que considera la dolomita como un mineral evaporítico. El otro carbonato presente, la calcita, está correlacionado positivamente con el cuarzo y, como éste, es más abundante en los niveles más groseros, lo que unido al hecho de que en estos niveles se pueden observar cristales de carbonato a simple vista, permite suponer que la calcita es un mineral detrítico, probablemente derivado de los afloramientos mesozoicos existentes al S de estos depósitos.

Los yesos, tan abundantes en los niveles superiores de los perfiles, son obviamente evaporíticos, depositados durante periodos de expansión del área lacustre, cuando las aguas llegaron a estar casi desprovistas de bicarbonatos y se saturaron en el sulfato alcalino-térrico, al descender notablemente la razón precipitación/evaporación. Muchos de estos niveles se vieron afectados posteriormente por procesos de bombeo evaporítico intensos y generalizados, que les confirieron el aspecto noduloso que presentan en la actualidad.

La distribución de las asociaciones mineralógicas en los niveles de los perfiles confirma la evolución sedimentológica de la unidad tectosedimentaria N1 propuesta por Pérez (1989), con una tendencia general positiva de muro a techo. No obstante, esta evolución no

se produce de un modo continuo, sino que presenta ciclos en la transición de los depósitos detríticos a los predominantemente químicos, probablemente debidos a variaciones en la actividad tectónica del área fuente, y/o a cambios climáticos.

Para la evaluación de la aplicación cerámica de los materiales estudiados se ha intentado hacer una aproximación a la realidad. Para ello, en lugar de discutir sobre el comportamiento de las muestras estudiadas, se utilizan los datos obtenidos para calcular la media ponderada de los tramos inferior y medio de los perfiles, es decir, de sus partes potencialmente explotables, desechando así, de partida, los tramos superiores yesíferos. Estos cálculos se han basado en el reparto de los datos de cada muestra proporcionalmente a lo que representan en cada uno en los tramos elegidos, que constituirían la cantera potencial. De este modo las medias ponderadas obtenidas (Tablas 5, 6, 7 y 8) representan la materia prima de cada cantera, ya que en el proceso de explotación, los materiales no se extraen seleccionando niveles, sino que la materia prima utilizada consiste en una mezcla de todos los niveles de la zona explotada.

Las composiciones mineralógicas medias (Tabla 5) indican que las tres canteras contienen cantidades notables de minerales de la arcilla junto a cantidades apreciables de minerales no plásticos, lo que sitúa estos materiales dentro de los rangos composicionales propuestos por Grim (1962) para la fabricación del ladrillo común. Para el ladrillo cara vista las restricciones son algo mayores y, por ejemplo, la cantera

Tabla 5. Valores medios ponderados de la mineralogía global y de la fracción arcilla de los perfiles, siglados como en la Tabla 1. C: calcita; D: dolomita; Y: yeso; Q: cuarzo; Fto: feldespatos, M.A: minerales de la arcilla.; I: illita; Cl: clorita; Sm: esmectita; Py: pirofilita.

|    | MUESTRA GLOBAL |    |   |    |     |     | F. ARCILLA |    |    |    |
|----|----------------|----|---|----|-----|-----|------------|----|----|----|
|    | C              | D  | Y | Q  | Fto | M.A | I          | Cl | Sm | Py |
| SB | 1              | 18 | 2 | 18 | 2   | 59  | 87         | 5  | 6  | 2  |
| J  | 3              | 20 | 3 | 17 | 1   | 56  | 89         | 4  | 5  | 2  |
| B  | 1              | 16 | 5 | 25 | 2   | 51  | 89         | 5  | 5  | 1  |

de Butano contiene el porcentaje en yeso admitido como máximo (5%), por lo que podrían producirse problemas tanto de eflorescencias como de resistencia y conservación del producto acabado. También podrían constituir materias primas válidas para la obtención de productos de gran formato, aunque los porcentajes de carbonato presentes podrían representar una dificultad. Por otra parte, sus escasos contenidos en caolinita hace que no sean materiales adecuados para la fabricación de productos cerámicos de mayor calidad: porcelanas, sanitarios, lozas finas, gres, etc.

Las medias ponderadas de la composición química de las canteras se recoge en la Tabla 6. Las razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con valores de 3.52, 3.48 y 4.28, en Santa Bárbara, Jaulín y Butano respectivamente, están dentro de los límites establecidos por Konta (1979) para la fabricación de piezas cerámicas de construcción, mientras que las razones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ , con valores de 0.72, 0.62 y 0.67 respectivamente, se sitúan en el entorno del límite inferior de 0.7 propuesto por dicho autor. Esta escasez de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , relacionada directamente con el escaso contenido en caolinita, las hace

Tabla 6. Valores medios ponderados de los análisis químicos de los tres perfiles, siglados como en la Tabla 1.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|
| SB | 48.57            | 13.78                          | 2.89                           | 0.36             | 7.27 | 5.57 | 0.18              | 2.91             |
| J  | 46.27            | 13.30                          | 2.74                           | 0.35             | 9.30 | 5.79 | 0.18              | 3.01             |
| B  | 51.80            | 12.09                          | 2.44                           | 0.31             | 7.54 | 4.76 | 0.16              | 2.89             |

inadecuadas para productos de mayor calidad.

La plasticidad está relacionada con la composición mineralógica y la distribución granulométrica de las materias primas. Las medias ponderadas de los datos granulométricos indican que en los tres casos la distribución granulométrica es apropiada para cualquier tipo de ladrillo, no existiendo muestras con cantos pétreos. La proyección de las medias de las tres canteras en el diagrama de Winkler (1954) (Fig.6), las sitúa en el campo 4, que corresponde a piezas de gran formato. En las pruebas de moldeo los parámetros diagnósticos de interés son los índices de Rieke y de Barna (Barahona, 1974), y los valores obtenidos para las zonas explotables de los tres perfiles (Tabla 7) indican que las materias primas de Santa Bárbara y Jaulín presentan ambos índices dentro del rango óptimo propuesto por este autor para piezas grandes (I.R.=8-12; I.B.=0.45-0.55), mientras que la de Butano tiene ambos índices por debajo del límite inferior para piezas pequeñas (I.R.=7; I.B.=0.4), probablemente a consecuencia de su carácter claramente más arenoso. Por otra parte, si se evalúa la plasticidad utilizando el diagrama de Casagrande (Fig.7), las materias primas de Santa Bárbara y Jaulín se proyectan en la zona de plasticidad óptima para las pastas arcillosas utilizadas en



Figura 6. Diagrama de Winkler, para clasificación de la vocación cerámica de las materias primas en función de su granulometría. 1: ladrillo macizo; 2: ladrillo hueco; 3: tejas y placas; 4: piezas de gran formato (bovedillas, hurdís, etc.). SB: Santa Bárbara; J: Jaulín; B: Butano.

procesos de extrusión (Enrique Navarro et al., 1985), mientras que la de Butano se sitúa en una zona de baja plasticidad y por tanto no sería adecuada.

En las pruebas de secado, las medias ponderadas de las tres canteras (Tabla 7) reflejan índices de Nosova inferiores a 1, por lo que, según Budnikov (1964), deberían catalogarse como «materiales poco sensibles al secado». Si se consideran los intervalos propuestos por Barahona (1974) para el índice de Nosova y el Agua de contracción óptimos para la fabricación de piezas de gran formato (IN=0.8-1.4; AC=14-20), las materias primas de Santa Bárbara y Jaulín cumplen estos requisitos, mientras que la de Butano tiene ambos parámetros por debajo de los valores mínimos para piezas pequeñas (IN=0.7-0.8; AC=12-4), como consecuencia de su contenido en minerales no plásticos,

Tabla 7. Valores medios ponderados de los ensayos de moldeo y de secado de los tres perfiles, siglados como en Tabla 1. I.P.: índice de plasticidad; I.R.: índice de Rieke; I.N.: índice de Nosova; I.B.: índice de Barna. Resto de siglas como en Tabla 3.

|                            |      | SB    | J     | B     |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|
| M<br>O<br>L<br>D<br>E<br>O | L.L. | 51.19 | 47.39 | 28.05 |
|                            | L.P. | 28.02 | 26.26 | 19.01 |
|                            | L.A. | 37.68 | 38.05 | 23.04 |
|                            | I.P. | 22.17 | 21.13 | 9.04  |
|                            | I.R. | 9.66  | 11.79 | 4.83  |
| S<br>E<br>C<br>A<br>D<br>O | C.L. | 10.36 | 11.02 | 6.11  |
|                            | A.A. | 39    | 42    | 26    |
|                            | A.C. | 19    | 20    | 9     |
|                            | A.P. | 21    | 22    | 17    |
|                            | P.   | 41    | 43    | 35    |
|                            | D.A. | 2.00  | 1,98  | 2,11  |
|                            | I.N. | 0.90  | 0.91  | 0.53  |
|                            | I.B. | 0.60  | 0.53  | 0.38  |

Tabla 8. Valores medios ponderados de los ensayos de cocción, siglados como en Tabla 4. Siglas de perfiles como en Tabla 1.

|       |    | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C | 1100°C |
|-------|----|-------|-------|-------|--------|--------|
| P.C.  | SB | 11.91 | 13.71 | 13.76 | 14.00  | 14.41  |
|       | J  | 13.57 | 18.32 | 18.74 | 19.41  | 21.31  |
|       | B  | 10.61 | 13.16 | 13.41 | 13.87  | 14.43  |
| C.L.  | SB | -0.41 | 2.05  | 3.39  | 3.97   | -      |
|       | J  | -0.56 | 1.05  | 1.59  | 2.52   | 4.63   |
|       | B  | -1.71 | -0.34 | -0.22 | -0.19  | 2.25   |
| D.A.  | SB | 1.59  | 1.80  | 1.76  | 1.80   | 1.43   |
|       | J  | 1.64  | 1.61  | 1.63  | 1.70   | 1.90   |
|       | B  | 1.68  | 1.65  | 1.67  | 1.65   | 1.90   |
| AD.A. | SB | 24.86 | 17.83 | 16.49 | 14.04  | 19.90  |
|       | J  | 24.51 | 25.85 | 24.11 | 22.59  | 12.12  |
|       | B  | 21.02 | 22.98 | 22.56 | 23.39  | 10.39  |
| P.A.  | SB | 39.19 | 29.10 | 28.19 | 23.87  | 16.19  |
|       | J  | 39.22 | 41.24 | 38.52 | 36.65  | 20.71  |
|       | B  | 35.04 | 37.12 | 37.12 | 37.44  | 15.95  |

tales como cuarzo, feldespatos y carbonatos.

Respecto a los ensayos de cocción conviene tener en cuenta, en primer lugar, el rango de cocción óptimo a aplicar, que corresponde a aquél en que los rangos de variación dimensional, capacidad de absorción de agua y densidad aparente permanecen prácticamente constantes y, después, las normas técnicas relativas a estos parámetros, recogidas por Lahuerta & Rodríguez (1961). Las medias ponderadas calculadas para la variación dimensional de la materia prima de Santa Bárbara sería demasiado elevada para la normativa española (con un máximo del 1.5% para productos de primera clase y del 2% para los de segunda clase), aunque cumpliría las normativas europea y americana (con máximo del 4%), mientras que las de Jaulín y Butano son aptas para todas las normativas. En cuanto a la capacidad de absorción de agua, en el rango de cocción óptimo, Santa Bárbara cumpliría con la normativa belga (la más exigente, con un intervalo entre el 8 y 20%) y Jaulín y Butano, con valores superiores a dicho intervalo, cumplirían las normativas americana (valor máximo del 25%) e italiana (28%). Finalmente, las densidades aparentes correspondientes a las tres canteras están por encima del valor mínimo exigido por la normativa española (1.05 gr/cm<sup>3</sup>) para la fabricación de productos cerámicos de construcción y de ellos, sólo los materiales de Santa Bárbara estarían en el límite marcado por las normativas belga y alemana (1,8 gr/cm<sup>3</sup>).

En resumen, si consideramos los resultados de los ensayos técnicos en

## DIAGRAMA DE PLASTICIDAD DE CASAGRANDE

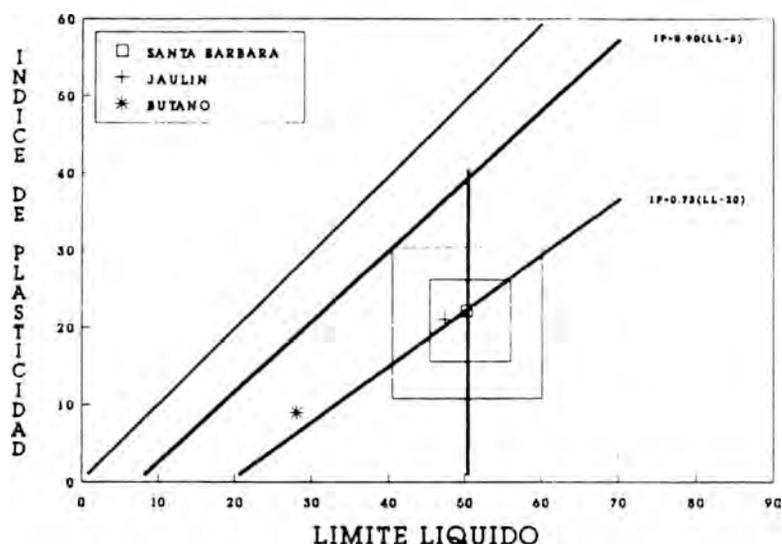


Figura 7. Diagrama de plasticidad de Casagrande. Los recuadros indican zonas óptimas para las pastas de extrusión. SB: Santa Bárbara; J: Jaulín; B: Butano.

conjunto, la materia prima de Santa Bárbara sería adecuada para todo tipo de producto cerámico de construcción, con el único inconveniente de que la variación dimensional de la pieza cocida es algo elevada para la normativa española. La de Jaulín no presenta este inconveniente, pero su densidad aparente tras la cocción es algo baja para la fabricación de ladrillos macizos con las normas belga y alemana. La de Butano sería inadecuada incluso para la fabricación de ladrillo común por su baja plasticidad y composición mineralógica con posibles problemas de eflorescencias en la pieza cerámica; no obstante, sus propiedades de cocción son, en algún caso, mejores que las de las otras canteras. Por ello, teniendo en cuenta su proximidad geográfica, una mezcla

adecuada de sus materiales con los de las otras dos canteras daría lugar a una materia prima con buenas propiedades para la fabricación de cualquier producto cerámico de construcción.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la asistencia prestada por los miembros del Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Univ. de Sevilla, tanto en la realización de las granulometrías como en la metodología de los ensayos técnicos.

### Referencias

Atterberg, A. (1911): Über die physikalische Bodenuntersuchung und über

- die Plastizität der Tone. *Intern. Mitt. Bodenkunde* **1**, 10-43.
- Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doc. Univ. Granada, Granada, España.
- Barna, G.L. (1967): Plasticity of Clay Minerals. *Bull. Am. Ceram. Soc.* **46**, 1091-1093.
- Budnikov, P.P. (1964): The technology of ceramics and refractories. Edward Arnold Publisher Ltd., London, 278p.
- Enrique Navarro, J.L., Amorós, J.L., Monzo, M. (1985): Tecnología cerámica. Inst. Quím. Técn. Univ. Valencia II, 329 p.
- Friedman, G.H. (1980): Dolomite is an evaporite mineral: Evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. in «Concepts and models of dolomitization», K.H. Zeuger, J.B. Dunham and R.L. Ethington, ed. *Soc. Econ. Paleontologist and Mineralogist. Spec. Pub.* **28**, Tulsa. OK., 69-80.
- Green-Kelly, R. (1953): Identification of montmorillonoids. *J. Soil Sci.* **4**, 233-237.
- Grim, R.E. (1962): Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill ed., New York, 422 p.
- Harder, H. (1972): The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chem. Geol.* **10**, 31-39.
- Konta, J. (1980): Properties of Ceramic Raw Materials. Ceramic Monograph I.1.4. Handbook of Ceramics. Verlag Schmid GmbH Freiburg i. Br., 1-32.
- Kübler, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA.* **2**, 385-397.
- Lahuerta, J. & Rodríguez, L.F. (1961): Normas técnicas de ladrillos. in «Estudio mineralógico y aplicaciones cerámicas de materiales terciarios de la provincia de Huelva», M.L. Garrido (1989). Tesis Lic. Univ. Sevilla. Sevilla, España.
- Morse, J.W. & Mackenzie, F.T. (1990): Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Develop. in Sediment. **48**. Elsevier, Amsterdam, 707 p.
- Pérez, A. (1989): Estratigrafía y sedimentología del Terciario del borde meridional de la Depresión del Ebro (sector riojano-aragonés) y cubetas de Muniesa y Montalbán. Tesis. Doc. Univ. Zaragoza. Zaragoza, España., Muñoz, A., Pardo, G., Villena, J., Arenas, C. (1988): Las unidades tectosedimentarias del Neógeno del borde Ibérico de la Depresión del Ebro (Sector central). in «Sistemas lacustres neógenos del margen ibérico de la cuenca del Ebro». A. Pérez, A. Muñoz y J. Sánchez, ed. Serv. Publ. Univ. Zaragoza, 7-20.
- Reynolds, R.C. (1980): Interstratified Clay Minerals. in «Crystal structures of Clay Minerals and their x-ray identification», G.W. Brindley and G. Brown, ed. Mineralogical Society London, 249-303.
- Rieke, F. (1923): Untersuchungen an deutsche Kaolinen. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **4**, 176-178.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Profes. Paper* **391-C**, 31 p.
- Villena, J., Pérez, A., Pardo, G., González, A. (1987): Estudio sedimen-

- tológico del Terciario de la hoja de Daroca, in «Memoria del Mapa Geológico de España, E. 1:200.000, Hoja nº 40 (Daroca)». I.G.M.E.
- Winkler, H.G.F. (1954): Bending der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischen Erzeugnisse. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **31**, 337-343.
- Wolfbauer, C.A. & Surdam, R.C. (1974): Origin of nonmarine dolomite in Eocene Lake Goswami, Green Basin, Wyoming. *Geol. Soc. Am. Bull.* **85**, 1733-1740.



## Evolución mineralógica de los materiales miocenos de la Sierra de Alcubierre (sector central de la Cuenca del Ebro): Implicaciones en la evolución paleogeográfica.

Concepción ARENAS (1), Constanza FERNANDEZ-NIETO (2), José M. GONZALEZ LOPEZ (2) y Gonzalo PARDO (1)

(2) Cristalografía y Mineralogía.

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

Plaza San Francisco s/n. 50009 Zaragoza.

**Abstract:** The vertical distribution of several mineral assemblages was identified in lacustrine deposits corresponding to the tectosedimentary Units (N1,N2 and N3) existing in the Miocene of the Alcubierre Sierra (Central Sector of the Ebro Basin). The assemblages contain varying proportions of calcite, dolomite, gypsum, quartz, feldspars and clay minerals: illite, chlorite and smectite. The distributions of these minerals, the chrystallochemical parameters of illites and the isotopic data ( $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$ ) of carbonates indicate that the sediments were deposited in different chemical environments. The source area of these deposits were lithologically uniform. Paleocurrent data indicate that materials come from the septentrional margin. Unit N1 was deposited in a shallow lacustrine environment, from saline solutions by evaporative concentration processes, leading to formation of evaporitic minerals. During the deposit of Unit N2 the sedimentation was conditioned by a more positive precipitation/evaporation ratio. Unit N3 was mainly deposited in a distal alluvial flat associated with lakes located in more meridional areas. This variation through time is attributed to a climatic change towards wetter conditions, as well as to a displacement of the sedimentary systems towards the south margin of the basin.

**Key Words:** carbonates, evaporites, clay minerals, stable isotopes, lacustrine deposits, Miocene, Ebro Basin.

**Resumen:** Se ha estudiado la mineralogía de los niveles correspondientes a tres unidades tectosedimentarias (N1, N2 y N3) del Mioceno de la Sierra de Alcubierre (sector central de la cuenca del Ebro). Las asociaciones contienen diversas proporciones de calcita, dolomita, yeso, cuarzo, feldespatos y minerales de la arcilla: illita, clorita y esmectita. La distribución de estos minerales, los parámetros cristaloquímicos de las illitas (espaciados basales,  $b_0$  e índices de cristalinidad) y los datos isotópicos ( $^{18}\text{O}$  y  $^{13}\text{C}$ ) de los carbonatos indican que las tres unidades se depositaron en ambientes químicos diferentes y que el área fuente de estos depósitos fue litológicamente uniforme. Los datos de paleocorrientes indican aportes de procedencia septentrional. La unidad N1 se depositó en un ambiente lacustre somero, a partir de soluciones salinas por procesos de concentración evaporítica que llevaron a la formación de dolomita y yeso. La unidad N2 se depositó en un ambiente de sedimentación con una razón precipitación/evaporación más positiva. La unidad N3 fue depositada principalmente en llanuras aluviales distales asociadas con zonas lacustres localizadas en áreas más meridionales. Esta variación

temporal en el ambiente de depósito se atribuye a cambios climáticos hacia condiciones más húmedas, unidos al desplazamiento de los sistemas sedimentarios hacia el margen sur de la cuenca.

**Palabras clave:** carbonatos, evaporitas, minerales de la arcilla, isótopos estables, depósitos lacustres, Mioceno, Cuenca del Ebro.

## 1.- Introducción

Los dispositivos sedimentarios que rellenaron la Cuenca del Ebro durante el Mioceno comprenden un conjunto de sistemas aluviales procedentes de los márgenes que limitan la cuenca (cordilleras Pirenaica e Ibérica y Cadenas Costero Catalanas), relacionados lateralmente con áreas lacustres centrales en las que tuvo lugar una sedimentación evaporítica y carbonatada.

El vaciado erosivo de la cuenca durante el Plioceno y el Cuaternario determina la morfología de la actual Depresión del Ebro, en cuyo sector central los carbonatos lacustres miocenos constituyen relieves en mesas o muelas. Debido a ello, actualmente no existe continuidad de afloramiento entre los sistemas lacustres de las muelas y sus correlativos abanicos aluviales en los

márgenes y, en consecuencia, el análisis de los dispositivos sedimentarios y de su evolución tropieza con amplias lagunas de observación. Esto implica, desde el punto de vista metodológico, la necesidad de profundizar en los estudios sobre su evolución a lo largo del tiempo en los dispersos afloramientos existentes. En este sentido cobran especial importancia aquellas áreas en que el registro es más completo, como son los relieves estructurales citados.

Uno de tales relieves es la Sierra de Alcubierre, la cual constituye uno de los afloramientos más importantes de las series lacustres miocenas en el sector central de la Cuenca del Ebro. Dicha sierra se halla al Noreste de la capital de Zaragoza. (figura 1).

El estudio estratigráfico de la Sierra de Alcubierre (Arenas et al., 1989) ha permitido identificar tres Unidades

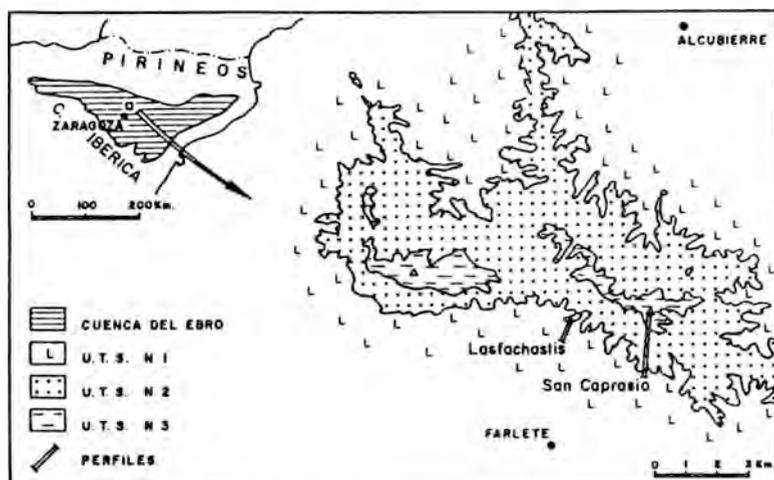


Figura 1.- Situación del área estudiada. Mapa cartográfico de las U.T.S. en la Sierra de Alcubierre y situación de los perfiles estratigráficos.

Tectosedimentarias (U.T.S.), denominadas N1, N2 y N3 (figura 1). La correlación de estas unidades con las establecidas por Pérez et al. (1988) en áreas meridionales próximas, donde han sido datadas mediante yacimientos de vertebrados, permite asignarles las edades siguientes: N1: Ageniense superior-Aragoniense medio; N2: Aragoniense medio y superior, y N3: Aragoniense superior-Vallesiense.

Desde el punto de vista litoestratigráfico, estas unidades corresponden a las Formaciones Zaragoza y Alcubierre (Quirantes, 1978), cuyas relaciones estratigráficas en el ámbito de la Sierra de Alcubierre se muestran en la figura 2.

Este trabajo tiene como objetivo la caracterización mineralógica y el estudio de su evolución en las tres U.T.S. citadas, así como el análisis de las implicaciones paleogeográficas de esta evolución en un marco integrado con

los datos de sedimentología de campo.

## 2.- Estratigrafía y Sedimentología

Para cubrir los objetivos propuestos se han muestreado dos perfiles geográficamente próximos y correlacionables por continuidad física (figura 2), de tal manera que la sucesión vertical queda cubierta en su práctica totalidad, sin lagunas de observación. Estos perfiles se localizan en la vertiente meridional de la sierra, al Norte-Noreste de la localidad de Farlete (figura 1). En ellos, tal como puede apreciarse en la figura 2, la unidad N1 se identifica con los yesos superiores de la Fm. Zaragoza (Yesos de Retuerta) y las N2 y N3 con la Fm. Alcubierre.

El perfil de Lasfachastis (figura 3) queda incluido prácticamente en la unidad N1, que en esta área consiste esencialmente en yesos blancos nodulares y

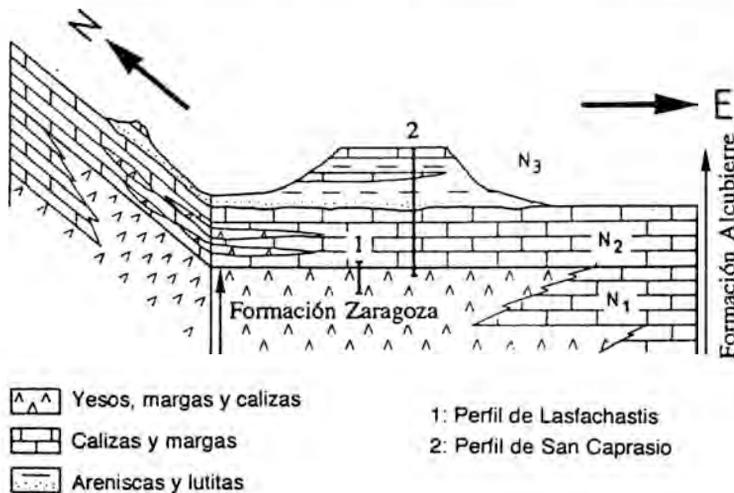


Figura 2.- Esquema sintético (sin escala) de las relaciones entre las unidades litoestratigráficas establecidas por Quirantes (1978) y las unidades tectosedimentarias de Arenas et al. (1989), en el sector meridional y suroccidental de la Sierra de Alcubierre. Se muestra también la situación de los perfiles estudiados.

margas grises y verdes, con intercalaciones de calizas beige y amarillas y ocasionalmente de areniscas grises. La parte superior de este perfil pertenece a la base de la unidad N2, bien desarrollada en el perfil de San Caprasio.

En el perfil de San Caprasio se reconocen las unidades N2 y N3 (figuras 4 y 5 respectivamente). La unidad N2 está formada principalmente por calizas beige, amarillas y grises con intercalaciones de margas grises y verdes y, en menor proporción, intercalaciones de areniscas grises y marrones.

La unidad N3 (perfil de la figura 5) está constituida por depósitos detríticos (areniscas grises y marrones y lutitas ocre y rojas) y carbonatados (calizas beige y grises y margas grises y verdes).

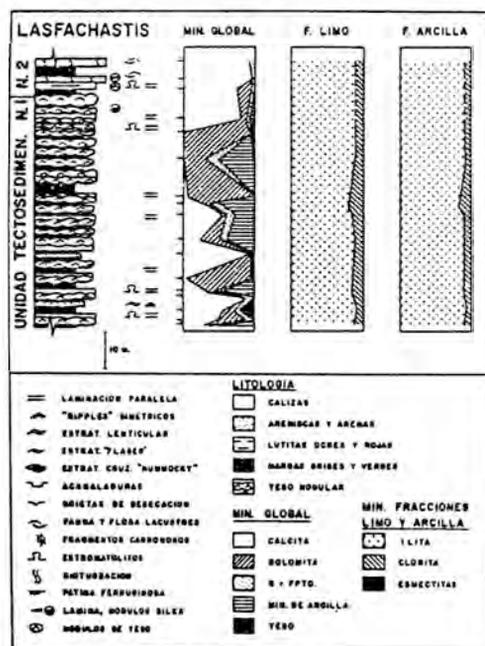


Figura 3.- Perfil de Lasfachastis (U.T.S. N1), mineralogía global y de las fracciones limo y arcilla. Leyenda general para las figuras 3, 4 y 5.

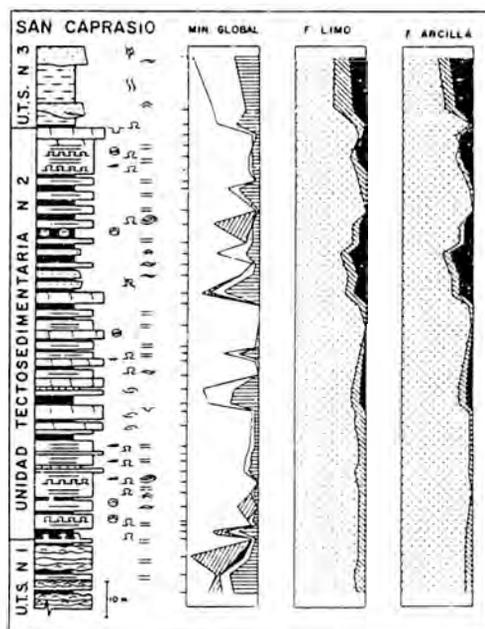


Figura 4.- Perfil de San Caprasio (U.T.S. N2), mineralogía global y de las fracciones limo y arcilla. Leyenda en la figura 3.

Las unidades N1 y N2 están organizadas en varias macrosecuencias de potencia métrica a decamétrica, de evolución vertical «somerizante». A su vez, éstas están formadas por numerosas secuencias elementales de espesor decimétrico a métrico, cuya tendencia puede ser de «somerización» o de «profundización»-»somerización». Las facies que componen estas secuencias elementales son: a) margas verdes y grises, ocasionalmente asociadas a areniscas, b) calizas laminadas beige y amarillas, c) calizas estromatolíticas, d) calizas masivas grises y beige y e) calizas bioturbadas grises. Una secuencia ideal de «somerización» estaría compuesta por una sucesión completa de facies a hasta g, de base a techo. En las

secuencias de la unidad N1, la «somerización» culmina, en muchos casos, con exposición subaérea y desarrollo de espesores importantes de yesos de bombeo evaporítico (yesos nodulares blancos, microcristalinos, de tipo alabastrino o sacaroideo), los cuales pueden llegar a borrar gran parte de los rasgos de la secuencia carbonatada antes descrita. En ocasiones se aprecia que estos yesos enmascaran la existencia de yesos en láminas o con *ripples*, originados primariamente bajo lámina de agua, pero cuya textura actual es de tipo sacaroideo. Así pues, la unidad N1 es referible a un ambiente lacustre muy somero, tipo «sebja», con frecuentes y acusados descensos del nivel freático, donde la concentración por evaporación lleva al establecimiento de condiciones salinas y al desarrollo generalizado de yesos de bombeo evaporítico en los márgenes desecados. La unidad N2 representa la sedimentación en un contexto lacustre predominantemente carbonatado, donde la mayor incidencia de los aportes acuosos permite mantener un cuerpo de agua relativamente más permanente y más diluido. En esta unidad la «somerización» máxima viene dada mayoritariamente por la facies de calizas bioturbadas, que implica la implantación de ambientes palustres.

La unidad N3 se organiza en macrosecuencias granodecrecientes, de potencia decamétrica, constituidas mayoritariamente por lutitas y cuerpos canaliformes de areniscas, que culminan con facies carbonatadas similares a las descritas en las unidades subyacentes. Estas secuencias corresponden mayoritariamente a depósitos de llanura aluvial distal. La sedimentación lacustre

queda limitada a las áreas encharcadas existentes en esas extensas llanuras, así como a los periodos de expansión de lagos situados en posiciones más meridionales, ya que las medidas de paleocorrientes, en el conjunto de la Sierra de Alcubierre y estribaciones, indican aportes septentrionales.

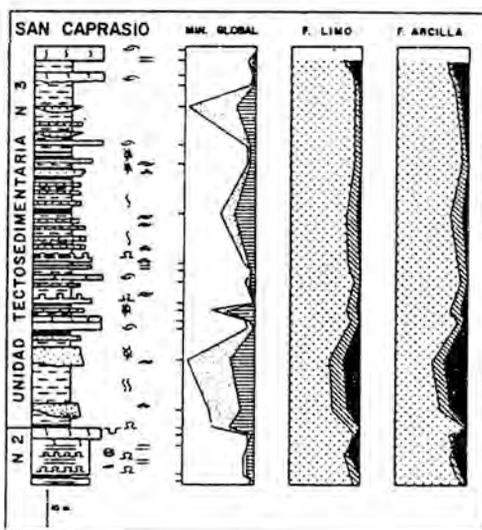


FIGURA 5.- Perfil de San Caprasio (U.T.S. N3), mineralogía global y de las fracciones limo y arcilla. Leyenda en la figura 3.

Con estos datos puede afirmarse que el límite entre las unidades N1 y N2 representa el reemplazamiento neto de un sistema lacustre efímero, esencialmente evaporítico, por un sistema lacustre-palustre carbonatado. Esta ruptura se reconoce con idénticas características al Oeste y Noroeste de la Sierra de Alcubierre, en los Montes de Castejón. La ruptura sedimentaria entre las unidades N2 y N3 corresponde a la implantación brusca y erosiva de una sedimentación aluvial sobre los depósi-

tos lacustres carbonatados de la unidad N2 (Arenas y Pardo, 1991).

### 3.- Mineralogía

#### *Métodos*

Se han estudiado 122 muestras de las distintas facies correspondientes a las tres unidades tectosedimentarias diferenciadas. Los análisis mineralógicos se realizaron por Difracción de rayos X, método del polvo cristalino, tanto de la muestra total como de sus fracciones limo y arcilla. El equipo utilizado fue un difractómetro Phillips PW1710 equipado con monocromador de grafito y la radiación empleada fue la CuK. Los análisis semicuantitativos se basaron en las intensidades relativas de reflexiones características de las fases y los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974). Adicionalmente se midieron algunos parámetros cristaloquímicos de las ilitas: espaciado basal,  $b_0$  e índices de cristalinidad (índice de Kübler, 1968). Para la medida de los  $b_0$  se utilizaron portamuestras de carga lateral y Si metálico como estándar interno y las condiciones de registro fueron: velocidad del papel 40mm/1° (2); velocidad de registro 2°/minuto; constante de tiempo 1. Los espaciados basales se midieron sobre la reflexión basal de 5° orden, utilizando agregados orientados tratados con etilen-glicol y con cuarzo como estándar interno, utilizando un programa que fija el máximo de la reflexión midiendo intensidades a intervalos regulares durante periodos de tiempo iguales, en las siguientes condiciones experimentales: tamaño de paso entre puntos 0,005 °2; tiempo de medi-

da 1 s, número de pasos 801 y tiempo de barrido 961 s en el intervalo 42-46 °2. Los índices de cristalinidad se midieron en agregados orientados solvados con etilen-glicol, sobre la reflexión basal de segundo orden, registrando a 2°/minuto, con velocidad de papel de 50mm/1°(2) y constante de tiempo 1. A las muestras con contenidos notables en esmectitas se les efectuó el test de Green-Kelly (1953).

En 66 de las muestras de facies carbonatadas, repartidas en las tres unidades, se realizaron asimismo análisis isotópicos para la determinación de  $^{18}\text{O}$  y  $^{13}\text{C}$ . Estos análisis fueron realizados en el laboratorio GEOTOP de la Universidad de Québec en Montréal, siguiendo el procedimiento habitual de ataque con  $\text{PO}_4\text{H}_3$  al 100% a 25 °C hasta reacción completa. Los resultados de las muestras que contienen dolomita se han corregido en un -0,008x% Dolomita, para compensar el efecto de los distintos fraccionamientos isotópicos de este mineral y de la calcita PDB durante la reacción.

#### *Resultados*

Muestra global: La composición mineralógica de 72 de las muestras estudiadas está representada en las figuras 3, 4 y 5. Otras 50 muestras estudiadas no han sido recogidas en estas figuras por razones de claridad, al tratarse de niveles inmediatos a los de las muestras representadas y con valores de análisis similares.

Los diferentes niveles de cada unidad contienen cantidades variables de carbonatos (calcita, dolomita y ocasionalmente aragonito), yeso, minerales de la

Tabla 1.-Composición mineralógica media de muestra global de las tres unidades. U=Unidad; Cal=calcita; Dol=dolomita; Y=yeso; Q=cuarzo; Fto= feldespato; M.A.=Minerales de la arcilla; M.P.U.=media ponderada de la unidad.

| U  |         | Cal | Dol | Y  | Q  | Fto | M.A |
|----|---------|-----|-----|----|----|-----|-----|
| N3 | Calizas | 89  | 2   | -  | 3  | -   | 5   |
|    | Margas  | 40  | 1   | -  | 19 | 2   | 38  |
|    | Arenas  | 20  | -   | -  | 47 | 5   | 28  |
|    | M.P.U.  | 42  | 1   | -  | 23 | 2   | 32  |
| N2 | Calizas | 84  | 5   | 1  | 4  | -   | 6   |
|    | Margas  | 39  | 2   | -  | 18 | 3   | 38  |
|    | Arenas  | 31  | 2   | -  | 35 | 3   | 29  |
|    | M.P.U.  | 63  | 4   | -  | 11 | 2   | 20  |
| N1 | Calizas | 44  | 46  | 5  | 3  | -   | 2   |
|    | Margas  | 40  | 9   | -  | 12 | 2   | 37  |
|    | M.P.U.  | 28  | 10  | 31 | 7  | 1   | 23  |

arcilla, cuarzo, feldespatos y esporádicamente celestina, asociada generalmente a los niveles ricos en carbonatos y siempre en cantidades muy minoritarias. La mineralogía de los tipos principales de rocas representadas en las tres unidades, calizas, margas y arenas, se recoge en la Tabla 1, en la que figura asimismo la mineralogía media de cada unidad, calculada a partir de la totalidad de muestras estudiadas (122) ponderando las potencias relativas de las rocas citadas e incluyendo las correspondientes a los niveles de yeso no muestreados. Las diferencias más acusadas entre las tres unidades se encuentran por una parte en la composición de los niveles carbonatados y, por otra en la importancia relativa de los niveles yesíferos. Así, en los niveles carbonatados de la unidad N1 existe calcita en unos casos, dolomita en otros, e incluso en unos terceros hay distintos porcentajes de ambas fases, cuyas potencias relativas son tales que, en la unidad, el contenido medio de ambos carbonatos es prácticamente igual; además, los niveles yesíferos representan el 31% de la

unidad. Por el contrario, en las unidades N2 y N3 la calcita es el carbonato dominante, tanto en las calizas como en las margas, y la presencia de yeso se restringe en tal medida que no llega a constituir niveles monominerálicos. Al comparar las medias de estas dos últimas unidades se aprecia que en la N3 se produce un incremento en los porcentajes relativos de cuarzo y minerales de la arcilla, en detrimento de los carbonatos.

El análisis estadístico de los resultados pone de manifiesto la existencia de una correlación negativa general, con significación superior al 99%, entre los carbonatos frente a cuarzo y minerales de la arcilla, lo que permite suponer que estos últimos son fases heredadas. Además en la unidad N1 existe una correlación negativa entre calcita y dolomita, por una parte, y entre carbonatos y yeso por otra, con significación similar a la anterior, que en este caso, al tratarse de fases de neoformación, puede interpretarse como resultado de la competencia entre ellas durante los procesos de precipitación química.

Minerales de la arcilla: En la mayoría de las muestras, los minerales de la arcilla presentes son: ilita, caolinita, esmectita y, muy minoritarios y ocasionales, interstratificados del tipo ilita/esmectita y pirofilita (sólo en algunos niveles de la unidad N3).

La ilita es siempre la fase mayoritaria, con porcentajes medios en torno al 85% en las margas de las tres unidades, mientras que clorita y caolinita son minoritarias y las esmectitas sólo están representadas en cantidades notables en algunos niveles de las unidades N2 y N3.

En la tabla 2 figuran los valores medios de los minerales de la arcilla en las tres unidades; en ella se puede apreciar un incremento en las cantidades relativas de esmectita en las unidades superiores. Si se comparan las medias de los niveles margosos y arenosos de cada unidad, se observa un aumento notable de esmectitas y cloritas en los niveles más groseros. Por otra parte, entre las fracciones limo y arcilla, la tendencia general es hacia un aumento en los porcentajes relativos de esmectitas en las fracciones más finas y un descenso en los de clorita.

Tabla 2.- Composición mineralógica media de las fracciones finas de las tres unidades. U=Unidad; I=ilita; Cl=clorita; K=caolinita; Sm=esmectita; M.P.U.=media ponderada de la unidad.

| U  |        | FRACCION LIMO |    |   |    | FRACCION ARCILLA |    |   |    |
|----|--------|---------------|----|---|----|------------------|----|---|----|
|    |        | I             | Cl | K | Sm | I                | Cl | K | Sm |
| N3 | Margas | 86            | 7  | 2 | 6  | 86               | 8  | 2 | 7  |
|    | Arenas | 67            | 17 | 4 | 22 | 68               | 12 | 2 | 30 |
|    | M.P.U. | 80            | 9  | 2 | 8  | 79               | 7  | 2 | 12 |
| N2 | Margas | 84            | 10 | - | 6  | 85               | 6  | - | 9  |
|    | Arenas | 89            | 16 | - | 15 | 67               | 10 | - | 23 |
|    | M.P.U. | 82            | 11 | - | 7  | 63               | 6  | - | 11 |
| N1 | Margas | 86            | 14 | - | -  | 89               | 11 | - | -  |

En las figuras 6, 7 y 8 se representan los histogramas de frecuencia de los parámetros cristaloquímicos de las ilitas en las tres unidades. Los valores de los espaciados basales y  $b_0$  en todas las unidades son muy similares, con medias que oscilan entre 9,981 Å y 9,988 Å para el primer parámetro, y 8,998 Å y 9,004 Å para el segundo. Presentan, pues, variaciones mínimas que afectan sólo a la tercera decimal y que pueden considerarse despreciables teniendo en cuenta el error experimental permisible en las fracciones limo y arcilla. Tampo-

co resultan importantes las variaciones que presentan al comparar las fracciones limo y arcilla, con sólo ligeros incrementos en los espaciados basales de la fracción más fina. Esta misma tendencia, aunque más acusada, es la que presentan los índices de cristalinidad, que pasan de valores en torno a 0,30 en las fracciones limo, a valores entre 0,37 y 0,44 en las fracciones arcilla, detectándose un cambio progresivo hacia valores más bajos en las unidades más modernas.

Respecto a las esmectitas, sus índices de Biscaye son más altos en las arenas (0,55 y 0,75 en N2 y N3 respectivamente) que en las margas

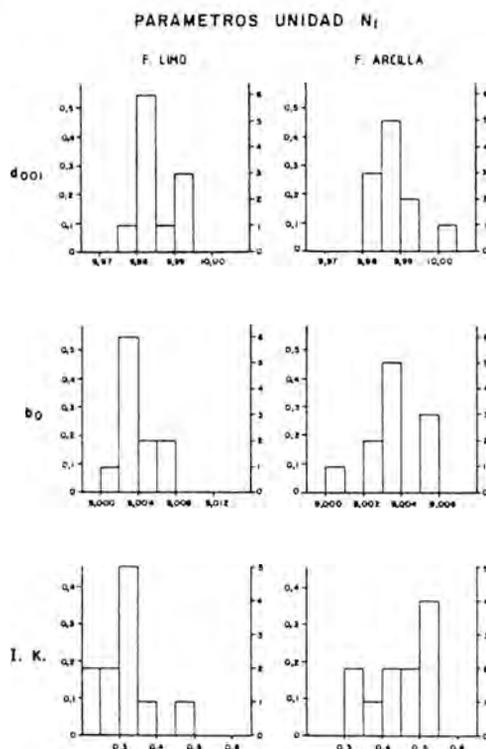


Figura 6.- Parámetros cristaloquímicos de las ilitas de la unidad N1. I.K.=índice de cristalinidad de Kübler (1968). Escala vertical izquierda:

(0.42 y 0.39) por lo que, en estas últimas, podrían considerarse como interestratificados del tipo illita/esmectita en el sentido de Reynolds (1980). Los test de Green-Kelly revelaron composiciones beidellíticas.

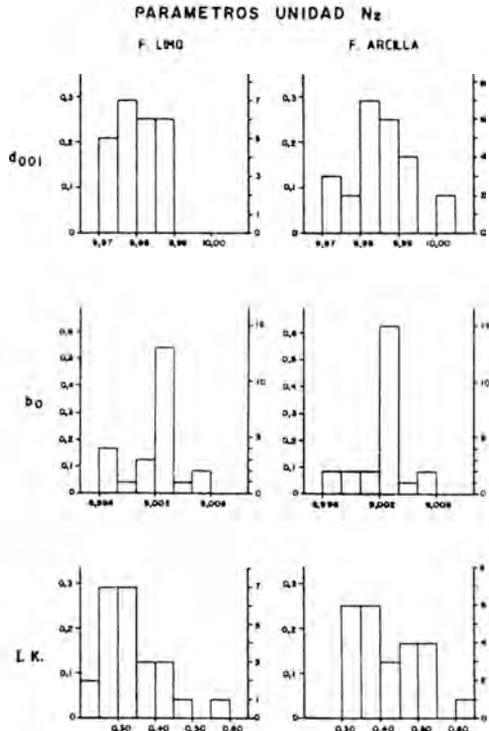


Figura 7.-Parámetros cristaloquímicos de las illitas de la unidad N2. Abreviaturas y escalas como en figura 6.

Los análisis isotópicos de las distintas facies carbonatadas de los perfiles estudiados han sido representados en la figura 9A. Las muestras de cada una de las tres unidades constituyen poblaciones bien diferenciadas; tan sólo las unidades N2 y N3 presentan un cierto solapamiento. Los valores medios obtenidos son:

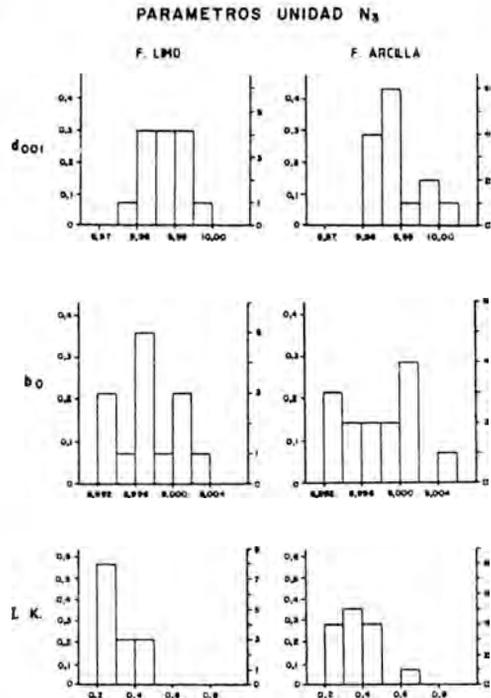
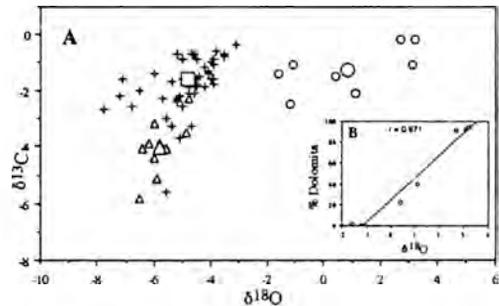


Figura 8.- Parámetros cristaloquímicos de las illitas de la unidad N3. Abreviaturas y escalas como en figura 6.



- Lasfachastis Unidad N1
- + Lasfachastis Unidad N2
- × S.Capraso Unidad N2
- △ S.Capraso Unidad N3
- Unidad N1, valor medio
- Unidad N2, valor medio
- △ Unidad N3, valor medio

Figura 9.- A: composición isotópica (<sup>13</sup>C y <sup>18</sup>O, ‰ PDB) de las unidades N1, N2 y N3 en el área estudiada y valores medios de cada unidad. B: Correlación entre % Dolomita y ‰ <sup>18</sup>O de las muestras de la unidad N1 (perfil de Lasfachastis).

N1 (n=8) :  $\delta^{18}\text{O}=+0,82$   $\delta^{13}\text{C}=-1,26$

N2 (n=48):  $\delta^{18}\text{O}=-4,84$   $\delta^{13}\text{C}=-1,78$

N3 (n=10):  $\delta^{18}\text{O}=-5,81$   $\delta^{13}\text{C}=-4,03$

Las muestras analizadas de la unidad N1 contienen dolomita en proporciones variables, con valores que oscilan entre el 22% y el 96%. Un gráfico  $\delta^{18}\text{O}$  contra % dolomita para las mismas (figura 9B) permite apreciar una relación lineal con  $r=0,97$ .

#### 4. Discusión

Los resultados obtenidos aportan datos útiles para la determinación del ambiente de depósito de los materiales y de la evolución paleogeográfica de las tres unidades presentes. Teniendo en cuenta la proximidad geográfica de los perfiles correspondientes a cada unidad, es claro que las variaciones mineralógicas van a reflejar la evolución temporal del dispositivo sedimentario en la zona estudiada.

Las correlaciones existentes entre los minerales de los distintos niveles de las unidades permiten suponer que cuarzo, feldspatos y minerales de la arcilla constituyen el grupo de minerales heredados, mientras que los carbonatos y el yeso forman el grupo de fases de precipitación química en los ambientes lacustres y fluvio-lacustres en los que se depositaron estos materiales.

En dichos ambientes, por concentración evaporítica, las primeras fases en precipitar son los carbonatos relativamente insolubles, calcita y/o aragonito. La precipitación del  $\text{CaCO}_3$  afecta a la evolución posterior de las salmueras, que estará condicionada por la razón  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  de las soluciones iniciales (Eugster y Hardie, 1978; Nesbitt, 1974).

Si dicha razón hubiese sido baja precipitaría poco carbonato y la salmuera evolucionaría siguiendo la vía II de Eugster y Hardie (1978) y la siguiente fase en precipitar sería el yeso. Pero si la razón  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  fuese inicialmente próxima a la unidad, tras la precipitación de la calcita las soluciones tendrían razones Mg/Ca adecuadas para producir la protodolomita y, posteriormente, el yeso (vía III de los citados autores).

En las unidades estudiadas, tanto dolomita como yeso son fases principales en la N1, mientras que sólo se encuentran esporádicamente en la N2, presentando ambas unidades evidencias de depósitos típicamente lacustres. Estas diferencias pueden explicarse por la mayor salinidad de las soluciones en el primer caso, posiblemente como consecuencia de un clima más árido durante su depósito. La fuente del Mg necesario estaría en la concentración por evaporación de las soluciones acuosas y los productos finales probablemente estén afectados, al menos parcialmente, por transformaciones diagenéticas precoces producidas por procesos de bombeo evaporítico en las épocas de mayor sequedad. Así, los abundantes niveles yesíferos de la unidad N1 pudieron formarse, al menos en parte, en una primera fase por precipitación directa a partir de las soluciones salinas en ambientes lacustres someros, con desarrollo de laminaciones que posteriormente quedaron enmascaradas por los procesos de bombeo evaporítico, intensos y generalizados, que les confirieron su aspecto noduloso actual. Estos últimos procesos probablemente fueron los responsables de la presencia de dolomita y yeso en

algunos de los niveles de la unidad N2. La importancia de los ambientes salinos en la formación de dolomita y su relación con evaporitas ha sido resalta-da por varios autores, tales como Morse y Mackenzie (1990) y Friedman (1980), que llegó a sugerir la consideración de la dolomita como mineral evaporítico.

Con respecto a la composición isotópica, las muestras analizadas de la unidad N1 (correspondientes a facies estromatolíticas y de calizas laminadas) contienen dolomita en proporciones variables. La alta covarianza entre el contenido en dolomita y el valor de  $^{18}\text{O}$  ( $r=0.97$ , figura 9B) sugiere que la dolomita se originó por evaporación y consecuente concentración a partir de una única salmuera, por lo que debe excluirse la mezcla de aguas de diferentes composiciones para su formación. Por otra parte, en cuanto al origen de la dolomita, los datos experimentales indican que la composición isotópica de calcitas y dolomitas coprecipitadas difiere entre 3 y 6 ‰ en el contenido en  $^{18}\text{O}$ , siendo la dolomita más pesada que la calcita (Land, 1983). La corrección de estos valores aplicada a la composición isotópica teórica de una dolomita pura (extrapolada del gráfico de la figura 9B) y a las muestras con más del 90% en dolomita, lleva a unos valores de  $^{18}\text{O}$  más pesados que los de las muestras calcíticas analizadas. Este hecho parece descartar el origen de coprecipitación de la dolomita junto a la calcita. Por lo tanto, la mayor parte de la dolomita presente en las muestras analizadas debe ser el resultado de un proceso diagenético temprano relacionado con periodos de intensa evaporación.

Los minerales de la arcilla global-

mente son componentes principales de los niveles margosos y arenosos, con medias en torno al 38% y 28% respectivamente, y minoritarios de los niveles carbonatados, con medias inferiores al 5%. Entre ellos, la illita es siempre la fase dominante y los valores de sus parámetros  $b_0$  y espaciado basal indican un escaso grado de celadonización y paragonización, por lo que sus composiciones son moscovíticas. Las diferencias en sus parámetros  $b_0$  (figura 6) afectan sólo a la tercera cifra decimal, lo que, teniendo en cuenta el error experimental permisible, sugiere que los materiales de las tres unidades proceden de un mismo tipo de área fuente. A este respecto conviene señalar que en los materiales análogos del sector de La Muela, con aportes del paleozoico desde la Cordillera Ibérica, los valores del  $b_0$  son sensiblemente mayores, oscilando entre 9,015 y 9,024 Å (González Lopez et al., 1991). El área fuente, en el caso que nos ocupa, tuvo que ser diferente, y correspondería a un área pirenaica, tal como indican las medidas de paleocorrientes.

También son similares los valores medios de los espaciados basales de las fracciones limo y arcilla en las tres unidades, presentando valores ligeramente más altos en la fracción más fina, correspondientes al mayor grado de alteración de sus minerales. A este respecto son más significativos los valores del índice de cristalinidad que descienden progresivamente desde la unidad más antigua a la más moderna, especialmente en la fracción arcilla, por lo que pueden correlacionarse con las posiciones relativas de los depósitos en el dispositivo sedimentario.

Por otra parte, el hecho de que los contenidos en clorita sean mayores en las arenas que en las margas y en sus respectivas fracciones limo respecto a sus fracciones arcilla, sugiere una mayor sensibilidad de esta fase a los procesos de erosión y transporte. En cuanto a las esmectitas, su notable presencia en los niveles arenosos y margosos próximos, podría justificarse mediante dos tipos de procesos: herencia a partir de formaciones edáficas próximas, desarrolladas durante periodos climáticos secos y cálidos con escasa lixiviación, o bien por neoformación penecontemporánea con los cementos carbonatados de dichos niveles a partir de soluciones alcalinas ricas en cationes por la escasa evacuación de los fluidos de poros. Como sus porcentajes medios son notablemente mayores en las arenas que en las margas y sus índices de Biscaye también son mayores en los niveles más groseros, con valores medios en la fracción limo de 0.75 en la unidad N3 y 0.55 en la N2, que pasan a aproximadamente 0.40 en las margas, para descender ligeramente en las respectivas fracciones arcilla, la balanza parece inclinarse hacia el primer mecanismo propuesto.

Si se compara la distribución de las asociaciones mineralógicas, los porcentajes relativos de las fases y las razones mineralógicas establecidas (tabla 3) para las tres unidades, se puede deducir que sus ambientes de depósito fueron distintos y progresivamente menos distales. En efecto, la unidad N1 es la única de las tres en la que el yeso llega a constituir niveles propios, presenta los valores más altos para la relación dolomita/calcita, minerales neoformados/hereda-

Tabla 3.- Medias globales ponderadas y razones mineralógicas de las tres unidades, Ca=calcita; D=dolomita; Y=yeso; Q=cuarzo; F=feldespato; A=minerales de la arcilla; Cb=carbonatos; N=minerales neoformados; H=minerales heredados; Ar=arenas; Cz=calizas.

| U  | Ca | D  | Y  | Q  | F  | A    | D/C  | Y/CO | H/H  | A/Q+F | Ar/Cz |
|----|----|----|----|----|----|------|------|------|------|-------|-------|
| N2 | 42 | 1  | -  | 23 | 2  | 32   | 0.02 | 0.00 | 0.75 | 1.20  | 1.00  |
| N3 | 4  | -  | 11 | 2  | 20 | 0.09 | 0.00 | 2.03 | 1.54 | 0.09  |       |
| N1 | 28 | 10 | 31 | 7  | 1  | 23   | 0.36 | 0.02 | 2.23 | 2.07  | 0.00  |

dos, arcillas/cuarzo más feldespatos e índices de cristalinidad de las ilitas, lo que unido a la práctica ausencia de niveles arenosos y de esmectitas, sugiere que los materiales se depositaron en zonas correspondientes a áreas más distales dentro del dispositivo sedimentario.

La unidad N2 fue depositada en ambientes químicos diferentes, con un balance más positivo de la relación aportes/evaporación respecto a la N1, tal como reflejan los descensos sistemáticos en las razones citadas, más acusados en dolomita/calcita y arcillas/cuarzo más feldespatos; además, en esta unidad desaparecen los niveles yesíferos y están presentes niveles arenosos, esmectitas y descenden los valores del índice de cristalinidad de las ilitas.

En la unidad N3 se acentúan las tendencias en la variación de las razones mostrada anteriormente; en ella la cantidad de arenas llega a superar la de carbonatos, desaparece prácticamente la dolomita, predominan los minerales detríticos sobre los de precipitación química y descenden aún más los índices de cristalinidad de las ilitas, hechos todos ellos que indican una mayor proximidad de estos depósitos respecto al área fuente.

Estas consideraciones ambientales y paleogeográficas son congruentes con los datos isotópicos (figura 9): si se considera la composición isotópica media de cada unidad, se observa que la N1 registra los valores más pesados, sugiriendo un mayor tiempo de residencia del agua y, por tanto, condiciones de intensa evaporación (balance negativo precipitación/evaporación). Con un contenido en  $^{13}\text{C}$  relativamente similar al de esta unidad, la N2 refleja unas condiciones de evaporación menos intensas, coherentes con el desarrollo generalizado de fases carbonatadas lacustres francas y palustres (calizas masivas y bioturbadas) y la práctica desaparición de los depósitos evaporíticos durante la N2. Los valores isotópicos más ligeros son los correspondientes a la unidad N3 e indican una relación precipitación/evaporación más positiva, en relación con frecuentes y más directos aportes fluviales a las áreas lacustres (Arenas et al., 1992), con importante influencia del  $\text{CO}_2$  biogénico.

Esta variación en los ambientes de depósito de las tres unidades debió ser la consecuencia de cambios climáticos hacia una mayor humedad con el transcurso del tiempo, a lo que habría que sumar un desplazamiento de los dispositivos sedimentarios hacia el margen meridional, desplazamiento que se manifiesta de forma más brusca en el límite de la unidad N2 y la N3.

### 5. Agradecimientos

Este trabajo forma parte del Proyecto PB89-0342 de la D.G.I.C.Y.T. C.Arenas es becaria del Consejo Asesor de Investigación de la Diputación Ge-

neral de Aragón. Los análisis isotópicos fueron realizados por el laboratorio GEOTOP de la Universidad de Montréal (Canada). Agradecemos al Dr. Joël Casanova (BRGM, Orléans, France) y a la Dra. Concepción Taberner (Inst. Jaume Almera, Barcelona, CSIC) sus valiosas indicaciones para la interpretación de los análisis isotópicos.

### 6. Referencias

- Arenas, C., Pardo, G., Villena, J. y Pérez, A. (1989): Facies lacustres carbonatadas de la Sierra de Alcuabierre (sector central de la cuenca del Ebro). XII Cong. Español Sediment., Bilbao, 71-74.
- Arenas, C. y Pardo, G. (1991): Significado de la ruptura entre las Unidades Tectosedimentarias N2 y N3 en el centro de la cuenca del Ebro. *Geogaceta*, **9**, 67-70.
- Arenas, C., Casanova, J. y Pardo, G. (1992): Isotopic evolution of Miocene lacustrine deposits in the Alcuabierre Sierra (Ebro Basin, Spain). Abst. IGCP/GLOPALS An.Meeting, Geochemical signals in lacustrine sequences, Madrid, 12-14.
- Barahona Fernández, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Univ. Granada, España.
- Eugster, H.P. & Hardie, L.A. (1978): Saline lakes. in «Lakes: Chemistry, Geology, Physics». A. Lerman, ed. Springer-Verlag, 237-293.
- Friedman, G.M. (1980): Dolomite is an evaporite mineral: Evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. in «Concepts

- and Models of dolomitization. Zenger, Dunham and Ethington, ed. *Soc. Econ. Paleont. and Miner., Spec. Publ.* **28**, 69-80.
- González López, J.M., Fernández-Nieto, C., Pérez, A., Villena, J. y López Aguayo, F. (1991): Utilidad de la mineralogía en el análisis de cuencas: aplicación al Terciario del Sector centro-meridional de la Depresión del Ebro. *Bol. Soc. Española Min.*, **14**, 239-248.
- Green-Kelly, R. (1953). Identificación of montmorillonoids. *J. Soil Sci.*, **4**, 233-237.
- Kübler, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme para la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, **2**, 385-397.
- Land, L.S. (1983): The application of stable isotopes to studies of the origin of dolomite and problems of diagenesis of clastic sediments. in «Stable isotopes in Sedimentary-Geology», M.A. Arthur y T.F. Anderson, ed. *Soc. Econ. Paleont. Mineral. Short Course*, **10**, 4.1-4.22.
- Morse, J.W. & Mackenzie, F.T. (1990): Geochemistry of Sedimentary Carbonates. *Develop. Sed.*, **48**, Elsevier.
- Nesbitt, H.W. (1974): Mineralogy and geochemistry of the Basque Lakes, British Columbia. thesis, Univ. Johns Hopkins, Baltimore, Maryland, USA.
- Perez, A., Muñoz, A., Pardo, G., Villena, J., Arenas, C. (1988): Las unidades tectosedimentarias del Neógeno del borde ibérico de la Depresión del Ebro (sector central). in: «Sistemas lacustres del margen ibérico de la cuenca del Ebro». A. Perez, A. Muñoz y A. Sanchez, ed. Publ. Univ. Zaragoza, 7-20.
- Quirantes, J. (1978): Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros. Inst. Fernando El Católico, C.S.I.C., Zaragoza.
- Reynolds, R.C. (1980): Interstratified clay minerals. in «Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification». *Min. Society, Mon.* **5**, 243-303.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Papers*, **391-C**, 1-31.

## Mineralogía de la serie Permo-Triásica de la Cordillera Ibérica en Ródanas (Zaragoza).

Blanca BAULUZ LAZARO, Constanza FERNANDEZ-NIETO, Jose M. GONZALEZ LOPEZ

Area de Cristalografía y Mineralogía, Dpto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. Pza. San Francisco s/n, 50.009 Zaragoza.

**Abstract:** The mineralogy (XRD and petrography studies) of the Permo-Triassic series of Ródanas (Zaragoza) in the Aragoines Branch of the Iberian Range has been studied. It is constituted by graded-bedding sequences of arkosic sandstones, feldspathic graywackes and argillites, being the coarsest rocks the main term of the series. A sandstone level with traces of Cu-mineralization outcrops at the upper half of the series.

The results confirm the detritic character of the main minerals of these rocks. The greatest part of quartz, feldspars and phyllosilicates are inherited minerals. Illite and chlorite are the principal phases of the fine fractions with low and constant chlorite/illite ratios in all the rocks; smectite, kaolinite and random interstratified illite/smectite are minority or absent minerals. The illites have homogeneous crystallochemical parameters in all the series (their mean values are roughly  $d_{002}=9.99\text{\AA}$ ,  $b_0=9.01\text{\AA}$  and  $I.K.=0.28\ 2^\circ\theta$ ) indicating muscovitic compositions and a good crystallinity. In some sandstones of the upper half of the series, smectite is the main phyllosilicate, and its  $b_0$  parameter and Green-Kelly's test reveal that it can be considered as a ferrous beidellite; due to its different distribution between sandstones and associated argillites, smectite possibly had a diagenetic origin. The presence of smectite in these materials suggests that its evolution couldn't have reached the anchizone, thus the degree of diagenesis was not very advanced. On the other hand, the similarity of crystallochemical parameters of the illites is in opposition to the hypothesis that the lower half levels of the series, without smectite, may have had a different evolution.

The most important differences in the sandstones with traces of Cu-mineralization are the existence of a dolomitic cementation and of small quantities of kaolinite.

**Key-Words:** Permo-Triassic, Iberian Range, illite, smectite, crystallochemical parameters, diagenesis.

**Resumen:** Se ha estudiado la mineralogía (DRX y microscopía petrográfica) de la serie Permo-Triásica de Ródanas (Zaragoza) en la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. Está constituida por secuencias granodecrecientes de areniscas arcóscas, grauwacas feldespáticas y argillitas, en claro predominio de las rocas con tamaño más grosero. En la mitad superior de la serie aflora un nivel de areniscas con mineralización de Cu.

Los resultados obtenidos confirman el carácter detrítico de los minerales principales de estas rocas. La mayoría del cuarzo, feldespatos y filosilicatos, que generalmente constituyen el 90% de las asociaciones, son minerales heredados. En los filosilicatos de las fracciones finas los componentes principales son illita y clorita, con razones clorita/illita bajas y constantes en los tres tipos de rocas, mientras esmectita, caolinita e interestratificados irregulares illita/esmectita son minoritarios o ausentes.

Los parámetros cristalquímicos de las illitas ( $d_{002}=9.99\text{\AA}$ ,  $b_0=9.01\text{\AA}$  e  $I.K.=0.28\ 2^\circ\theta$ ) son homogéneos a lo largo de la serie e indican composiciones moscovíticas y buena cristalinidad. La esmectita es mineral mayoritario entre los filosilicatos de algunas areniscas de la mitad superior de la

serie, y su parámetro  $b_0$  y el test de Green-Kelly revela que se trata de una beidellita ferrífera, de origen diagenético dada su distribución entre estas rocas y las argillitas en contacto.

La presencia de esmectita en estos materiales descarta la posibilidad de que su evolución aleanzase la anquizona, de modo que el grado de diagénesis no fué muy avanzado. Por otra parte, la similitud entre los parámetros cristalocímicos de las ílitas a lo largo de la serie es un argumento en contra de que los niveles de la mitad inferior de la serie, sin esmectita, hayan tenido una evolución diferente.

En las areniscas con indicios de mineralización, las diferencias más significativas son la existencia de una cementación dolomítica notable y la presencia de pequeñas cantidades de caolinita.

**Palabras Clave:** Permo-Trías, Cordillera Ibérica, ílita, esmectita, parámetros cristalocímicos, diagénesis.

## Introducción

El objetivo de este trabajo es el estudio mineralógico de una serie detrítica, en las cercanías de Ródanas (prov. de Zaragoza), en la que se encuentran unos indicios cupro-uraníferos. Estos materiales pertenecen a la denominada Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. En estudios anteriores se ha identificado esta serie roja detrítica como facies Buntsandstein (Arribas, 1962; J.E.N., 1976; Arribas, 1986; Aurell et al., 1992) (Fig.1), pero las dataciones paleobotánicas realizadas recientemente parecen indicar que pertenecen al Pérmico superior, (Liñan, com.per.).

Los yacimientos de Ródanas fueron estudiados por Arribas (1962), que cita la presencia de calcopirita, covellina, calcosina, bornita, azurita y malaquita, como minerales de cobre y de pequeños granos de pechblenda impregnando las abundantes placas carbonosas existentes en algunos niveles determinados, y han sido explotados durante la primera mitad del presente siglo, para la extracción de cobre a partir de azurita y malaquita, fundamentalmente.

En este trabajo nos centraremos en el estudio de las características texturales y composicionales de la serie detrítica, al objeto de poder establecer

comparaciones entre estas rocas y sus análogas afectadas por la mineralización.

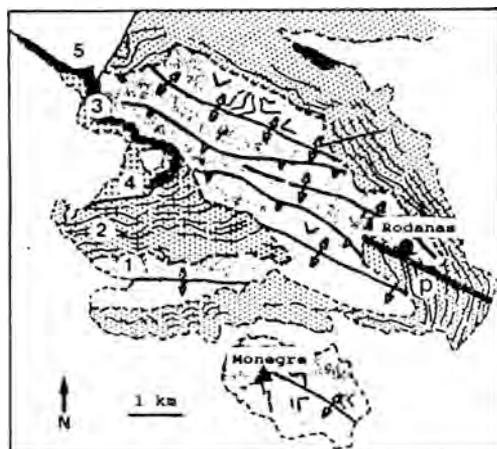


Figura 1: Afloramientos del Triás en la Cordillera Ibérica (Arribas & Soriano, 1984).

## Métodos

Se ha levantado un perfil estratigráfico detallado en las cercanías de la mineralización (Fig.2), tomando un total de 83 muestras representativas de las distintas zonas de éste, con el fin de

estudiar el tramo que lateralmente corresponde al que contiene las mineralizaciones. Este tramo recibirá en el trabajo la denominación de «tramo mineralizado», para diferenciarlo del resto de los materiales del perfil. Además, se han recogido muestras claramente mineralizadas para poder efectuar comparaciones.

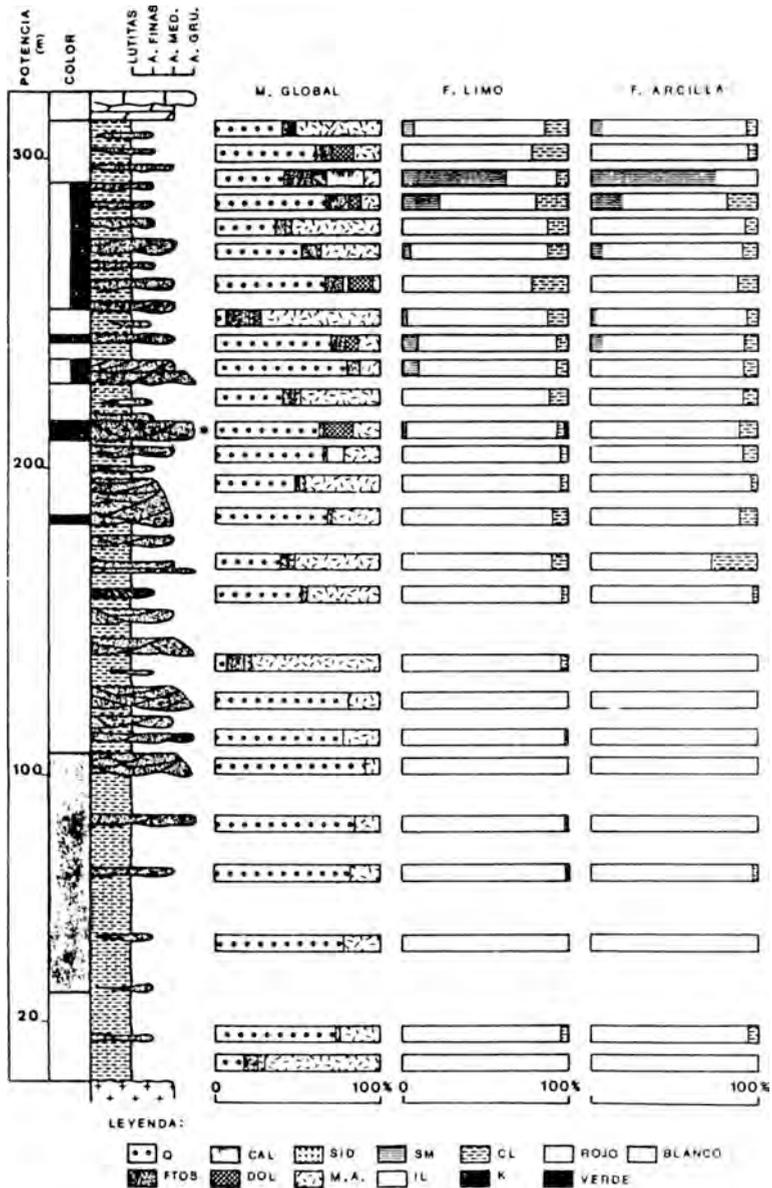


**Figura 2:** Esquema geológico de la zona estudiada (Aurell et al., 1992). 1: Paleozoico, 2: Buntsandstein, 3: Muschelkalk, 4: Keuper, 5: Jurásico, P: Perfil estratigráfico estudiado.

Las muestras se han analizado por difracción de rayos-x, método del polvo cristalino. A cada una de ellas se les ha realizado un análisis semicuantitativo, tanto de muestra global como de los agregados orientados de sus respectivas fracciones limo y arcilla. Estas fracciones se han obtenido por sedimentación tras un ataque ácido, con HCl 0.3N, para eliminar los carbonatos. Los difractogramas se rodaron en un equipo Philips 1710 con monocromador de grafito, rendija automática y radiación Cu K $\alpha$ . Para los análisis semicuantitativos se

utilizaron las intensidades relativas de las reflexiones características de las fases y los factores reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974). Por otra parte, se han determinado los parámetros cristalquímicos de interés de los filosilicatos más abundantes: espaciados basales,  $b_0$  e índices de cristalinidad (Kübler, 1968) de las ilitas y  $b_0$  de las esmectitas. Los espaciados basales de las ilitas se midieron sobre la reflexión basal de 5 $^{\circ}$  orden, a aproximadamente 2 $\text{\AA}$ , en los agregados orientados solvados con etilén-glicol, utilizando el cuarzo como estándar interno, mediante un programa que fija el máximo de la reflexión a intervalos angulares regulares durante periodos de tiempo iguales, en estas condiciones: tamaño de paso entre puntos 0.005  $^{\circ}2\theta$ , tiempo de medida 1 seg., número de pasos 801 y tiempo de barrido 961 seg., en el intervalo angular entre 42 $^{\circ}$  y 46  $^{\circ}2\theta$ . La medida de los  $b_0$  se realizó sobre las reflexiones 060, utilizando portamuestras de carga lateral y polvo de silicio metálico como estándar interno, registrando a una velocidad de papel de 40 mm/1  $^{\circ}2\theta$ , velocidad de 2 $^{\circ}$ /minuto y constante de tiempo 1. Los índices de cristalinidad se han medido sobre la reflexión basal de 1 $^{\circ}$  orden, en agregados orientados tratados con etilén-glicol, registrando a una velocidad de 2 $^{\circ}$ /minuto, velocidad de papel de 50 mm/1  $^{\circ}2\theta$  y constante de tiempo 1. A las muestras con cantidades importantes de esmectita se les realizó el test de Green-Kelly (1952).

Adicionalmente se seleccionaron algunas de las muestras representativas de las variedades litológicas observadas en el perfil para su estudio óptico en lámina delgada.



**Figura 3:** Perfil esquemático de la serie estudiada, indicando la mineralogía global y de las fracciones limo y arcilla. Q= Cuarzo, FTOS= Feldespatos, CAL= Calcita, DOL= Dolomita, SID= Siderita, M.A.= Minerales de la Arcilla, SM= Esmectita, IL= Illita, CL= Clorita, K= Caolinita, \*: «Subtramo mineralizado».

### Descripción del perfil

La potencia de la serie estudiada en la zona de Ródanas alcanza los 300 m.

Se pueden diferenciar tres tramos en el perfil levantado (Fig.3):

a) El tramo basal, de 108 m de potencia, comienza con unos 30 m de limos rojos con intercalaciones areniscosas de grano fino, de 5 a 10 cm. Sobre ellos se colocan areniscas de color blanco, de potencia y granulometría crecientes hasta llegar a ser arenas de grano grueso con estratos de hasta 50 cm y estratificación cruzada, que se acuñan lateralmente.

b) El siguiente tramo, que contiene al que en zonas cercanas se presenta claramente mineralizado, es esencialmente areniscoso. Presenta unos 130 m de potencia y está formado por secuencias granodecrecientes (de tamaño grueso a muy fino), de arenisca-lutita de color rojo, con mayor desarrollo del término areniscoso. Las areniscas, que llegan a presentar niveles de 50 cm de potencia, tienen bases canaliformes, estratificaciones cruzadas (en surco y planar), laminación paralela y ripples, y se han observado también estructuras de relleno, como granoselección en el fondo del canal, y colmatación de canales. Hacia techo de cada tramo arenoso a veces aparecen lechos areniscosos tabulares con laminación paralela.

El «subtramo mineralizado» comienza a unos 75 m de la base de este segundo tramo del perfil y tiene una potencia que oscila entre 1.5 y 3 m; muchas de sus características son comunes a las ya citadas, aunque resalta claramente por su color verde. En la base se encuentran siempre unos limos

compactos, sobre los que se desarrollan estructuras de carga, con una potencia de 50 cm., y a techo unas arenas rojas de grano muy fino, con canales, que representan el comienzo de una nueva secuencia.

En este «subtramo mineralizado» la presencia de lutita es muy escasa y se observa que el tamaño de grano es mayor que en el resto de la serie, así como el desarrollo de canales; en el fondo de estos canales se encuentran cantos de cuarzo. Se observan también cantos blandos, de escala centimétrica, naturaleza lutítica y color verdoso y una gran cantidad de restos vegetales, incluso troncos fósiles.

c) El tramo superior, de 80 m de potencia, se caracteriza por ser el de menor tamaño de grano. Se presenta igualmente como una sucesión de secuencias arenisca-lutita, fundamentalmente rojas. Las areniscas, en general, son de grano fino (casi limolitas).

Los lechos arenosos tienen menos potencia que en el tramo anterior (entre 5 y 20 cm); las bases son igualmente canaliformes, los niveles se acuñan lateralmente y son frecuentes las estructuras de carga, así como procesos de bioturbación. Se observan algunos niveles, tanto areniscosos como lutíticos, de colores verdosos, con abundantes restos vegetales.

Además de esta variación en el color (roja y verde), también se observan manchas irregulares grises, no superficiales, en los niveles rojizos.

En resumen y según Arribas (1986), las facies de la base del perfil son características de abanico aluvial, que evolucionan a sistemas canaliformes tipo «braided». En la granulometría de los

materiales y las estructuras sedimentarias se reflejan variaciones en la energía del medio, así como reactivaciones en el aparato deposicional. Hacia techo son más distales y se va haciendo patente la influencia mareal, formando una llanura arenosa de régimen mesotidal.

### Resultados por DRX y microscopía petrográfica

Los resultados del análisis mineralógico semicuantitativo por **difracción de rayos-x**, han permitido diferenciar tres tipos litológicos en función del contenido en matriz arcillosa de las rocas estudiadas. Se han considerado areniscas arcóscicas las que contienen menos del 20% de minerales de la arcilla; grauwas feldespáticas las que contienen entre el 20% y 40% de filosilicatos y argillitas aquellas en las que los minerales de la arcilla superan estos porcentajes. Esta diferenciación también responde a un progresivo descenso del tamaño de grano de la roca.

En la figura 3 se muestra un perfil esquemático de la serie, junto a la composición mineralógica de la muestra global y las respectivas fracciones limo y arcilla de algunas de las muestras estudiadas.

La composición mineralógica media de estos tres tipos litológicos, junto a la de las areniscas del perfil que corresponden al «subtramo mineralizado», se presenta en la tabla 1. Las razones cuarzo+feldespato a filosilicatos son 0.55 para las argillitas, 1.81 para las grauwas feldespáticas y superiores a 4.5 para las areniscas arcóscicas. No se han incluido en las tablas pequeños porcentajes de goethita y hematites de-

tectados en algunas muestras, que probablemente influyen en la coloración rojiza de algunos de los tramos de la serie. Si se tiene en cuenta que el muestreo se realizó a intervalos regulares las areniscas arcóscicas constituyen el 60% del perfil, las grauwas feldespáticas el 25% y las argillitas el 15% restante.

**Tabla 1:** Mineralogía global media de las muestras, (los datos que están entre paréntesis son desviaciones standard). Arg.= Argillitas, Grau.= Grauwas, A.Ar.= Areniscas arcóscicas, A.m.= Areniscas pertenecientes al «tramo mineralizado», Q = Cuarzo, Fts = Feldespatos, Cal = Calcita, Dol = Dolomita, Sid = Siderita, Fil = Filosilicatos, Cl = Clorita.

| %            | Q              | Fts          | Cal          | Dol            | Sid          | Fil           | Cl            |
|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|---------------|---------------|
| Arg-<br>sil  | 28.8<br>(14.1) | 8.0<br>(2.2) | -            | 1.0<br>(2.4)   | 2.8<br>(1.2) | 51.0<br>(12)  | 11.8<br>(4.2) |
| Grau-<br>sil | 64.4<br>(9.4)  | 6.8<br>(3.3) | 1.8<br>(4.4) | 1.2<br>(4.2)   | 1.8<br>(0.8) | 27.4<br>(7.0) | 6.4<br>(2.7)  |
| A.Ar-<br>sil | 71.5<br>(9.6)  | 8.7<br>(4.7) | 2.2<br>(5.1) | 2.2<br>(4.8)   | 0.4<br>(0.3) | 14.4<br>(6.1) | 2.7<br>(2.2)  |
| A.m-<br>sil  | 62.4<br>(16.2) | 2.7<br>(1.5) | 1.0<br>(1.1) | 18.7<br>(17.4) | 0.6<br>(0.5) | 12.0<br>(4.5) | 3.3<br>(2.3)  |

El cuarzo y los feldespatos presentan el mismo tipo de evolución en los tres tipos litológicos diferenciados, descendiendo sus porcentajes respectivos desde areniscas arcóscicas a argillitas, con claro predominio del primero sobre los segundos, que pueden no estar presentes en algunas de las muestras. Las razones medias cuarzo/feldespatos son: 3.2 en argillitas, 8.0 en grauwas feldespáticas y 10.7 en areniscas arcóscicas.

Los carbonatos están representados por calcita, dolomita y siderita. Son fases minoritarias en los tres tipos litológicos, salvo la dolomita en las areniscas del tramo mineralizado, en las que llega a ser un componente principal. La siderita aumenta relativamente desde

areniscas a argillitas, mientras que a la calcita y dolomita les sucede lo contrario. Además, en las muestras en las que el carbonato constituye más del 10%, su distribución es desigual, predominando claramente calcita o dolomita. Ambas fases están en buena correlación negativa con el cuarzo ( $r=-0.65$ ).

**Tabla 2:** Mineralogía media de la fracción limo y arcilla, (los datos que están entre paréntesis son desviaciones standard). Arg.= Argillitas, Grau.= Grauwacas, A.Ar.= Areniscas arcósicas, A.m.= Areniscas pertenecientes al «tramo mineralizado», I = Illita, Cl = Clorita, Sm = Esmectita.

| x             | Fracción Limo |            |            | Fracción Arcilla |            |            |
|---------------|---------------|------------|------------|------------------|------------|------------|
|               | I             | Cl         | Sm         | I                | Cl         | Sm         |
| Arg.<br>n=13  | 91<br>(4.9)   | 8<br>(4.5) | 1<br>(1.1) | 92<br>(7.2)      | 7<br>(7.2) | 1<br>(1.7) |
| Grau.<br>n=21 | 85<br>(7.9)   | 9<br>(5.2) | 5<br>(6.3) | 87<br>(9.4)      | 8<br>(7.2) | 5<br>(5.7) |
| A.Ar.<br>n=39 | 89<br>(11)    | 8<br>(6)   | 3<br>(7.3) | 92<br>(8.6)      | 6<br>(5.7) | 2<br>(6.5) |
| A.m.<br>n=10  | 90<br>(3.1)   | 7<br>(1.9) | 1<br>(2.3) | 90<br>(2.7)      | 9<br>(2.5) | 1<br>(2.3) |

Los filosilicatos, considerados globalmente, muestran una evolución de signo opuesto a la del cuarzo. En la tabla 2 se recogen los valores medios de sus porcentajes relativos en las fracciones limo y arcilla de las muestras analizadas, y en la tabla 3 los de los parámetros cristaloquímicos de interés de las illitas que son generalmente los filosilicatos mayoritarios. La asociación de minerales de la arcilla está constituida por illita, clorita, esmectita, caolinita e interstratificados del tipo illita/esmectita no cuantificados dada su escasez.

La illita es el filosilicato claramente dominante en todos los tipos de rocas y sus respectivas fracciones, aumentando ligeramente sus porcentajes relativos en las fracciones más finas. Los índices de cristalinidad no muestran variaciones significativas, con valores medios comprendidos entre 0.26 y 0.30  $\times 10^3$ ,

siendo en las areniscas donde se aprecia el mayor rango de valores. Los espaciados basales también son prácticamente iguales en los tres tipos litológicos, con diferencias que caen dentro del margen de error experimental permisible, y valores que indican un grado de paragonitización prácticamente nulo; el ligero incremento de este parámetro observado en las fracciones arcilla, algo mayor en el caso de las grauwacas feldespáticas, tanto en su valor medio como en su rango, podría estar relacionado con el mayor grado de alteración de estas fases micáceas. Las variaciones de los parámetros  $b_0$  también son poco significativas ya que afectan a la tercera cifra decimal y se encuentran dentro del margen de error experimental; los  $b_0$  son indicativos de un escaso grado de celadonitización, aunque en la fracción arcilla de las grauwacas se han medido valores de 9.024 Å, que están muy próximos al límite de 9.025 Å propuesto por Cipriani et al. (1968) para las fengitas. Los rangos de valores más amplios para este parámetro se encuentran en la fracción arcilla de los tres tipos litológicos.

**Tabla 3:** Parámetros cristalinicos de las illitas, en la fracción limo y arcilla, (los datos que están entre paréntesis son desviaciones standard) Arg.= Argillitas, Grau.= Grauwacas, A.Ar.= Areniscas arcósicas, A.m.= Areniscas pertenecientes al «tramo mineralizado», E.B.= Espaciado basal, I.K.= Índice de cristalinidad.

| x             | Fracción Limo    |                |                | Fracción Arcilla  |                |                |
|---------------|------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|
|               | k.B.             | $b_0$          | I.K.           | E.D.              | $b_0$          | I.K.           |
| Arg.<br>n=13  | 9.988<br>(0.006) | 9.00<br>(0.01) | 0.26<br>(0.04) | 9.996<br>(0.006)  | 9.01<br>(0.01) | 0.27<br>(0.04) |
| Grau.<br>n=21 | 9.987<br>(0.010) | 9.01<br>(0.01) | 0.27<br>(0.04) | 10.000<br>(0.010) | 9.02<br>(0.01) | 0.28<br>(0.05) |
| A.Ar.<br>n=39 | 9.977<br>(0.011) | 9.01<br>(0.01) | 0.29<br>(0.07) | 9.988<br>(0.009)  | 9.01<br>(0.01) | 0.29<br>(0.07) |
| A.m.<br>n=10  | 9.975            | 9.01           | 0.30<br>(0.04) | 9.982             | 9.01           | 0.30<br>(0.02) |

Las cloritas están presentes en los tres tipos de rocas, representando aproximadamente el 8% de los filosilicatos de la fracción limo y el 7% en la fracción arcilla, sin que se aprecien variaciones significativas en la razón clorita/ilita al cambiar de litología.

Las esmectitas sólo aparecen en la mitad superior de la serie y generalmente sus porcentajes son netamente inferiores a los de illita y clorita. Sus contenidos relativos son superiores en las rocas más groseras, en las que en algunos casos suponen el 15% de las fracciones finas. En la parte superior de la serie se encuentra un nivel de arenisca en el que la esmectita representa el 60% de los filosilicatos de la fracción limo y el 73% en la fracción arcilla. Presenta un valor de espaciado  $d_{000} = 1.5042 \text{ \AA}$ , propio de esmectitas dioctaédricas aluminicas, con un contenido en Fe+Mg de 0.8 átomos por semimalla (Desprairies, 1983). El test de Green-Kelly (1952) reveló que su composición es beidellítica, por lo que podría clasificarse como una beidellita ferrífera. El resto de esmectitas presentan efectos de difracción que indican cristalinidades bajas y podrían considerarse como interestratificados del tipo illita/esmectita en el sentido de Reynolds (1980).

El examen por **microscopía petrográfica** se ha centrado en las rocas de grano más grosero. Las areniscas estudiadas varían composicionalmente entre areniscas arcósicas y grauwasas feldespáticas, según la clasificación de Pettijohn (1957).

En general se caracterizan por presentar una textura granosostenida, donde la matriz es principalmente arcillosa. El esqueleto está formado funda-

mentalmente por cuarzo monocristalino y, en menor proporción, llegando incluso a ser accesorios, cuarzo policristalino, feldespatos (potásico y plagioclasa), fragmentos esquistosados (muy escasos y sólo presentes en la base del perfil), circones, turmalinas y apatitos. Los contactos entre los clastos son suturados e interpenetrados, y sus morfologías angulosas e irregulares, siendo la selección sufrida variable. Se observan también micas blancas detríticas bien desarrolladas, así como alguna biotita. Presentan distintos tipos de cementaciones, que no se reparten homogéneamente por el perfil: óxidos de hierro (goethita, hematites...), calcita, siderita, sílice y dolomita.

Las **areniscas arcósicas** son fundamentalmente subarcosas. Se encuentran principalmente en la base del perfil y por encima del tramo mineralizado. Presentan un esqueleto formado fundamentalmente por cuarzo monocristalino, de clastos angulosos e irregulares, aunque el grado de selección fue bueno. La matriz, mayoritariamente arcillosa, no supera el 15%. En las muestras situadas en la parte superior del perfil, de color verde grisáceo, aparece cemento dolomítico, y además aumenta el porcentaje en feldespato llegando en algunos casos a términos arcósicos.

En base a la alta proporción de clastos de cuarzo frente a fragmentos lábiles, se podría decir que la madurez del sedimento fue alta, y que el fluido del que derivó tenía poca densidad (escasa matriz detrítica frente al esqueleto).

Las **grauwasas feldespáticas**, desde un punto de vista textural, se diferencian de las anteriores fundamentalmen-

te por su mayor proporción de matriz arcillosa.

Las areniscas del «subtramo mineralizado», se caracterizan por su color verde grisáceo. La textura es muy irregular presentando un aumento notable en el contenido de material cementante. Este tiene una composición fundamentalmente dolomítica, con algún resto de calcita que hace suponer que la calcita original sufrió un proceso de dolomitización. Así en estas rocas, junto con clastos de cuarzo muy heterométricos (desde 0.05 mm hasta 0.6 cm), micas detríticas bien desarrolladas y lentejones de tamaño centimétrico formados por minerales de la arcilla y pequeños clastos de cuarzo, la dolomita llega a constituir una fase importante. Los citados lentejones probablemente son de origen sindeposicional (cantos blandos). Se observa además como algunos restos vegetales, muy abundantes, han sido sustituidos por carbonato.

En las muestras mineralizadas recogidas en áreas cercanas, se han identificado minerales de cobre (calcosina, bornita, calcopirita y covellina), que se presentan como cemento, sustituyendo a los carbonatos. También, en algunos casos, sustituyen a los restos vegetales.

La marcada heterometría del sedimento indica una baja madurez y el notable incremento en material cementante, refleja la importancia de los procesos postdeposicionales.

Hay una serie de **procesos generalizados en todo el perfil**, como son la cementación por óxidos de hierro que aparecen rellenando tanto huecos y fisuras como sustituyendo a la calcita y feldespatos y los procesos de silicificación, evidenciados por la presencia de

cuarzo microcristalino y por la recristalización de granos de cuarzo.

Por otra parte, el contenido en feldespatos de la roca se va incrementado hacia techo, y generalmente presentan evidencias de sericitización.

Rellenando fisuras se observan filosilicatos, bien cristalizados, incoloros y con colores de interferencia altos, probablemente neoformados a partir de fluidos en circulación, de los que también derivaron los óxidos de hierro asociados.

### Discusión

Los resultados de los análisis mineralógicos confirman el carácter esencialmente detrítico de la serie estudiada. El cuarzo, los feldespatos y los filosilicatos constituyen globalmente el 90% de las rocas estudiadas, cuyas diferencias más significativas se establecen en base a los porcentajes relativos de estos componentes. Las características morfológicas y texturales de la mayoría de los cristales de cuarzo y feldespatos indican que se trata de minerales heredados de un área fuente posiblemente de naturaleza plutónica, que han pasado a constituir el esqueleto de las rocas detríticas.

Respecto a los filosilicatos, las fases presentes en cualquier tipo de las rocas que forman el perfil son illita y clorita con claro predominio de la primera. El hecho de que en las argillitas la asociación en filosilicatos se reduzca casi exclusivamente a dichos minerales, podría ser indicativo de que la etapa evolutiva a que han llegado estos sedimentos es la correspondiente a una diagénesis avanzada, anquizona o zona

de transición entre la diagénesis y el metamorfismo (Dunoyer de Segonzac, 1969; Kisch, 1983), caracterizada por la denominada «facies de ilita y clorita». No obstante, esta misma asociación es la que domina en la matriz filosilicada de los niveles areniscosos de la serie, aunque también forman parte de la misma las esmectitas en la mitad superior del perfil, e incluso llegan a ser los filosilicatos más abundantes en alguna de las areniscas arcóscicas. La presencia de estas beidellitas ferríferas obliga a descartar la hipótesis evolutiva anterior, ya que al progresar la diagénesis las esmectitas desaparecen de la asociación mineralógica a temperaturas superiores a 70°C (Boles & Franks, 1979) y se transforman en ilitas o cloritas según el tipo de cationes disponibles en el sistema, pasando por las fases interestratificadas correspondientes. Otra posibilidad a considerar es que las esmectitas procedan de la alteración edáfica de los materiales plutónicos del área fuente, aunque la elevada cristalinidad que presentan en los niveles areniscosos donde son los filosilicatos dominantes, indica una escasa degradación durante el transporte e impone serias dudas a tal hipótesis.

De lo anteriormente expuesto se deduce que en los niveles que contienen esmectitas la diagénesis no ha sido muy avanzada y sí, por otra parte, se tiene en cuenta la similitud entre los parámetros cristaloquímicos de las ilitas de los diferentes tipos de rocas, se puede concluir, que las ilitas y muy probablemente las cloritas, son fases heredadas procedentes de un mismo tipo de área fuente ( $b_0$  similares), a las que los procesos sedimentarios no han afectado

significativamente (espaciados basales e índices de cristalinidad similares).

No obstante, en algunos niveles areniscosos, una pequeña proporción de las ilitas podría ser de neoformación, dando lugar así al mayor rango de variación en los parámetros cristaloquímicos detectado en algunos niveles de la serie. Por otra parte, la existencia de filosilicatos de neoformación ha sido comprobada en el estudio óptico, tanto rellenando fisuras de las rocas como constituyendo los productos de alteración sericitica de los feldespatos.

En la mitad inferior del perfil, los únicos filosilicatos presentes en cualquier tipo de roca son ilita y clorita de nuevo, pero dada la prácticamente nula variación de los parámetros cristaloquímicos de la fase dominante, sería aventurado invocar para estos niveles un tipo de evolución diferente a la del tramo superior.

Teniendo en cuenta las diferencias composicionales entre argillitas y areniscas como criterio para el reconocimiento de arcillas de neoformación (Wilson & Pittman, 1977), las esmectitas serían autigénicas. La presencia de esmectitas diagenéticas en areniscas ha sido registrada por diversos autores (Carrigy, 1971; Flesch & Wilson, 1974; Pittman, 1974; Wilson, 1974; Wilson & Pittman, 1977). Posiblemente el hecho de que su presencia se limite a los niveles areniscosos se deba a la mayor porosidad y permeabilidad de estos sedimentos, que ha permitido a las disoluciones diagenéticas generar esmectitas en un medio alcalino y rico en los cationes adecuados. Estos cationes pueden proceder del mismo sistema por descomposición de fases lábiles, o bien

de fuera del sistema, en cuyo caso una fuente probable podrían ser los productos de las reacciones diagenéticas en las argillitas intercaladas, mecanismo propuesto por Boles & Frank (1979) y Moncure et al. (1985), aunque la escasez de rocas de grano fino intercaladas lo hace poco factible. Por otra parte, la alcalinidad del medio y la disponibilidad de sílice para la formación de esmectitas está avalada por la presencia de cuarzo microcristalino y las evidencias de recristalización de granos detríticos de cuarzo observadas en el estudio óptico.

Las areniscas del «tramo mineralizado» presentan algunas características que las diferencian de sus equivalentes en el resto de la serie, tales como su contenido en dolomita, que en algunos niveles alcanza el 45% de la muestra, y sus razones cuarzo/feldespato y carbonatos/filosilicatos que en promedio son 2 y 4 veces respectivamente las correspondientes al resto de areniscas de perfil. Entre los filosilicatos, la razón clorita/ilita y los parámetros cristaloquímicos de esta última, no difieren significativamente de los del resto de la serie, centrándose la única distinción en la presencia de pequeñas cantidades de caolinita, que en ningún caso llega al 5% de los minerales de la arcilla, en cualquiera de las fracciones finas. Esta caolinita podría ser el resultado de la acción de las disoluciones ácidas ligadas a los fluidos mineralizantes sobre las fases lábiles de la arenisca.

El cemento dolomítico es claramente postdeposicional y ha reemplazado parcialmente al esqueleto de la arenisca original, tal como indican los bordes de reacción entre el cuarzo y carbonato, y

el descenso en la razón feldespato/cuarzo, coherente con la naturaleza más lábil de los primeros. Con respecto a la formación de cementos dolomíticos en areniscas, Morad et al. (1992) proponen un modelo para las areniscas del Buntsandstein de la Ibérica en la zona de Ateca, basado en la mezcla de aguas freáticas meteóricas y salinas marinas, que por las características paleogeográficas de estos depósitos podría ser aplicable a nuestro caso.

### Referencias

- Arribas, A. (1962): Mineralogía y metalogía de los yacimientos españoles de uranio: Epila (Zaragoza). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.(G)*, **60**, 229-236.
- Arribas, J. & Soriano, J. (1984): La porosidad en las areniscas triásicas (Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica). *Est. Geol.*, **40**, 341-353.
- Arribas, J. (1986): Sedimentología y diagénesis del Buntsandstein y Muschelkalk de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica (provincias de Soria y Zaragoza). Tesis Doc. Univ. Madrid, Madrid, España, 585 p.
- Aurell, M., Meléndez, A., San Román J., Guimerá, J., Roca, E., Salas, R., Alonso, A., Mas, R. (1992): Tectónica sinsedimentaria distensiva en el límite Triásico-Jurásico en la Cordillera Ibérica. III Congreso Español de Geología, Salamanca, 1992.
- Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doc. Univ. Granada, Granada, España, 398 p.
- Boles, J.R. & Franks, S.G. (1979): Clay

- diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journ. Sed Petrology*, **49**, 55-70.
- Carrigy, M.A. (1971): Lithostratigraphy of uppermost Cretaceous (Lance) and Paleocene strata of the Alberta Plains. *Res. Council Alberta Bull.*, **27**, 153 p.
- Cipriani, C., Sassi, F.P., Viterbo-Bassani, C. (1968): La composizione delle micachiarie in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petr.*, **12**, 25-62.
- Desprairies, A. (1983): Relation entre le paramètre  $b_0$  des smectites et leur contenu en fer et magnésium. Application à l'étude des sédiments. *Clay Min.*, **18**, 165-175.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1969): Les minéraux argileux dans la diagenèse-passage au métamorphisme. *Mem. Serv. Carte géol. Alsace Lorraine.*, **29**, 317 p.
- Flesch, G. & Wilson, M.D. (1974): Petrography of Morrison Formation (Jurassic) sandstone of the Ojito Springs Quadrangle, Sandoval Co, New Mexico. «Twenty-fifth New Mexico Geol. Soc. Field Conf. Guidebook, Central-Northern New Mexico», 197-210.
- Greene-Kelly, R. (1952): Identification of montmorillonoids. *Journ. Soil Sci.*, **4**, 233-337.
- J.E.N. (1976): Estudio geológico de la zona de Tabuena. ENADIMSA, 2 tomos, informe interno.
- Kisch, H.J. (1983): Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. **in** «Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, 2», G. Larsen and G.V. Chilingar, ed., Elsevier, Amsterdam, 289-493.
- Kübler, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, **2**, 385-397.
- Moncure, G.K., Lahan, R.W., Siebert, R.M., (1985): Origin of secondary porosity and cement distribution in a sandstone/shale sequence from the Frío formation (Oligocene). **in** «Clastic diagenesis», D.A. Mcdonald and R.C. Surdam, ed., *Am. Ass. Petrol. Memoir*, **37**, Tulsa, Okla, 434 p.
- Morad, S., Marfil, R., Al-Aasm, I.S., Gomez-Gras, D. (1992): The role of mixing-zone dolomitization in sandstone cementation: evidence from the Triassic Buntsandstein, the Iberian Range, Spain. *Sediment. Geol.*, **80**, 53-65.
- Pettijohn, F.J. (1957): Sedimentary rocks. ed. Croneis C., 718 p.
- Pittman, E.D. (1974): Origin of clay in sandstone evidence from scanning electron microscopy. *Amer. Assoc. Petroleum Geol. and Soc. Econ. Paleon. and Min. Ann. Mtg. Abstracts, San Antonio, Texas*, **1**, 71 p.
- Reynolds, R.C. (1980): Interstratified clay minerals. **In** «Crystal Structures of Clay Minerals and their x-ray identification», G.W. Brindley and G. Brown, ed. Mineralogical Society London, 249-303.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Profes. Paper.*, **391-c**, 31 p.
- Wilson, M.D. (1974): Common forms

of diagenetic clay in sandstones. *Amer. Assoc. Petroleum Geol. and Soc. Econ. Paleon. and Min. Ann. Mtgs. Abstracts., San Antonio, Texas*, **1**, 100-101.

Wilson, M.D., & Pittman, E.D. (1977):

Authigenic clays in sandstones: recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Jour. Sed. Petrology*, **47**, 3-31.



## Mineralogía, Geoquímica e Inclusiones fluidas del yacimiento de fluorita de Ruego (Bielsa, Huesca).

Isabel FANLO GONZALEZ, Ignacio SUBIAS PEREZ, Constanza FERNANDEZ-NIETO

Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra.  
Universidad de Zaragoza. Pl. San Francisco s/n. 50.009 ZARAGOZA.

**Abstract:** The Ruego mine is a fluorite vein with disseminated sulphides and it is enclosed in the Bielsa granite in the Central Pyrenees. It fills the Liena fault generated during late Hercynian movements. The vein contains fluorite associated to subordinate pyrite, sphalerite, chalcopyrite, galena.

Mineral assemblages combined with fluid inclusion and geochemical data indicate a possible environment of vein formation of  $T_h = 173^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.5$  and a  $\log f\text{O}_2 = -46.2 \pm 0.5$ . From REE data it has been deduced that fluorites are deposited in an open environment. All fluorite samples show a pronounced enrichment in LREE suggesting an early stage of crystallization.

**Key words:** central Pyrenees, fluorite, LREE, fluid inclusions

**Resumen:** La mina de Ruego es un filón de fluorita con sulfuros diseminados que encaja en el granito de Bielsa. Las menas se encuentran rellenando la falla de Liena, generada durante la tectónica tardihercínica. La asociación mineral está compuesta por fluorita y pequeñas cantidades de galena, pirita, esfalerita y calcopirita.

La asociación mineral, junto con los datos geoquímicos y de inclusiones fluidas sugieren un ambiente de formación de  $T_h = 173^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.5$ ,  $\log f\text{O}_2 = -46.2 \pm 0.5$ . El estudio de REE permite deducir que la fluorita se formó a partir de un fluido de composición homogénea que circuló en un medio abierto. Todas las muestras de fluorita presentan un acusado enriquecimiento en LREE, lo que sugiere que el fluido mineralizador estaba poco evolucionado.

**Palabras clave:** Pirineo central, fluorita, LREE, inclusiones fluidas

### Introducción y situación geológica

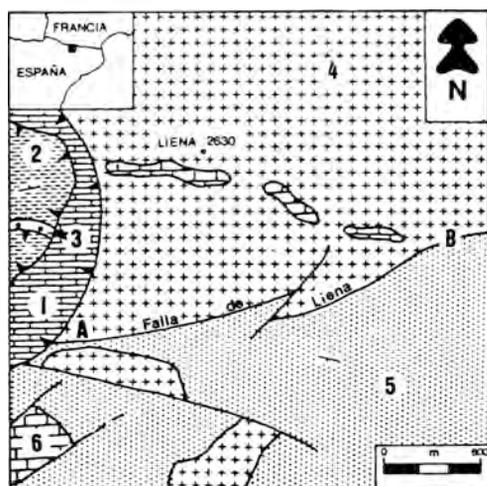
El objetivo del presente trabajo es la caracterización mineralógica y geoquímica del yacimiento de fluorita de Ruego, que pertenece al complejo minero de Bielsa-Parzán situado al NW de Bielsa (Huesca), en los Pirineos Centrales.

Desde un punto de vista geológico este área se sitúa en la Zona Axial paleozóica

de los Pirineos Centrales (Seguret, 1970). Esta limitada al norte por la Falla Norpirenaica y al sur por la Zona Surpirenaica, caracterizada por cabalgamientos de covertera de dirección sur, despegados del zócalo paleozóico (Mattauer & Seguret, 1971). En resumen, esta zona se encuentra dentro del Manto de Gavarnie.

En este área afloran materiales del Devónico inferior, medio y superior y

facies graníticas pertenecientes al batolito de Bielsa, afectados por la orogenia Hercínica. Rios et al. (1979) describen cuatro fases de deformación hercínicas en el Pirineo; en la zona de estudio se reconocen pliegues E-W (fase hercínica principal), así como estructuras domáticas que pueden ser el resultado de la intrusión del granito de Bielsa. Las condiciones de afloramiento de estas intrusiones están controladas por los materiales detríticos permotriásicos que cubren los contactos originales y por la Orogenia Alpina (Fig. 1).



**Figura 1:** Contexto geológico de la mina de fluorita de Ruego (modificado de Van Lith, 1965). 1=calizas del Devónico inferior; 2=pizarras del Devónico medio y superior; 3=calizas del Devónico superior; 4=granito de Bielsa; 5=red beds permíicas; 6=calizas cretácicas; A=mina de Ruego; B=minas de Parzán.

### Descripción del yacimiento

El yacimiento de fluorita de Ruego es un filón encajado en el batolito de Bielsa. La fluorita rellena una fractura asociada a la falla de Liena, generada durante los

movimientos tardihercínicos (Van Lith, 1965). El filón tiene una corrida de 65 m y un espesor de 2 m. La mena es fluorita blanco-amarillenta, con sulfuros diseminados cerca de la roca encajante.

El granito encajante del filón presenta un avanzado estado de alteración del feldespato potásico, así como una fuerte silicificación que origina una estrecha (15 cm) e irregular banda de cuarzo a lo largo del hastial sur.

### Mineralogía y geoquímica del yacimiento

La asociación mineral del yacimiento de Ruego está constituida por fluorita, la mena principal, junto a pequeñas cantidades de galena, esfalerita, pirita y calcopirita. Los análisis químicos de los diferentes sulfuros se han realizado con una microsonda electrónica Cameca SX-50<sup>1</sup>. Con el objeto de detectar la existencia de posibles zonaciones composicionales se realizaron análisis puntuales sobre diferentes granos de varias secciones pulidas, así como varios análisis en distintas zonas de un mismo grano.

La **pirita** aparece de dos formas diferentes: a) como cristales idiomorfos, incluidos siempre en galena y esfalerita y b) como masas irregulares, junto a esfalerita o incluidas en galena. Los datos analíticos (n=25) de ambos tipos de pirita son similares: Co ( $677 \pm 76$  ppm), Ni ( $395 \pm 85$  ppm), As ( $775 \pm 261$  ppm), Ag ( $325 \pm 129$  ppm). No se han detectado cantidades significativas de Au, Bi y Sb.

Se ha proyectado la relación Co/Ni

<sup>1</sup> Los datos analíticos detallados pueden ser facilitados por los autores a cualquier investigador interesado.

de las piritas en el diagrama de Loftus-Hill & Solomon (1967), observándose que los valores de dicha relación están situados dentro del dominio hidrotermal.

La **esfalerita** es de color claro y presenta texturas del tipo «chalcopyrite disease» (Barton & Bethke, 1987). Generalmente se encuentra rodeada por galena, si bien, ocasionalmente, se observan pequeños granos de galena incluidos en esfalerita. Por otra parte, se puede observar al microscopio un cierto solapamiento entre la pirita y la esfalerita.

De los datos analíticos (n=36), se deduce:

a) El contenido en Zn es  $64,90 \pm 0,58\%$ , siendo el contenido en Fe bajo ( $0,56 \pm 0,14\%$ ).

b) El contenido en Cd es homogéneo ( $0,18 \pm 0,03\%$ ).

c) El Ga, Ge, Mn e In están por debajo del límite de detección de la rutina analítica.

La **calcopirita** aparece siempre como pequeñas inclusiones en el interior de esfalerita o incluso dentro de cristales de galena. Se han identificado dos tipos de texturas: inclusiones distribuidas al azar (tipo «dusting»), e inclusiones con morfología de gotas que muestran una orientación preferente según direcciones cristalográficas (tipo «blebs»). Tanto Barton & Bethke (1987) como Sugaki et al. (1987) mantienen que estas texturas son el resultado de un reemplazamiento de una esfalerita rica en Fe, por un agregado de calcopirita y esfalerita con un contenido en Fe menor.

La **galena** aparece en forma masiva, englobando al resto de los minerales metálicos, y a menudo reemplazándolos. Su contenido en Bi ( $872 \pm 154$ ) es muy similar al que presentan los «yacimientos

proximales» de Vall de Ribes (Ayora & Cardellach, 1981), mientras que no se han detectado cantidades significativas de Ag, Sb, Cd y Mn.

La **fluorita** podría ser el último mineral en formarse y aparece en forma masiva, con sulfuros dispersos solamente en las zonas próximas a los hastiales.

### Modelos de distribución de REE en la fluorita

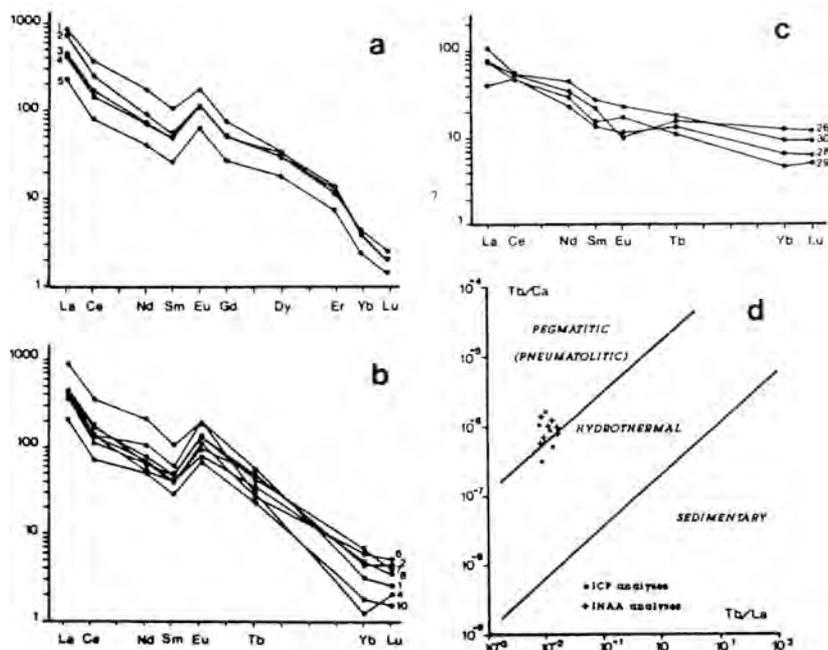
Se han recogido muestras de fluorita tanto del centro como del borde del filón, y se ha analizado su contenido en lantánidos (REE). Siete de las muestras se han analizado por ICP, en el Royal Holloway and Bedform New College de la Universidad de Londres, siguiendo el método de Walsh et al. (1981), y cinco muestras (algunas de ellas duplicadas), mediante INAA en Activation Laboratories (Ontario, Canada). El objetivo de realizar análisis por ambos métodos fue comparar los valores de Tb calculados a partir de los datos de ICP, utilizando la fórmula que propone Herrero (1989) en su Tesis Doctoral y el contenido en Tb obtenido por INAA; los valores obtenidos son prácticamente coincidentes. Por otra parte, sólo se ha determinado el contenido en Ca de la fluorita en las muestras analizado por INAA, mientras que en las muestras analizadas por ICP se ha utilizado en los cálculos el contenido estequiométrico.

Es de destacar, en primer lugar, el importante contenido en lantánidos (0,13%), principalmente de La (0,11%), de estas fluoritas, lo que las convierte en un potencial yacimiento de REE. Esta característica les da un carácter singular

en relación con las fluoritas de los distintos distritos europeos (Asturias, Harz, Macizo Central Francés, Alpes, Pirineos, Catalánides).

Los espectros de distribución de REE normalizados con la condrita de Boynton (1984), se recogen en la figura 2. Se puede observar en ellos una gran concentración de lantánidos ligeros (LREE) lo que origina un espectro decreciente con el número atómico, característico, según Ganzeyev & Sotkskov (1976), de fluoritas hidrotermales. El fraccionamiento global (La/Yb) oscila entre 92,03 y 518,52 y la relación La/Sm entre 11,67 y 22,67, lo que indica un bajo grado de fraccionamiento. Möller et al., (1976) indican que la concentración preferente de LREE sugiere una cristalización de la

fluorita a partir de un fluido poco fraccionado, puesto que los complejos que forman los LREE son más débiles que los formados por los lantánidos pesados (HREE). Según Möller (1991), la relación Ca/ligando permite clasificar los fluidos en «normales» ( $Ca/ligando \gg 1$ ) y «enriquecidos en ligando» ( $Ca/ligando < 1$ ), siendo la composición de los primeros prácticamente homogénea. Los espectros de las diferentes muestras de Ruego se pueden clasificar como «normales» y el hecho de que las curvas de normalización de las muestras procedentes del borde y del centro del filón sean similares, indica que la composición del fluido mineralizador se mantuvo prácticamente constante, lo que confirma la hipótesis de Möller.



**Figura 2:** a) espectros de normalización de las fluoritas analizadas por ICP; b) espectros de normalización de las fluoritas analizadas por INAA; c) espectros de normalización de las muestras de granito; d) situación de las muestras de fluorita de la mina de Ruego en el diagrama de variación de Möller et al. (1976).

Se han realizado muestras de tres secciones del filón, siguiendo la metodología de Möller & Morteani (1983). La relación La/Yb no sigue una secuencia de fraccionamiento normal y, además, no se observa una relación lineal entre los cocientes Tb/La y Tb/Ca en ninguno de los perfiles realizados; estas observaciones permiten deducir que el depósito de la fluorita se produciría a partir de una «fuente infinita», que provocaría la puesta en circulación de aportes de fluido, en unas condiciones de P-T-X relativamente constantes.

Se ha analizado el contenido en REE de 4 muestras del granito encajante con el objeto de compararlas con las fluoritas. Como se puede observar en la figura 2 los espectros del granito y de la fluorita se diferencian notablemente en su contenido de LREE: la suma de los LREE + Tb en las muestras de fluorita es aproximadamente diez veces mayor que el contenido de dichos elementos en el granito.

Möller et al., (1976) utilizaron los cocientes Tb/La y Tb/Ca para la construcción de un variograma que permitiera inferir las condiciones de depósito y génesis de los yacimientos de fluorita. Se han proyectado en dicho variograma las muestras analizadas, situándose la mayoría de ellas en el dominio pegmatítico cerca del límite con el campo hidrotermal (Fig.2d). Este hecho contrasta fuertemente con las observaciones de campo, mineralógicas y texturales, así como con los demás datos geoquímicos obtenidos, que apuntan hacia un origen hidrotermal del yacimiento. Esta aparente contradicción podría explicarse teniendo en cuenta que durante la alteración del granito, el fluido mineralizador se enriquecería en

REE; sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la fluorita y el granito de Ruego difieren en el contenido de LREE + Tb. Alderton et al., (1980) y Leroy & Turpin (1988) cuando estudian el comportamiento de los REE durante los procesos de alteración de granitos, afirman que los LREE son lixiviados durante los procesos de alteración sericitica y argilitica. En el caso de que los procesos de alteración hubieran tenido en Ruego unos efectos similares, se podría explicar que las muestras de fluorita se situarían en el dominio pegmatítico del diagrama de variación citado.

Por otra parte, todas las muestras de fluorita presentan anomalías positivas en Eu ( $3,80 \pm 1,7$ ) y negativas en Ce ( $0,51 \pm 0,08$ ) y existe una correlación negativa entre ambas anomalías que puede considerarse significativa; este hecho permite deducir que la  $fO_2$  controló dichas anomalías y que, por lo tanto, son características de la solución mineralizadora. La presencia de estas anomalías permite inferir que la  $fO_2$  fue lo suficientemente elevada como para que las especies dominantes de estos elementos fueran  $Eu^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ .

### Inclusiones fluidas

Los ensayos microtermométricos se realizaron en muestras de fluorita, mediante una platina calentadora-refrigeradora Chaixmeca acoplada a un microscopio ZEISS provisto de objetivos LEITZ 50x y OLYMPUS 80x. A los datos obtenidos se les aplicó el programa Halwat (Nicholls & Crawford, 1985), que permite conocer ciertas variables de cada inclusión, considerando que la solución se comporte como un sistema formado por NaCl y agua.

Los datos se han obtenido del estudio de 110 inclusiones primarias (Roedder, 1984). Se han podido identificar dos tipos de inclusiones: monofásicas con solución acuosa y bifásicas, que son las más abundantes, con solución acuosa y burbuja de gas a temperatura ambiente. Las primeras tienen pequeño tamaño ( $3\mu$ ) y forma redondeada, mientras que las últimas presentan una morfología irregular, mayor tamaño ( $10\text{-}15\mu$ ) y un grado de relleno que oscila entre 0,8 y 0,95. No se han encontrado evidencias microtermométricas de presencia de  $\text{CO}_2$ .

Las temperaturas eutécticas, siempre inferiores a  $-20,8^\circ\text{C}$ , indican la presencia de diversos electrolitos en disolución además del Na. La salinidad, deducida a partir de las medidas de la temperatura de fusión del hielo, oscila entre 11,83 y 26,38 % en peso eq. NaCl (Fig. 3a). A una temperatura de  $-24^\circ\text{C}$  se ha observado una reorganización brusca de los sólidos, lo que se ha interpretado como el punto de fusión de la hidrohálita.

Todas las inclusiones homogeneizan en estado líquido. Las temperaturas de homogeneización se muestran en la figura 3b y se sitúan en un amplio rango que oscila entre  $142$  y  $201^\circ\text{C}$ , con un máximo situado entre  $175$  y  $185^\circ\text{C}$ . La densidad varía entre  $0,97$  y  $1,09\text{ g/cm}^3$ .

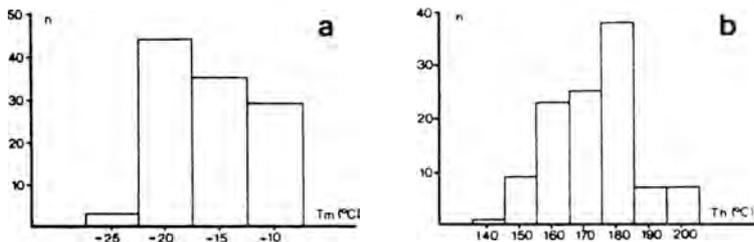
La profundidad mínima de formación del yacimiento calculada mediante el uso del ábaco de Haas (1971), que utiliza los valores de  $T_h$  y salinidad, oscila entre  $50$  y  $70\text{ m}$ , y puesto que no hay evidencias de ebullición de fluidos, la presión de homogeneización para el valor medio de  $T_h$  está cercana a los  $90\text{ bares}$ .

La figura 4 muestra la relación entre la salinidad y la temperatura de homogeneización para el yacimiento de Ruego. La característica más llamativa es la existencia de un amplio rango de salinidades, que puede ser interpretado como una variación en la salinidad del fluido cuando éste va reaccionando con las rocas encajantes.

### Condiciones de formación del yacimiento de Ruego.

El estudio textural junto con los datos geoquímicos obtenidos, permiten conocer de forma aproximada las condiciones físico-químicas de formación del depósito de Ruego.

Teniendo en cuenta que la pirita coexiste parcialmente con la esfalerita, se ha calculado la  $f\text{S}_2$  utilizando las ecuaciones de Craig & Vaughan (1986). El  $\log f\text{S}_2$  oscila entre  $-18,16$  y  $-18,19$ . A partir de este dato, teniendo en conside-



**Figura 3:** Datos de inclusiones fluidas de la mina de Ruego (en  $^\circ\text{C}$ ): a) temperaturas de fusión del hielo; b) temperaturas de homogeneización.  $n$ = número de inclusiones estudiadas.

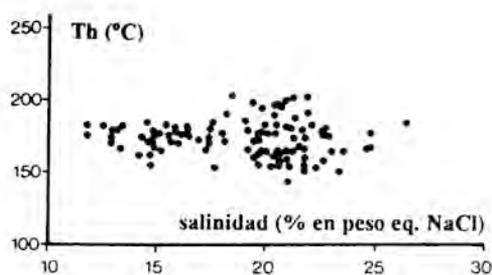


Figura 4: Diagrama Th/salinidad expresada en % en peso de eq. NaCl.

ración la ecuación de Robie et al. (1978):  $\text{FeS} + \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeS}_2 + \text{H}_2$ , y para una actividad del  $\text{H}_2\text{S}$  de 0,001 (Ohmoto, 1972), se ha calculado la  $f\text{O}_2$  obteniéndose un rango de valores que oscila entre -46,5 y -45,4. Hay que señalar que los cálculos aquí efectuados se han realizado en base a la Th media de las inclusiones fluidas de la fluorita, que sería, al menos, la temperatura mínima de formación de la esfalerita.

La temperatura de fusión de la hidrohilita permite conocer que la relación  $\text{NaCl}+\text{KCl}/\text{CaCl}_2$  es de 2/1, aproximadamente (Borisenko, 1977, en Shepperd et al., 1985). Puesto que la solución mineralizadora provocó el desarrollo de procesos de alteración en el granito, puede estimarse el valor del pH de la misma mediante la aplicación de la ecuación de Montoya & Henley (1976); así, partiendo de los datos microtermométricos (Th, molalidad, salinidad, temperatura de fusión de la hidrohilita) y utilizando las relaciones termométricas de Fournier (Truesdell, 1984), se ha obtenido la molalidad del potasio ( $m_{\text{K}^+} = 0,23$ ). La actividad del potasio se puede calcular teniendo en cuenta que el logaritmo de su coeficiente de actividad es -1.07 (Helgeson, 1969). A partir de este conjunto

de datos se obtiene un valor de 5.6 para el pH de la solución mineralizadora.

### Conclusiones

En base al conjunto de datos aportados anteriormente, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

--- El filón de fluorita de Ruego está rellenando una fractura asociada a la falla de Liena que afecta al granito de Bielsa. Las rocas ígneas presentan un avanzado estado de alteración en los hastiales de la mineralización.

--- Teniendo en cuenta los datos mineralógicos, texturales, geoquímicos y termobarométricos, se podría deducir que la formación del yacimiento se produjo a partir de un fluido de elevada salinidad y a una temperatura entre 201 y 142°C, con una  $f\text{O}_2$  que oscila entre -46,49 y -45,41, un pH aproximado de 5.6 y a una presión mínima estimada de 90 bares.

--- El importante contenido el lantánidos (0,13%) que presentan las fluoritas de Ruego, es en sí mismo una característica que las diferencia de otros distritos europeos de fluorita. Así mismo, permite considerar estas fluoritas como un yacimiento potencial de REE.

--- El alto contenido en LREE que presentan las fluoritas sugiere que la cristalización de las mismas se produjo a partir de un fluido poco evolucionado. Por otra parte, la similitud de los espectros de las distintas muestras de fluorita permite inferir que la concentración de LREE en este fluido fue prácticamente homogénea durante el depósito de dicho mineral y que circuló por un medio abierto.

--- La presencia de anomalías, positiva en Eu y negativa en Ce, informa de

que la  $fO_2$  fue lo suficientemente elevada como para que las especies dominantes de estos elementos fueran  $Eu^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ . Además, la correlación negativa entre ambas anomalías indica que la  $fO_2$  controló dichas anomalías y que, por lo tanto, son características de la solución mineralizadora.

--- Si bien todos los datos apuntan hacia una génesis hidrotermal de este yacimiento, las muestras de fluorita se sitúan en el dominio pegmatítico del diagrama de Möller et al (1976). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que los procesos de alteración del granito producen un enriquecimiento de LREE + Tb en la fluorita y que ésta precipitaría muy pronto sin dar lugar a la evolución del sistema.

--- En resumen, el yacimiento de fluorita de Ruego se formó a partir de un fluido hidrotermal que alteró las rocas graníticas. A partir de dicho fluido se produjo el depósito de sulfuros y, posteriormente, se formó la fluorita.

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Prof. Möller (Hahn-Meitner-Institut, Berlin) sus valiosas sugerencias y a los Prof. Fenoll (Universidad de Granada) y Fontboté (Universidad de Ginebra) la revisión crítica del manuscrito original. Los análisis de microsonda electrónica fueron realizados en los Servicios Técnicos de la Universidad de Oviedo. El trabajo ha sido financiado con el proyecto P CB-4/89 del CONAI (Diputación General de Aragón).

### Referencias

- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A., Potts, P.J. (1980): Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 149-165.
- Ayora, C & Cardellach, E. (1981): Mineralogía y zonación de los yacimientos filonianos de la Vall de Ribes (Pirineos Orientales). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **2**, 227-244.
- Barton, P.B. & Bethke, P.M. (1987): Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and Epidemiology. *Am. Min.*, **72**, 451-467.
- Boynnton, W.V. (1984): Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteoritic studies. in: Henderson, P. (ed). Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, 63-107.
- Craig, J.R. & Vaughan, D.J. (1986): Ore mineral stabilities. NATO Advanced Study Institut: Geochemistry of hydrothermal ore forming processes. Salamanca, Spain.
- Ganzeyev, A.A. & Sotkskov, Y.P. (1976): Rare earth elements in fluorites of different origin. *Geokhimiya*, **3**, 330-395.
- Haas, J.L. (1971): The effect of salinity on the maximum thermal gradient of hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Econ. Geol.*, **66**, 940-946.
- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, **267**, 729-804.
- Herrero, J.M. (1989): Las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya: Mineralogía, Geoquímica y Metalogenia. Tesis Doctoral. Universidad de Bilbao. 285p.
- Leroy, J.L. & Turpin, L. (1988): REE, Th and U behaviour during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment. *Chem. Geol.*, **68**, 239-251.

- Loftus-Hill, G. & Solomon, M. (1967): Cobalt, Niquel and Selenium in Sulphides as indicator of ore genesis. *Min. Dep.*, **2**, 228-242.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C., Treuil, M. (1976): Cryteres d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides-application au gite de Maine (71-Cordesse, France). *Min. Dep.*, **11**, 357-379.
- Mattauer, M. & Seguret, M. (1971): Les relations entre la chaîne des Pyrénées et le Golfe de Gascogne. **in:** Histoire structurale du Golfe de Gascogne, Ed. Techip, Paris, IV.4 1-24.
- Möller, P. (1991): REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: Pagel, M. and Leroy J.L. (eds.) Source, Transport and Deposition of Metals. Proceedings of 25th years S.G.A. anniversary meeting, 17-20.
- Möller, P., Parekh, P.P., Schneider, J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluospar genesis. *Min. Dep.*, **11**, 111-116.
- Möller, P. & Morteani, G. (1983): On the geochemical fractionation of Rare Earth Elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. **in:** Prof. S.S. Augustithits, (ed). The significance of trace elements in solving petrogenetics problems & controversies, Theophrastus publications, S.A., 747-792.
- Montoya, J.W. & Henley, J.J. (1976): Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. *Econ. Geol.*, **70**, 557-594.
- Nicholls, J. & Crawford, M.L. (1985): Fortram programs for calculations of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geosciences*, **11**, 619-645.
- Ohmoto, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, **67**, 551-578.
- Potter, R.W. & Brown, D.L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1421-C**, 1-36.
- Rios, L.M., Beltran, F.J., Lanaja, J.M., Marín, F.J. (1979): Contribución a la geología de la Zona Axial Pirenaica, valle del Cinca y Esera, provincia de Huesca. *Acta Geol. Hisp. Homenaje a Lluís Solé i Sabaris*, **14**, 271-279.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., Fisher, J.R. (1978): Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298.15°K and 1 bar (10 pascals) pressure and higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1452**, 1-456.
- Roedder, E. (1984): Fluid Inclusions. **in:** Ribbe, P.H. (ed.) Mineral. Soc. Am. **12**: 644 p.
- Seguret, M. (1970): Etude tectonique des nappes et séries décollées de la partie centrale du versant sud des Pyrenées. Caractère synsédimentaire, role de la compression et de la gravité. These Fac. Sc. Montpellier, 224p.
- Shepperd, T.J., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M. (1985): A practical guide to Fluid Inclusion studies. Ed. Blackie, 239 p.
- Sugaki, A., Kitakaze, A., Kojima, S. (1987): Bulk compositions of intimate intergrowths of chalcopyrite and

- sphalerite and their genetic implications. *Min. Dep.*, **22**, 26-32.
- Truesdell, A.H. (1984): Chemical geothermometers for geothermal exploration. **in**: Robertson, J.M. (ed.) *Rev. in Econ. Geol.*, **1**: 31-43.
- Van Lith, L.G.J. (1965): Geology of the Spanish part of the Gavarnie Nappe (Pyrenees) and its underling sediments near Bielsa (Province of Huesca). *Geol. Ultraiectina*, **10**, 1-64.
- Walsh, J.N., Buckley, F., Barker, J. (1981): The simultaneous determination of the Rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.*, **33**, 141-153.

## Las mineralizaciones de fluorita del Portalé (Pirineo aragonés): aplicación del estudio de inclusiones fluidas y distribución de REE en el desarrollo de una nueva hipótesis genética.

Ignacio SUBIAS PEREZ, Constanza FERNANDEZ-NIETO y Manuela MARTIN GUILLEN

Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra.  
Univ. de Zaragoza. Plza. San Francisco s/n. ZARAGOZA 50009. fax: (9)76 565852

**Abstract:** The Portalé fluorite mining area (Rosario, Aguilas, Aneou and Elisita mines) occurs in the bordering zone between Spain and France and is hosted by the diferents facies belong to Lower Carboniferous. Silicification of wall rocks is common and very intense. Li-bearing donbassite occurs very often.

Microthermometric measurements on 94 two-phase, water rich inclusions yielded mean Th values of 138°C. Salinity ranges from 4.2 to 11.6% eq wt percent NaCl.

The fluorite REE content is quite low and La/Yb ratios reflect the dominant trend of HREE enrichment. It can be observed a typical remobilization normalized patterns as well as Tb/La ratios showing an increase fractionation from Rosario to Elisita.

Taking into account all these data a new genetic model is given: ore-forming fluid would be related to granitic activity and it would be able to carry enough Li and F amounts, being the most important depositional mechanism the interaction between ore-forming fluid and wall rocks which provide the necessary amount of Ca to form fluorite.

**Key words:** Central Pyrenees, vein, pockets, fluorite, fluid inclusions, rare earth elements.

**Resumen:** Las mineralizaciones de fluorita del Portalé constan de varias minas, situadas en la zona fronteriza entre España y Francia y encajadas en las diferentes facies del Carbonífero inferior. Las rocas encajantes se presentan intensamente silicificadas, y con frecuencia contienen acumulaciones de donbasitas ricas en Li junto a las mineralizaciones.

Se recogieron muestras de fluorita en las minas Rosario, Aguilas, Aneou y Elisita, sobre las que se realizaron 94 medidas microtermométricas en inclusiones acuosas bifásicas, obteniéndose unos valores medios de Th de 138°C. La salinidad oscila entre 4.1 y 11.5 % en peso eq NaCl.

El contenido en REE en las fluoritas es bajo y la relación La/Yb refleja una tendencia al enriquecimiento en HREE. Se obtienen típicos espectros de removilización, así como una relación Tb/La que muestra un aumento del fraccionamiento desde la mina Rosario a la Elisita.

Teniendo en cuenta todos los datos se postula una nueva hipótesis genética: el fluido mineralizador estaría relacionado con la actividad granítica, siendo portador tanto de F como de Li. El depósito de la fluorita estaría provocado por la interacción del fluido mineralizador con la roca de caja, que aportaría el Ca necesario.

**Palabras clave:** Pirineo central, filón, bolsadas, fluorita, inclusiones fluidas, tierras raras.

## Introducción

Los yacimientos de fluorita del Portalé se encuentran situados en la zona axial del Pirineo central a ambos lados de la frontera hispano-francesa y dentro de un área localizada a unos 65 Km al sur de Pau (Francia) y a unos 80 Km al norte de Huesca (España).

Estos yacimientos fueron descubiertos por Descloizeaux (1843), que hizo una descripción de los mismos, haciendo énfasis en la presencia de topacio sobre las caras de algunos cristales de fluorita. Calderón (1910) afirma que la fluorita extraída de estos yacimientos se utilizaba para la fabricación de porcelana en la Real Fábrica del Retiro.

A pesar de que estos yacimientos se explotan actualmente de forma estacional, no se dispone de datos sobre su importancia económica. Las estadísticas mineras españolas cifran la producción de estas minas durante el periodo comprendido entre 1960 y 1980 en unas 20.000 Tm, estimando sus reservas en unas 21.000 Tm de  $\text{CaF}_2$ . La producción anual del periodo 1980-84 oscilaba entre 500 y 750 Tm/año, con una ley del 70% en  $\text{CaF}_2$ .

## Contexto geológico

El área estudiada pertenece a la unidad estructural denominada Manto de Gavarnie que, en la zona de estudio (Fig. 1), se compone de materiales pelíticos y carbonatados pertenecientes al Devónico y Carbonífero (Dalloni, 1910; Wensink, 1962; Mirouse, 1962; Rios et al., 1983; Bixel et al., 1985; Subías et al., 1987 y 1990).

Todo este conjunto de materiales

sedimentarios está afectado por la orogenia Hercínica (Wensink, 1962; Valero, 1974; Muller & Roger, 1977; Rios et al., 1983 y Bixel et al., 1985). Si bien existe una cierta discusión sobre la edad de estas deformaciones hercínicas, se podría afirmar que tienen una edad Westfaliense, aunque, según Bixel et al. (1985) «existen signos premonitorios de este ciclo en el Devónico superior».

Posteriormente se produce el emplazamiento del granito de Cauterets-Panticosa que perturbó ligeramente la estructura hercínica y produjo una estrecha aureola de metamorfismo de contacto. Debon (1975) considera que este granito es tarditectónico y tiene una edad de emplazamiento de unos 290 MA.

En el área del Portalé afloran materiales del Devónico inferior y del Carbonífero inferior (Fig. 2). Los primeros están constituidos por una secuencia de pizarras con algunas intercalaciones areníticas y carbonatadas, mientras que

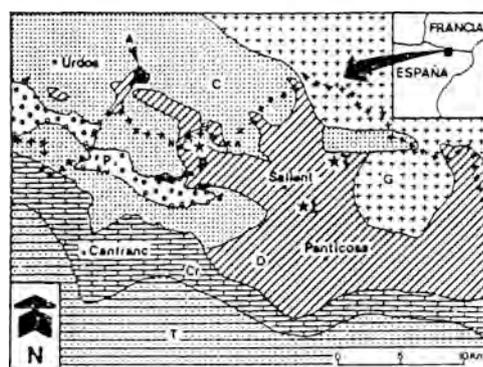


Figura 1: Esquema geológico del área Salient-Canfranc, en donde se señalan los principales yacimientos de fluorita. D: Devónico; C: Carbonífero, P: Pérmico, G: granito de Cauterets-Panticosa, A: andesitas del Midi d'Ossau, L: mina de Lanuza, T: indicios de Tebarray y P: minas del Portalé.

los segundos se caracterizan por la presencia de liditas, calizas nodulosas y calizas. Todo el conjunto carbonatado está afectado por una intensa silicificación.

Desde el punto de vista estructural, los materiales anteriormente descritos forman parte del flanco invertido del anticlinorio de Peyreget, fácilmente reconocible puesto que el Devónico yace sobre las calizas del Carbonífero inferior (Fig. 2). Esta estructura presenta una dirección N130°E y puede ser asignada a la fase principal de deformación hercínica.

Las estructuras pertenecientes a esta fase se encuentran afectadas por pliegues de dirección N70-80°E de la tercera fase hercínica, cuyas dimensiones son muy variables, desde métricos a hectométricos. Por otra parte, en el sector del Portalet puede observarse la presencia de numerosas fallas de dirección subpa-

ralela a la de la etapa hercínica principal, que normalmente actúan como calbagamientos. Algunos autores (Muller & Roger, 1977 y Martin, 1979) afirman que este conjunto de fracturas han rejugado en el Alpino.

### Descripción de las mineralizaciones

La mineralización está constituida por fluorita, cuarzo, calcita y filosilicatos en todos los afloramientos.

El cuarzo, producto de los procesos de silicificación, reemplaza a la roca caliza original y adquiere un notable desarrollo. Posteriormente al depósito del cuarzo, se produce la formación de una paragénesis de filosilicatos constituida principalmente por pirofilita, interestratificados de tipo rectorita y tosudita, y una variedad de clorita rica en Li, la donbasita (Fanlo et al., 1991 y González López et al., en prensa). La fluorita es el siguiente mineral en aparecer rellenando fracturas y/o cavidades de disolución producidas durante la silicificación. La calcita finaliza el relleno de dichas cavidades; en algunos puntos se observa que este mineral puede ser anterior a la fluorita.

La mineralización encaja en las calizas carboníferas, afectadas por procesos de silicificación, desarrollados tanto a favor de planos de estratificación como de fracturas de dirección E-W. Estos procesos son tan intensos que dan lugar a masas de cuarzo de espesores de decenas de metros, netamente discordantes con la estratificación. Martin (1979) afirma que el límite inferior de la silicificación viene marcado por las cavidades de disolución anteriormente

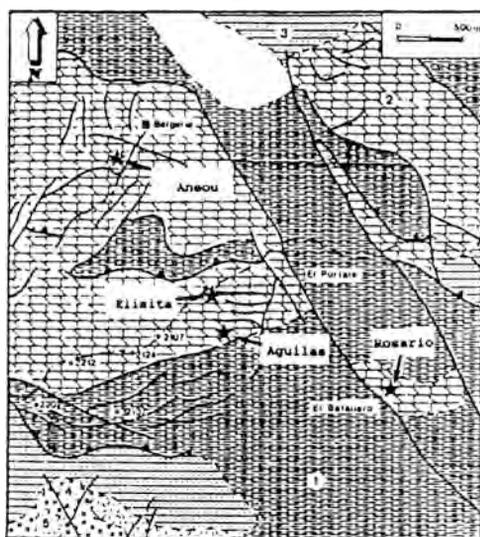


Figura 2: Mapa geológico del Portalet y situación de las principales mineralizaciones estudiadas. 1: Devónico inf., 2: Carbonífero inf., 3: Carbonífero sup., 4: Pérmico, 5: andesitas.

citadas. Se ha comprobado que 1 m por debajo de estas cavidades aparece la silicificación, si bien con un menor desarrollo; en ocasiones se observa el hecho descrito por el citado autor, aunque se piensa que es producido más por un desarrollo diferencial del proceso que por la existencia de una barrera física. Se deduce que la relación entre el proceso de silicificación y la fluorita es constante: no se han encontrado cuerpos mineralizados sin la presencia más o menos cercana de la silicificación.

Se han distinguido tres tipos de morfologías en las mineralizaciones de fluorita del Portalé: **filoniana**, en **bolsadas** y **diseminada**.

La mineralización **filoniana**, denominada Elisita, aparece rellenando una fractura de dirección N105°-110°E, 70°N. En la parte inferior de las labores se observa que el filón encaja en las calizas carboníferas, mientras que en la zona superior pone en contacto estas calizas con las pizarras de la facies Formigal, pertenecientes al Devónico inferior. La potencia del filón de fluorita oscila entre 10 y 85 cm, observándose la máxima potencia en las labores inferiores, y la corrida es de unos 200 m. Por otra parte, existen indicios evidentes de movimientos de la fractura posteriores a la mineralización, como son estrías de falla o brechificación en la fluorita e incluso rellenos de fluorita en pequeñas fracturas de dirección N 270° E, más tardías. La distribución de la mena es muy irregular: unas veces aparece como pequeños lentejones en los hastiales del filón, otras rellenandolo, bien como bandeados simétricos o bien brechoide.

Las **bolsadas** de fluorita constituyen la morfología dominante de las explotaciones Rosario, Aguilas y Aneou. Su morfología es variable, habiéndose encontrado desde cuerpos lenticulares (3 x 1 m) que aparecen a favor de la estratificación hasta cuerpos más equidimensionales (2,6 x 1,7 m). Encajan tanto en las rocas silicificadas como en calizas próximas a ellas. En el primer caso, la fluorita puede aparecer tanto en el interior de la masa silicificada como en sus límites inferior y superior, siendo en esta última localización cuando las bolsadas mineralizadas presentan mayor potencia. En el segundo, la fluorita se presenta en cuerpos muy irregulares en cuanto a forma y tamaño; la fluorita que aparece en ellas es de calidad óptica.

La fluorita **diseminada** siempre se presenta en el interior de las zonas silicificadas repartida de forma irregular, bien como pequeñas bolsadas centimétricas o bien como rellenos de pequeñas fracturas anastomosadas.

### Inclusiones fluidas

Las medidas microtermométricas se han efectuado mediante una platina calentadora-refrigeradora CHAIXMECA acoplada a un microscopio ZEISS, provisto de objetivos LEITZ 50x y OLYMPUS 80x. Se han seleccionado 14 muestras de fluorita representativas de las diferentes morfologías descritas, en las que se han estudiado 94 inclusiones primarias y 26 secundarias. Debido a la presencia de numerosas fracturas en la fluorita que están selladas por inclusiones secundarias (Th=88,1°C, salinidad=2,6 % en peso eq NaCl), redondeadas, que afectan de forma evi-

dente a las primarias, únicamente se han considerado inclusiones primarias (Roedder, 1984), aquellas que se presentan en forma de cristales negativos o bien en bandas de crecimiento libres de toda deformación. Ambos tipos de inclusiones son bifásicas a temperatura ambiente, oscilando su tamaño entre 4 y 15  $\mu$ .

Se han identificado fenómenos de decrepitación parcial, puestos de manifiesto por el aumento de volumen de la burbuja de gas tras un sobrecalentamiento, tanto en las inclusiones primarias como en las secundarias. También se han observado evidencias de procesos de fuga en inclusiones con morfologías muy irregulares y de tamaño muy superior a la media.

En la rutina de enfriamiento se ha observado que la temperatura de comienzo de fusión del hielo es siempre

inferior al punto eutéctico del sistema  $H_2O-NaCl$ , de lo que se puede deducir que existen otras sales, además del  $NaCl$ , en disolución. La temperatura media de fusión del hielo es de  $-4,8 \pm 0,2^\circ C$ . Aplicando la ecuación de Potter & Brown (1977), se deduce una salinidad aproximada de  $7,5 \pm 2,0$  wt% en peso eq  $NaCl$ , (Fig. 3a). En ninguna de las inclusiones estudiadas se ha observado la presencia de fases con  $CO_2$ .

En la rutina de calentamiento se observa que las inclusiones homogeneizan en estado líquido a una temperatura media de  $138,6 \pm 8,8^\circ C$  (Fig. 3b); así mismo, queda patente que las muestras del filón Elisita presentan una  $Th$  menor que las correspondientes a las explotaciones con morfología en bolsas.

La tendencia observada en el diagrama  $Th$ -salinidad (Fig.3c) puede interpretarse como un cambio de salinidad en el fluido mineralizador, provocado por su interacción con la roca de caja.

En resumen, el estudio microtermométrico parece indicar que el fluido mineralizador ( $Th=138^\circ C$  y salinidad medio-baja) interactuó con la roca encajante, proceso que provocó cambios en su salinidad. Por otra parte, no existen diferencias apreciables entre las características de los fluidos que formaron los diferentes cuerpos de fluoritas.

### Elementos de las Tierras Raras

Las concentraciones de los REE se han analizado mediante ICP en el laboratorio del Departamento de Geología de la Universidad de Londres, siguiendo el método propuesto por Walsh et al. (1981). Se han analizado 24 muestras

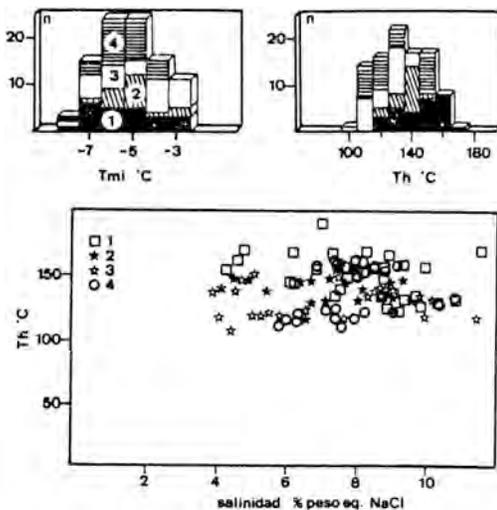


Figura 3: Estudio microtermométrico: a) temperaturas de fusión del hielo, b) temperaturas de homogeneización, c) relación salinidad versus  $Th$ . 1: Rosario, 2: Aguilas, 3: Aneou, 4: Elisita, n: nº inclusiones estudiadas.

de fluorita: 7 procedentes de la explotación Rosario, 6 de la concesión Aguilas, 6 de las labores de Aneou y 5 del filón Elisita. Los contenidos en REE de las distintas muestras se recogen en la Tabla 1.

Los espectros de distribución de las diferentes muestras quedan recogidos en la Figura 4; en ellos se puede observar una tendencia al enriquecimiento progresivo en HREE, lo que da lugar a curvas cuyas pendientes son nulas o crecientes con el número atómico, y de cierta tendencia campaniforme, similar a la que presentan algunos depósitos de fluorita del Macizo Central Francés (Jebraik, 1984) y de las Catalánides (Canals, 1989). A partir del estudio de las curvas de normalización se puede observar la existencia, dentro del propio distrito, de fluoritas que podrían corresponder a distintos grados de evolución; así, las muestras procedentes de la mina Rosario representarían términos relativamente menos fraccionados, mientras que las muestras recogidas en el filón

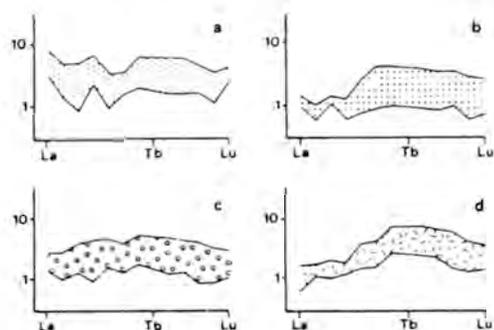


Figura 4: Espectros de normalización de REE. 1: Rosario, 2: Aguilas, 3: Aneou, 4: Elisita.

Elisita corresponderían a fluoritas más evolucionadas. En el diagrama La/Yb vs. Gd/Lu (Fig. 5) se observa que para un contenido en lantánidos pesados prácticamente invariable existe un decrecimiento progresivo de los lantánidos ligeros desde la mina Rosario a la Elisita. Este enriquecimiento relativo en HREE hacia la mina Elisita implica, siguiendo a Möller et al. (1976), que la fluorita de dicha mina precipitó a partir de un fluido más evolucionado que en

Tabla 1: Contenido en Elementos de las Tierras Raras (ppm). El contenido en Tb ha sido extrapolado a partir de los contenidos en Gd y Dy. Rosario: 1-7, Aguilas: 8-13, Aneou: 14-19, Elisita: 20-24.

| muestra | La   | Ce   | Pr   | Nd    | Sm   | Eu   | Gd    | Tb*  | Dy    | Ho   | Er   | Yb   | Lu   | ΣREE  |
|---------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|
| 1       | 0.49 | 0.73 | 0.30 | 1.90  | 0.07 | 0.10 | 1.03  | 0.19 | 1.26  | 0.27 | 0.03 | 0.26 | 0.06 | 6.50  |
| 2       | 0.40 | 0.20 | 0.01 | 0.53  | 0.23 | 0.05 | 0.26  | 0.05 | 0.31  | 0.05 | 0.19 | 0.13 | 0.02 | 2.28  |
| 3       | 0.12 | 0.33 | 0.06 | 1.10  | 0.05 | 0.04 | 0.24  | 0.04 | 0.19  | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.03 | 2.33  |
| 4       | 0.40 | 0.28 | 0.06 | 0.32  | 0.02 | 0.04 | 0.24  | 0.05 | 0.32  | 0.06 | 0.14 | 0.07 | 0.02 | 1.97  |
| 5       | 1.80 | 1.81 | 0.31 | 1.07  | 0.13 | 0.03 | 0.21  | 0.03 | 0.16  | 0.04 | 0.09 | 0.07 | 0.02 | 5.74  |
| 6       | 0.30 | 0.18 | 0.06 | 0.34  | 0.02 | 0.02 | 0.11  | 0.02 | 0.09  | 0.02 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 1.25  |
| 7       | 0.88 | 0.81 | 0.30 | 2.50  | 0.02 | 0.09 | 0.65  | 0.09 | 0.35  | 0.10 | 0.47 | 0.09 | 0.05 | 6.31  |
| 8       | 0.42 | 0.96 | 0.22 | 1.15  | 1.57 | 0.61 | 4.44  | 0.80 | 5.33  | 0.99 | 2.87 | 1.87 | 0.25 | 20.68 |
| 9       | 0.22 | 0.56 | 0.16 | 0.75  | 0.28 | 0.15 | 1.43  | 0.24 | 1.45  | 0.29 | 0.61 | 0.37 | 0.06 | 6.33  |
| 10      | 0.33 | 0.34 | 0.17 | 0.25  | 0.19 | 0.11 | 1.19  | 0.19 | 1.08  | 0.24 | 0.24 | 0.28 | 0.06 | 4.48  |
| 11      | 0.63 | 0.99 | 0.19 | 0.71  | 0.66 | 0.40 | 4.31  | 0.75 | 4.79  | 0.88 | 2.22 | 1.07 | 0.13 | 16.90 |
| 12      | 0.69 | 0.84 | 0.26 | 0.71  | 0.38 | 0.16 | 1.52  | 0.24 | 1.33  | 0.27 | 0.45 | 0.29 | 0.05 | 6.95  |
| 13      | 0.53 | 1.43 | 0.17 | 0.90  | 0.13 | 0.07 | 0.30  | 0.05 | 0.30  | 0.06 | 0.24 | 0.09 | 0.02 | 4.24  |
| 14      | 2.00 | 3.46 | 1.00 | 5.07  | 3.55 | 1.20 | 7.21  | 1.23 | 7.73  | 1.42 | 3.53 | 2.33 | 0.31 | 38.81 |
| 15      | 1.26 | 3.75 | 1.24 | 6.60  | 3.73 | 1.23 | 7.13  | 1.23 | 7.92  | 1.46 | 3.68 | 2.41 | 0.31 | 40.72 |
| 16      | 1.64 | 3.85 | 1.06 | 4.95  | 2.59 | 0.79 | 4.47  | 0.72 | 4.24  | 0.77 | 1.93 | 1.29 | 0.18 | 27.76 |
| 17      | 0.75 | 1.25 | 0.40 | 1.84  | 1.17 | 0.31 | 1.86  | 0.27 | 1.37  | 0.28 | 0.51 | 0.38 | 0.07 | 10.19 |
| 18      | 2.56 | 6.74 | 1.96 | 11.98 | 4.37 | 1.09 | 5.74  | 0.91 | 6.23  | 0.99 | 2.74 | 1.63 | 0.20 | 45.23 |
| 19      | 0.65 | 0.93 | 0.23 | 0.23  | 0.55 | 0.14 | 0.94  | 0.13 | 0.57  | 0.14 | 0.18 | 0.18 | 0.04 | 4.78  |
| 20      | 0.34 | 1.09 | 0.23 | 1.01  | 1.82 | 0.93 | 8.45  | 1.51 | 10.07 | 1.81 | 3.63 | 1.80 | 0.25 | 31.46 |
| 21      | 0.94 | 2.64 | 0.53 | 2.13  | 2.80 | 1.29 | 13.57 | 2.53 | 17.47 | 3.09 | 7.61 | 3.63 | 0.43 | 56.13 |
| 22      | 0.31 | 1.08 | 0.15 | 1.32  | 0.82 | 0.51 | 5.19  | 0.85 | 5.22  | 0.92 | 1.71 | 0.97 | 0.14 | 18.34 |
| 23      | 0.23 | 1.17 | 0.21 | 1.64  | 0.50 | 0.35 | 3.77  | 0.61 | 3.67  | 0.69 | 0.67 | 0.70 | 0.12 | 13.72 |
| 24      | 0.13 | 1.12 | 0.18 | 0.94  | 0.48 | 0.21 | 2.11  | 0.34 | 2.07  | 0.40 | 0.54 | 0.40 | 0.07 | 8.65  |

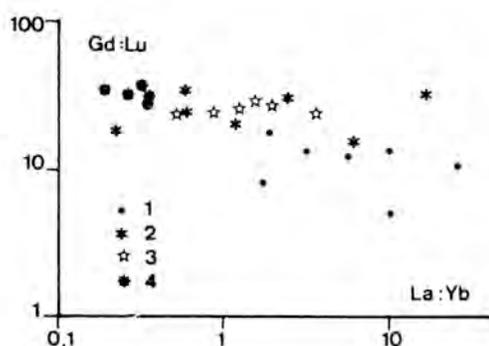


Figura 5: Relación entre el fraccionamiento global y el fraccionamiento de los lantánidos ligeros. a: Rosario, b: Aguilas, c: Aneou, d: Elisita.

los otros casos, puesto que los HREE elementos forman complejos más estables que los formados por los lantánidos ligeros (LREE).

Möller (1991) denomina a los espectros campaniformes como «enriquecidos en ligando», es decir, con una relación Ca/ligando 1, afirmando que son propios de procesos en los que las soluciones movilizan un mismo mineral en cantidades variables, provocando un gran fraccionamiento. En efecto, las fluoritas del Portalé presentan un alto grado de fraccionamiento: así, el fraccionamiento global (La/Yb) oscila entre 0,19 y 25,71 con un valor medio de 3,33; el de las tierras raras ligeras (La/Sm) tiene un valor medio de 4,97, muy inferior al correspondiente a la relación Gd/Lu (fraccionamiento de las tierras raras pesadas), cuyo valor medio es 22,21. Por otra parte, las curvas de distribución de las muestras de las diferentes explotaciones son, a grandes rasgos, similares entre sí, lo que sugiere que el depósito de la fluorita tuvo lugar en un medio abierto. La ausencia de correlación entre los cocientes Tb/Ca y Tb/La podría

ser una prueba más para excluir la posibilidad de que la fluorita precipitara en un medio cerrado.

Todas las muestras presentan anomalías negativas en Ce ( $0,67 \pm 0,25$ ) y Eu ( $0,68 \pm 0,17$ ), de lo que se puede deducir que el medio de depósito fue reductor y deficitario en Ce (Möller & Morteani, 1983).

Los valores de las relaciones Tb/Ca y Tb/La de cada una de las muestras estudiadas, así como el valor medio para cada explotación se recogen en la Tabla 2. Los valores medios de la relación Tb/La podrían indicar que la fluorita de la mina Rosario hubiera cristalizado en un estadio anterior (valores de Tb/La bajos), mientras que la fluorita procedente del filón Elisita lo hubiese hecho en un estadio posterior a partir de un fluido más evolucionado. Las fluoritas de las minas Aguilas y Aneou representarían estadios intermedios en esa posible evolución. Estos datos estarían en conformidad con las deducciones obtenidas a partir del estudio de los espectros de distribución de TR en las fluoritas.

A partir de los datos contenidos en la Tabla 2 se ha construido el diagrama de variación Tb/Ca-Tb/La, que permite deducir tanto el ambiente de formación como el grado de fraccionamiento de las fluoritas (Möller et al., 1976; Möller & Morteani, 1983). Como se puede observar en la Figura 6, la mayoría de las muestras se sitúan en el campo hidrotermal, aunque existe dos de ellas que se localizan en el dominio sedimentario; el hecho de que dichas muestras presenten contenidos en REE cercanos al límite de detección, puede explicar su situación en el citado diagrama.

Tanto en el gráfico (Fig. 6) como en

Tabla 2: Relaciones Tb/Ca y Tb/La para las muestras seleccionadas de cada explotación minera.

|                | media | $4.01 \times 10^{-8}$ | 0.13                  |
|----------------|-------|-----------------------|-----------------------|
| <i>Aguilas</i> | 8     | $3.7 \times 10^{-7}$  | 1.70                  |
|                | 9     | $1.1 \times 10^{-7}$  | 0.94                  |
|                | 10    | $8.6 \times 10^{-8}$  | 0.50                  |
|                | 11    | $3.4 \times 10^{-7}$  | 1.00                  |
|                | 12    | $1.1 \times 10^{-7}$  | 0.30                  |
|                | 13    | $2.4 \times 10^{-8}$  | 0.08                  |
|                | media | $1.7 \times 10^{-7}$  | 0.75                  |
| <i>Aneou</i>   | 14    | $5.7 \times 10^{-7}$  | 0.54                  |
|                | 15    | $5.7 \times 10^{-7}$  | 0.86                  |
|                | 16    | $3.3 \times 10^{-7}$  | 0.38                  |
|                | 17    | $1.2 \times 10^{-7}$  | 0.32                  |
|                | 18    | $4.5 \times 10^{-7}$  | 0.31                  |
|                | 19    | $5.9 \times 10^{-8}$  | 0.17                  |
|                | media | $4.38 \times 10^{-7}$ | 0.43                  |
| <i>Elisita</i> | 20    | $7.1 \times 10^{-7}$  | 3.90                  |
|                | 21    | $1.2 \times 10^{-6}$  | 2.40                  |
|                | 22    | $4.1 \times 10^{-7}$  | 2.40                  |
|                | 23    | $2.9 \times 10^{-7}$  | 2.30                  |
|                | 24    | $1.2 \times 10^{-7}$  | 2.30                  |
|                |       | media                 | $5.46 \times 10^{-7}$ |

la Tabla 2 se observa un incremento en la relación Tb/La, mientras que la razón Tb/Ca permanece prácticamente constante, lo que confirma el proceso de evolución ya comentado.

En resumen, el estudio de la distribución de elementos de las tierras raras en las fluoritas del Portalé permite pensar que se depositaron en un medio reductor y deficitario en Ce, a partir de un fluido hidrotermal que iba adqui-

riendo un enriquecimiento progresivo en HREE.

### Discusión y Conclusiones

Hasta el momento, únicamente Martin (1979) ha propuesto una hipótesis genética para los yacimientos de fluorita del área del Portalé. Este autor afirma que la circulación de aguas meteóricas por la cuenca estefaniense favorece la lixiviación de la sílice y el flúor de las rocas volcánicas. Por otra parte, propone que el depósito tanto de la sílice como de la fluorita se produjo al circular por las calizas carboníferas un fluido supersaturado en sílice y rico en fluoruros. Sin embargo, esta hipótesis no tiene en cuenta algunos aspectos descritos en este trabajo, como son la presencia de donbasitas ricas en Li, los datos microtermométricos y la geoquímica de los elementos de las tierras raras.

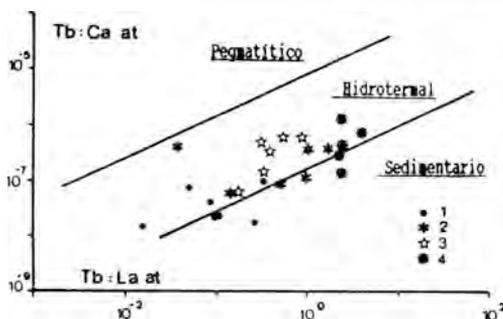


Figura 6: Localización de las fluoritas del Portalé (1: Rosario, 2: Aguilas, 3: Aneou, 4: Elisita) en el diagrama Tb/Ca vs Tb/La de Möller et al. (1976).

Se cree que el fluido mineralizador estaría relacionado con las intrusiones graníticas y no con los fenómenos volcánicos, en base, por una parte, al hecho de que las aguas termales relacionadas con el granito de Cauterets-Panticosa portan cantidades significativas tanto de Li como de sílice y flúor (Michard, 1990), y por otra, a que los granitos pirenaicos contienen litio, en diferentes cantidades según las facies consideradas. Por el contrario, en las rocas volcánicas del entorno próximo del yacimiento, analizadas durante la realización de este trabajo, los contenidos en litio siempre son inferiores al límite de detección del método analítico (ICP; 1 ppm).

En el yacimiento del Portalé se observan diferencias en el grado de enriquecimiento en HREE: así, las fluoritas de la mina Rosario corresponderían a términos relativamente menos fraccionados (espectros horizontales), mientras que las del filón Elisita representarían un estudio más evolucionado de los fluidos (espectros con tendencia campaniforme).

Existen otros yacimientos filonianos de fluorita en el entorno inmediato a las del Portalé (Fig. 1): la mina de Lanuza (Subías y Fernandez-Nieto, 1991) y los indicios de Tebarray (inérito), que son los más próximos al granito. Ninguna de estas mineralizaciones presentan alteraciones líticas ni silíceas, aunque poseen una huella geoquímica similar a la de las fluoritas del Portalé (relación Gd/Lu). Sin embargo, mientras las fluoritas de Lanuza están enriquecidas en LREE respecto a HREE, en las procedentes de Tebarray se observa una superposición de espectros con tenden-

cia decreciente con el número atómico y de tendencia horizontal (similares a los de Lanuza y mina Rosario del Portalé, respectivamente).

El fraccionamiento que presentan las fluoritas del Portalé entre sí, y con respecto a las de Lanuza y Tebarray se podría explicar, bien por un proceso de removilización a partir de un stock de fluorita previo, que podría estar representado por el filón de Lanuza, o bien por un único proceso hidrotermal con zonalidad periplutónica. El hecho de que los indicios de Tebarray sean los que se encuentran más próximos al granito, permite descartar la segunda hipótesis, puesto que si ésta fuera cierta el filón de Lanuza debería ser el más próximo al batolito. Por otra parte, la presencia en Tebarray de la superposición de espectros anteriormente descrita, permite decantarse hacia la segunda hipótesis genética; en efecto, la presencia en un yacimiento de curvas de normalización «normales» y «ricas en ligando» (Möller, 1991), es un indicador de procesos de removilización, tanto a nivel de yacimiento como a nivel de distrito.

En cuanto al depósito de la fluorita, Richardson & Holland (1979) sugieren tres mecanismos para la precipitación de este mineral: a) descenso de la temperatura y/o presión, b) mezcla de fluidos y c) interacción roca de caja-fluido mineralizador. En el caso del Portalé el primer mecanismo puede llegar a ser importante, sin embargo, no se ha encontrado un gradiente de temperatura en estos depósitos lo suficientemente grande como para suponer que la disminución de temperatura fue la causa principal del depósito de la fluorita.

La interacción caliza encajante-fluido puede ser invocada como mecanismo apropiado de depósito, puesto que favorece la neutralización de un fluido ácido capaz de transportar sílice y flúor, y por consiguiente el necesario aumento en el pH (además del aporte de  $\text{Ca}^{2+}$ ) para precipitar cantidades significativas de cuarzo y fluorita.

Con todos estos resultados se propone una nueva hipótesis genética para las fluoritas del Portalé: un sistema hidrotermal relacionado con las intrusiones graníticas, removilizaría un stock de fluorita preexistente (representado por Lanuza), con lo que quedaría enriquecido en HREE. Estos fluidos desarrollarían, en primer lugar un importante proceso de disolución-silicificación que provocaría la formación de cavidades y de potentes masas silíceas en las calizas encajantes; así mismo favorecería la precipitación de donbasitas ricas en Li. Por otra parte, la propia evolución del fluido sería responsable de la variación del grado de fraccionamiento de los REE en las fluoritas a nivel de yacimiento. El depósito de la fluorita se produciría en los espacios abiertos (cavidades y/o fracturas), por descenso de la temperatura y variaciones del pH debidos a la interacción entre el fluido hidrotermal y las calizas carboníferas encajantes, que aportarían el calcio necesario.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto P CB-4/89 del CONAI (Diputación General de Aragón). Las observaciones del Dr. Mangas (Univ. Gran Canaria) y de otro referee anónimo han contribuido a mejorar el manuscrito original.

### Referencias

- Arranz, E. (1991): Petrología, estructura y geoquímica de los granitoides del macizo de la Maladeta en su sector Tahúll - Lago Negro (provincia de Lérida). Tesis de Licenciatura, Univ. de Zaragoza, 173 p.
- Bixel, F., Muller, J., Roger, P. (1985): Carte géologique du pic du Midi d'Ossau et haut bassin du rio Gallego. E 1:25.000. *Ins. Geodynamique. Univ Bordeaux III.*
- Calderon, S. (1910): Los minerales de España. T. I, 406-407.
- Canals, A. (1989): Físico-química de los fluidos del filón Rigrós (Girona): Datos de inclusiones fluidas y tierras raras. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **12**, 283-293.
- Dalloni, M. (1910): Pyrenées de l'Aragon. Thèse Fac. Sciences, Marseille, 444 p.
- Debon, F. (1975): Les massifs granitoïdes à structure concentrique de Cauterets-Panticosa (Pyrénées occidentales) et leurs enclaves: une étude pétrographique et géochimique. These Univ. Nancy I, 420p.
- Descloizeaux, A. (1843): Note sur la présence de zinc carbonaté, de la lherzolite et de la fluorine dans la chaîne des Pyrénées au environs des Eaux Bonnes. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (2), **T. XIX**, 416-419.
- Fanlo, I., Subías, I., Fernández-Nieto, C.; González López, J.M. (1991): Primeros datos sobre las cloritas dioctaédricas asociadas a las fluoritas del Portalé (Pirineo Aragonés). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **14**, 231-238.
- González López, J.M., Subías, I., Fanlo, I., Fernández-Nieto, C.: Li-

- bearing hydrothermal alteration phyllosilicates related to Portalet fluorite ore (Pyrenees, Huesca, Spain). *Clays and Clay Minerals*, aceptado para su publicación.
- Haas, J.L. (1971): The effect of salinity on the maximum thermal gradient of hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Econ. Geol.* **66**, 940-946.
- Jebra, M. (1984): Contribution a l'histoire naturelle des filons (F, Ba) du domaine varisque français marrocin. Essai de caractérisation structurale et géochimie des filons en extension et en décrochement. *Doc. B.R.G.M.*, **69**, 510p.
- Martin, F. (1979): Les gisements de fluorine post-hercyniens (karstiques et filoniens) dans le paléozoïque de la région du Portalet (Pyrénées Atlantiques, province de Huesca). Thèse Doct. Univ. Paris VI, 190 p.
- Michard, G. (1990): Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.*, **89**, 117-134.
- Mirouse, R. (1962): Recherches géologiques dans la partie occidentale de la zone primaire axiale des Pyrénées. *Mém. Serv. Carte Géol. Fr.*, 1-451.
- Möller, P. (1991): REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. Proc. 25<sup>th</sup> years S.G.A. ann. meeting. Source, Transport and Deposition of Metals, Pagel, M & Leroy, J.L. (eds.), 91-94.
- Möller, P., Parekh, P.P., Schneider, J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluospar genesis. *Min. Dep.*, **11**, 111-116.
- Möller, P. & Morteani, G. (1983): On the geochemical fractionation of REE during the formation of Ca-minerals and its application to solve problems of the genesis of ore deposits. in: «The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies». Proff. S.S. Augusthitis (ed.). Thephrastus pub, S.A., Athens, Greece, 747-791.
- Muller, J. & Roger, P. (1977): L'évolution structurale des Pyrénées (domaine central et occidental). Le segment hercynien, la chaîne de fond alpine. *Geologie alpine*, **53**, 149-191.
- Potter, R.W. & Brown, D.L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1421-C**, 1-36.
- Richardson, C.K. & Holland, H.D. (1979): Fluorite deposition in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1327-1335.
- Rios, L.M., Lanaja, J.M., Fernández, C. (1983): Contribución a la geología del Paleozoico del valle de Tena, provincia de Huesca. *Libro Jubilar J.M. Rios*, **III**, 45-50.
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusions. in: Ribbe, P.H. (ed.) *Min. Soc. Am.*, **12**, 644 p.
- Subías, I., Fernández-Nieto, C., González López, J.M. (1987): Los filosilicatos del Devónico del sector de Yenefrito. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **10-2**, 167-176.
- Subías, I., Fernández-Nieto, C., González López, J.M. (1990): Estudio mineralógico de la serie Devónica y Carbonífero inferior de Sallent de Gállego. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **13**, 183-194.

- Subías, I. & Fernández-Nieto, C. (1991): Geología y geoquímica (REE y trazas) del filón de fluorita Ana Mary (Lanuzá, Huesca). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **14**, 151-160.
- Valero, J. (1974): Géologie structurale du Paléozoïque de la région de Panticosa, province de Huesca (Espagne). Thèse Univ. Bordeaux, 78 p.
- Walsh, J.N., Buckley, F., Barker, J. (1981): The simultaneous determination of the Rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.* **33**, 141-153.
- Wensink, H. (1962): Paleozoic of upper Gallego and Ara valleys. *Est. Geol.*, **XVIII**, 1-74.

## Geotermometría de inclusiones fluidas de los yacimientos de siderita de Bilbao: Cretácico Inferior, cuenca Vasco-Cantábrica (España)

Laura ALVAREZ-DIEGUEZ, Francisco VELASCO y Pedro P. GIL

Departamento de Mineralogía y Petrología. Univ. País Vasco. Apdo. 644, E-48080, Bilbao

**Abstract:** Microthermometric characteristics of ore and gangue minerals from massive siderite deposits of the Bilbao district (Northern Spain) were established. These materials are hosted in carbonate formations of a Lower Aptian (Gargasian) age. The ore deposits exhibit similar morphology, paragenetic assemblages and textural characteristics, permitting draw useful conclusions about the origin and deposition condition of these ore mineralizations. The study of the primary inclusions in several generation of minerals (siderite, quartz and calcite from mineralization and celestite and calcite from limestone host rocks) allows to stablish the following conclusions: (1) all fluid inclusions are two-phase H<sub>2</sub>O dominant and no daughter minerals were observed; (2) fluid inclusion data in siderites of the main ore-stage display homogenization temperatures ranging between 160 and 250°C and moderate to high salinities; (3) the accompanying gangue shows weak to moderate salinity and decreasing temperature solutions; (4) the inclusions in celestite and calcite from stromatactic cavities in the host rocks, precipitated from moderate and highly saline H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> solutions, reached at least 200°C. The nature of the hydrothermal fluids shows that the necessary conditions for ore formation include mixing of a regional brine heated by deep circulation moving upwards along fractures, with others shallower meteoric ground waters. This genetic model requires that the deep brine was able to scavenge iron from the detritic underlying formations and indicates that ore mineral deposition occurs during the admixture of the two hydrothermal solutions.

**Key words:** iron deposits, fluid inclusions, siderite, mixing of brines.

**Resumen:** Se presentan las características microtermométricas de los minerales relacionados con los yacimientos masivos de siderita del distrito de Bilbao, encajados en carbonatos de edad Aptiense Inferior (Gargasense), situados en la cuenca Vasco-Cantábrica (Norte de España). Estos yacimientos exhiben características morfológicas, paragenéticas y texturales muy similares, lo que permite generalizar acerca del origen y condiciones de depósito de estos minerales. El estudio de las inclusiones primarias en diferentes minerales tanto de la mineralización (siderita, cuarzo y calcita tardía) como del encajante (calcita y celestita) permite llegar a las siguientes conclusiones: (1) todas las inclusiones observadas son acuosas y bifásicas; (2) la siderita de la fase principal de depósito presenta temperaturas de homogeneización entre 160 y 250°C y salinidades de moderadas a altas; (3) la ganga acompañante presenta salinidades más bajas y temperaturas decrecientes; (4) las inclusiones de celestita y calcita de las cavidades estromatácticas de las calizas encajantes precipitaron en condiciones de moderada y alta salinidad, alcanzando al menos los 200°C. La naturaleza de los fluidos hidrotermales investigados señala que las condiciones de formación de estas mineralizaciones implican la mezcla de dos salmueras, una de tipo profundo, caliente por grado geotérmico, ascendente utilizando fracturas, y otra, más superficial, integrada por acuíferos de aguas principalmente meteóricas. Este modelo genético implica que la solución más

profunda fue capaz de lixiviar el hierro de las formaciones infrayacentes e indica que el depósito tuvo lugar durante la mezcla de las dos soluciones hidrotermales.

**Palabras clave:** yacimientos de hierro, inclusiones fluidas, siderita, mezcla de soluciones.

## Introducción

El «Criadero de Hierro» de Bilbao constituye un importante distrito minero, situado en su mayor parte en el sector noroeste de la provincia de Vizcaya. Probablemente explotado desde época romana, durante el presente siglo se han extraído en este sector cantidades importantes de mineral (aproximadamente 270 millones de toneladas en el periodo 1885-1985, según datos de la Jefatura de Minas de Vizcaya). Desde 1985, la actividad minera ha decrecido sensiblemente, permaneciendo activa en la actualidad sólo la explotación subterránea de Gallarta. Inicialmente se explotaron los óxidos superficiales (hematites y goethita), mientras que en las últimas décadas se ha beneficiado, en minería de interior y en corta, casi exclusivamente el carbonato primario (siderita), que se encuentra a mayor profundidad. Los estudios realizados sobre estos yacimientos (Aróstegui, 1978; Gil et al., 1984, 1990 y 1992; Gil, 1991; Gil y Velasco, 1992; Velasco et al., 1993), demuestran que presenta características similares a los de sulfuros de metales base de tipo Mississippi Valley (Noble, 1963; Hanor, 1979; Cathles y Smith, 1983; Garven, 1985; Sverjensky, 1989, etc). A pesar de los problemas que plantea la génesis de este tipo de yacimientos, en cuanto a fuente de metales y mecanismos de reemplazamiento, hay cierto acuerdo en admitir para ellos la hipótesis de que fueron formados por la reacción de salmueras ricas en meta-

les, de procedencia sedimentaria, sobre los carbonatos de plataforma.

La particular evolución en el espacio y en el tiempo de estos procesos mineralizadores, podría explicar la gran dispersión de caracteres que presentan estas concentraciones, sus edades relativas y los diferentes efectos causados en el encajante a modo de alteraciones (p. ej. dolomitización, ankeritización, silicificación) o, simplemente, aumento de porosidad secundaria. Los datos de inclusiones fluidas de mineralizaciones del Cretácico Inferior de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Herrero et al. 1988; Herrero, 1989, Alvarez-Dieguez et al. 1990) muestran la existencia de una etapa diagenética con presencia de soluciones típicas de un sistema NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pobres en CaCl<sub>2</sub>, con temperaturas de homogeneización entre 65°-175°, y salinidades entre 5% y 15% NaCl. A ésta se suceden otras etapas de índole claramente hidrotermal-epigenética, a las que siempre se añade una supergénica.

De este modo, resulta un problema de gran interés conocer las características físico-químicas de las soluciones mineralizadoras que han generado estos yacimientos, así como las condiciones del medio de depósito. Para ello, el estudio de las inclusiones fluidas de los minerales como calcita, cuarzo, celestita y siderita, procedentes tanto de la roca encajante como de la propia mineralización, podría aportar ciertas respuestas a los problemas planteados. Se han rea-

lizado algunas aproximaciones en este sentido, sobre mineralizaciones urgonianas de sulfuros con fluorita en la zona del oeste de Vizcaya (Herrero et al. 1986 y 1988). En la misma línea, presentamos aquí el estudio geotermométrico de las mineralizaciones de siderita de Gallarta y de su encajante carbonatado.

**Geología**

Las mineralizaciones de siderita se encuentran emplazadas en ambos flancos del Anticlinal de Bilbao (Fig.1), encajando la mayoría de ellas en calizas masivas de plataforma (Caliza de Tou-

casia), del Gargasiense Inferior-Medio (U3). Otras mineralizaciones, también de siderita-ankerita (Gil et al., 1990), se sitúan en el sector NW de este Anticlinal (minas de Covarón, Dícido y Setares), pero encajadas en calcarenitas con crinoides y briozoos datadas como Albiense Inferior (U6). En general son correlacionables, en cuanto a edad y litología del encajante, con las mineralizaciones de sulfuros de Fe, Zn y Pb del oeste de Vizcaya (Herrero y Velasco, 1988; Herrero, 1989).

Los materiales, de edad Bedouliense (U2), situados a muro de las calizas de Toucasia (Fm. Eretza, García-Mondéjar,

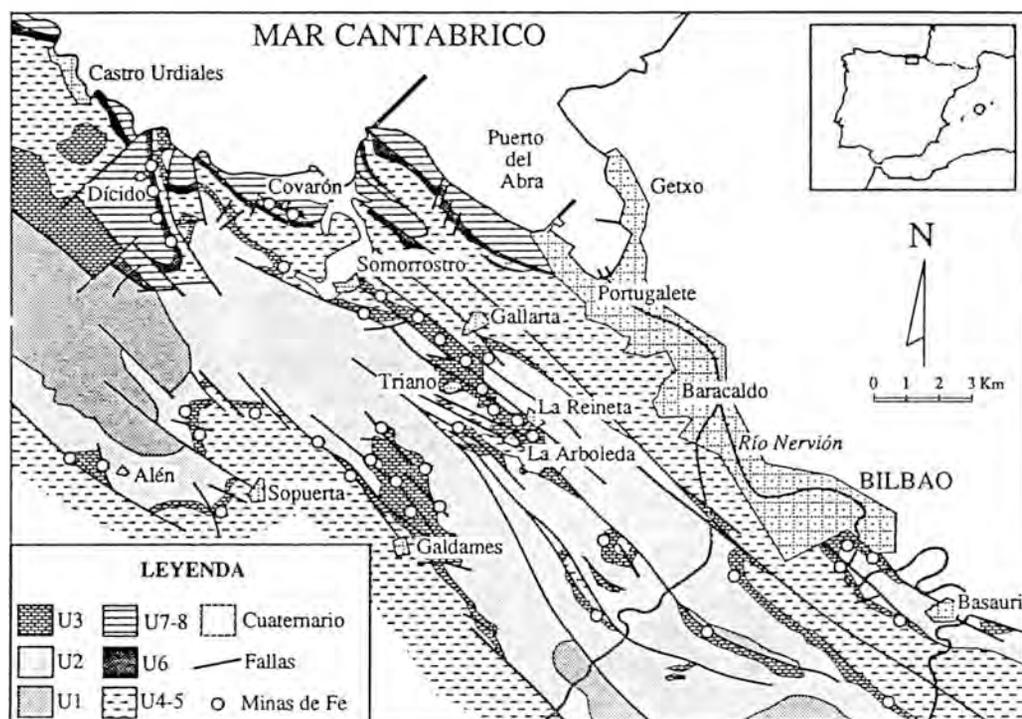


Fig. 1 Mapa geológico del sector norte del Anticlinal de Bilbao en la cuenca Vasco-Cantábrica, mostrando la localización de los yacimientos de siderita más importantes, siempre en relación con las unidades carbonatadas U<sub>3</sub> (Gargasiense) y U<sub>6</sub> (Albiense Inferior). Las unidades sedimentarias U<sub>1</sub> y U<sub>2</sub> son predominantemente detríticas, mientras U<sub>5</sub> y U<sub>7-8</sub> representan materiales terrígenos de composición y extensión variable (margas y areniscas). Trama de retícula y puntos = casco urbano.

1982), presentan litología variada, con predominio de areniscas, pizarras y margas arenosas que evolucionan hacia techo a areniscas calcáreas.

El encajante de la mineralización, de edad Bedouliense Superior - Gargasien- se Inferior, es un nivel de calizas micríticas de plataforma (U3) conocido como Caliza de Toucasia (Fm. Calizas de Galdames, García-Mondéjar, 1982), que localmente presenta facies de calizas de corales, margas y calizas arenosas. La potencia total en el flanco norte del Anticlinal de Bilbao varía entre 50 y 150 m., con un valor medio de 90 m en la zona de Gallarta. La asociación faunística está constituida por briozoos, braquiópodos, corales, esponjas calcáreas, radiolas y placas poligonales de equínidos, miliólidos, orbitolínidos, etc.

A techo de las calizas aparece otra unidad terrígena (U4) equivalente a la Fm. de Bilbao (García-Mondéjar, 1982). Está constituida por unos 80 m. de margas arenosas y areniscas calcáreas y representa la continuación de la Fm. Eretza.

En este área encontramos varios sistemas de fracturas, importantes desde el punto de vista de explotación del yacimiento, entre las que destacan las fallas normales subverticales N120-125°E. Otro sistema de fracturación de gran interés, puesto que desplaza en bloques la mineralización de siderita, presenta una dirección N140°E con buzamiento de 30-40° al S (denominadas fallas V), y puede producir removilizaciones, originando siderita filoniana. Además de éstos aparecen sistemas de dirección N40°E con buzamiento 40-60°E, y de dirección N80°E y buzamiento 75-85°S.

### Mineralogía y texturas

Los contactos entre mineralización y encajante pueden ser netos, siendo en este caso constante la presencia de estilolitos, o bien contactos difusos, alternando la mineralización con zonas más ricas en cuarzo, filosilicatos y materia carbonosa, con estilolitos y venillas de ankerita y calcita.

#### a) Mineralización

La característica más importante, desde el punto de vista textural, es la presencia de bandeados con distribuciones simétricas y asimétricas de carácter polar, así como brechas diagenéticas y de colapso ya descritas en trabajos anteriores (Aróstegui, 1978; Gil et al., 1984; Gil, 1991). Estas texturas representan diversas etapas evolutivas de la recristalización de unos carbonatos precursores, normalmente siderita de grano fino (generalmente inferior a 0.2 mm.), y de colores oscuros. Localmente se ha producido una mayor diferenciación de los niveles sideríticos, con formación de texturas bandeadas, asimétricas y simétricas, en las que las fases recrecidas adquieren tamaños de grano mayores y colores más claros, dando lugar a texturas bandeadas (Fig. 2A), conocidas como ritmitas de cristalización diagenéticas, en el sentido de Fontboté y Amstutz (1980, 1981) y Fontboté (1981).

Junto a la siderita de grano más fino y colores oscuros (generación-I) aparece cuarzo autigénico bipiramidado, filosilicatos, materia orgánica, pirita framboidal y, ocasionalmente, cristales zonados de ankerita idiomorfa de hasta 10-12 mm. La siderita de grano grueso (generación-II), es de tipo espático, con

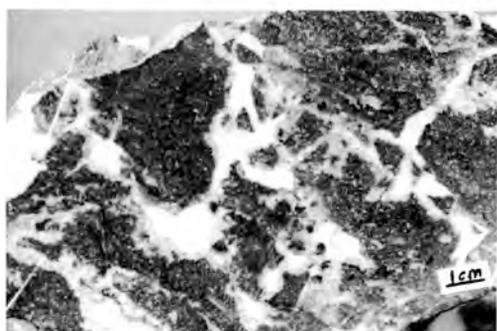
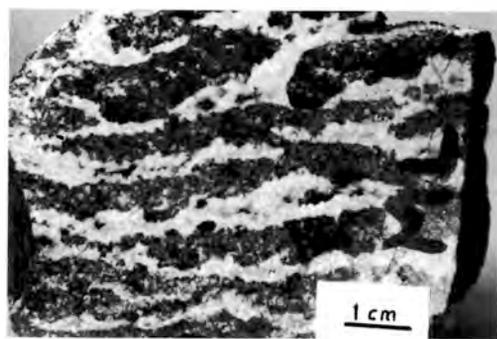


Fig. 2 (A) Carbonatos de hierro bandeados de la mina Malaespera, Bilbao. La muestra consiste enteramente de siderita con alternancias de grano fino-medio (siderita oscura de generación I) y grueso (siderita clara de generación II). El crecimiento bipolar de esta última se realiza perpendicularmente a las bandas, dejando pequeñas geodas sin rellenar que en ocasiones son ocupadas por calcita blanca (generación III). (B) Brechas de ankerita de grano fino-medio (oscuro) procedente de las canteras de Gallarta, con cemento subhedral de generación II formado por una primera etapa de ankerita (gris) y relleno final de calcita (blanco).

cristales que pueden alcanzar de 10 a 15 mm. de longitud, y crece siempre perpendicularmente al bandeado y hacia los huecos (en sentidos opuestos en el caso de las texturas rítmicas simétricas). Presenta colores más claros debido a la ausencia de materia orgánica en estas zonas y a la escasez de cuarzo. En

los huecos entre bandas opuestas (generación III) puede crecer clorita rica en hierro (tipo chamosita), calcita blanca, agujas de cuarzo, ankerita y, en muy raras ocasiones, esfalerita en cristales de tamaño milimétrico.

Si consideramos el conjunto de la mineralización, a pesar de lo notorio de las texturas bandeadas, son las texturas brechoïdes las más abundantes. Consisten en un entramado de venillas de siderita o ankerita en el seno de siderita oscura, que se desarrollan hasta que el conjunto de la roca toma aspecto de brecha, con cantos de siderita más oscura (generación I) cementada por siderita clara o ankerita (generación II). Existe también otro tipo de brechas interpretadas como de tipo «colapso» y/o «hidráulicas», a veces muy frecuentes, que contienen bloques de diferente mineralogía y textura, cementados por ankerita y/o calcita (Fig. 2B). En estas estructuras, los cantos pueden conservar las texturas rítmicas anteriores. Estas brechas son más tardías y han sido descritas en otros yacimientos de Pb-Zn encajados en carbonatos (Sass-Gustkiewicz et al., 1982; Ohle, 1985; Fontboté y Gorzawski, 1990).

El gráfico de la Fig. 3 resume la secuencia paragenética más representativa de estas mineralizaciones, pudiéndose destacar del mismo la presencia de generaciones más tardías, interpretadas como resultado de la evolución diagenética y recristalización de las asociaciones minerales más precoces, en un sistema que se ha comportado como parcialmente abierto, implicando cambios de volumen y aparición de huecos.

#### b) Roca encajante

A muro de la mineralización se dis-

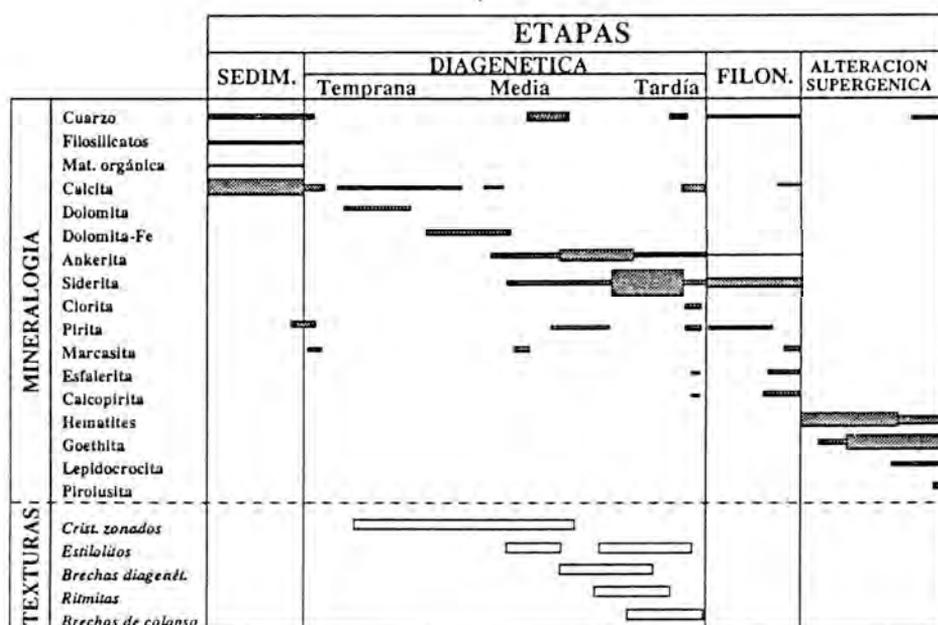


Fig. 3 Diagrama paragenético para las mineralizaciones de hierro del Anticlinal de Bilbao (modificado de Gil, 1991).

ponen como encajante unos niveles de calizas «pseudonodulosas», que deben su aspecto a la presencia de gran cantidad de corales planares y ramosos, que comienzan con la aparición de individuos aislados, multiplicándose hacia techo hasta constituir verdaderos biostromos. Normalmente, esta implantación de corales precede y da paso a la aparición de calizas transgresivas con rudistas. En Gallarta, estas calizas «pseudonodulosas», localmente ankeritizadas, están en contacto con la mineralización de siderita. En el interior de estos corales planares y ramosos se han desarrollado texturas diagenéticas y cavidades estromatácticas más o menos concéntricas, con precipitación en su interior de calcita oscura, ankerita y celestita, siendo ésta el último mineral en cristalizar. Estas fases pueden correlacionarse texturalmente con la ge-

neración II establecida para la mineralización.

#### Metodología: Muestreo y técnicas analíticas

El estudio microtermométrico se ha realizado con una platina calentadora-refrigeradora Chaixmecha, equipada con un objetivo Leitz UT 50x, adecuadamente calibrada para altas y bajas temperaturas. En los procesos microtermométricos se establecieron incrementos de temperatura de 4°C/min y 2°C/min, para el calentamiento y los ensayos crioscópicos, respectivamente. Las salinidades vienen dadas en % eq. peso de NaCl (Potter et al., 1978). Los ensayos se han llevado a cabo en 306 inclusiones fluidas de carácter primario (122 del encajante y 184 de la mineralización), en muestras obteni-

das mediante extracción de pequeños fragmentos de exfoliación. Para cada uno de los fragmentos se ha estudiado una o varias inclusiones simultáneamente, al objeto de evitar, en la medida de lo posible, errores por efectos de apertura con pérdida de estanqueidad («leakage») y los típicos fenómenos de «stretching».

En la roca encajante no mineralizada, se ha trabajado con el material carbonatado de grano grueso (calcita oscura) y con la celestita, que rellenan algunas de las cavidades estromatácticas situadas entre corales planares y ramosos transformados y recrystalizados durante la diagénesis. En la ankerita que acompaña a las fases mencionadas no se aprecian inclusiones fluidas.

Para el estudio de inclusiones fluidas en la mineralización, se ha trabajado sobre los minerales de la generación II y III. En la siderita de generación I no ha sido posible la observación de inclusiones fluidas, debido al pequeño tamaño y turbidez de los cristales. Por el contrario, la siderita de grano grueso de la generación II presenta gran cantidad de inclusiones, al igual que el cuarzo y la calcita de generación III. Este cuarzo, más temprano que la calcita blanca, crece perpendicularmente a los huecos dejados por la generación II, mientras que la calcita monocristalina y xenomorfa, no siempre presente, ocupa los huecos de las brechas y las drusas o parte central de los bandeados simétricos.

### Resultados: Morfología y microtermometría

#### a) Encajante

Se han observado inclusiones fluidas primarias en la calcita oscura y en la

celestita (Fig. 4). Son todas bifásicas (L+V), con densidades alrededor de 0.95, y tamaños medios de 15 a 25  $\mu\text{m}$ . Presentan morfologías casi idiomorfas, y aparecen aisladas o formando grupos de distribución aleatoria. Presentan una gran dispersión de las  $T_H$ , entre 70° y 200°C, con moda en 150°C. Las temperaturas de fin de fusión del hielo ( $T_{ff}$ ) muestran una marcada tendencia bimodal en torno a -6°C ( $\approx 9\%$  NaCl) y -14°C ( $\approx 18\%$  NaCl). Los eutécticos denotan la presencia de otras sales diferentes al NaCl, probablemente  $\text{CaCl}_2$  y/o  $\text{MgCl}_2$  (Fig. 5).

#### b) Mineralización

Las inclusiones fluidas en siderita de generación II describen una zonación de crecimiento muy bien definida en la mayoría de los casos (Fig. 2). Los cristales presentan un núcleo muy turbio, con un alto contenido en inclusiones fluidas y, periféricamente, un bandeado concéntrico compuesto por zonas de crecimiento muy ricas en inclusiones, y otras en las que la ausencia de las mismas permite una mayor limpieza y transparencia del mineral. Estas inclusiones fluidas son bifásicas (L+V), con paredes rugosas, aspecto turbio, tamaños entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ , y  $F \geq 0.97$ . Cuando su forma es elongada, se disponen paralelas a las líneas de crecimiento (Fig. 5C).

En regiones más limpias, aparecen inclusiones idiomorfas (cristales negativos), de morfología romboédrica, bifásicas (L+V), y con  $F=0.95$ . Las paredes de estas inclusiones fluidas son, por lo general, lisas, permitiendo una excelente observación de los cambios de fase. Los tamaños medios oscilan entre las 15 y 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 4).

Ambos tipos de inclusiones fluidas presentan comportamientos microtermo-

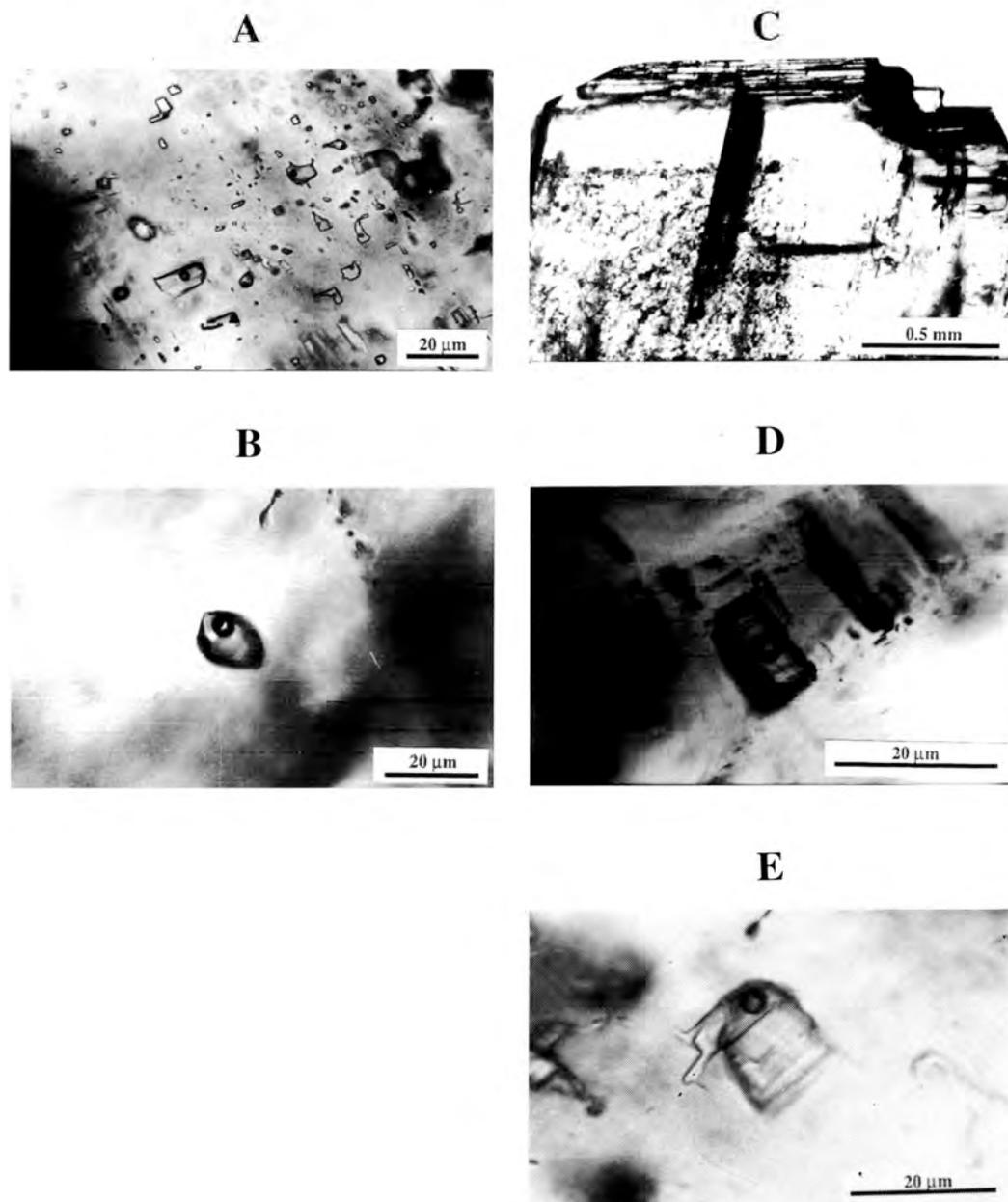


Fig. 4 Microfotografías de inclusiones fluidas en las mineralizaciones de hierro de Bilbao. A) inclusiones bifásicas en calcita del encajante distribuidas zonalmente; B) Inclusión primaria en la celestita de las cavidades estromatócticas, con forma de cristal negativo; C) zonación de crecimiento a núcleo, con innumerables inclusiones fluidas, en siderita de generación II (ritmitas de cristalización diagenética); D) inclusión bifásica en siderita de generación II; E) inclusión bifásica en calcita de generación III. La barra en el ángulo inferior derecho de todas las fotografías corresponde siempre a 20  $\mu\text{m}$ , excepto en la fotografía C en la que corresponde a 0,5 mm.

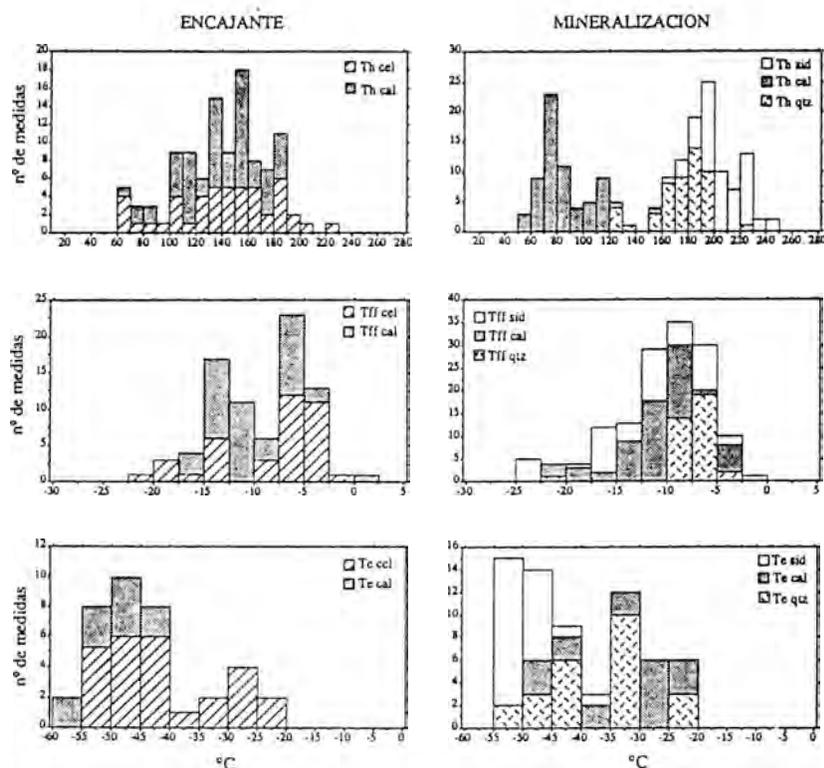


Fig. 5 Histogramas de temperaturas de homogeneización, temperaturas de fin de fusión del hielo y temperaturas de eutéctico para las inclusiones fluidas primarias correspondientes a la mineralización (siderita II, cuarzo y calcita de generación III) y al encajante (calcita y celestita).

métricos similares: temperaturas de homogeneización ( $T_h$ ) altas, hacia  $230^\circ\text{C}$ , y  $T_{ff}$  dispersas en el intervalo entre  $-4^\circ\text{C}$  y  $-20^\circ\text{C}$ , con un máximo unimodal en  $-10^\circ\text{C}$  ( $\approx 14\% \text{NaCl}$ ). Las temperaturas eutécticas sugieren, como en el caso de las rocas encajantes, la presencia de un fluido mineralizador correspondiente a un sistema salino complejo (Fig. 5).

El cuarzo de generación III contiene inclusiones primarias bifásicas (L+V), con  $F=0.95$ , y tamaños medios de 20 a  $30 \mu\text{m}$ . Presentan paredes lisas y formas externas redondeadas, elongadas y pseudomorfos. Ofrecen  $T_h$  entre  $150^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , y soluciones ligeramente más

diluidas que las encontradas en la siderita, con  $T_{ff} = -7^\circ\text{C}$  ( $\approx 10.5\% \text{NaCl}$ ) (Figs. 4 y 5).

En la calcita de generación III abundan las inclusiones primarias idiomorfas (cristales negativos), bifásicas (L+V), con  $F=0.95$ , y tamaños medios de 25 a  $30 \mu\text{m}$ . Presentan  $T_h$  en torno a  $70^\circ\text{C}$  y salinidades ligeramente superiores a las del cuarzo, con  $T_{ff} = -10^\circ\text{C}$  ( $\approx 14\% \text{NaCl}$ ) (Figs. 4 y 5).

### Discusión y conclusiones

Las inclusiones fluidas en calcita y celestita del encajante, proporcionan información sobre la actividad diagenética

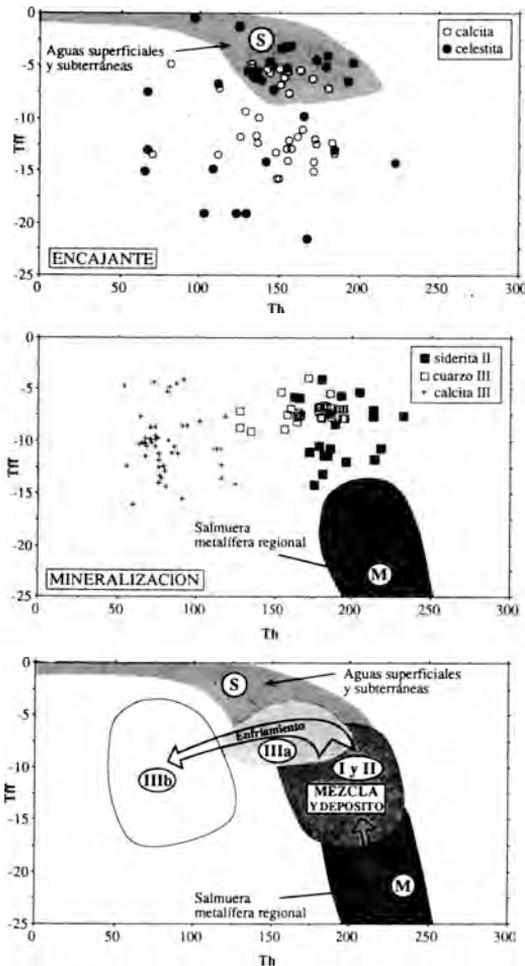


Fig. 6 Temperaturas de homogeneización frente a temperaturas de fin de fusión del hielo para las inclusiones fluidas del encajante (arriba) y la mineralización (centro). Las áreas sombreadas y las líneas de puntos señalan las condiciones más probables en las que se encontrarían las soluciones hidrotermales ascendentes (salmuera metalífera, M, en sombreado oscuro) y más superficiales o meteóricas (S, en sombreado claro). En el esquema inferior se indica la trayectoria de los procesos de mezcla de salmueras hidrotermales en el ámbito mineralizador y la tendencia que sigue el enfriamiento correspondiente al depósito de las fases tardías de generación III (cuarzo y calcita).

en el entorno de la mineralización. En este sentido, en los carbonatos de las

rocas encajantes, se aprecia la existencia de dos soluciones diferentes a temperaturas relativamente altas ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ), de distintas salinidades (Fig. 6, arriba): una con alrededor de un 9% eq. peso NaCl; y otra mucho más salina de aproximadamente un 18% eq. peso NaCl, apareciendo también algunas composiciones intermedias. Estos datos sugieren la existencia de una mezcla de soluciones durante la diagénesis temprana-media, que podrían asimilarse a la interacción entre aguas connatas de origen más profundo y aguas superficiales-freáticas, contaminadas durante su percolación y circulación entre las rocas encajantes.

Atendiendo a la mineralización, las inclusiones fluidas en siderita no muestran esta doble distribución de salinidades, patente en las rocas encajantes (Fig. 6, centro). Por el contrario, la salmuera retenida en este mineral (20% eq. peso NaCl) circuló durante la diagénesis tardía a temperaturas mucho más elevadas ( $\approx 230^{\circ}\text{C}$ ), descendiendo progresivamente la salinidad. Las inclusiones encontradas en cuarzo y calcita de generación III (Fig. 6, centro y abajo, IIIa y IIIb, respectivamente) correspondientes a estadios de formación más tardíos, señalan el continuo descenso de la  $T_h$  mientras que la salinidad se mantiene relativamente constante.

La figura 6 resume los datos microtermométricos obtenidos para la mineralización y fases asociadas, y para las rocas encajantes. En la Figura 6, se aprecia que las temperaturas de las soluciones mineralizantes son sensiblemente más elevadas que las que presidieron la formación de los minerales diagénéticos que componen las rocas encajantes, si bien éstos presentan temperaturas relativamente al-

tas. A su vez, se observa que el proceso mineralizador tuvo lugar a temperaturas decrecientes (desde 200 - 230°C hasta 150°C y menores), y que el depósito de siderita se produjo en una continua dilución de la solución connata, lo que sugiere fuertemente la mezcla de aguas calientes profundas con otras más frías y superficiales.

Estos datos pueden soportar la hipótesis que presenta a la mineralización como originada por la invasión de una solución acuosa salina (> 14% NaCl) de origen diagenético, portadora del hierro, a temperatura relativamente alta (>200°C), actuando sobre los carbonatos cercanos al borde de la plataforma urgoniana. El amplio rango de salinidades y las temperaturas decrecientes indican que el proceso mineralizador estuvo controlado por los procesos de enfriamiento y dilución de la salmuera portadora del hierro, al invadir los carbonatos urgonianos y mezclarse con los fluidos meteóricos de menor salinidad. Este modelo, que propone a la cuenca como fuente de los fluidos, es coherente con los presentados por Cathles y Smith (1983) y Bethke (1986), para los yacimientos de Zn-Pb en el distrito de Upper Mississippi Valley.

Con este trabajo queda reforzada la teoría, para estas mineralizaciones de hierro, de un origen por reemplazamiento hidrotermal durante la diagénesis tardía de los carbonatos urgonianos. En cualquier caso, se requieren nuevos estudios en los que se deben incorporar datos isotópicos y de espectroscopía Raman de éstas y otros tipos de inclusiones en mineralizaciones cretácicas, que ayuden a definir mejor los caracteres de las distintas soluciones que han participado en los procesos mineralizadores.

## Referencias

- Alvarez-Diequez, L., Velasco, F. y Ortiz-Ingelmo, B. (1990): Primeras evidencias sobre una mezcla de salmueras mineralizadoras en el entorno de los yacimientos de siderita de Bilbao. *Boletín Soc. Esp. Mineralogía*, 13-1, 55.
- Arostegui, J. (1978): Estudio de las mineralizaciones de hierro asociadas a las Calizas Urganianas del Criadero de Bilbao. Tesis de Licenciatura (inéd.), Univ. del País Vasco. 107 p.
- Bethke, C.M. (1986): Hydrologic constraints on the genesis of the upper Mississippi Valley mineral district from Illinois basin brines. *Econ. Geol.* 81, 233-249.
- Cathles, L.M. & Smith, A.T. (1983): Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis. *Econ. Geol.*, 78, 983-1002.
- Fontboté, L. (1981): Strata-bound Zn-Pb-F-Ba deposits in carbonate rocks: new aspects of paleogeographic location, facies factors and diagenetic evolutions. Tesis Doctoral. Universidad de Heidelberg. 192 p.
- \_\_\_\_\_ & Amstutz, G.C. (1980): New observations on diagenetic crystallization rhytmities in the carbonate facies of the triassic of the alpujarrides (Betic Cordillera, Southern Spain). Comparison with other diagenetic rhytmities. I. Simp. Diagénesis, Barcelona, *Rev. Inst. Inv. Geol.* 34.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1981): Facies and secuencia analysis of diagenetic crystallization rhytmities in stratabound Pb-Zn-(Ba-F) deposits in the Triassic of

- Central and Southern Europe. IV IS-MIDA Berchtesgarden. Resumen. 39.
- \_\_\_\_\_ & Gorzawski, H. (1990): Genesis of the Mississippi Valley-Type Zn-Pb deposit of San Vicente, Central Peru: geologic and isotopic (Sr, O, C, Pb) evidence. *Econ. Geol.*, 85, 1402-1437.
- García-Mondéjar, J. (1982): Aptense y Albense. In: 'El Cretácico en España', Univ. Complutense de Madrid. 63-84.
- Garven, G. (1985): The role of regional fluid flow in the genesis of the Pine Point Deposits. Western Canada Sedimentary Basin. *Econ. Geol.*, 80, 307-324.
- Gil, P. P. (1991): Las mineralizaciones de hierro en el Anticlinal de Bilbao: Mineralogía, Geoquímica y Metalogénia. Tesis Doctoral (inéd.), Univ. País Vasco. 343 p.
- \_\_\_\_\_ Crespo, J., Velasco, F., Herrero, J.M. & Casares, M.A. (1990): Mineralizaciones de hierro asociadas a calcarenitas de edad albiense, Mina de Dícido (Cantabria). *Boletín Geológico y Minero*. 101, 76-88.
- \_\_\_\_\_ Martínez, R. & Velasco, F. (1984): Ritmitas diagenéticas en las mineralizaciones de hierro de Bilbao. I Congreso Español de Geología. II, 491-499.
- \_\_\_\_\_ Velasco, F., Martínez, R. & Casares, M.A. (1992) Yacimientos de carbonatos de hierro de Bilbao. En: J. García Guinea y J. Martínez Frías (coord.), 'Recursos Minerales de España', Col. Textos Universitarios CSIC, Madrid, 585-601.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1992): Génesis de los yacimientos de hierro de Bilbao (Cretácico Inferior, Cuenca Vasco-Cantábrica). *Boletín Soc. esp. Mineralogía*, 15-1, 238-242.
- Hanor, J.S. (1979): The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. In: H.L. Barnes, (ed.), 'Geochemistry of hydrothermal ore deposits'. 2<sup>a</sup> ed., John Wiley, New York. 137-172.
- Herrero, J. M. (1989): Las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya: Mineralogía, Geoquímica y Metalogénia. Tesis Doctoral (inéd.), Univ. País Vasco. 285 p.
- \_\_\_\_\_ Pérez-Alvarez, M., Touray, J. C. & Velasco, F. (1988): Late thermal events in the mesozoic Basque basin: evidence from secondary fluid inclusions in Mississippi-Valley type fluorite occurrences. *Bull. Minér.* 111, 413-420.
- \_\_\_\_\_ & Velasco, F. (1986): Aproximación a la génesis de las fluoritas de Carranza (Vizcaya). Datos de inclusiones fluidas, tierras raras e isótopos C-O del encajante. *Boletín Soc. esp. Mineralogía*, 9, 357-365.
- \_\_\_\_\_ & Velasco, F. (1988): Tipología de los yacimientos de Fe y Pb-Zn-F (Ba) de la cuenca cretácica vasco-cantábrica. *Boletín Soc. esp. Mineralogía*, 11-2, 176-178.
- Noble, E.A. (1963): Formation of ore deposits by water of compactation. *Econ. Geol.* 58, 1145-1156.
- Ohle, E.L. (1985): Beccias in Mississippi Valley-Type Deposits. *Econ Geol.* 80, 1736-1752.
- Potter, R.W., Clynne, M.A. & Browne, D.L. (1978): Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 73, 284-285.
- Sass-Gustkiewicz, M., Dzulynski & S.,

- Ridge, J.D. (1982): The emplacement of zinc-lead sulfide ores in the Upper Silesian District - A contribution to the understanding Mississippi Valley-type deposits. *Econ. Geol.* 77, 392-412.
- Sverjensky, D.A. (1989): The diverse origins of Mississippi Valley-type Zn-Pb-Ba-F deposits. *Chron. Rech. Min.*, 495, 5-13.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Gil, P.P., Alvarez-Diequez, L. & Yusta, I. (1993): Mississippi Valley-type, Sedex, and Iron Deposits in Lower Cretaceous Rocks of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. In: L. Fontboté y M. Boni, (eds), 'Sediment-hosted Zn-Pb Ores'. Springer, Berlín. En prensa.



## Nota preliminar sobre la distribución de tierras raras en carbonatos y fluorita de la mina de Aliva (Cantabria, España).

Fernando GOMEZ FERNANDEZ (1) y Antonio ARRIVAS MORENO (2)

(1) Covadonga 10. 24.004 León.

(2) Departamento de Ingeniería Geológica, ETS Ingenieros de Minas, Ríos Rosas 21, 28.003 Madrid.

**Abstract:** In the present work, the subject will be the distribution of rare earth elements in the carbonates of the mineralizations and the host rocks of the Aliva mine. The samples show  $\Sigma$ REE which vary between 4.8 and 227 ppm, negative anomalies in Ce and Yb/La and Yb/Ca relations which lie near or in the area of hydrothermal carbonates. It is understood that the host carbonates of mineralization have suffered hydrothermal alteration processes.

Besides, it has been determined the content of rare earth in one sample of fluorite which is 3.26 ppm, shows negative anomaly in Ce, and, although for its Tb/La and Tb/Ca relation lies in the area of sedimentary fluorites, the field data and fluid inclusions define it as hydrothermal.

**Key words:** Rare Earths, Pb-Zn ores, Carboniferous, Cantabrian Zone, Picos de Europa.

**Resumen:** En el presente trabajo se estudia la distribución de tierras raras en unos pocos carbonatos de las mineralizaciones y de las rocas encajantes de la mina de Aliva. Las muestras presentan  $\Sigma$ REE que varían entre 4.8 y 227 ppm, anomalías negativas en Ce y relaciones Yb/La-Yb/Ca que caen en las proximidades o en el propio campo de los carbonatos hidrotermales. Se interpreta que los carbonatos encajantes de la mineralización han sufrido procesos de alteración hidrotermal.

Además, se ha determinado el contenido de tierras raras en una muestra de fluorita, la cual presenta  $\Sigma$ REE de 3,26 ppm, defecto en la distribución de Ce y relaciones Tb/Ca-Tb/La propias de fluoritas sedimentarias, si bien los datos de campo y de inclusiones fluidas la definen como hidrotermal.

**Palabras clave:** Tierras Raras, Yacimientos Pb-Zn, Carbonífero, Zona Cantábrica, Picos de Europa.

### Introducción

En el sector Sudeste de la región de Picos de Europa (Julivert, 1971) existen numerosos yacimientos e indicios de Pb-Zn (Cu, Fe, Sb, Hg y F) encajados en carbonatos, que presentan muchos de los rasgos de los Tipos Mississippi Valley e Irlandés (Gómez Fernández, 1992). Este sector se vio afectado por una fase de dolomitización epigenética con anteriori-

dad al depósito de las mineralizaciones.

El presente estudio se limita al yacimiento más importante del sector, es decir a la mina de Aliva. En ella se han distinguido dos fases principales de mineralización, con deposición de sulfuros y carbonatos, a las que se superpusieron minerales tardíos y supergénicos. La paragénesis y sucesión mineral se observa en la figura 1.

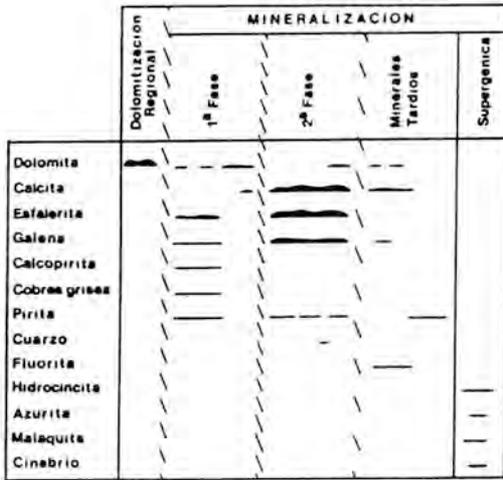


Figura 1. Paragénesis en la mina de Aliva.

**Geoquímica de tierras raras**

*Tierras raras en carbonatos.*

El estudio que aquí se presenta tiene un carácter marcadamente preliminar, ya que las muestras analizadas son pocas y representan gran variedad de tipos de

roca. Los resultados de los análisis, los métodos utilizados y los límites de detección se observan en el pie de la tabla 1.

Un rasgo común a los carbonatos analizados es que al normalizar los contenidos en tierras raras con respecto a las condritas (Evensen et al., 1978), presentan anomalías negativas en cerio (figura 2).

Otros caracteres son diferentes en las cuatro clases de carbonatos analizados. Los más destacables son los siguientes:

a/ Las dos calizas presentan contenidos totales de tierras raras muy dispares y anomalías en europio ligeramente negativas (figura 2a).

b/ Las dolomías tienen bajos contenidos totales en tierras raras y anomalías positivas en europio (figura 2b).

c/ Los cementos de dolomita presentan contenidos totales en tierras raras moderados y espectros de distribución muy horizontalizados. La relación  $Eu/Eu^*$

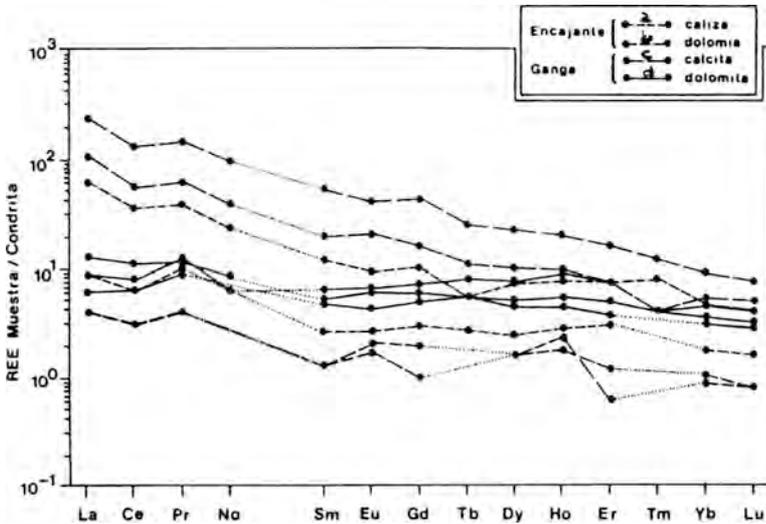


Figura 2. Espectros de distribución de tierras raras en carbonatos de Aliva normalizados respecto a condritas (Evensen et al., 1978). a/ Calizas encajantes. b/ Dolomías encajantes. c/ Cementos de dolomita. d/ Cementos de calcita.

Tabla 1. Resultados de análisis e índices de interés en carbonatos de Aliva. Método de análisis: INAA: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu. ICP/MS: Pr, Gd, Dy, Ho, Er y Tm. XRF&ICP/MS: Y. ICP: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, MgO, CaO y Sr. Límites de detección: Nd= 3ppm; Y y Ce= 1ppm; La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er y Tm= 0,1ppm; Eu, Ho e Yb= 0,05ppm; Lu= 0,01ppm.

| MUESTRA                          | ENCAJANTE                     |         |         |          | CEMENTOS |                    |                      |                   |                    |                    |                   |
|----------------------------------|-------------------------------|---------|---------|----------|----------|--------------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
|                                  | CONDRIAS<br>EVENSEN #1 (1978) | CALIZAS |         | DOLOMIAS |          | MINERALIZACION     |                      |                   | TARDIA<br>FLUORITA |                    |                   |
|                                  |                               | C.CORAL | C.R15   | D.47     | D.PG     | 1ª FASE<br>DTA.130 | 2ª FASE<br>DTA.CORAL | 3ª FASE<br>DTA.PG |                    | 4ª FASE<br>CTA.201 | 5ª FASE<br>CTA.85 |
| SiO <sub>2</sub> %               |                               | 2.01    | 0.42    | 0.20     | 0.13     | 0.08               | 0.19                 | 0.04              | 0.07               | 0.05               |                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % |                               | 0.06    | 0.16    | 0.05     | 0.05     | 0.01               | 0.15                 | 0.01              | 0.01               | 0.01               |                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % |                               | 0.21    | 0.16    | 0.57     | 0.77     | 0.49               | 0.75                 | 0.37              | 0.05               | 0.03               |                   |
| SO <sub>3</sub> %                |                               | 0.20    | 0.17    | 0.05     | 0.13     | 0.02               | 0.02                 | 0.02              | 0.05               | 0.05               |                   |
| CO <sub>2</sub> %                |                               | 40.77   | 43.26   | 43.85    | 45.29    | 44.47              | 45.29                | 46.21             | 43.56              | 42.00              |                   |
| MgO %                            |                               | 0.57    | 0.78    | 19.78    | 19.31    | 19.48              | 18.97                | 19.50             | 0.54               | 0.57               |                   |
| CaO %                            |                               | 54.39   | 55.40   | 31.98    | 32.71    | 32.85              | 32.32                | 33.95             | 57.57              | 57.85              |                   |
| Ca %                             |                               | 38.88   | 39.80   | 22.86    | 23.38    | 23.48              | 23.10                | 22.27             | 41.15              | 41.21              | 49.80             |
| Sr                               |                               | 407     | 236     | 23       | 27       | 20                 | 43                   | 46                | 140                | 214                |                   |
| La                               | 0.2446                        | 15.00   | 2.20    | 1.00     | 1.00     | 2.20               | 1.50                 | 3.20              | 57.20              | 25.70              | 0.40              |
| Ce                               | 0.6379                        | 23.00   | 4.00    | 2.00     | 2.00     | 5.00               | 4.00                 | 7.00              | 80.00              | 35.00              | 1.00              |
| Pr                               | 0.09637                       | 3.70    | 1.00    | 0.40     | 0.40     | 1.20               | 0.90                 | 1.10              | 14.00              | 5.90               | 0.50              |
| Nd                               | 0.4738                        | 11.00   | <3.00   | <3.00    | <3.00    | 3.00               | <3.00                | 4.00              | 45.00              | 18.00              | <3.00             |
| Sm                               | 0.154                         | 1.80    | 0.40    | 0.20     | 0.20     | 1.00               | 0.70                 | 0.80              | 6.00               | 2.90               | 0.20              |
| Eu                               | 0.05802                       | 0.53    | 0.15    | 0.10     | 0.12     | 0.39               | 0.24                 | 0.35              | 2.28               | 1.18               | 0.11              |
| Gd                               | 0.2043                        | 2.10    | 0.60    | 0.20     | 0.40     | 1.50               | 1.00                 | 1.20              | 6.60               | 3.20               | 0.50              |
| Tb                               | 0.03745                       | 0.20    | 0.10    | <0.10    | <0.10    | 0.30               | 0.20                 | 0.20              | 0.90               | 0.40               | <0.10             |
| Dy                               | 0.2541                        | 1.80    | 0.60    | 0.40     | 0.40     | 1.90               | 1.10                 | 1.30              | 5.50               | 2.50               | 0.30              |
| Ho                               | 0.0567                        | 0.43    | 0.16    | 0.10     | 0.13     | 0.49               | 0.25                 | 0.30              | 1.11               | 0.54               | 0.10              |
| Er                               | 0.166                         | 1.20    | 0.50    | 0.20     | 0.10     | 1.20               | 0.80                 | 0.80              | 2.50               | 1.20               | 0.10              |
| Tm                               | 0.02561                       | 0.10    | <0.10   | <0.10    | <0.10    | 0.10               | <0.10                | 0.10              | 0.30               | 0.20               | <0.10             |
| Yb                               | 0.1651                        | 0.86    | 0.28    | 0.17     | 0.14     | 0.73               | 0.50                 | 0.56              | 1.46               | 0.75               | 0.05              |
| Lu                               | 0.02539                       | 0.13    | 0.04    | 0.02     | 0.02     | 0.10               | 0.07                 | 0.08              | 0.19               | 0.10               | <0.01             |
| Y                                |                               | 16.00   | 6.00    | 4.00     | 3.00     | 16.00              | 7.00                 | 10.00             | 37.00              | 18.00              | 11.00             |
| REE*                             |                               | 61.85   | 10.03   | 4.79     | 4.91     | 19.11              | 11.06                | 20.99             | 227.14             | 97.57              | 3.26              |
| REE+Y                            |                               | 77.85   | 16.03   | 8.79     | 7.91     | 35.11              | 18.06                | 30.99             | 264.14             | 115.57             | 14.26             |
| Eu*                              |                               | 0.64    | 0.16    | 0.07     | 0.09     | 0.40               | 0.27                 | 0.32              | 2.73               | 1.00               | 0.11              |
| Eu*/Eu*                          |                               | 0.83    | 0.94    | 1.51     | 1.27     | 0.97               | 0.88                 | 1.09              | 0.84               | 1.18               | 1.01              |
| Ce*                              |                               | 31.81   | 8.18    | 2.63     | 2.63     | 6.84               | 4.83                 | 7.81              | 120.92             | 63.04              | 2.18              |
| Ce*/Ce*                          |                               | 0.72    | 0.85    | 0.76     | 0.76     | 0.73               | 0.81                 | 0.90              | 0.66               | 0.66               | 0.46              |
| Ca at                            |                               | 9.7E+03 | 9.9E+03 | 5.7E+03  | 5.8E+03  | 5.9E+03            | 5.8E+03              | 5.6E+03           | 1.0E+04            | 1.0E+04            | 1.2E+04           |
| La at                            |                               | 1.1E-01 | 1.6E-02 | 7.2E-03  | 7.2E-03  | 1.6E-02            | 1.1E-02              | 2.3E-02           | 4.1E-01            | 1.9E-01            | 2.9E-03           |
| Yb at                            |                               | 5.0E-03 | 1.6E-03 | 9.8E-04  | 8.1E-04  | 4.2E-03            | 2.9E-03              | 3.2E-03           | 8.4E-03            | 4.3E-03            |                   |
| Yb/Ca at                         |                               | 5.1E-07 | 1.6E-07 | 1.7E-07  | 1.4E-07  | 7.2E-07            | 5.0E-07              | 5.8E-07           | 8.2E-07            | 4.2E-07            |                   |
| Yb/La at                         |                               | 5.0E-03 | 1.6E-03 | 9.8E-04  | 8.1E-04  | 4.2E-03            | 2.9E-03              | 3.2E-03           | 8.4E-03            | 4.3E-03            |                   |
| La/Sm                            |                               | 8.33    | 8.80    | 5.00     | 5.00     | 2.20               | 2.14                 | 4.00              | 7.15               | 8.86               | 2.00              |
| Gd/Lu                            |                               | 16.15   | 16.00   | 10.00    | 20.00    | 15.00              | 14.29                | 15.00             | 45.26              | 32.00              | >50               |
| Yb                               |                               | 2.71    | 1.21    | 0.94     | 1.17     | 0.66               | 1.03                 | 1.44              | 3.94               | 3.63               | 0.27              |

oscila alrededor de 1. No se observan diferencias apreciables en los contenidos de las tres muestras, a pesar de que estas se encuentran en contextos geológicos diferentes (figura 2d).

d/ Los cementos de calcita presentan alto contenido total en tierras raras. La relación Eu/Eu\* oscila alrededor de 1. Destacan los altos fraccionamientos puestos de manifiesto por la elevada pendiente relativa de los gráficos de normalización (figura 2c).

### Tierras raras en Fluorita

Además de carbonatos, se ha analizado una muestra de fluorita. Hemos querido mostrar los resultados de este análisis puntual (tabla 2), ya que pueden ser útiles como guía y contraste de estudios futuros. El análisis pone de manifiesto un contenido total en tierras raras muy bajo y un déficit en la concentración de cerio en la muestra.

### Rasgos Mineralogénicos

Los aspectos mineralogénicos más

destacables son los siguientes:

a/ Las deficiencias en la distribución de cerio en los minerales son herencia de las soluciones mineralizadoras (Möller, 1983) y son el reflejo de la existencia de condiciones oxidantes, muchas veces en el propio lugar en que se origina la solución.

b/ La interpretación de las distribuciones de europio es más compleja, ya que pueden estar condicionadas por varios factores. A pesar de ello, en el caso de las calcitas analizadas se pueden hacer algunas precisiones. En el supuesto de que calcita y esfalerita precipitaran en equilibrio a partir de una solución con distribución ideal de tierras raras, cabría esperar una anomalía negativa en europio en la calcita precipitada. Los análisis

muestran que no existe tal anomalía, luego alguno de los supuestos anteriores no se dio durante el proceso mineralizador.

c/ En el diagrama Yb/La-Yb/Ca de Parekh y Möller (1977), los cementos de dolomita analizados caen en el campo de los carbonatos hidrotermales (figura 3), los cementos de calcita en la zona de límite entre los campos de carbonatos hidrotermales y de carbonatitas. Por debajo del campo de los carbonatos hidrotermales, pero por encima del campo definido para las calizas y los fragmentos de conchas, se encuentran las muestras de dolomía y una muestra de caliza, mientras que la otra muestra de caliza analizada, concretamente la que corresponde al esqueleto de un coral, se encuentra sorprendentemente en el campo

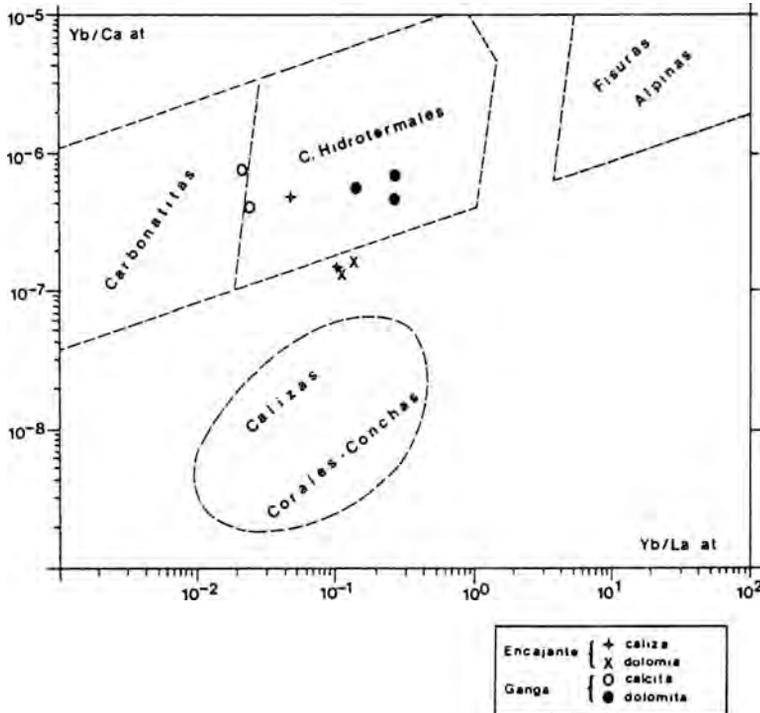


Figura 3. Representación de los carbonatos de la mina de Aliva en el diagrama de Parekh y Möller (1977).

de los carbonatos hidrotermales. El que la distribución de tierras raras en carbonatos sedimentarios y fragmentos fósiles sea la propia de carbonatos hidrotermales no puede ser explicado por la variaciones mineralógicas que acontecen durante la diagénesis (Möller y Morteani, 1983). Teniendo en cuenta que las muestras se han recogido en zonas próximas a mineralizaciones, se interpreta que ha existido intercambio entre las soluciones mineralizadoras y las rocas encajantes.

d/ Por lo que se refiere al análisis puntual de fluorita, la proyección de los valores interpolados Tb/Ca-Tb/La en el diagrama de variación de Möller et al. (1976), situaría a esta fluorita en el campo sedimentario. Por otra parte, las evidencias de campo y de inclusiones fluidas indican inequívocamente que la fluorita de Aliva es de origen hidrotermal (Gómez Fernández, 1992). La interpretación de esta aparente contradicción, ha de esperar a que se obtengan nuevos datos que contrasten la representatividad del análisis realizado. De cualquier manera, Möller y Morteani (1983) ya describieron este efecto en otros yacimientos y apuntaron dos razones como causas posibles. Según estos autores, si una solución hidrotermal asimila rocas carbonatadas o si interactúa con sedimentos ricos en arcillas, puede suceder que las fluoritas precipitadas a partir de ella muestren relaciones Tb/Ca-Tb/La que caigan dentro del campo sedimentario del diagrama de Möller et al. (1976).

En el trabajo de Gómez Fernández (1992) se propone un modelo metalogénico según el cual los fluidos mineralizadores, ligeramente ácidos y de temperaturas moderadas, habrían inte-

raccionado con los carbonatos la región de Picos de Europa, antes de depositar su carga en metales. Los datos de tierras raras están de acuerdo con este modelo.

### Referencias

- Evensen, N.M., Hamilton, P.J. y O'niens, R.K (1978). Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1199-1212.
- Gómez Fernández, F. (1992). Metalogénesis de los yacimientos de Pb-Zn del sector sudeste de Picos de Europa. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca, 241 págs.
- Julivert, M. (1971). Decollement tectonics in the hercynian Cordillera of Northwest Spain. *Am. Jour. Sci.*, 170, 1-29.
- Möller, P. (1983). Lanthanoids as a geochemical probe and problems in Lanthanoid geochemistry. Distribution and behaviour of lanthanoids in non magmatic phases. In: S.P. Sinha (ed.), Systematics and the properties of the Lantanides. D. Riedel, Dordrecht, 561-616.
- Möller, P. y Morteani, G. (1983). On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In: S.S. Augustithis (ed.), The significance of trace elements in solving petrogenetic problems. *Theophrastus, Atenas*, 747-791.
- Möller, P., Parekh, P.P. y Schneider, H.J. (1976). The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. *Mineral. Deposita*, 11, 111-116.
- Parekh, P.P. y Möller, P. (1977). Revela-

tion on the genesis of minerals in paragenesis with fluorites, calcites and phosphates via rare earth fractionation.

In: Nuclear Techniques and Mineral Resources. International Atomic Energy Agency Wien, 353-369.

## **Aplicación del análisis multivariante en rocas carbonatadas y su relación con las mineralizaciones Pb-Zn en el flanco sur del sinclinal de Bielba del oeste de Cantabria (España).**

J. Ignacio BRAVO FERNANDEZ (\*)

(\*) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. Arias de Velasco, s/n 33005 Oviedo (España).

**Abstract:** Aptian carbonate rocks were sampled in the proximity of Pb-Zn mineralizations in western Cantabria. Multivariate analysis and petrographic studies have been made in order to clarify the origin of this kind of mineralizations. Since limestones and dolostones show high Zn and Fe contents, mineralizations could be present in both lithologies. In general sphalerite is more abundant in Fe-rich dolostones «ankerites» since petrographic studies show that high porosity is associated to dolomitization processes, which are the main ore-bearing vehicle.

**Key words:** Aptian, Carbonate rocks, Cantabria west, Ankerite, Mineralisations Lead-Zinc.

**Resumen:** En muestras carbonatadas del Aptiense del área O. de Cantabria, en el entorno de mineralizaciones Pb-Zn, se ha realizado análisis multivariante, así como estudios petrográficos con el fin de esclarecer el origen de este tipo de mineralizaciones. Dado que los altos contenidos de Fe acompañan a los de Zn tanto en calizas como en dolomías, hace pensar que las mineralizaciones se encuentran en ambas litologías. En general, la esfalerita es más abundante en las dolomías ricas en Fe «anqueritas» ya que de los estudios petrográficos se deduce que la alta porosidad va ligada a los procesos de dolomitización siendo estas causas el vehículo fundamental de estas mineralizaciones.

**Palabras clave:** Rocas carbonatadas, Aptiense, Oeste de Cantabria, Anquerita, Mineralizaciones de Plomo-Cinc.

### **1. Introducción**

Dentro del Cretácico inferior (Aptiense) y en rocas carbonatadas, se ubican la mayor parte de las mineralizaciones de esfalerita-galena en la Comunidad Autónoma de Cantabria. En el entorno de las posibles mineralizaciones y precisamente en la zona más occidental (flanco sur del sinclinal de Bielba), se han recogido 140 muestras

distribuidas en los siguientes seis cortes de oeste a este: 1º Casamaría(27)(\*), 2º Otero(16), 3º Puente de Arrudo(14), 4º Rábago(20), 5º Norte de Celis (39) y Cuévanos(24). Todas ellas corresponden a calizas y dolomías en las que se determinan una serie de elementos en ppm: Fe, Mn, Pb, Zn, Sr y Cu, median-

(\*) entre paréntesis figuran en cada uno de los cortes el número total de muestras estudiadas.

te espectrometría de absorción atómica. Una vez determinados los correspondientes parámetros geoquímicos y de los estudios petrográficos realizados en lámina delgada, se ha hecho análisis multivariante (Componentes principales, Gráficas bivariantes y Cluster de variables) con el fin de de terminar las relaciones de cada una de las variables con el resto de las demás. Esto nos permite tener un conocimiento suficientemente claro para establecer los mecanismos que han originado este tipo de mineralizaciones, máxime si consideramos otros trabajos realizados en áreas próximas y más orientales (Vadala et al., 1981; Barbanson et al., 1983; Bustillo, 1985 a y b; Bustillo et al., 1985 y 1986; Bravo, 1987, 1988 y 1991; y Bravo et al., 1989).

## 2. Situación del área estudiada

El área estudiada se encuentra comprendida dentro del flanco sur del sinclinal de Bielba (zona oeste de cantabria), y los cortes anteriormente citados del Aptiense aparecen en el siguiente esquema geológico (fig. 1) que corresponde a la Hoja 57 (Cabezón de la Sal) del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000 y se sitúa (dicho sinclinal) en la zona NO del mismo por encima de la Franja Cabalgante del Escudo de Cabuérniga. La ubicación de los cortes se acompaña de una columna tipo (fig. 2).

Los límites geográficos están comprendidos entre los meridianos ( $4^{\circ} 30'$  y  $4^{\circ} 22'$ ), y los paralelos ( $43^{\circ} 20'$  y  $43^{\circ} 18'$ ) dentro del HU- SO 30 en cuadrícula U.T.M.

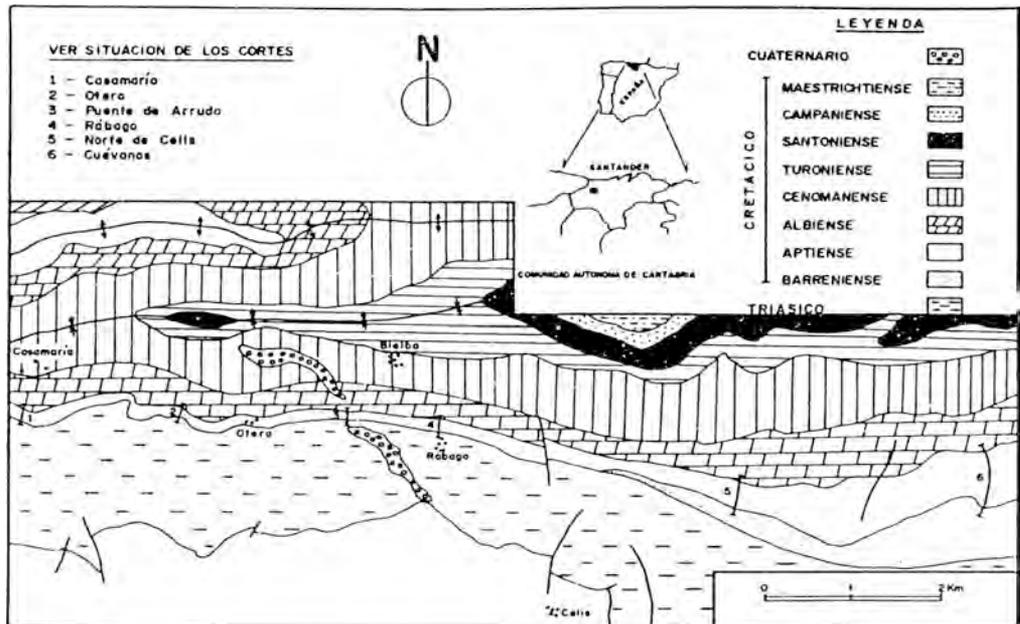


Fig. 1.-Situación geográfica y geológica del flanco sur del sinclinal de Bielba.

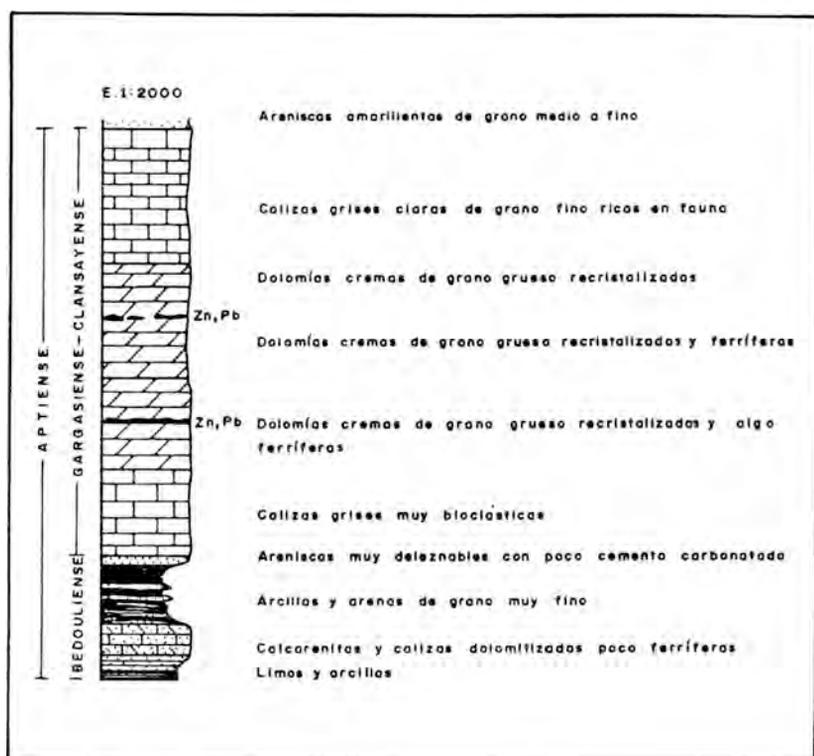


Fig. 2.-Columna tipo del flanco sur del sinclinal de Bielba.

### 3. Metodología

En primer lugar se han determinado, en los distintos elementos analizados (Fe, Mn, Pb, Zn, Sr y Cu), las correspondientes ppm de cada uno de los mismos. Para ello hemos partido de muestras -calizas y dolomías- lo más homogéneas posibles. Estas se han triturado en un molino de anillos tipo Erzog, se han pesado 0,5 gr. de cada una en un vaso de precipitado para luego diluirlas en 20 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  (5,6N) con el fin de que se desprenda todo el  $\text{CO}_2$ . Seguidamente se han llevado a sequedad en una plancha calentadora procurando que no se sobrepasen los  $70^\circ\text{C}$  para evitar salpicaduras. Una vez realizada esta operación se han vuelto a di-

luir en 10ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  (3N), y se han filtrado en un matraz de 100 ml., enrasado a continuaciones con agua destilada. En el filtro quedará el residuo insoluble y, en el matraz el material que vamos a analizar. Antes de enrasar es conveniente hechar algo de disolución tampón (CINa) -que también lo tienen los propios patrones- para así evitar posibles interferencias. Los elementos mayoritarios (Fe, Mg y Ca) se diluyen 20 veces más para evitar que las lecturas sean excesivamente altas, para ello cogemos 5 ml de los matraces anteriores y los volvemos a enrasar a 100 ml. con agua destilada.

De las lecturas obtenidas por espectrometría de absorción atómica (equipo Philips, modelo Pye Unicam SP 2.9), se

han calculado los valores en ppm de cada uno de los elementos obteniendo así las medias para cada uno de los respectivos cortes estudiados, tanto en calizas como en dolomías (Tabla 1). Los resultados obtenidos, se han tratado con diversos programas (Componentes principales, Gráficas bivariantes y Cluster de variables) dentro del paquete BMDP con el fin de valorar todas las posibles relaciones de cada uno de los elementos considerados con los demás. Estos resultados, junto a los estudios petrográficos, nos permiten tener un conocimiento amplio para valorar el modelo ge-nético de estas mineralizaciones de esfalerita-galena.

Tabla 1.-Valores medios en g/t en calizas y dolomías en los distintos elementos analizados, para los cortes: 1-Casamaría, 2-Otero, 3-Puente de Arrudo, 4-Rábago, 5-Norte de Celis y 6-Cuévanos.

| ELEMENTO | CORTE | LITOLOGÍAS |       |          |       |
|----------|-------|------------|-------|----------|-------|
|          |       | CALIZAS    | MEDIA | DOLOMIAS | MEDIA |
| Fe       | 1     | 11.680     | 6.705 | 5.360    | 8.153 |
|          | 2     | 5.240      |       | 6.266    |       |
|          | 3     | 6.914      |       | 9.028    |       |
|          | 4     | 7.270      |       | 5.333    |       |
|          | 5     | 4.609      |       | 11.866   |       |
|          | 6     | 4.520      |       | 11.066   |       |
| Mn       | 1     | 551        | 259   | 258      | 329   |
|          | 2     | 270        |       | 364      |       |
|          | 3     | 294        |       | 346      |       |
|          | 4     | 208        |       | 186      |       |
|          | 5     | 92         |       | 454      |       |
|          | 6     | 140        |       | 366      |       |
| Pb       | 1     | 48         | 59    | 58       | 57    |
|          | 2     | 45         |       | 20       |       |
|          | 3     | 36         |       | 34       |       |
|          | 4     | 94         |       | 86       |       |
|          | 5     | 97         |       | 114      |       |
|          | 6     | 38         |       | 32       |       |
| Zn       | 1     | 28         | 41    | 24       | 110   |
|          | 2     | 25         |       | 27       |       |
|          | 3     | 40         |       | 51       |       |
|          | 4     | 90         |       | 364      |       |
|          | 5     | 30         |       | 141      |       |
|          | 6     | 33         |       | 54       |       |
| Sr       | 1     | 180        | 357   | 28       | 49    |
|          | 2     | 310        |       | 77       |       |
|          | 3     | 428        |       | 51       |       |
|          | 4     | 290        |       | 34       |       |
|          | 5     | 288        |       | 42       |       |
|          | 6     | 646        |       | 64       |       |
| Cu       | 1     | 17         | 14    | 14       | 11    |
|          | 2     | 9          |       | 4        |       |
|          | 3     | 8          |       | 6        |       |
|          | 4     | 20         |       | 18       |       |
|          | 5     | 24         |       | 22       |       |
|          | 6     | 7          |       | 7        |       |

#### 4. Estudio petrográfico en lámina delgada

Del estudio de las muestras obtenidas en lámina delgada, se deduce que las calizas representan el 20% mientras que las dolomías le corresponde el 80% restante. Las primeras, son 5 de textura wackstone con abundante contenido fosilífero (orbitolínidos, pelicipodos, equínidos y miliólidos, entre otros), esto nos indica que el medio sedimentario es típico de una plataforma más o menos restringida. El resto presenta textura grainstone en donde el contenido en fósiles se observa mal por efecto de la fuerte recrystalización. Las dolomías, también muestran ocasiones texturas grainstone por efecto doble de la recrystalización por un lado, y de la dolomitización por el otro, que en ambos casos, destruye todo vestigio fosilífero. En general el tamaño de grano de estas últimas (dolomías), oscila entre 0,1 y 1mm. siendo la porosidad escasa (aproximadamente del 2%), la intercrystalina y la del tipo «vugy», son las más frecuentes; esta última suele ser abierta con un reducido de dolomita blanca y en ocasiones aparte de este reducido, aparece cerrada con calcita. En algunas dolomías idiomorfas aparecen rombos con bandeados zonados más o menos ricos en hierro, son los denominados «cloudy centers» (C.C.C.R., según Sibley, 1982). Se observan también procesos de dedolomitización relacionados con la exudación del Fe. Posiblemente la causa está en las dificultades de asimilación de Fe por la calcita derivada de la dolomita. Según Evamy (1963), este hecho está condicionado por los radios iónicos: al ser el Fe más próximo

al Mg y menor al Ca, sustituye más fácilmente al Mg en la dolomita que el Ca en la calcita, de ahí que la liberación del Fe sea producida en los procesos de transformación de dolomita a calcita.

Es de señalar que la porosidad aquí observada es menor que en otras zonas más orientales tales como Novales o Reocín Bravo (1987) donde las mineralizaciones son en principio bastante más abundantes.

### 5. Geoquímica

EL Fe y el Mn presentan valores medios bastante diferentes según se trate de calizas o dolomías, con 6705 y 8153 ppm en Fe, y 259 y 329 ppm en Mn para las segundas, respectivamente; ambos valores son bastante próximos para ambas litologías, siendo más elevados los valores de Fe que los de Mn (Tabla 1). En las calizas y para el Fe, en el corte más occidental (Casamaría) aparecen los valores más altos con 11680 ppm superando con creces los obtenidos para este mismo tipo de litología en la zona más oriental (Cuévanos) con tan sólo 4520 ppm. En las dolomías ocurre lo contrario, es decir que los valores en Fe son bajos en las zonas más occidentales con 5360 ppm y más altos con 11066 ppm para las más orientales. Si comparamos estos valores con los obtenidos en otras zonas más orientales tales como Novales y Reocín, otros autores (Bustillo et al., 1985; Bravo et al., 1989 y Bravo, 1990), dan valores algo más altos a pesar de que la relación Mn/Fe para ambas litologías sean similares: entre 0,03 y 0,04; estos mismos resultados son citados por Yusta et al. (1991) en áreas occidentales de

Vizcaya. Si valoramos los resultados aquí obtenidos, y en opinión de diversos autores, tales como Rose et al. (1979) que dan medias de 13000 y 1100 ppm para el Fe y el Mn, y Graff (1960) con 500 ppm para el Mn, es evidente que en las muestras estudiadas en este trabajo, los valores se sitúan por debajo de los citados anteriormente por lo que se puede decir que desde el punto de vista geoquímico ambos elementos no tengan un carácter favorable para la prospección minera.

El Sr con valores medios de 357 y 49 ppm en calizas y dolomías respectivamente, presenta contenidos similares a los obtenidos en otras zonas más orientales por lo que puede afirmarse que los valores de Sr en calizas, son de bajo contenido en magnesio (dLMC), producidas en aguas meteóricas y en sistemas diagenéticos semiabiertos. Pingitore (1978), da valores próximos a los 276 ppm. No debemos olvidar que a medida que los valores de Sr en rocas carbonatadas es menor, mayor son los procesos de dolomitización. Contenidos por debajo de 100 ppm de Sr en dolomías, son considerados por Viezer y Demovic (1974) ligados a procesos de dolomitización a partir de mezclas de aguas meteóricas y marinas en sistemas básicamente abiertos. Es muy importante señalar que los valores mayores de Sr en la zona estudiada (Tabla 1), se encuentran en el corte más oriental (Cuévanos) con 646 ppm lo que pone de manifiesto que para sedimentos de esta misma edad según Pascal ((1985) y Renard (1985), los depósitos calcáreos son algo más profundos, máxime si consideremos que aquí se dan las diferencias mayores entre los contenidos de Fe y Mn.

Los valores medios para el Pb en calizas son 59 ppm, ligeramente superiores a las que presentan las dolomías con 57 ppm; por el contrario, respecto al Zn esta relación es inversa ya que mientras las calizas presentan valores medios de 41 ppm, en las dolomías son muy superiores, con 110 ppm. Estos datos son inferiores a los que cita Bustillo (1985b) y Bravo (1989) para las dolomías de zonas más orientales, no así para las calizas en donde el propio Bustillo (1985b), cita valores de 10 ppm. Los valores calculados en el presente trabajo están por encima (sobre todo en las dolomías) de lo que citan otros autores tales como Wedepohl (1972) y Rose et al. (1979) quienes señalan, para estas litologías medias de 9 y 20 ppm el primero y 5 y 21 ppm el segundo para el Pb y Zn, respectivamente. Se puede decir que a raíz de los resultados obtenidos, ambos elementos son favorables para la prospección desde el punto de vista geoquímico.

El Cu con medias de 14 y 11 ppm en calizas y dolomías, apenas tienen valor desde el punto de vista geoquímico ya que en opinión de autores tales como Graff (1960) y Rose et al. (1979), estos tipos de litologías suelen presentar 14 y 5 ppm, respectivamente.

## 6. Análisis multivariante

6.1 Componentes principales. Este programa de análisis multivariante es el más amplio en relación a los otros dos (gráficas bivariables y cluster de variables), presentados en este trabajo, y nos sirve entre otros muchos aspectos para conocer la relación que hay entre

cada una de las variables escogidas - Mn, Sr, Pb, Zn, Ca y Mg - con el resto. Estas relaciones pueden ser directas(+) o inversas(-), ver la correspondiente «matriz de correlación» (Tabla 2), don-

Tabla 2.-Matriz de correlación.

|    | Mn | Sr     | Pb     | Zn     | Cu     | Fe     | Ca     | Mg     |       |
|----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Mn | 1  | 1.000  |        |        |        |        |        |        |       |
| Sr | 2  | -0.253 | 1.000  |        |        |        |        |        |       |
| Pb | 3  | -0.079 | -0.089 | 1.000  |        |        |        |        |       |
| Zn | 4  | 0.131  | -0.113 | 0.192  | 1.000  |        |        |        |       |
| Cu | 5  | -0.068 | -0.073 | 0.719  | 0.121  | 1.000  |        |        |       |
| Fe | 6  | 0.849  | -0.192 | -0.038 | 0.158  | -0.019 | 1.000  |        |       |
| Ca | 7  | -0.359 | 0.697  | 0.139  | -0.170 | 0.249  | -0.334 | 1.000  |       |
| Mg | 8  | 0.224  | -0.668 | -0.046 | 0.178  | -0.262 | 0.158  | -0.840 | 1.000 |

de aparecen todas las variables «n» obtenidas en una matriz «n» x «n» de tipo simétrico en donde se indica la relación lineal entre dos variables consideradas.

Antes de continuar con cualquier programa en componentes principales, es imprescindible ver el grado de explicación para valorar si es viable o no el desarrollo del mismo. En el caso estudiado en este trabajo es del 85%, con un total de cinco factores (Tabla 3), lo que se considera más que aceptable dado que en estos programas se emplean muchas variables y aquí entre las que hay, algunas presentan una fuerte relación, lo que hace siempre disminuir el grado de explicación del mismo.

De los cinco factores obtenidos, hemos seleccionado los tres primeros que son los que más explicación nos dan (78%). Estos los hemos rotado de manera que para una mayor explicación

Tabla 3.-Número máximo de factores que desarrolla el programa.

| FACTOR | VARIANZA EXPLICADA | VARIANZA TOTAL ACUMULADA |
|--------|--------------------|--------------------------|
| 1      | 4.620139           | 0.308562                 |
| 2      | 2.967240           | 0.659103                 |
| 3      | 2.013722           | 0.780291                 |
| 4      | 1.390461           | 0.824670                 |
| 5      | 1.127136           | 0.852041                 |

empleámos la técnica de rotación «Varimax de Kaiser» que consiste en maximizar las «cargas factoriales» de las variables empíricas sobre uno de los ejes teóricos calculados. En los rotados y ordenados las «cargas» por debajo de 0,250, pasan a ser nulas (Tabla 4). En

Tabla 4.-Factores más importantes rotados y ordenados. Las cargas por debajo de 0,250, pasan a ser nulas.

|           | <u>Factor 1</u> | <u>Factor2</u> | <u>Factor3</u> |
|-----------|-----------------|----------------|----------------|
| <b>Ca</b> | <b>7 0.907</b>  | <b>0.0</b>     | <b>0.0</b>     |
| <b>Mg</b> | <b>8 -0.888</b> | <b>0.0</b>     | <b>0.0</b>     |
| <b>Sr</b> | <b>2 0.825</b>  | <b>0.0</b>     | <b>0.0</b>     |
| <b>Fe</b> | <b>6 0.0</b>    | <b>0.956</b>   | <b>0.0</b>     |
| <b>Mn</b> | <b>1 0.0</b>    | <b>0.899</b>   | <b>0.0</b>     |
| <b>Cu</b> | <b>5 0.0</b>    | <b>0.0</b>     | <b>0.925</b>   |
| <b>Pb</b> | <b>3 0.0</b>    | <b>0.0</b>     | <b>0.914</b>   |
| <b>Zn</b> | <b>4 0.0</b>    | <b>0.0</b>     | <b>0.0</b>     |

el primer factor se observa claramente como las variables Ca y Sr poseen una carga muy alta (0,907 (0,907 y 0,825) y una relación directa, siendo ambas inversas (-0,888) con el Mg. En el segundo factor el Fe y el Mn aparecen en relación directa y con cargas muy altas (0,956 y 0,899), respectivamente. Por último, en el tercer factor se observa que el Cu y el Pb, también están en relación directa y con cargas muy altas (0,925 y 0,914); en estos dos últimos factores se deduce la relación directa a partir de la Tabla 1 en donde los contenidos de las medias en las calizas y en las dolomías se corresponden.

**6.2 Gráficas bivariantes.** Este programa trata de visualizar de una manera

más clara y gráfica las relaciones que tienen entre sí dos variables (fig. 3) mediante los «índices de correlación». Para ello se han seleccionado los siguientes cuatro grupos: (Fe-Mn), (Zn-Mn), (Pb-Zn) y (Sr-Mn) cuyas correlaciones son: (0,84), (0,13), ( 0,19) y (0,25), respectivamente.

La justificación de la primera (Fe-Mn) es evidente en la medida de que ambas variables están muy próximas entre sí desde el punto de vista geoquímico. Nótese la alta relación de estas (0,84), si consideramos que la relación linial (total), es 1.

La segunda bivariable (Zn-Mn), se ha elegido para ver cual es la relación directa que tienen ambas variables pensando que en relación con las áreas próximas, la roca encajante rica en Esfalerita, es la dolomía ferrosa, por ello y dada la alta relación del Mn con el Fe, se justifica dicha bivariable cuyo «índice de correlación» es algo bajo (0,13), lo que indica condiciones de mineralización algo desfavorables.

La relación (Pb-Zn), es evidente dado que en el presente trabajo se trata de ver cual es la relación de ambas variables en el entorno de las mineralizaciones de Esfalerita-Galena y dado que su correlación es algo baja (0,19), podría pensarse que las condiciones mineralizantes son desfavorables.

Por último la gráfica (Sr-Mn), nos indica cual es la relación inversa de ambas (-0,25) ya que es lógico debido a que el Sr está ligado al Ca, ver Factor 1 (Tabla 4), y dado que el Mg aparece ligado con el Fe y Mn, esto nos permite determinar a priori su relación inversa.

**6.3 Cluster de variables.** Este tipo de programa nos permite agrupar unas va-

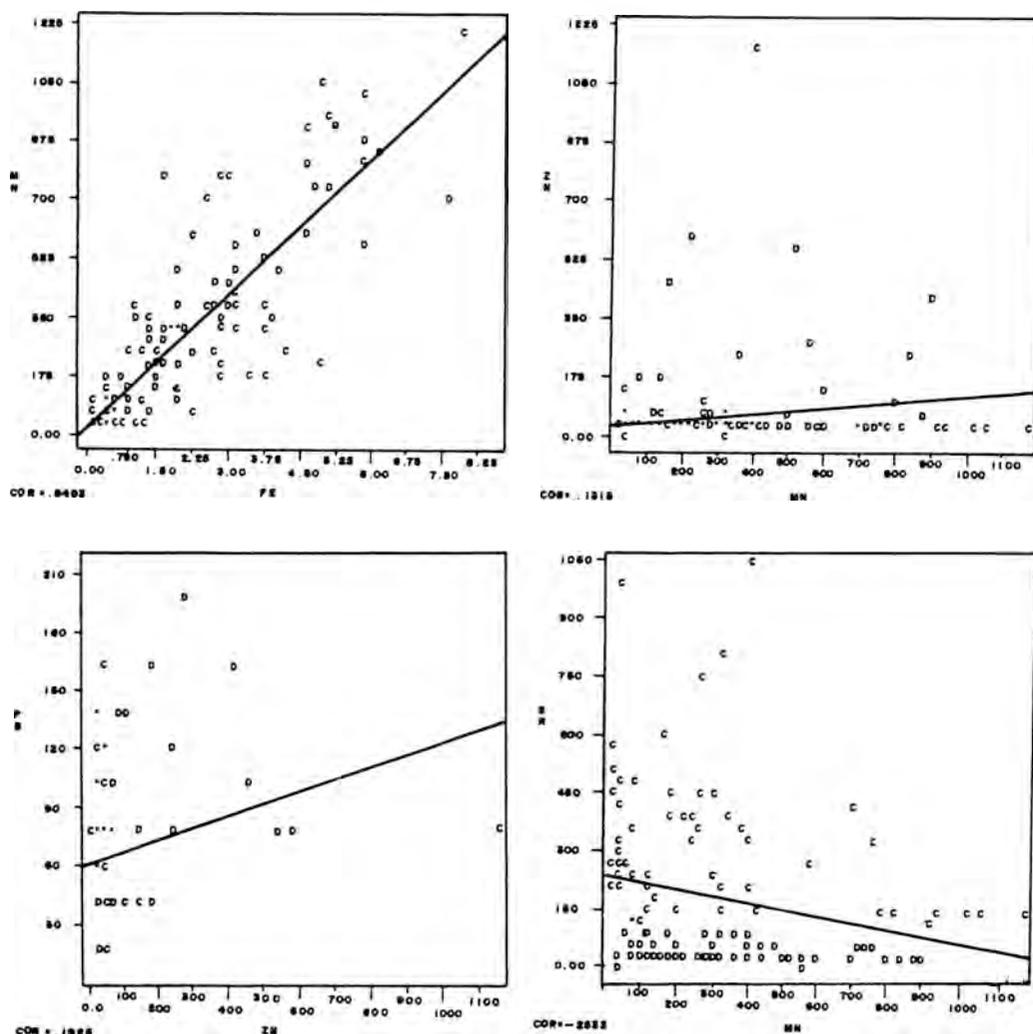


Fig. 3.-Gráficas bivariantes de las relaciones: Mn/Fe, Zn/Mn, Pb/Zn y Sr/Mn, de las 140 muestras tratadas.

Nota: los puntos en las gráficas indican coincidencia de litologías.

riables frente a otras independientemente de que su relación sea directa o inversa. Se trataría de agruparlas por el método de la distancia mínima, y ésta lo realiza el propio ordenador en función del «grado de similitud».

Este tipo de programa nos sirve de apoyo de los realizados anteriormente. Aquí los datos nos quedan reflejados en la correspondiente **construcción trian-**

**gular** (fig. 4a) cuyos valores numéricos nos indican cuales son los «índices de agregación» que van desde el valor 0 al 100, para variables cuyas proximidades sean nulas o totales. Se ha construido, para una mejor visualización de los clusters, el correspondiente **dendograma** (fig. 4b) en donde se ven claramente los siete clusters formados.

De estas, destacan por su alta proxi-

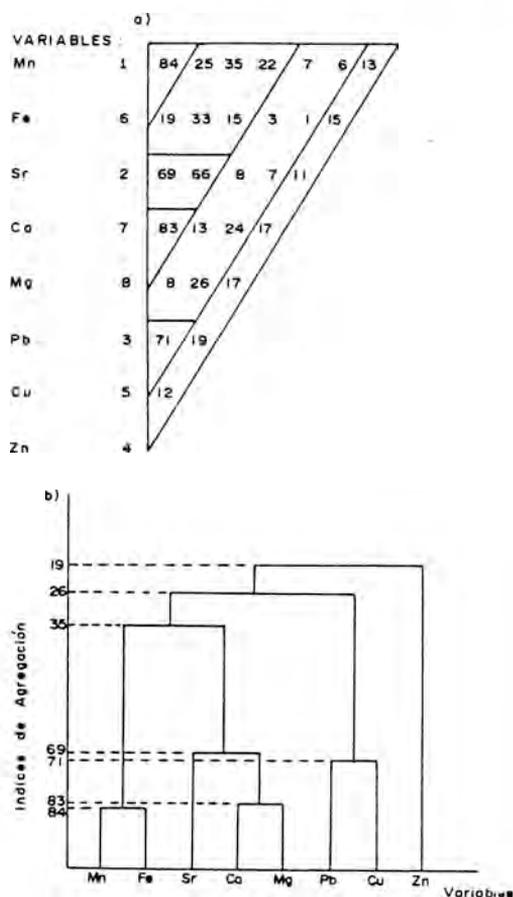


Fig. 4.-Cluster de variables: a) construcción triangular b) dendograma.

midad los tres siguientes: 1º Fe-Mn, 2º Ca-Mg y 3º Pb-Cu, con «índices de agregación» de 84, 83 y 71, respectivamente. Si constatamos estos valores con los obtenidos en la Tabla 1, vemos que el Fe-Mn y el Pb-Cu, tienen ambos una relación directa ya que mientras en las dos primeras variables, los contenidos medios en calizas son más bajos que en las dolomías, en los otros (Pb-Cu), ocurre lo contrario. En cuanto al Ca-Mg, es evidente que su relación sea inversa, ver «matriz de correlación» (Tabla 2), y Factor 1 (Tabla 4).

Es interesante comprobar como el Zn con la variable que presenta una mayor proximidad es con el Pb, con un «índice de agregación» (19), ver **construcción triangular** (fig. 4a), a pesar de que ambas variables Zn-Pb se encuentran en razón inversa (Tabla 1) y dado que en las calizas los valores de Pb son algo superiores a los de las dolomías. Por el contrario, en el Zn ocurre al revés, son en estas últimas litologías donde sus contenidos son superiores en detrimento de las calizas que los presentan menores. A pesar de esto, se puede observar que en los sucesivos cortes estudiados los valores más altos en Pb, coinciden con los del Zn para ambas litologías, de ahí que su proximidad se vea justificada.

### 7. Conclusiones

Los mayores contenidos de Fe aparecen en las calizas del corte más occidental -Casamaría-, y es precisamente en este lugar donde el contenido en Zn es superior en las calizas frente a las dolomías. Esto hace pensar que hay una cierta relación entre estos dos elementos, sobre todo si consideramos que para el resto de los demás cortes los valores medios en las dolomías son superiores a las de las calizas, tanto para el Fe como para el Zn, de ahí que en las primeras las condiciones de mineralización sean más favorables desde el punto de vista geoquímico y estén ligados a procesos de ankeritización.

Los procesos de dolomitización son menos acusados aquí que en zonas más orientales (Novales, Reocín...) observándose fenómenos de dedolomitización relacionados con la exudación del Fe que aparece en las dolomías. Dado que los

procesos de dolomitización aumentan la porosidad entre un 12 ó 13% (Chilingar, 1956 y Murray, 1960), es por lo que en la zona estudiada los fenómenos de mineralización son menos acusados que en otras zonas que presentan una porosidad más alta.

Del análisis multivariante se observa la fuerte relación del Fe y Mn, con índices de correlación de 0,84 (Tabla 2 y 4, y fig. 4), estando ambos elementos muy ligados desde el punto de vista geoquímico. De todas formas las relaciones Mn/Fe son del orden de 0,3 a 0,4 tanto en calizas como en dolomías, lo que indica facies en medios de plataforma aunque no debemos olvidar que aumentos de Fe hacia el este (en las dolomías), acompañan altos contenidos de Sr en las calizas en la misma dirección (180 a 646 ppm), lo que nos indica que hacia el este las facies son más profundas Pascal (1985) y Renard (1985).

En relación con el Pb-Zn, se puede decir que el primero es ligeramente superior en calizas que en dolomías, siendo por el contrario los contenidos en Zn más altos en estas últimas litologías que en las primeras; esto puede deberse a que el plomo se depositó primero que el cinc en las calizas, haciéndolo más tarde el Zn de una manera más abundante en las dolomías, de ahí su carácter diagenético tardío.

En resumen, puede afirmarse que las mineralizaciones Pb-Zn están ligadas junto con el Fe a procesos de dolomitización, mucho menos acusadas que en zonas más orientales (Navales, Reocín...) debido principalmente a que el desarrollo de la porosidad, que actúa de «vehículo mineralizante», en esta

zona, es mucho menor.

## Referencias

- Barbanson, L., Saulas, D., Touray, J.C. & Vadala, P. (1983): Distribution à différentes échelles et chronologie relative des carbonates de l'Aptien de la province de Santander: relation entre aureole ferrifère et minéralisations Zn-Pb du type Réocin. *Chron. Rech. Min.*, nº 473, 39-48.
- Bravo, J.I. (1987): Investigación geoquímica en yacimientos Pb-Zn en medios carbonatados de Cantabria (España). Tesis doctoral, Univ. de Oviedo, 615 p.
- (1988): La ankeritización en las dolomías del Aptiense en el entorno de las mineralizaciones Pb-Zn en el NO. de Cantabria. *Geogaceta*, 5, 8-10.
- (1990): Estudio de determinados elementos traza en rocas carbonatadas del Aptiense, en el área de Navales (Cantabria). *Geogaceta*, 7, 51-54.
- (1991): Variaciones de elementos traza (Pb, Zn, Sr, Mn y Fe), en rocas carbonatadas próximas a las mineralizaciones de esfalerita-galena de la zona centro de Cantabria (España). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14, 135-144.
- , García Iglesias, J. & Loredó, J. (1989): Estudio geoquímico de formaciones carbonatadas con yacimientos estrato-ligados Zn-Pb, del Cretácico Inferior de Cantabria. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 12, 295-301.
- Bustillo, M. (1985a): Contribución al conocimiento de las mineralizaciones de Pb-Zn del tipo de Reocín en el sector Oeste de Cantabria. *Est. Geol.*, 41, 127-138.

- (1985b): Procesos de dolomitización en los materiales calcáreos aflorantes en el anticlinal de Caboredondo (Cantabria). *Rev. Mat. Proc. Geol.*, VIII, 189-210.
- & Fort, R. (1986): Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: Aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior del Oeste de Cantabria. *Bol. Geo. Min.*, T.XCVII-V, 662-671.
- & Ordoñez, s. (1985): Los yacimientos de Pb-Zn del tipo Reocín en el sector O. de Cantabria: Estudio comparativo y aspectos genéticos. *Bol. Geo. Min.*, T.XCVI, 626-631.
- Chilingar, G.V. (1956): Note on direct precipitation of dolomite out of sea water. In: *Developments and Sedimentology* (8). Ed. Elsevier, Amsterdam, cap. 5, 179-320.
- Evamy, B.D. (1963): Dolomitization and the development of rhomboedral pores in limestones. *Jour. Sed. Geol.*, 37, 1204-1215.
- Graff, A.L. (1960): Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks, I-IV Illinois State *State Geol. Surv. Circ.*, 250 p.
- IGME (1978): Hoja nº 57 (Cabezón de la Sal) de escala 1:50.000 del Mapa Geológico de España. Segunda serie-Primera edición.
- Murray, R.C. (1960): Origin of porosity carbonate rocks. *Jour. Sed. Petrol.*, 30, 59-84.
- Pascal, A. (1985): Thesis Doctoral. *Mém. Géol. Univ. de Dijon*, 10, 569 p.
- Pingitore, N.E. (1978): The behaviour of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  during carbonate diagenesis: theory and applications. *Jour. Sed. Petrol.*, 48, 799-814.
- Renard, M. (1985): Thesis Doctoral. BRGM, 85, 650 p.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. & Webb, J.S. (1979): *Geochemistry in mineral exploration*. 2ª ed. Academic Press Inc., New York, 657 p.
- Sibley, D.F. (1982): The origin of common dolomite fabrics: clues from the Pliocene. *Jour. Sed. Petrol.*, 52, 1087-1100.
- Vadala, P., Touray, J.C., García Iglesias, J. & Ruiz, P. (1981): Nouvelles données sur le gisement de Réocín (Santander). *Chron. Rech. Min.*, 462, 43-59.
- Veizer, J. & Demovic, R. (1974): Strontium as a tool in facies analysis. *Jour. Sed. Petrol.*, 43, 258-271.
- Yusta, I., Herrero, J.M. & Velasco, F. (1991): Pautas de distribución de Sr/Ca, Mg/Ca y Mn/Fe en carbonatos urgonianos del oeste de Vizcaya (España). *Geogaceta*, 10, 100-103.
- Wedepohl, K.H. (1972): Zinc; abundance in common sediment and sedimentary rocks. In: *Handbook of Geochemistry*. K.H. Wedepohl (Edit.). Springer-Verlag, Berlín, sect 30-K.



## Precisiones sobre el locus del punto isobárico invariante Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS-FeS<sub>2</sub>-S<sub>2</sub> a partir de una paragénesis natural y cálculos termodinámicos.

Jordi DELGADO MARTIN, y Albert SOLER GIL

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

**Abstract:** Native Bi and bismuthinite are common minerals in many ore deposits associated with pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite and a number of other metallic minerals. The presence of native Bi inclusions in pyrite crystals from a Hercynian gold-bearing calcic reduced skarn in the Central Pyrenees is in apparent disagreement with a formation temperature higher than 300 °C, deduced from geothermometric and phase equilibria data. Nevertheless, the discussion and criticism of the available thermodynamic data for Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and pyrite-pyrrhotite equilibria, lead to the conclusion that native Bi and pyrite may coexist in equilibrium at such high temperatures.

**Key words:** bismuth, bismuthinite, Hercynian, skarn

**Resumen:** El bismuto nativo junto a la bismutinita son dos minerales accesorios bastante comunes en gran número de depósitos minerales. La presencia de Bi nativo incluido en piritas en un skarn cálcico reducido mineralizado en Au del Pirineo Central, está en aparente desacuerdo con una temperatura de formación superior a los 300 °C, deducida a partir de estimaciones geotermométricas y de equilibrio de fases. Sin embargo, la discusión y crítica rigurosa de los datos termodinámicos actualmente disponibles para las reacciones de sulfuración del Bi nativo y la pirrotina, nos permiten llegar a la conclusión de que Bi nativo y piritas pueden coexistir a temperaturas incluso superiores a los 300 °C.

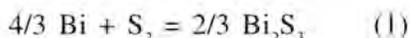
**Palabras clave:** bismuto, bismutinita, Hercínico, skarn

### Introducción

El bismuto nativo, así como su fase sulfurada más abundante, la bismutinita, son dos minerales metálicos muy frecuentes en gran número de depósitos minerales. Suelen acompañar de manera accesoria a otras fases metálicas comunes tales como piritas, arsenopiritas,

calcopiritas, galenas, esfaleritas, etc., junto con metales preciosos, sulfosales, telururos, etc. (Meinert, 1989).

La transformación del bismuto nativo (en adelante Bi) en bismutinita (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) se produce por un incremento en la actividad de S<sub>2</sub> según la reacción isobárica univariante:



ampliamente reconocida en diferentes mineralizaciones. Por ello, dicha reacción puede ser utilizada como límite superior o inferior de las condiciones de actividad de  $S_2$  y hasta para estimaciones mínimas y máximas de temperatura cuando la fugacidad de  $S_2$  puede ser aproximada de una manera independiente. Sin embargo, aunque sea posible demostrar el equilibrio entre Bi y  $Bi_2S_3$  (circunstancia en absoluto vanal), éstas son, generalmente, tan poco relevantes en volumen que su capacidad de tamponamiento efectivo de la fugacidad de  $S_2$  queda limitada a distancias muy pequeñas alrededor de estos minerales.

La mineralización de Sarraera forma parte de un conjunto de skarns desarrollados entre calizas del Devónico superior y una serie de diques granodioríticos a lo largo del contacto norte del Batolito de La Maladeta ( $277 \pm 7$  ma;

isocrona Rb-Sr;  $=1.44 \times 10^{11}$  años<sup>-1</sup>; Michard-Vitrac et al., 1980), en el Pirineo Central (Fig 1). Se trata de un skarn cálcico reducido, según la clasificación de Einaudi et al. (1981), en el que se distinguen tres fases de mineralización principales: La primera consiste en el desarrollo de una potente masa *quasi* monominerálica de hedenbergita, seguida por un segundo estadio de retrogradación de los piroxenos anteriores a ilvaíta, anfíboles ferroactinolíticos, magnetita, cuarzo y calcita, junto con algunos sulfuros (pirrotina, löllingita, arsenopirita, calcopirita, joseíta) y bismuto nativo. El tercer estadio está caracterizado por la abundancia de sulfuros (arsenopirita, pirrotina, joseíta, bismutinita, pirita), junto a metales nativos (bismuto, electrum), cuarzo, calcita y magnetita, así como por la desestabilización de la ilvaíta. En las etapas más

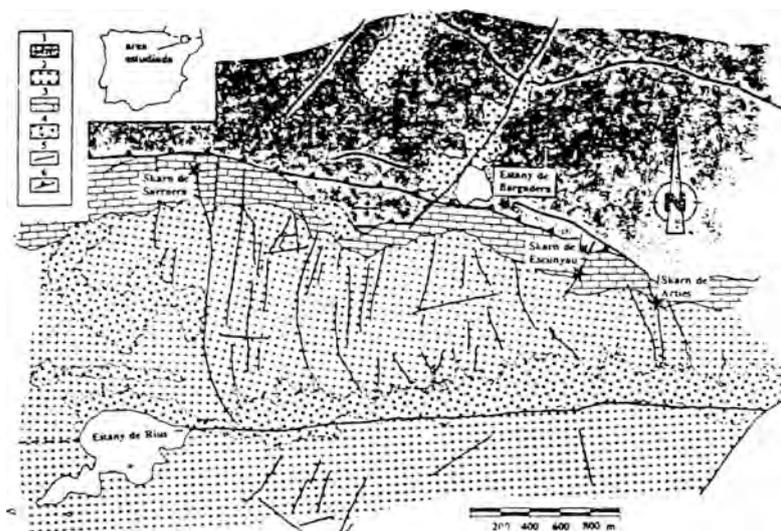


Fig. 1 : Esquema geológico del área donde se encuentra la mineralización objeto de este estudio. Leyenda: 1) Rocas siliciclásticas del Devónico superior-Carbonífero inferior; 2) Granodiorita (Batolito de la Maladeta); 3) Calizas del Devónico superior; 4) Pie de monte indiferenciado 5) Falla; 6) Cabalgamiento

tardías de este estadio se formaron cristales idiomórficos de pirita, algunos de los cuales contienen inclusiones de Bi nativo.

**Descripción del problema**

La presencia de inclusiones de Bi nativo dentro de cristales de pirita del Skarn de Sarraera fue reconocida mediante microscopía de luz reflejada y después caracterizada mediante microanálisis cualitativo (SEM-EDS) y cuantitativo (EPMA) en las instalaciones de los Servicios Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona. Los cristales de pirita parecen encontrarse en equilibrio textural con arsenopirita, la composición de la cual nos indica una temperatura de entre 300 y 400 °C, de acuerdo con el geotermómetro de

Kretschmar y Scott (1976) corregido para una presión de 3 kbar (correspondiente a la presión de intrusión, la cual ha sido estimada a partir del estudio de paragénesis minerales pertenecientes a las zonas más internas de la aureola de metamorfismo de contacto (Delgado et al., 1993), siguiendo los criterios de Sharp et al (1985) (Fig. 2).

La sulfuración del Bi y de la pirrotina se produce a partir de reacciones isobáricas univariantes, la intersección de las cuales en un punto isobárico invariante, determina la estabilidad máxima del Bi respecto de la pirita. Dicha intersección se produce alrededor de los 213 °C, según los datos de  $\Delta G_f$  más ampliamente aceptados (Barton y Skinner, 1979). La diferencia de temperatura existente entre la máxima aceptable y la estimada para nuestra

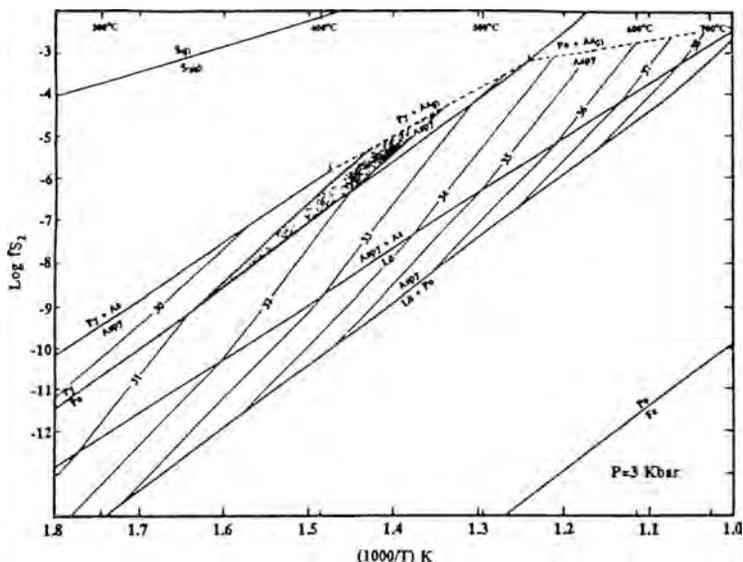


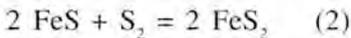
Fig. 2 : Diagrama  $\log f_{S_2} - 1000/T$  (K) donde se ha proyectado la composición de la arsenopirita asociada a los cristales de pirita con inclusiones de Bi nativo del Skarn de Sarraera. Abreviaturas: Lø: löllingita; Po: pirrotina; Aspy: arsenopirita; Py: pirita; l: líquido; g: vapor. Los números asociados a isopletas corresponden al % de As de la arsenopirita.

paragénesis nos plantea un problema que será discutido en detalle a continuación. No intentaremos demostrar irrefutablemente el posible equilibrio existente entre los minerales observados en la mineralización sino buscar la congruencia entre los cálculos teóricos y la asociación natural a partir de la crítica de los datos termodinámicos empleados en el cálculo del equilibrio.

### Datos termodinámicos

Los primeros datos presentados con referencia a la reacción 1 fueron publicados por Holland (1959,1965). Barton, a principios de los años 60 (citado en Holland, 1965) realizó algunos experimentos encaminados a determinar la fugacidad de  $S_2$  en equilibrio con Bi y bismutinita entre los 25 y 271.3 °C (punto de fusión del Bi) y más allá de éste, hasta aproximadamente los 450 °C. Por encima de 785 K la curva representada por  $\log fS_2$  respecto del inverso de la temperatura (en K) no es lineal, alcanzándose una temperatura máxima alrededor de los 1010 K (fusión congruente de la bismutinita), de acuerdo con los experimentos de Cubicciotti (1963).

La reacción:



es clave en el estudio de asociaciones minerales con presencia de fases sulfuradas de hierro. Por tanto la localización precisa del equilibrio ha sido objeto de numerosos trabajos (Toulmin y Barton, 1964; Scott y Barnes, 1971; Rau, 1976; Barker y Parks, 1986; Kishima, 1989).

Barker y Parks (1986) así como Kishima (1989) discuten los diversos datos publicados para el equilibrio pirita-pirrotina (en adelante Py-Po). Las diferencias más substanciales se producen por debajo de los 550 °C, habiendo una máxima divergencia de alrededor de 0.7 unidades  $\log$  a 300 °C entre los resultados de Scott y Barnes (1971) y los de Toulmin y Barton (1964). Las ecuaciones ofrecidas por Barton y Skinner (1979) y Kishima (1989) son prácticamente coincidentes e intermedias respecto de las dos anteriores. La extrapolación de los datos de Rau (1976) a temperaturas inferiores a los 547 °C (Kishima, 1989, Barker y Parks, 1986) también se sitúa entre los datos de Scott y Barnes (1971) y de Toulmin y Barton (1964).

### Discusión

Para intentar justificar la existencia de inclusiones de Bi en pirita se nos presentan dos posibles soluciones:

- Metaestabilidad del Bi respecto de la pirita

- Imprecisión en los datos termodinámicos empleados en el cálculo de las reacciones de sulfuración 1 y 2.

Dado que a la temperatura de interés (300-400 °C) el Bi se encuentra en estado líquido (puesto que no disponemos de los datos pertinentes, asumiremos que el punto de fusión es independiente de la presión e igual a 271.3°C), parece poco probable que éste pueda permanecer metaestable mientras a su alrededor se está formando una fase fuertemente sulfurada como es la pirita. Excluimos por este motivo esta posibilidad y buscaremos la respuesta en los parámetros termodinámicos utilizados.

En las tablas 1a y 1b se presentan los datos termodinámicos obtenidos tras la consulta bibliográfica. A la relativa incertidumbre de la posición del equilibrio Py-Po por debajo de 500 °C (Fig. 3), cabe sumar la importante variabilidad en el  $\Delta_f H_{298}^0$  de la bismutinita según los autores consultados (Tabla 1b; Fig. 4), lo que hace que el equilibrio Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> no esté todo lo bien caracterizado que debiera. En un caso extremo, el Bi nativo y pirita podrían coexistir hasta temperaturas próximas a los 400 °C. Intentaremos hacer algunas aclaraciones.

Los trabajos experimentales más recientes sobre el equilibrio Py-Po han sido resumidos en la Tabla 2 y se basan en una caracterización precisa de la composición de la pirrotina ( $a_{FeS}$ ) en equilibrio con pirita a partir de medidas directas de la  $fS_2$  (Rau, 1976) o a partir

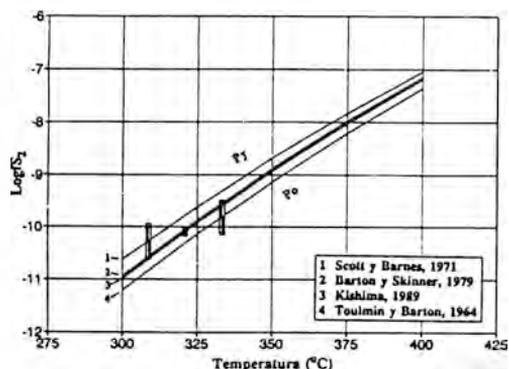


Fig. 3 : Diagrama log  $fS_2$  - Temperatura (°C) donde se representa el solvus pirita-pirrotina, según cuatro autores diferentes. Los rectángulos verticales representan los rangos de error experimentales. Ver texto.

de la medida de la solubilidad de H<sub>2</sub>S en agua dentro del sistema pirita-pirrotina-magnetita-H<sub>2</sub>O (de la cual se deriva una  $fS_2$ , Kishima, 1989). La determinación de  $N_{FeS}$  en la pirrotina a partir de la

Tabla 1.a: Parámetros termodinámicos de las fases de interés.

|                 | $V_{298}^0$ | Ref | $S_{298}$ | Ref | A       | B      | C     | D       | Rango (K) | Ref | $\Delta G_{f,298}^0$ | Ref |
|-----------------|-------------|-----|-----------|-----|---------|--------|-------|---------|-----------|-----|----------------------|-----|
| Bi <sup>0</sup> | 21.31       | (1) | 56.74     | (1) | 29.89   | -0.02  | -1.38 | -19.24  | 298-1000  | (1) | 0                    | -   |
| S <sub>2</sub>  | -           | -   | 228.16    | (3) | 35.16   | 2.62   | -0.06 | -2.79   | 298-1800  | (3) | 79.687 kJ/mol        | (3) |
| Pirita          | 23.94       | (1) | 52.93     | (1) | -20.45  | 50.35  | 17.90 | -32.03  | 298-1000  | (1) | -159.82 kJ/mol       | (5) |
| Troilita        | 18.20       | (1) | 60.33     | (1) | -298.36 | 107.66 | 83.45 | -147.51 | 598-1468  | (1) | -96.19 kJ/mol        | (4) |
| Bismutinita     | 75.52       | (1) | 200.40    | (1) | 114.11  | 27.85  | 0.07  | -0.10   | 298-1100  | (2) | Ver Tabla 5.1b       | -   |

\* El volumen molar del Bi(l) es 20.602 cc/mol, con un 3.32% de expansión al solidificarse (Weast,1977)  
 $C_p = A + 10^{-3}BT + 10^2CT^{-1/2} + 10^4T^{-2}$  (Volumen en cc/mol. Entropía en J/molK)

Tabla 1.b: Entalpía y energía libre de formación de la bismutinita.

| $\Delta G_{f,298}^0$ | $\Delta H_{f,298}^0$ | Referencia                                 | Error asociado a log $fS_2$ |
|----------------------|----------------------|--|-----------------------------|
| -136.382 kJ/mol      | -138.91±12.6 kJ/mol  | Britzke y Kapustinskii (1930) <sup>b</sup> | ± 0.61                      |
| -145.168 kJ/mol      | -147.70±12.6 kJ/mol  | Jellinek y Zakowski (1925) <sup>b</sup>    | ± 0.61                      |
| -138.474 kJ/mol      | -141.00±4.2 kJ/mol   | Schenk y Pardun (1933) <sup>b</sup>        | ± 0.22                      |
| -199.142 kJ/mol      | -201.67±4.2 kJ/mol   | Sudo (1952) <sup>b</sup>                   | ± 0.22                      |
| -118.809 kJ/mol      | -121.34±20.9 kJ/mol  | Cubiotti (1963)                            | ± 1.00                      |
| -132.658 kJ/mol      | -135.19±2.4 kJ/mol   | Bryndzia y Kleppa (1988)                   | ± 0.17                      |

(1) Robie et al (1979)  
 (2) Mills (1974) (las referencias marcadas con <sup>b</sup> fueron obtenidas aquí)  
 (3) Chase et al (1985)  
 (4) Richardson y Jeffes (1952) (en Barton y Skinner, 1979)  
 (5) Toulmin y Barton (1964)

Tabla 2: Fuentes experimentales del solvus Pirita-pirrotina.

**Toulmin y Barton (1964)**

Determinación de la  $fS_2$  indirecta: Derivada a partir del  $N_{FeS}$  en la pirrotina, en función de la posición del  $d_{102}$  mediante difracción de rayos X.

Error analítico:  $\pm 0.35$  unidades log

**Scott y Barnes (1971)**

Determinación de  $fS_2$  indirecta: A través de la intersección de curvas generadas según el contenido en FeS de la esfalerita en equilibrio con pirrotina y de la misma paragénesis, con pirita, a diferente T. Medida de  $N_{FeS}$  de la pirrotina a partir de difracción de rayos X.

Error analítico:  $\pm 0.32$  unidades log

**Rau (1976)**

Determinación de  $fS_2$  a partir de técnicas volumétricas (medida directa de  $fS_2$ ) y gravimétricas (caracterización precisa del  $N_{FeS}$  en la pirrotina)

Error analítico:  $\pm 0.20$  unidades log

La extrapolación de estos datos a bajas temperaturas es bastante comparable con los datos de Toulmin y Barton (1964), según Barker y Parks (1986).

**Kishima (1989)**

Determinación de  $fS_2$  a partir de la solubilidad de  $H_2S$  en agua a diferentes temperaturas, en el sistema  $H_2O$ -Py-Po-Mt.

Error analítico:  $\pm 0.06$  unidades log

**Barton y Skinner (1979)**

No discuten los datos a partir de los cuales derivan la ecuación que define el solvus Py-Po

posición del espaciado  $d_{102}$  según difracción de rayos X no parece demasiado recomendable, especialmente bajo condiciones experimentales, debido a que el superenfriamiento de los productos de reacción provoca la formación de superedes y microdominios metaestables que afectan al espaciado determinado mediante esta técnica (Barker y Parks, 1986). Puesto que los resultados de Rau (1976) y Kishima (1989) se ajustan, dentro de los márgenes de error, a los experimentos de Toulmin y Barton (1964) y son insensibles al problema anteriormente expuesto, parecen más

recomendables que los otros, para  $T < 500$  °C.

Considerando los resultados de Toulmin y Barton (1964) como los más fiables, es sencillo calcular una curva de ajuste a los valores de  $fS_2$  derivados por estos autores, tal y como hacen Poulson y Ohmoto (1989):

$$\text{Log } fS_2 = 0.00468T + 8.899 - (13060/T) + 0.03(P-1/T)$$

(T en K y P en bar)

En la Fig. 4, se puede observar que el equilibrio Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> parece concentrarse, en conjunto, respecto de un cier-

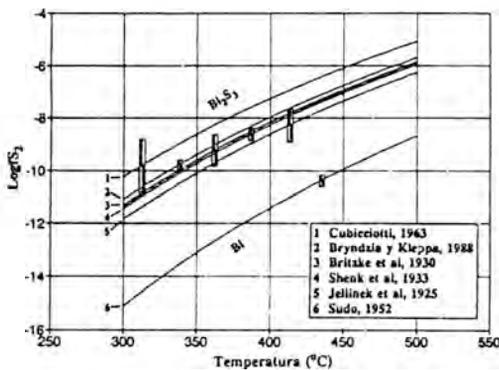


Fig. 4 : Diagrama  $\log fS_2$  - Temperatura ( $^{\circ}C$ ) donde se representa la sulfuración del Bi nativo, de acuerdo a cálculos efectuados a partir de 6 determinaciones calorimétricas independientes. Los rectángulos verticales indican la incertidumbre debida al error asociado a cada medición.

to rango de  $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ , alrededor de -140 kJ/mol. La ecuación de Craig y Barton (1973) compara favorablemente con los datos de Jellinek y Zakowski (1925), encuadrándose también dentro de la mayoría. Barton y Skinner (1979) ofrecen una ecuación para calcular el  $\Delta G$  de la reacción 1, pero no discuten sus fuentes ni los datos utilizados en el cálculo. El valor correspondiente a  $\Delta H^{\circ}_{f,298}$  de la bismutinita determinado por Sudo (1952) es muy diferente al resto de medidas y nos situa la sulfuración del Bi a temperaturas y  $fS_2$  excesivamente bajas.

No existen experimentos específicos sobre la sulfuración del bismuto nativo o de la desestabilización de la bismutinita por lo que los datos calorimétricos existentes no pueden ser contrastados con la suficiente fiabilidad.

De todos los valores de  $\Delta_f H^{\circ}_{298}$  recopilados para la bismutinita, el de Bryndzia y Kleppa (1988) es el más preciso, con un error de  $\pm 2.4$  kJ/mol

(equivalente a  $\pm 0.2$  unidades en  $\log fS_2$ ) y está comprendido dentro de los márgenes de error de una buena parte de las determinaciones hechas por otros autores. Tomando el valor de Bryndzia y Kleppa (1988), la localización del punto isobárico invariante dado por la intersección de las reacciones 1 y 2, está alrededor de los 294  $^{\circ}C$ , a 1 bar de presión, que está todavía en desacuerdo con nuestras estimaciones para nuestra paragénesis natural, por lo que habremos de considerar factores adicionales.

El efecto de la presión en las curvas de sulfuración es el de desplazarlas hacia  $fS_2$  superiores, pero de manera diferente en función de su  $\Delta V$  (Fig. 5). En nuestro caso, el  $\Delta V$  de la transformación Bi-Bi<sub>3</sub>S<sub>3</sub> es alrededor de dos veces el de la transformación FeS-FeS<sub>2</sub>, produciéndose la intersección (a tres kilobares de presión) alrededor de los 325  $^{\circ}C$  o incluso por encima, si tenemos en cuenta los errores asociados. Una vez evaluados estos la intersección entre las reacciones 1 y 2 se verifica sobre una superficie la cual coincide parcialmente con el rango composicional de la arsenopirita paragenética (Fig. 6).

### 5./ Conclusiones

Comparando el conjunto de datos termodinámicos disponibles para las fases bismuto nativo, bismutinita, pirita, pirrotina y S<sub>2</sub> respecto de la paragénesis natural encontrada en un skarn, vemos que es posible la coexistencia de Bi y pirita a temperaturas del orden de 300  $^{\circ}C$  a 1 bar y unos 25  $^{\circ}C$  por encima a una presión correspondiente a los 3 kbar. Si tomamos como valor de referencia para el  $\Delta_f H^{\circ}_{298}$  de la bismutinita



aqué más preciso de los actualmente disponibles (el de Bryndzia y Kleppa, 1988), el  $\Delta G_r$  de la reacción 1 puede expresarse mediante la expresión:

$$\Delta G_r = -51828 + 39.85T$$

(en cal/mol.  $544 < T < 723$  K)

La paragénesis natural estudiada ofrece limitaciones sobre el locus del punto isobárico invariante que determina la estabilidad máxima del Bi nativo respecto de la pirita. Sin embargo, son necesarios trabajos experimentales sobre reacciones relacionadas con la estabilidad de la bismutinita para contrastar la exactitud de la expresión anterior. La congruencia entre los datos derivados en este estudio y la asociación mineral estudiada sugiere que pirita y bismuto formaron una paragénesis estable en el momento de su cristalización.

**Agradecimientos**

Este trabajo ha sido beneficiado por los comentarios y sugerencias del Dr. Carlos Ayora (Institut Jaume Almera-CSIC) así como por los de dos revisores anónimos. La financiación de este trabajo se ha realizado a través del proyecto GEO90-0507 del Ministerio de Educación y Ciencia-CICYT y de un Ajut a Joves Investigadors (convocatoria 1991) de la Generalitat de Catalunya-CIRIT.

**Bibliografía**

Barkuer, W.W. y Parks, T.C. (1986): The thermodynamic properties of pyrrhotite and pyrite: a re-evaluation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2185-2194

Barton Jr., P.B. y Skinner, B.J. (1979): Sulfide mineral stabilities. in 'Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits' H.L. Barnes, eds., 2ª ed., 278-403, Wiley-Interscience, New York

Britzke, E.V. y Kapustinskii, A.F. (1930): Die affinität von metallen zu schwefel. *Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie* 194, pp. 323

Bryndzia, L.T. y Kleppa, O.J. (1988): Standard enthalpies of formation of sulfides and sulfosalts in the Ag-Bi-S system by High Temperature, Direct Synthesis Calorimetry. *Econ. Geol.* 83, 174-181

Chase, M.N.Jr., Davies, C.A., Downey, J.R.Jr., Frurip, D.J., McDonald, R.A. y Syverud, A.N. (1985): JANAF Thermochemical tables. 3ª ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, suplem. 1 y 2, 1856 pp

Craig, J.R. y Barton, P.B.Jr. (1973): Thermochemical approximations for sulfosalts. *Econ. Geol.* 68, 493-506

Cubicciotti, D.J. (1963): Thermodynamics of liquid solutions of bismuth and sulfur. *J. Phys. Chem.* 67, 118-123

Delgado, J.; Soler, A. y Arcos, D. (1993): Thermobarometric constraints for the emplacement of the Maladeta batholith, Central Pyrenees, Spain. *Terra Abstracts* 1, pp. 400

Einaudi, M.T.; Meinert, L.D. y Newberry, R.J. (1981): Skarn deposits. *Econ. Geol. 75th Anniv.* vol., 317-391

Holland, H.D. (1959): Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. I, Stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue metals. *Econ Geol.* 54, 184-233

- Holland, H.D. (1965): Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II, Mineral assemblages and the composition of ore forming fluids. *Econ. Geol.* 60, 1101-1166
- Jellinek, K. y Zakowski, J. (1925): Über die affinität der metalle zum schwefel. *Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie* 142, 1-53
- Kishima, N. (1989): A thermodynamic study of the pyrite-pyrrhotite-magnetite-water system at 300-500 °C with relevance to the fugacity/concentration quotient of aqueous H<sub>2</sub>S. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2143-2155
- Kretschmar, U. y Scott, S.D. (1976): Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Canadian Mineral.* 14, 364-386
- Michard-Vitrac, A.; Albarede, F.; Dupuis, C. y Taylor, H.P.Jr. (1980): The genesis of Variscan (Hercynian) plutonic rocks: Inferences from Sr, Pb and O studies on the Maladeta igneous complex, Central Pyrenees (Spain). *Contrib. Min. Pet.* 72, 57-72
- Mills, K.C. (1974): Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. Londres, Butterworths, 845 pp.
- Meinert, L.D. (1989): Gold skarn deposits-Geology and exploration criteria. *Econ. Geol. Mon.* 6, 537-552
- Poulson, S.R. y Ohmoto, H. (1989): Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with application to magma-pelite interaction. *Contrib. Min. Pet.* 101, 418-425
- Rau, H. (1976): Energetics of defect formation and interaction in pyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>S and its homogeneity range. *J. Phys Chem. Solids* 37, 425-429
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1979): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp.
- Scott, S.D. y Barnes, H.L. (1971): Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.* 66, 653-669
- Sharp, Z.D., Essene, E.J. y Kelly, W.C. (1985): A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: Pressure considerations and applications to natural assemblages. *Canadian Mineral.* 23, 517-534
- Schenk, R. y Pardun, H. (1933): Untersuchungen über die chemischen system die lenardphosphore I. *Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie* 211, 209-221
- 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', T. Agustithis, ed., Teophrastus Publications, Atenas, 227-252
- Sudo, K. (1952): Smelting of sulfide ores. XII. The equilibrium in the reduction of solid bismuth trisulfide by hydrogen. *Res. Inst. Min. Dress. Metall. Bull.* 8, 109-115
- Toulmin III, P. y BARTON Jr, P.B. (1964): A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 641-671
- Weast, R.C. (1976): 'Handbook of chemistry and physics' 57th ed., CRC Press, Cleveland

## Cristalización de Sulfatos de Fe (III), Zn y Mg: Grupo de la Copiapita.

Carmen PEREZ SIRVENT<sup>(1)</sup>, María del Mar GARRIDO MEDINA<sup>(1)</sup>, Rafael ARANA CASTILLO<sup>(1)</sup> y Francisco LOPEZ-AGUAYO<sup>(2)</sup>

(1). Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Química. Campus Universitario de Espinardo. 30100-MURCIA.

(2). Departamento de Estructura y Propiedades de los Materiales. Facultad de Ciencias del Mar. 11510-PUERTO REAL (Cádiz).

**Abstract:** From  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{SO}_4)$  and  $\text{Zn}(\text{SO}_4)$  1M solutions we have prepared several mixtures with molar relations of 3, 2, 1, 0.5 and 0.33 up to 12 experiences in total. After a period of 50 to 60 days we obtain two principal series of the copiapite group: Mg-copiapites and Zn-copiapites, joined with other related phases: hexahydrate, Zn-hexahydrate, gunningite and rhombochalcite. Also, as intermediate products appear fibroferrite, amarantite, paracoquimbite, botryogen, and Zn-botryogen. Pure crystals of the two copiapite series have been studied by XRD, spectrochemical and thermal methods.

Both Mg and Mg-Zn copiapite terms present a  $\text{Fe}^{3+}$  deficit in crystal structure and they have a variable hydration range (18 to 35  $\text{H}_2\text{O}$ ). On the contrary, the Zn-copiapite series show a small excess of  $\text{Fe}^{3+}$  and present a minor hydration grade (15  $\text{H}_2\text{O}$ ) due perhaps to different crystallochemical behaviour of Mg and Zn. Cell parameters are related with the chemical composition and the  $\text{Fe}^{3+}$  content can be stated according to a, b and c parameters both in Mg and Zn-copiapites

Thermal behaviour is similar in Mg and Zn-copiapite series up to 475-550 °C, but small differences in the next intervals (475-550°C to 700-750 °C) are detected according its divalent cation.

**Key words:** Copiapite group, hydrate sulphate, experimental crystallization, lattice parameters, thermal data.

**Resumen:** A partir de disoluciones de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{SO}_4)$  y  $\text{Zn}(\text{SO}_4)$  1M se han preparado mezclas con relaciones molares  $\text{Fe}^{3+}/\text{Me}^{2+}$  de 3, 2, 1, 0.5 y 0.33 hasta un total de doce experiencias. Tras un período de 50 a 60 días se produce la cristalización con dos series principales, magnesiocopiapitas y zincocopiapitas, acompañadas de hexahidrita, Zn-hexahidrita, gunningita y rombochalcita. Como productos intermedios aparecen fibroferrita, amarantita, paracoquimbite, botriógeno y Zn-botriógeno. Cristales puros de las dos series de la copiapita se han estudiado por difracción de rayos X y métodos espectroscópicos y térmicos.

Las copiapitas de Mg o de Mg-Zn presentan un déficit de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red y un grado de hidratación variable (18-35  $\text{H}_2\text{O}$ ), mientras que las de Zn tienen un ligero exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  y un menor grado de hidratación (15  $\text{H}_2\text{O}$ ), debido en parte al distinto comportamiento de Mg y Zn en la red. Los parámetros cristalinos están relacionados con la composición química y el contenido en  $\text{Fe}^{3+}$  se puede expresar en función de a, b y c tanto en las Mg como en las Zn-copiapitas.

El comportamiento térmico es similar en las dos series hasta el intervalo 475-550 °C, diferenciándose en la siguiente etapa (475-550 °C a 700-750 °C) según tengan Mg o Zn.

**Palabras clave:** Copiapita, sulfatos hidratados, cristalización experimental, parámetros reticulares, análisis térmico.

## Introducción

La composición química de los minerales del grupo de la copiapita se puede expresar como  $A(XO_4)_nZ_4 \cdot xH_2O$ , o más específicamente mediante la fórmula desarrollada:

$(A^{2+}_{13x} B^{3+}_{2x})Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot nH_2O$ , en donde B representa un catión trivalente (Fe, Al), con  $x=1/3$ ; A un catión divalente ( $Fe^{2+}$ , Mg, Zn, Cu, Ca), con  $x=0-2/3$  y  $n=20$ , aunque puede variar entre 14 y 35, según los términos (Balyss y Atencio, 1985). Existe una serie completa dentro del grupo por reemplazamiento de  $Fe^{2+}$ , Mg, Zn y Cu en la posición A, dando lugar a copiapita ( $Fe^{2+} > Mg, Cu, Zn$ ), magnesiocopiapita ( $Mg > Fe, Cu, Zn$ ), cuprocopiapita ( $Cu > Fe, Mg, Zn$ ) y zincocopiapita ( $Zn > Fe, Mg, Cu$ ). También pueden existir pequeñas cantidades de  $Mn^{2+}$ , Ca, Ni y alcalinos en la posición A y algo de  $Fe^{2+}$  se puede oxidar a  $Fe^{3+}$ . Asimismo, parte del  $Fe^{3+}$  en la posición B puede ser sustituido por Al con una relación Al: $Fe^{3+}$  alrededor de 1:4 (Palache et al., 1963). Los términos más comunes de este grupo son la copiapita y la magnesiocopiapita.

Estos sulfatos básicos complejos, con un alto grado de hidratación, tienen como principales características de ordenamiento atómico las siguientes: a) cadenas formadas por tetraedros  $SO_4$  y octaedros  $Fe(OH)(H_2O)_2O_3$ ; b) octaedros aislados en el origen de la celdilla y c) moléculas de  $H_2O$  no unidas directamente a los cationes y que contribuyen a un sistema complejo de enlace por puentes de hidrógeno (Fanfani et al., 1973; Rosman, 1975)

El amplio intervalo de los reempla-

zamientos isomórficos que se pueden presentar y la considerable variabilidad en el contenido de agua, son las características más significativas de un grupo complejo de minerales, que aparecen generalmente asociados con otras muchas especies de alteración (melanterita, alunógeno, fibroferrita, halotrichita, butlerita, etc.) en la zona superior de oxidación de yacimientos con piritita y otros sulfuros. En las mineralizaciones de Pb-Fe-Zn del SE de España su entorno natural y paragénesis está relacionado con los procesos finales de la alteración supergénica de sulfuros (López-Aguayo y Arana, 1987, 1992).

Las formaciones de costras y eflorescencias de tonalidades variadas (verdes, amarillas, blancas, pardas, rojizas, etc.), son el resultado de asociaciones naturales de varios sulfatos hidratados de Fe, Al, Mg, Zn, Ca, Cu, Mn, etc., en la zona superior de oxidación y pueden incorporar a su estructura gran número de metales pesados, algunos de alta toxicidad, como Pb, Cd, Cr, Ag, As, Sb y otros con contenidos muy variables (Zhang, 1991; López-Aguayo y Arana, 1992).

La mayoría de estos minerales son solubles en agua y están muy relacionados con fenómenos de cristalización a partir de aguas ácidas de lixiviación en escombreras, rocas encajantes y otros materiales procedentes de la actividad minera en yacimientos de sulfuros. Los procesos de alteración supergénica pueden conducir a la formación de fases solubles aisladas o más generalmente acompañadas de otros sulfatos no solubles hidratados o anhidros, tales como minerales del grupo de la jarosita y alunita, anglesita, yeso, etc., junto a otras

fases procedentes de la propia roca encajante, afectada igualmente por procesos de alteración supergénica, de forma que en conjunto las asociaciones minerales que aparecen revisten una especial complejidad tanto por el elevado número de especies como por su quimismo, que incluye además frecuentes cambios estacionales en el grado de hidratación, principalmente en sulfatos de Fe y Mg (Srebrodol'skii, 1977; Zodrow, 1980; Perroud et al., 1987; Ortiz González, 1991).

Aparte de su presencia en ambientes naturales, la copiapita es una fase cristalina fácil de obtener en el laboratorio por cristalización a partir de soluciones concentradas de sulfatos divalentes y trivalentes.

En este trabajo se analiza la cristalización de los sulfatos del grupo de la copiapita, con objeto de reproducir de forma controlada en el laboratorio los procesos de cristalización de distintos sulfatos hidratados solubles. Las fases naturales similares a las estudiadas se originan principalmente por evaporación de aguas de escorrentía que lixivian escombreras y otros vertidos de explotaciones en varios yacimientos de sulfuros del sureste peninsular, tales como Sierra Almagrera, Herrerías, Mazarrón y Sierra de Cartagena (Lopez-Aguayo y Arana, 1987).

En todas las experiencias realizadas en el laboratorio se observa la presencia constante de copiapita entre las fases finales obtenidas, cuyas características y propiedades varían de acuerdo con las disoluciones de partida. En ningún caso se obtiene aislada, ya que va acompañada de hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Zn-hexahidrita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),

gunningita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y romboclasa ( $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), pero su separación mediante lupa binocular no resulta difícil y se pueden aislar cristales para su estudio químico, difractométrico y térmico, como técnicas más usuales.

### Experimental

Se ha partido de disoluciones de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{ZnSO}_4$  1M, preparándose mezclas con relaciones molares  $\text{Fe}^{3+}/\text{Me}^{2+}$  de 3, 2, 1, 0.5 y 0.33 hasta un total de doce experiencias con distintas composiciones, tal como se muestra en la Tabla I. Estos sistemas se dejan evolucionar a temperatura ambiente controlada ( $18^\circ\text{-}20^\circ\text{C}$ ) y se muestrean periódicamente dos microfracciones, una para su análisis por absorción atómica (AAS) y otra que se deja cristalizar para estudiarla por DRX, con una duración media del proceso de 50 a 60 días. De esta manera, se obtiene una información bastante completa del comportamiento del proceso de cristalización de estos sulfatos, ya que se controla tanto la composición de la salmuera como las fases que pueden cristalizar para cada razón molar de los elementos estudiados.

Las fases terminales identificadas por DRX corresponden a copiapitas de Mg, Fe y Zn: romboclasa, hexahidrita, Zn-hexahidrita y gunningita. La hexahidrita obtenida puede perder o ganar una molécula de agua, dando lugar a pentahidrita o epsomita, respectivamente.

En los productos cristalizados intermedios se identifican las mismas fases terminales junto a otras tales como fibroferrita, amarantita, paracoquimbita,

botriógeno y Zn-botriógeno (Tabla I).

Los diagramas de difracción de rayos X se han obtenido sobre muestras monofásicas puras mediante un difractómetro Philips provisto de una unidad de control PW-1712 y un microordenador que almacena la información de cada diagrama. El refinamiento de los parámetros de la celdilla se ha realizado a partir de los diagramas de polvo mediante una subrutina del programa Polvo vers. 7.1 (Martín Ramos, 1991, com. pers.).

La composición química de cada muestra aislada se ha establecido a partir de los análisis por espectrometría de absorción atómica, utilizando un equipo Perkin Elmer 1100B y espectrometría de inducción de plasma (ICP), con

un equipo Jobin Ivon 38 Plus.

Los análisis térmicos se han realizado con un equipo TA 3000, TG 50, de Mettler, en atmósferas de aire y nitrógeno, con un gradiente de velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

## Resultados y Discusión

En la Tabla II se indica la composición de las copiapitas obtenidas en las distintas experiencias a partir de los análisis químicos efectuados en muestras aisladas y cuyo contenido en agua de hidratación se deduce del estudio térmico efectuado. Destaca el menor grado de hidratación en las copiapitas de Zn (15 moléculas de agua por fórmula) respecto a las de Mg, lo que re-

TABLA I. Fases terminales identificadas

| Relación inicial |       |          | Relación final |       |          | Fases identificadas |
|------------------|-------|----------|----------------|-------|----------|---------------------|
| Fe/Mg            | Fe/Zn | Fe/Mg+Zn | Fe/Mg          | Fe/Zn | Fe/Mg+Zn |                     |
| 3.0              | -     | 3.0      | 4.0            | -     | 4.0      | C,B,P,R             |
| 2.0              | -     | 2.0      | 3.4            | -     | 3.4      | C,Fi,Am,B,R         |
| 1.0              | -     | 1.0      | 1.4            | -     | 1.4      | C,Am,B,E,H,FF,P     |
| 0.5              | -     | 0.5      | 1.1            | -     | 1.1      | C,B,E,H             |
| 0.3              | -     | 0.3      | 1.2            | -     | 1.2      | C,E,B,H             |
| -                | 3.0   | 3.0      | -              | 2.5   | 2.5      | C,Fi,R,Z,Zh         |
| -                | 2.0   | 2.0      | -              | 2.2   | 2.2      | C,R,Z,Zh,Fi,G       |
| -                | 1.0   | 1.0      | -              | 1.5   | 1.5      | C,R,G,Zh,Z          |
| -                | 0.5   | 0.5      | -              | 1.7   | 1.7      | C,Fi,Z,Zh,R,G       |
| -                | 0.3   | 0.3      | -              | 1.7   | 1.7      | C,R,Z,Zh,G          |
| 1.0              | 1.0   | 0.5      | 2.1            | 2.2   | 1.1      | C,R,Z,Zh-H,G        |
| 2.0              | 2.0   | 1.0      | 4.2            | 4.2   | 2.1      | C,R,Z,Zh-H,G        |

C = copiapita ( $\text{FeFe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ )  
 R = romboclasa ( $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )  
 H = hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )  
 Zh= Zn-hexahidrita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )  
 G = gunningita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
 Fi= fibroferrita ( $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
 Am= amaranlita ( $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  
 P = paracoquimbita ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
 B = botriógeno ( $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  
 Z = Zn-botriógeno ( $\text{ZnFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

TABLA II. Composición química de las copiapitas obtenidas

| Mezcla   | Razón molar | Fórmula   |
|----------|-------------|---|
| Fe+Mg    | 3:1         | $Fe_{3.20}Mg_{0.15}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 18 H_2O$          |
|          | 2:1         | $Fe_{2.70}Mg_{0.27}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 20 H_2O$          |
|          | 1:1         | $Fe_{2.20}Mg_{0.33}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 33 H_2O$          |
|          | 1:2         | $Fe_{2.20}Mg_{0.20}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 35 H_2O$          |
|          | 1:3         | $Fe_{2.20}Mg_{0.20}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 35 H_2O$          |
| Fe+Zn    | 4:1         | $Fe_{4.12}Zn_{0.75}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 15 H_2O$          |
|          | 3:1         | $Fe_{3.27}Zn_{0.90}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 15 H_2O$          |
|          | 2:1         | $Fe_{2.20}Zn_{0.90}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 15 H_2O$          |
|          | 1:1         | $Fe_{1.20}Zn_{0.90}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 15 H_2O$          |
|          | 1:2         | $Fe_{1.20}Zn_{0.90}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 15 H_2O$          |
|          | 1:3         | $Fe_{1.20}Zn_{0.90}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 15 H_2O$          |
| Fe+Mg+Zn | 2:1:1       | $Fe_{2.20}Mg_{0.20}Zn_{0.20}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 25 H_2O$ |
|          | 1:1:1       | $Fe_{2.20}Mg_{0.20}Zn_{0.20}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 30 H_2O$ |

presenta una primera diferencia que marca el distinto comportamiento que tienen estos cationes, hecho que también se constata en copiapitas naturales del sector de Mazarrón (Ortiz González, 1991). Asimismo, es significativo que las copiapitas de Mg presenten un déficit de metal trivalente con respecto a los valores teóricos recogidos en la bibliografía (Fanfani y col., 1973; Bayliss y Atencio, 1985), tanto con Mg solo ( $Fe^{3+}$  entre 3.61 y 3.90) o con Mg y Zn ( $Fe^{3+}$  entre 3.20 y 3.46), mientras que no ocurre lo mismo en las copiapitas de Zn, en las que se observa un ligero exceso de  $Fe^{3+}$ . En estos casos las co-

piapitas obtenidas presentan una secuencia bastante regular en relación con el contenido en  $Fe^{3+}$  y las relaciones molares de partida. En las copiapitas de Mg también se observa una variación en los contenidos de  $Fe^{3+}$ , pero se estabiliza en la relación de partida 1:1, que es la que presenta un valor más bajo ( $Fe^{3+}=3.49$ ). En las copiapitas con dos cationes divalentes, no se observa ninguna de las tendencias reseñadas ya que solo se han realizado dos experiencias diferentes, pero es significativo que ambas sean deficitarias en  $Fe^{3+}$  y presenten un número alto de moléculas de agua, tal como ocurre con las Mg-copiapitas, por lo que estos hechos parecen estar relacionados con la presencia de Mg. Esto podría estar justificado por el diferente comportamiento químico de Mg y Zn, así como por la mayor proporción de agua que presentan los sulfatos solubles de Mg. Asimismo, en la figura 1 se incluyen tres difractogramas típicos de estas muestras: magnesiocopiapita (fig. 1a), zincocopiapita (fig. 1b) y ZnMg-copiapita (fig. 1c), en los que se advierten diferencias significativas en la intensidad de varias reflexiones, especialmente en ángulos bajos.

En la Tabla III se indican los valores de los parámetros reticulares obtenidos a partir de los datos de los difractogramas de polvo con ajuste por mínimos cuadrados. Al final de la tabla se recogen los valores teóricos de las copiapitas de Mg y de Zn publicados por la JCPDS (1989, 1990) y que se han tomado como referencia para el cálculo.

Existe una relación entre la composición química de los miembros del grupo de la copiapita y los parámetros reticulares que se manifiesta en dos

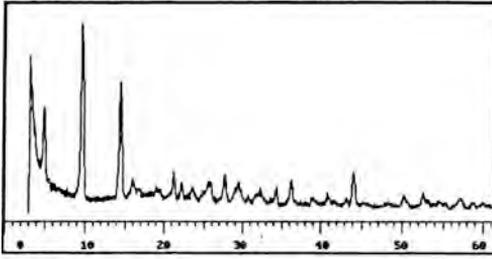


Fig.1a. Magnesocopiapita.

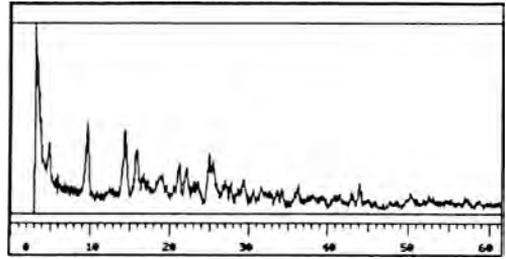


Fig.1b. Zincocopiapita.

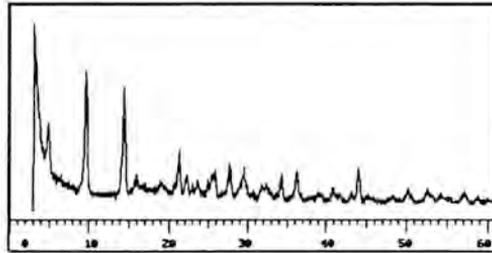


Fig.1c. Copiapita de magnesio y zinc.

TABLA III. Parámetros reticulares de las copiapitas

|                  |       | a     | b      | c     | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\sigma^2$          |
|------------------|-------|-------|--------|-------|----------|---------|----------|---------------------|
| Fe+Zn            | 4:1   | 7.356 | 18.781 | 7.398 | 91.60    | 102.05  | 99.00    | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 3:1   | 7.311 | 18.745 | 7.379 | 91.73    | 101.94  | 98.94    | $2,3 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 2:1   | 7.299 | 18.755 | 7.349 | 92.27    | 101.69  | 98.94    | $8,8 \cdot 10^{-4}$ |
|                  | 1:1   | 7.285 | 18.729 | 7.394 | 91.71    | 102.28  | 98.73    | $4,7 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 1:2   | 7.312 | 18.726 | 7.362 | 91.50    | 102.01  | 99.02    | $3,9 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 1:3   | 7.302 | 18.701 | 7.344 | 91.56    | 101.98  | 99.12    | $4,3 \cdot 10^{-6}$ |
| Fe+Mg            | 3:1   | 7.354 | 18.823 | 7.404 | 91.46    | 102.01  | 98.85    | $4,3 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 2:1   | 7.339 | 18.746 | 7.409 | 91.55    | 101.71  | 99.08    | $3,6 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 1:1   | 7.338 | 18.783 | 7.416 | 91.43    | 102.10  | 98.87    | $2,8 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 1:2   | 7.323 | 18.818 | 7.373 | 92.38    | 100.69  | 99.87    | $3,3 \cdot 10^{-4}$ |
|                  | 1:3   | 7.315 | 18.716 | 7.387 | 91.68    | 101.76  | 99.08    | $5,3 \cdot 10^{-6}$ |
| Fe+Mg+Zn         | 2:1:1 | 7.315 | 18.698 | 7.325 | 91.76    | 102.01  | 98.94    | $2,7 \cdot 10^{-6}$ |
|                  | 1:1:1 | 7.282 | 18.815 | 7.272 | 91.15    | 101.43  | 99.17    | $2,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Valores teóricos | MgCP  | 7.337 | 18.760 | 7.379 | 91.46    | 102.18  | 98.95    | —                   |
|                  | ZnCP  | 7.330 | 18.720 | 7.350 | 91.50    | 102.10  | 98.70    | —                   |

$$\sigma^2 = \sum W_i \cdot (Q_{(00i)} - Q_{(00i)}^2)$$

sentidos, por un lado están los contenidos en Fe, Mg y Zn y por otro, el grado de hidratación que presentan.

Los valores medios de los parámetros cristalinos de las magnesiocopiapitas son los más elevados, seguidos de los de zincocopiapita y de las muestras con Zn y Mg. Por otra parte, el grado de hidratación es mayor en las muestras de Mg que en las demás, lo que justifica que pese a tener en su composición un catión de radio iónico menor que el del Zn, presente unos parámetros ligeramente superiores, observándose una compensación entre los contenidos de Fe y Mg, que son inversamente proporcionales para mantener la neutralidad de las cargas eléctricas.

En la Tabla IV se muestran las matrices de correlación de Pearson entre los valores de los parámetros cristalinos y los contenidos de Fe, Mg y Zn para dos poblaciones de muestras: magnesiocopiapitas (a la derecha de la diagonal) y zincocopiapitas (a la izquierda de la diagonal).

En las magnesiocopiapitas se observa una buena correlación entre el contenido en Fe y los parámetros a y c de la celdilla, con un coeficiente notablemente más bajo en relación con el parámetro b. En cambio, en las zincocopiapitas aparece una buena correlación entre la proporción de Fe y

los valores de los parámetros b y c, con un coeficiente más bajo para el parámetro a. Asimismo, se observa una relación inversa entre los contenidos de Fe y Zn ( $r=-0.823$ ) y de Zn respecto a los parámetros a, b y c.

Los valores de los coeficientes de correlación resaltados en la tabla concuerdan con el modelo propuesto al estudiar las influencias entre la composición química y los parámetros reticulares usando un módulo de correlación múltiple del paquete estadístico SYSTAT.

Como el número de datos disponibles es pequeño para utilizar el total de las variables, es necesario elegir las que puedan tener una mayor influencia si se pretende obtener una expresión que relacione dos o más variables, lo que se puede realizar utilizando las variables que presentan valores más elevados de los coeficientes de regresión, y también usando la opción del programa estadístico que selecciona aquellas variables que dan un ajuste más significativo. Al efectuar una selección de variables en las magnesiocopiapitas se obtienen dos expresiones que relacionan el contenido en Fe en la fórmula con los parámetros a, b y c, siendo ambos ajustes bastante buenos, por lo que se propone una expresión que contempla una constante en ambas ecuaciones. Sin embargo, las zincocopiapitas se ajustan a dos modelos diferentes, uno que incluye una constante y otro sin ella. En el primer caso las variables significativas son b y c y en el segundo a y b. De este hecho se deduce que el parámetro c está más influido por el contenido en Fe, mientras que el efecto sobre las otras dos variables consideradas es de menor importancia y de signo contrario.

TABLA IV. Matrices de correlación de Pearson

|          | a      | b      | c      | d      | $\beta$ | $\gamma$ | Fe     | Mg    |
|----------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|--------|-------|
| a        |        | 0.508  | 0.673  | -0.000 | 0.130   | -0.103   | 0.835  | 0.210 |
| b        | 0.647  |        | 0.762  | 0.527  | 0.055   | 0.146    | 0.875  | 0.423 |
| c        | 0.504  | 0.890  |        | 0.181  | 0.363   | -0.118   | 0.727  | 0.350 |
| d        | 0.100  | 0.657  | 0.407  |        | -0.517  | 0.716    | 0.160  | 0.322 |
| $\beta$  | 0.342  | 0.595  | 0.813  | 0.202  |         | -0.915   | 0.119  | 0.264 |
| $\gamma$ | 0.047  | -0.535 | -0.634 | -0.543 | -0.566  |          | -0.065 | 0.222 |
| Fe       | 0.423  | 0.894  | 0.891  | 0.517  | 0.588   | -0.417   |        | 0.202 |
| Zn       | -0.730 | -0.968 | -0.856 | -0.630 | -0.650  | 0.490    | -0.823 |       |

TABLA V. Coeficientes de regresión en copiapitas de Mg y de Zn

|      | Constante | a     | b    | c     | r     |
|------|-----------|-------|------|-------|-------|
| Mgcp | -51.89    | 4.92  | 1.04 | -     | 0.885 |
|      | -39.17    | 4.69  | -    | 1.14  | 0.865 |
| Zncp | -88.45    | -     | 3.42 | 3.84  | 0.916 |
|      | -         | -3.85 | -    | 10.32 | 0.999 |

Magnesiocopiapitas:

$$\text{Fe} = -51.89 + 4.92a + 1.04b$$

$$\text{Fe} = -39.16 + 4.69a + 1.14c$$

Zincocopiapitas:

$$\text{Fe} = -88.45 + 3.42b + 3.84c$$

$$\text{Fe} = -3.85a + 10.32c$$

Fanfani et al. (1973) estudiaron el comportamiento térmico de una copiapita de hierro, indicando la existencia de dos rangos de temperatura, 100-380 °C y 600-750 °C, el primero correspondiente a los procesos de deshidratación y el segundo a los de descomposición de los sulfatos. En nuestro caso el comportamiento térmico observado para las diferentes mues-

tras iónicas es muy parecido (fig. 2a-c), si bien hay efectos endotérmicos por encima de los 750 °C no detectados por estos autores.

El estudio comparado de los cristales obtenidos en las diferentes experiencias pone de manifiesto algunas variaciones de comportamiento, que se pueden relacionar con la composición, tal como se observa en la fig. 2, de la que se ha derivado una interpretación inicial recogida en la tabla VI. En general los términos con mayor contenido en Fe muestran una mayor dificultad para la separación de etapas en el proceso de descomposición térmica, apareciendo bandas que posiblemente engloben más de un paso, que en otras muestras son totalmente visibles.

La temperatura correspondiente a la pérdida de agua de hidratación oscila entre 100 y 135 °C, con un valor medio de 106 °C (tablas VII, VIII y IX), siendo este punto el comienzo de la pérdida de agua estructural hasta el

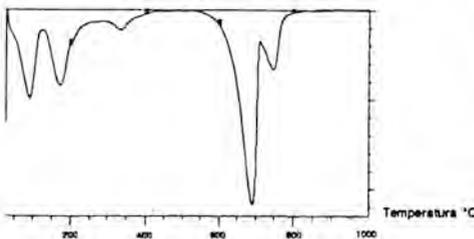


Fig. 2a. Análisis térmico de una zincocopiapita.

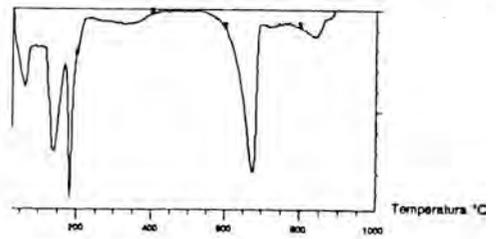


Fig. 2b. Análisis térmico de una copiapita de magnesio y zinc.

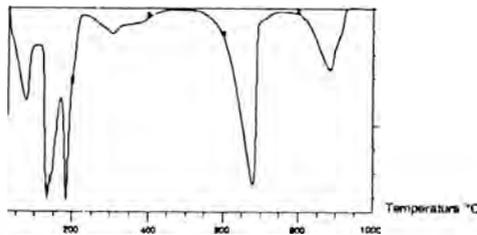


Fig. 2c. Análisis térmico de una magnesiocopiapita.

TABLA VI. Descomposición térmica de las copiapitas.

| MAGNESIOCOPIAPITAS   | ZINCOCOPIAPITAS   | COPIAPITAS DE Mg Y Zn  |
|--|---|--|
| $MgFe_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot n H_2O$ hidratado<br>↓ - H <sub>2</sub> O hidrat.<br>$MgFe_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot n H_2O$ (suro)<br>↓ - n H <sub>2</sub> O<br>$MgSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 2 Fe(OH)SO_4$ (suro)<br>↓ - 4 SO <sub>3</sub><br>↓ - 1 H <sub>2</sub> O<br>$\frac{1}{3} MgSO_4 \cdot \frac{1}{3} Fe_2(SO_4)_3 + \frac{1}{3} MgFe_2O_4 + Fe_2O_3$ (suro)<br>↓ - 2 SO <sub>3</sub><br>$MgFe_2O_4 \cdot Fe_2O_3$ (suro) | $ZnFe_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 15 H_2O$ hidratado<br>↓ - H <sub>2</sub> O hidrat.<br>$ZnFe_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 15 H_2O$ (suro)<br>↓ - 15 H <sub>2</sub> O<br>$ZnFe_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ (suro)<br>↓ - 5 SO <sub>3</sub><br>$ZnSO_4 \cdot 2 Fe_2O_3$ (suro)<br>↓ - 1 SO <sub>3</sub><br>$ZnO \cdot 2 Fe_2O_3$ (suro) | $Mg_2Zn_2Fe_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot n H_2O$ hidratado<br>↓ - H <sub>2</sub> O hidrat.<br>$Mg_2Zn_2Fe_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot n H_2O$ (suro)<br>↓ - $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>↓ - $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>$\frac{1}{3} MgSO_4 \cdot \frac{1}{3} ZnSO_4 \cdot 2 Fe(OH)SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ (suro)<br>↓ - 4 SO <sub>3</sub><br>↓ - 1 H <sub>2</sub> O<br>$Fe_2(SO_4)_3 \cdot MgFe_2O_4 + ZnFe_2O_3(SO_4)_2 + MgSO_4 \cdot ZnSO_4 + Fe_2O_3$ (suro)<br>↓ - 2 SO <sub>3</sub><br>$\frac{1}{3} MgFe_2O_4 \cdot \frac{1}{3} ZnO \cdot \frac{1}{3} Fe_2O_3$ (suro) |

TABLA VII. Comportamiento térmico en mezclas Fe-Mg

|                 |  | Mezclas Fe+Mg  |  |  |  |      |
|-----------------|--|--|--|--|--|------|
|                 |  | 3:1  | 2:1  | 1:1  | 1:2  | 1:3  |
| *T <sub>n</sub> |  | 135°   | 100°   | 100°   | 100°   | 115° |
| Pérdidas        | 17 H <sub>2</sub> O<br>(135-650°)                          | 4 H <sub>2</sub> O<br>(100-129°)                           | 14 H <sub>2</sub> O<br>(100-166°)                          | 13 H <sub>2</sub> O<br>(100-180°)                          | 15 H <sub>2</sub> O<br>(115-170°)                          |      |
|                 | 4 SO <sub>3</sub><br>+<br>1 H <sub>2</sub> O<br>(550-700°) | 15 H <sub>2</sub> O<br>(125-475°)                          | 15 H <sub>2</sub> O<br>(166-475°)                          | 12 H <sub>2</sub> O<br>(160-240°)                          | 10 H <sub>2</sub> O<br>(170-240°)                          |      |
|                 | 2 SO <sub>3</sub><br>(700-900°)                            | 4 SO <sub>3</sub><br>+<br>1 H <sub>2</sub> O<br>(475-700°) | 4 SO <sub>3</sub><br>+<br>4 H <sub>2</sub> O<br>(475-750°) | 6 H <sub>2</sub> O<br>(240-500°)                           | 6 H <sub>2</sub> O<br>(240-500°)                           |      |
|                 |  | 2 SO <sub>3</sub><br>(700-910°)                            | 2 SO <sub>3</sub><br>(750-940°)                            | 4 SO <sub>3</sub><br>+<br>4 H <sub>2</sub> O<br>(500-775°) | 4 SO <sub>3</sub><br>+<br>4 H <sub>2</sub> O<br>(500-750°) |      |
|                 |  |  |  | 2 SO <sub>3</sub><br>(775-945°)                            | 2 SO <sub>3</sub><br>(750-930°)                            |      |

\*T<sub>n</sub> = Temperatura a la que ya ha desaparecido el H<sub>2</sub>O de hidratación.

intervalo 475-550 °C, pudiéndose diferenciar en algunas muestras más de una etapa. Desde 475-550 °C a 700-750 °C aparecen diferencias según se trate de copiapitas de Zn o de Mg.

Las diferencias estructurales y de descomposición térmica observadas en-

tre las copiapitas de Mg y las de Zn, parecen estar relacionadas con el diferente comportamiento de ambos iones en las soluciones madres. Rull y Balarev (1992) aportan datos espectrométricos de Raman e infrarrojo que indican que el Mg, en soluciones a temperatura

Tabla VIII. Comportamiento térmico en mezclas Fe-Zn

|          | Mezclas Fe+Zn                     |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|          | 4:1                               | 3:1                               | 2:1                               | 1:1                               | 1:2                               | 1:3                               |
| $^*T_h$  | 100°                              | 110°                              | 110°                              | 100°                              | 100°                              | 100°                              |
| Pérdidas | 15 H <sub>2</sub> O<br>(100-600°) | 12 H <sub>2</sub> O<br>(110-300°) | 12 H <sub>2</sub> O<br>(110-300°) | 13 H <sub>2</sub> O<br>(100-310°) | 15 H <sub>2</sub> O<br>(100-500°) | 15 H <sub>2</sub> O<br>(100-500°) |
|          | 6 SO <sub>3</sub><br>(500-600°)   | 3 H <sub>2</sub> O<br>(300-500°)  | 3 H <sub>2</sub> O<br>(300-600°)  | 2 H <sub>2</sub> O<br>(310-800°)  | 5 SO <sub>3</sub><br>(500-715°)   | 5 SO <sub>3</sub><br>(500-700°)   |
|          |                                   | 5 SO <sub>3</sub><br>(500-715°)   | 6 SO <sub>3</sub><br>(500-825°)   | 5 SO <sub>3</sub><br>(500-715°)   | 1 SO <sub>3</sub><br>(715-810°)   | 1 SO <sub>3</sub><br>(700-800°)   |
|          |                                   | 1 SO <sub>3</sub><br>(715-830°)   |                                   | 1 SO <sub>3</sub><br>(715-810°)   |                                   |                                   |

$^*T_h$  = Temperatura a la que ya ha desaparecido el H<sub>2</sub>O de hidratación.

Tabla IX. Comportamiento térmico en mezclas Fe-Mg-Zn

|          | Mezclas Fe+Mg+Zn   |  |
|----------|--|--|
|          | 2:1:1  | 1:1:1  |
| $^*T_h$  | 105°   | 100°   |
| Pérdidas | 12 H <sub>2</sub> O<br>(105-160°)                          | 14 H <sub>2</sub> O<br>(100-170°)                          |
|          | 12 H <sub>2</sub> O<br>(160-400°)                          | 15 H <sub>2</sub> O<br>(170-650°)                          |
|          | 1 H <sub>2</sub> O<br>+<br>6 SO <sub>3</sub><br>(400-600°) | 1 H <sub>2</sub> O<br>+<br>6 SO <sub>3</sub><br>(500-800°) |

$^*T_h$  = Temperatura a la que ya ha desaparecido el H<sub>2</sub>O de hidratación.

ambiente, funciona siempre con carácter de ión hidratado, formando una especie de asociación, que como tal tiende a entrar en cristales de sulfatos del tipo de la epsomita. De forma más reciente Rull (com. pers.) compara la estabilidad de distintos iones hidratados en soluciones con sulfatos, encontrando que aunque la energía de hidratación del Zn sea superior a la del Mg, la estabilidad, por el contrario, es mucho más pequeña, debido a lo cual el Zn no mantiene su esfera de hidratación en el momento de la cristalización.

En esta situación, el radio efectivo del Mg es mayor que el correspondiente al Zn, lo que justificaría que las co-

piapitas de magnesio presenten una celdillas reticulares de mayor tamaño que las de zinc y que las relaciones entre contenido en Mg y parámetros cristalinicos no presenten unas correlaciones evidentes como ocurre en el caso del Zn.

Por otra parte, este comportamiento del Mg también justificaría la existencia de mayor número de moléculas de agua, tal como se observa de manera sistemática en las copiapitas magnesianas. A este respecto es necesario destacar que el contenido en agua de estos cristales crece cuando lo hace la razón Fe/Mg. En estas condiciones parece lógico pensar que existan diferencias de comportamiento durante el proceso de descomposición térmica entre los distintos cristales estudiados según la composición.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bayliss, P. y Atencio, D. (1985). X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. *Can. Mineral.*, **23**, 53-6.
- Fanfani, L., Nunzi, A., Zanazzi, P.F. y

- Zanzari, A.. (1973). The Copiapite Problem: The Crystal Structure of a Ferrian Copiapite. *Amer. Mineralogist.*, **58**, 314-322.
- J.C.P.D.S. (1989). Powder Diffraction File. Inorganic Volume. Sets 33 to 34. International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA.
- J.C.P.D.S. (1990). Powder Diffraction File. Inorganic Volume. Sets 35-36. International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA.
- López Aguayo, F. y Arana, R. (1987). Alteración supergénica de sulfuros en algunos yacimientos del SE de España. Nota Preliminar. *Estudios geol.*, **43**, 117-125.
- Lopez-Aguayo, F. y Arana, R. (1992). Las etapas finales en la alteración supergénica de sulfuros. In «Recursos Minerales de España», J. García Guinea y J. Martínez Frías (Coordinadores). Textos Universitarios, C.S.I.C., 1277-1305. Madrid.
- Martín Ramos, D. (1992). Polvo, vers. 7.1. (Com. pers.)
- Ortíz González, R. (1991). Quimismo de los productos de alteración supergénica en el distrito minero de Mazarrón (Murcia). Tesis Doctoral. Universidad de Murcia, 466 p.
- Palache, C.; Berman, H. y Frondel, C. (1963). The System of Mineralogy. 7th Edn, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1124 p.
- Pérez Sirvent, C.; Ortíz 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. Mineral.*, **12-1**, 6.
- Perroud, P.; Meisser, N. y Sarp, H.. (1987). Presence of zincocopiapite in Valais. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **67**, 115-7.
- Rosman, G.. (1975). Spectroscopic and magnetic studies of ferric iron hydroxy sulfates. Intensification of color in ferric iron clusters bridged by a single hydroxide ion. *Am. Mineral.* **60**, 698-704.
- Rull, F Y Balarev, Ch. (1992). Raman spectroscopical studies on the ion association in aqueous MgSO<sub>4</sub> solutions. *Proc. V Int. Symp. on Solub. Phenomena*. Moscú, 157.
- Srebrodol'skii, B.I.. (1977). *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B: Geol., Khim. Biol. Nauki.* **9**, 797-800.
- Zhang, M.. (1990). Scavenger for arsenic and heavy metals in wastewater. *Patent: Faming Zhuanli Shenqing Gon; CN 89109581 (891339)*.
- Zodrow, E. (1980). Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape-Breton-Island, Nova-Scotia, Canada- The copiapite group. *Am. Mineralogist*, **65**, 961-967.



## **Alteración de las mineralizaciones de Cr-Ni del macizo ultramáfico de Beni Bousera (Marruecos): influencia en la concentración de los metales nobles.**

Fernando GERVILLA<sup>(1)</sup>; Purificación FENOLL HACH-ALI<sup>(1)</sup>; Marc LEBLANC<sup>(2)</sup>; Antonio SANCHEZ-NAVAS<sup>(1)</sup> y José TORRES-RUIZ<sup>(1)</sup>.

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología (Universidad de Granada) e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea (CSIC-Universidad de Granada). Avda. Fuente-nueva s/n. 18002 Granada.

(2) Centre Geologique et Geophysique, CNRS-Université de Montpellier II (Sciences et Techniques) Place Eugène Bataillon. 34095 Montpellier cedex 05. Francia.

**Abstract:** The Cr-Ni ores from the Beni Bousera ultramafic massif show a primary paragenesis made up mainly of chromite and niccolite with orthopyroxene and/or cordierite. In addition, several alteration events undergone by the peridotites have led to complex secondary mineral associations.

Crustal emplacement of the peridotites was followed by an extensional event and injection of leucogranite dykes. Fluids related to these leucogranites partly leached the Ni arsenides and reacted with the orthopyroxenes forming phlogopite ( $\pm$  amphibole) at 650°-700°C. During serpentinization (<550°C) orthopyroxenes and phlogopite transformed to amphibole and chlorite, respectively, and maucherite replaced niccolite.

Below 300°C vermiculite was formed from phlogopite and, finally, probably under supergenic conditions, Ni-rich serpentine replaced amphibole, chlorite and vermiculite.

These alteration processes resulted in the redistribution of noble metals (gold and platinum-group elements) leading to the concentration of them by up to a factor of ten.

**Key words:** Beni Bousera massif, chromite, niccolite, noble metals, alteration.

**Resumen:** Las mineralizaciones de Cr-Ni del macizo ultramáfico de Beni Bousera presentan una paragénesis primaria compuesta, principalmente, por cromita y niquelina, con ortopiroxeno y/o cordierita. Así mismo, los diversos episodios de alteración que han sufrido las rocas ultramáficas han dado lugar a complejas asociaciones minerales.

Tras el emplazamiento cortical de las peridotitas tuvo lugar un episodio extensional que conlleva la inyección en aquellas de diques de leucogranito. Fluidos relacionados con estos leucogranitos provocaron, a temperaturas del orden de 650-700°C la transformación de parte del ortopiroxeno en flogopita ( $\pm$  anfíbol) y la lixiviación parcial de los arseniuros de níquel. Durante los procesos de serpentinización (<550°C) tuvo lugar la anfíbolitización de los ortopiroxenos, la cloritización de la flogopita y la transformación de la niquelina a maucherita. En condiciones de baja temperatura (<300°C) la flogopita se transformó a vermiculita, la cual, junto con la clorita y los anfíboles, fueron reemplazados por serpentina rica en níquel, probablemente en condiciones supergénicas.

Estos procesos de alteración dan lugar a una redistribución de los metales nobles (oro y elementos del grupo del platino) concentrándolos hasta diez veces por encima de su valor original.

**Palabras clave:** Macizo de Beni Bousera, cromita, niquelina, metales nobles, alteración.

## Introducción

En el macizo ultramáfico de Beni Bousera (Rif, Norte de Marruecos) existe un conjunto de mineralizaciones magmáticas que, al igual que las descritas en los macizos ultramáficos de la Serranía de Ronda (Cordilleras Béticas, Sur de España) presentan una paragénesis primaria compuesta por cromita y niquelina, con ortopiroxeno y/o cordierita como minerales de la ganga (Gervilla, 1990; Gervilla y Leblanc, 1990). En total se han descrito siete indicios (Telnov y Bakkali, 1979) de los cuales, dos corresponden a diseminaciones de cromita y arseniuros de níquel en la base de una capa de ortopiroxenita (Bakkali, com. pers.), mientras que el resto poseen una importancia económica potencial y han sido explotados intermitentemente desde 1949, produciendo más de 15000 toneladas de mineral con leyes que oscilan entre 10 y 12% de níquel (Permingeat, 1991). Actualmente se encuentran inactivas.

La asociación mineral que presentan estas mineralizaciones es inusual en rocas ultramáficas, sobre todo si se tiene en cuenta la elevada temperatura de cristalización de los arseniuros de níquel (alrededor de 800°C según Oen et al. 1971, Oen y Kieft, 1974 y Gervilla y Rønsbo, 1992) y el hecho de que se hayan formado a partir de líquidos magmáticos derivados del manto, concentrando cantidades significativas de oro y elementos del grupo del platino (EGP) (Gervilla y Leblanc, 1990; Leblanc et al. 1990; Torres-Ruiz et al., 1991).

Un hecho que diferencia las mineralizaciones del macizo de Beni Bousera

de las de la Serranía de Ronda es que en aquellas se pueden observar, además de las paragénesis primarias, diversas asociaciones minerales resultantes de un complejo proceso de alteración, probablemente coetáneo con los diversos estadios de fracturación que han sufrido las peridotitas con posterioridad a su emplazamiento cortical. En esta línea, el objetivo de este trabajo es analizar las distintas asociaciones minerales originadas durante el citado proceso de alteración, tanto en los silicatos de la ganga, como en los minerales metálicos. En estos últimos resulta de especial interés el estudio del comportamiento geoquímico de los metales nobles (Au y EGP) los cuales se encuentran en trazas en la red de los arseniuros de níquel en las mineralizaciones primarias, y formando minerales discretos (aleaciones, arseniuros y/o sulfoarseniuros) en las mineralizaciones alteradas (Gervilla, 1990; Leblanc et al., 1990; Torres-Ruiz et al., 1991).

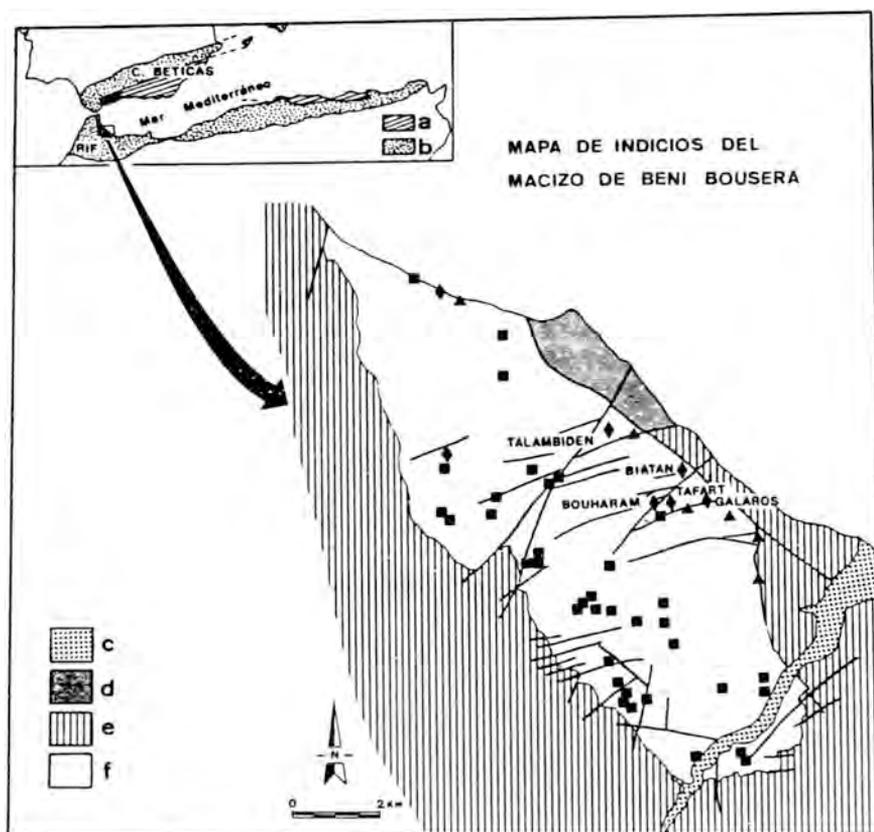
## Contexto Geológico

En su conjunto, las peridotitas betico-rifeñas representan porciones del manto superior (litosférico) subcontinental emplazadas en la corteza (probablemente durante el Paleógeno) en forma de láminas tectónicas aloctonas, bien mediante procesos de cizalla simple de escala intralitosférica (Lundeen, 1978; Kornprobst y Vialzeuf, 1984; Tubia y Cuevas, 1986 y 1987; Balanyá y García-Dueñas, 1991; Torné et al., 1992) o bien asociados a episodios compresivos dentro de un esquema evolutivo extensional (Platt y Vissers, 1989). Con posterioridad al emplaza-

miento intracrustal de las peridotitas (desde el Aquitaniense a la actualidad) los sucesivos episodios de «rifting», que han conformado la actual morfología de la cuenca de Alborán (Balanyá, 1991; García-Dueñas et al., 1992; Comas et al., 1992), han desenraizado las peridotitas (Torné et al., 1992) y las han fracturado facilitando la intrusión en las mismas de diques de leucogranitos

(Priem et al., 1979; Muñoz, 1991).

Las peridotitas del macizo de Beni Bousera (figura 1) afloran en el núcleo de una estructura antiforme de dirección NO-SE, bajo una secuencia metapelítica constituida, desde abajo hacia arriba, por kinzigitas, gneisses y migmatitas, micaesquistos, y filitas (Didón et al., 1973; Kornprobst, 1971-1974; Kornprobst y Vialzeuf, 1984). Tanto las



**Figura 1.**- Mapa de indicios del macizo ultramáfico de Beni Bousera (Modificado de Telnov y Bakkali, 1979) y su localización dentro de las cadenas alpinas del Mediterráneo Occidental. **a** y **b**: Zonas Internas y Zonas Externas, respectivamente, de la Cordillera Betico-Rifeña-Kabylia; **c**: sedimentos aluviales recientes; **d**: metasedimentos paleozoicos del Complejo Ghomaride; **e**: Kinzigitas, gneisses, migmatitas, micaesquistos y filitas del Complejo de los Sébtides; **f**: peridotitas. Dentro del macizo, los rombos indican la localización de las mineralizaciones de Cr-Ni, los cuadrados las de sulfuros con grafito y los triángulos indican indicios de cobre.

peridotitas como la secuencia metapelítica suprayacente pertenecen según estos mismos autores, al Complejo de los Sebtiides. Este complejo tectónico, junto al de los Ghomarides (suprayacente al anterior) conforman las Zonas Internas del Rif y son los equivalentes de los Complejos Alpujárride y Maláguide, respectivamente, de las Zonas Internas de la Cordillera Bética.

Aunque en el Rif no se han estudiado sistemáticamente los diversos episodios de fracturación, García-Dueñas et al (1992) estiman una evolución post-Aquitaniense análoga en toda la región del mar de Alborán. Así, según Balanyá (1991), en el sector más occidental de la Cordillera Bética, el primer episodio extensional (de edad Mioceno inferior) viene marcado por el despegue de la base de las peridotitas, al cual está asociada la intrusión de leucogranitos. Solapadamente (durante el Mioceno Inferior y Medio) se produjo el despegue entre Maláguides y Alpujárrides. Con posterioridad (entre el Mioceno Superior y el Plioceno) se produjeron fallas normales que, en la actualidad, aparecen cortadas por fallas de salto en dirección de edad, probablemente, Plio-Cuaternario. Un ejemplo de este último tipo es la falla que define el contacto oriental del macizo de Beni Bousera, la cual sitúa las peridotitas en contacto con los metasedimentos paleozoicos ghomarides, y provoca en aquellas una intensa fracturación y serpentización. En esta zona próxima al contacto NE del macizo se localizan las mineralizaciones de cromita-arseniuros de níquel.

### Metodos Analíticos

Los análisis mediante microsonda

electrónica de silicatos y óxidos se han realizado en la Universidad de Montpellier (Francia) utilizando un equipo CAMECA «micro beam» completamente automatizado, trabajando a 15 kV y 20 nA, y un diametro de haz incidente de 1 micra. Para los análisis de arseniuros, realizados en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, se ha utilizado un equipo CAMEBAX SX 50, trabajando en unas condiciones de 20 kV y 30 nA, y un diámetro de haz incidente de 1 micra. En este último caso, se han utilizado ZnS, GaAs, Fe-CuS<sub>2</sub> y, Ni y Co metálicos como standards.

Las imagenes de microscopía electrónica de transmisión se realizaron con un microscopio ZEISS EM 10 C en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, operando a 100 kV. Se usó una apertura de 40 nm que permite utilizar además del rayo transmitido [000] los rayos difractados [001]. Las muestras para TEM, seleccionadas sobre secciones delgadas, se prepararon pegando los aros metálicos de soporte sobre cristales de flogopita y de anfíbol con bordes alterados a serpentina de níquel, y se adelgazaron mediante adelgazamiento iónico con Argón hasta obtener zonas transparentes a los electrones.

Las imagenes de electrones retrodispersados se han realizado con un microscopio electrónico de barrido Philips PSEM 500X dotado con un espectrómetro de dispersión de energía, en la Universidad de Perugia (Italia). Los microanálisis semicuantitativos se han obtenido con este mismo equipo, aplicando la corrección automática ZAF suministrada por el fabricante, sin la utilización de patrones.

### Descripción de las Mineralizaciones

Los cinco indicios más importantes de las mineralizaciones de Cr-Ni son los de Galarós, Tafart, Bouharam, Biatán y Talambiden (figura 1). Actualmente las diferentes explotaciones se encuentran abandonadas y la mayor parte de las galerías hundidas.

Esto dificulta la observación de la mineralización *in situ*, e incluso en las minas de Tafart y Bouharam ha sido imposible encontrar buenas muestras para el estudio de las paragénesis de alteración. Sin embargo, en Galarós se han podido observar filones parcialmente alterados y en Biatán ha sido posible reconocer parte de los cuerpos de mineralización pinzados entre superficies de falla y fuertemente alterados. Estos indicios, junto con el de Talambiden han sido los estudiados en este trabajo.

#### Indicio de Galarós

En este indicio existen tres socavones escalonados, orientados en dirección S-SO (el situado en posición inferior) y S-SE (los dos superiores), de algunas decenas de metros de longitud. En el socavón superior se observa un filón de cromita-niquelina con ortopiroxeno de unos 10 cm de espesor, orientado según una dirección NE-SO y buzando 50° al SE, de forma subparalela a la foliación de las lherzolitas encajantes. En los bordes del filón se observa una gran cantidad de flogopita, la cual va desapareciendo hacia el centro del mismo. Desde el centro a la periferia del filón aparecen las siguientes asociaciones

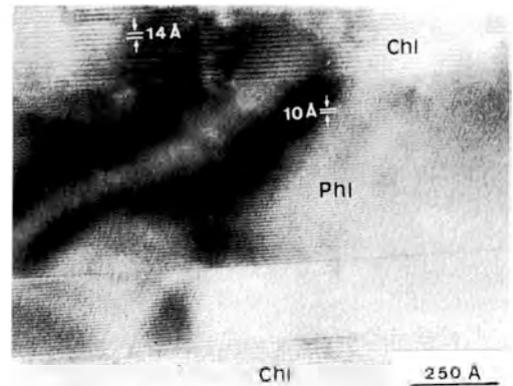
minerales y texturas, pasando de una a otra de una forma totalmente gradual:

**1.- Zona interna.** La mineralización consiste en una masa de cromita con niquelina (NiAs) que pasa gradualmente a una ortopiroxenita con grandes cristales de ortopiroxeno (0,5-2 x 5 mm) y con cromita-niquelina intergranulares. En estas muestras, la niquelina contiene numerosas inclusiones lamelares de sulfuros (pirrotina, pentlandita y calcopirita) y se encuentra parcialmente alterada a maucherita (Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub>) en los bordes de grano y fracturas. Esporádicamente se observa algún granillo redondeado de oro incluido en la niquelina, o en el contacto niquelina-maucherita.

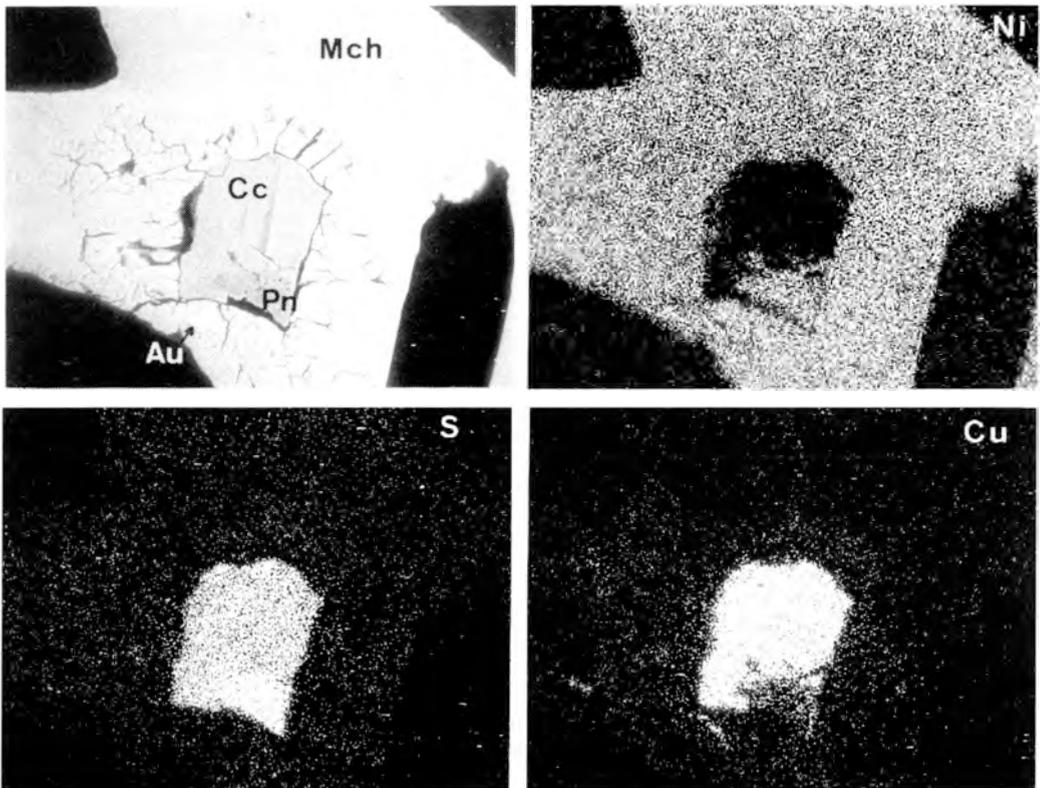
**2.- Zona intermedia.** La asociación anterior evoluciona lateralmente a otra en la que los ortopiroxenos se encuentran corroídos y parcialmente incluidos en flogopita. Esta evolución lleva emparejada un fuerte reemplazamiento de la niquelina por maucherita siguiendo los bordes de grano y las superficies de fractura. Son bastante más frecuentes los granos de oro incluidos tanto en la niquelina como en la maucherita, situándose según los contactos entre estos dos minerales. La cromita no está alterada, presentando solo ligeros signos de corrosión y una débil fracturación.

**3.- Zona externa.** La asociación mineral consiste en grandes cristales de flogopita que incluyen o pasan gradualmente a cromita con arseniuros y sulfuros de níquel. La flogopita se encuentra alterada a clorita a diversas escalas, es decir se encuentran desde cristales de flogopita con láminas de clorita de algunas decenas de anstrongs de espesor dispuestos según los planos (001) de

aquella (se trata realmente de interestratificados irregulares de flogopita y clorita; figura 2), hasta cristales completamente reemplazados por clorita. La cromita se encuentra algo fracturada y corroída, sobre todo en sus contactos con flogopita y/o maucherita. Entre los arseniuros de níquel, el más abundante es la maucherita, quedando la niquelina relegada solo a algunos restos aislados. La maucherita muestra localmente bordes con una característica fracturación radial asociada a la cual pueden encontrarse granillos de westerveldita [(Fe,Ni,Co)As] y pentlandita. Además de este tipo de agregados, se observan



**Figura 2.-** Imagen de microscopía electrónica de transmisión en la que se muestra la estructura interna de la flogopita (phl) con intercrecimientos de clorita (chl). Indicio de Galarós.



**Figura 3.-** Imagen de electrones retrodispersados y de rayos X de un agregado de maucherita (Mch) con fracturación radial, asociada a calcosina (Cc), pentlandita (Pn) y una aleación de oro y cobre (Au). Zona externa de un filón del indicio de Galarós.

otros en los que la maucherita está asociada a calcosina y/o a pentlandita parcialmente alterada a millerita. En estas asociaciones de arseniuros es frecuente encontrar granos de oro (figura 3).

La relación volumétrica arseniuros/cromita disminuye muchísimo desde la zona interna a la zona externa, mostrando un progresivo lixiviado de los arseniuros paralelo al proceso de transformación del ortopiroxeno a flogopita.

La composición de las cromitas, independientemente del grado de alteración de la muestra, está dentro de unos intervalos bien definidos:  $\text{Cr}_2\text{O}_3=35-41\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3=22-27\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3=1-4\%$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5=1-1.5\%$ ;  $\text{FeO}=23-28\%$ ;  $\text{MgO}=4-7\%$ ;  $\text{TiO}_2=0.2-0.6\%$ ;  $\text{ZnO}=0.4-0.9\%$  en peso (Gervilla, 1990 y datos inéditos). Los ortopiroxenos son de tipo broncita ( $\text{En}_{79-75}$ ) con un porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variable entre 2 y 3 % en peso (Tabla I). La flogopita contiene cantidades significativas de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Tabla II). El grado de cloritización de las flogopitas condiciona la suma total del porcentaje en peso de óxidos la cual, en ningún caso, refleja la composición de una flogopita pura sin intercrecimientos de clorita (Tabla II). Cuando el reemplazamiento es total, la clorita muestra una composición esencialmente magnética, con contenidos en NiO entre 1 y 2.5% en peso y en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entre 1.7 y 3.4% en peso (Tabla III).

De las observaciones realizadas sobre las muestras de arseniuros de níquel, el dato más significativo es la presencia constante de S en la niquelina y de Fe en la maucherita (Tabla IV). En esta tabla se observa, igualmente, una relación metal/arsénico ligeramente su-

perior al valor estequiométrico. Por su parte, los granos de oro son, en realidad, aleaciones de Au, Cu y Ag (Torres-Ruiz et al., 1991).

### *Indicio de Talambiden*

La mina de Talambiden está constituida por dos socavones parcialmente hundidos, orientados en dirección N75E, en los que no es posible reconocer la mineralización *in situ*. Sin embargo, existe un grupo de escombreras donde se encuentra concentrado el mineral, claramente separadas de otras escombreras de esteril. Aunque esto limita la comprensión espacial de la mineralización, al menos permite un exhaustivo estudio de un grupo de muestras suficientemente representativo de la misma. Un rasgo significativo de esta mina es que en la entrada de uno de estos socavones se observa un dique leucocrático de morfología irregular y textura porfírica constituido por grandes cristales de plagioclasa, en una matriz de feldespato potásico, cuarzo, biotita y, localmente, turmalina.

En este indicio, las menas de Cr-Ni se encuentran asociadas a cordierita +plagioclasa y a ortopiroxeno. En el primer caso, la alteración ha sido poco intensa, de forma que se conservan, tanto la cromita y la niquelina, como algunos diarseniuros de Fe-Ni-Co incluidos en una matriz de cordierita y plagioclasa con textura granoblástica, localmente recristalizada, y parcialmente pinnitizada/sericitizada. Por el contrario las menas asociadas a ortopiroxeno están fuertemente alteradas. Aunque quedan algunos restos de mineralización de cromita-niquelina en la que los únicos

**Tabla I.-** Análisis mediante microsonda electrónica, de ortopiroxenos de un filón de la mina de Galarós.

| Análisis de piroxenos          |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                                | 1     | 2     | 3     |
| SiO <sub>2</sub>               | 53.86 | 53.95 | 52.80 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.00  | 0.07  | 0.04  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.10  | 2.07  | 2.97  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.37  | 0.56  | 0.36  |
| FeO                            | 12.76 | 13.65 | 15.14 |
| MnO                            | 0.25  | 0.25  | 0.19  |
| MgO                            | 28.49 | 28.47 | 27.36 |
| CaO                            | 0.76  | 0.23  | 0.08  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.03  | 0.02  | 0.00  |
| Total                          | 98.62 | 99.27 | 98.94 |
| Cationes normalizados a 6 O    |       |       |       |
| Si                             | 1.95  | 1.94  | 1.92  |
| Al                             | 0.09  | 0.09  | 0.13  |
| Cr                             | 0.01  | 0.02  | 0.01  |
| Ti                             | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Fe                             | 0.39  | 0.41  | 0.46  |
| Mn                             | 0.01  | 0.01  | 0.01  |
| Mg                             | 1.53  | 1.53  | 1.48  |
| Ca                             | 0.03  | 0.01  | 0.00  |
| Na                             | 0.00  | 0.00  | 0.00  |

**Tabla III.-** Análisis mediante microsonda electrónica, de cloritas de la mineralización de Galarós.

| Análisis de cloritas                 |       |        |       |        |
|--------------------------------------|-------|--------|-------|--------|
|                                      | 1     | 2      | 3     | 4      |
| SiO <sub>2</sub>                     | 29.36 | 31.81  | 31.01 | 30.30  |
| TiO <sub>2</sub>                     | 0.09  | 0.09   | 0.10  | 0.02   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 20.17 | 16.13  | 15.78 | 16.07  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 1.99  | 1.74   | 2.43  | 3.37   |
| FeO                                  | 7.27  | 9.52   | 9.64  | 8.52   |
| MnO                                  | 0.16  | 0.15   | 0.16  | 0.17   |
| MgO                                  | 27.22 | 26.10  | 26.76 | 28.29  |
| NiO                                  | 1.19  | 2.25   | 1.47  | 1.16   |
| CaO                                  | 0.08  | 0.01   | 0.01  | 0.00   |
| K <sub>2</sub> O                     | 0.01  | 0.07   | 0.02  | 0.04   |
| H <sub>2</sub> O                     | 12.39 | 12.27  | 12.18 | 12.29  |
| Total                                | 99.93 | 100.14 | 99.56 | 100.23 |
| Cationes normalizados a 20 O y 16 OH |       |        |       |        |
| Si                                   | 5.68  | 6.21   | 6.10  | 5.91   |
| [IV]Al                               | 2.32  | 1.79   | 1.90  | 2.09   |
| [VI]Al                               | 1.38  | 1.93   | 1.76  | 1.61   |
| Cr                                   | 0.31  | 0.27   | 0.38  | 0.52   |
| Ti                                   | 0.01  | 0.01   | 0.02  | 0.01   |
| Fe                                   | 1.18  | 1.55   | 1.59  | 1.39   |
| Mn                                   | 0.03  | 0.02   | 0.03  | 0.03   |
| Mg                                   | 7.35  | 7.60   | 7.85  | 8.25   |
| Ni                                   | 0.19  | 0.33   | 0.23  | 0.18   |
| Ca                                   | 0.02  | 0.00   | 0.00  | 0.00   |
| K                                    | 0.00  | 0.02   | 0.01  | 0.01   |

**Tabla II.-** Análisis mediante microsonda electrónica, de flogopitas de las zonas intermedia (GA-16) y externa (GA-14) de un filón de la mina de Galarós.

| Análisis de flogopitas              |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     | GA-16 |       |       | GA-14 |       |       |       |       |       |       |       |
|                                     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
| SiO <sub>2</sub>                    | 40.02 | 39.46 | 36.27 | 38.71 | 38.63 | 39.22 | 38.76 | 38.36 | 38.75 | 38.83 | 38.78 |
| TiO <sub>2</sub>                    | 1.81  | 1.73  | 1.89  | 1.93  | 1.82  | 2.01  | 2.15  | 1.76  | 1.90  | 1.92  | 2.17  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 16.07 | 15.26 | 15.02 | 16.02 | 16.44 | 16.16 | 15.90 | 16.32 | 16.22 | 15.89 | 16.23 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 1.62  | 1.71  | 2.20  | 2.03  | 1.83  | 1.69  | 1.60  | 1.65  | 1.93  | 1.57  | 1.71  |
| FeO                                 | 4.48  | 4.36  | 4.69  | 5.00  | 4.90  | 4.52  | 5.85  | 5.55  | 5.60  | 5.59  | 5.66  |
| MnO                                 | 0.01  | 0.08  | 0.00  | 0.12  | 0.00  | 0.10  | 0.10  | 0.02  | 0.05  | 0.04  | 0.02  |
| MgO                                 | 21.71 | 21.49 | 21.23 | 20.92 | 20.89 | 20.42 | 19.25 | 18.76 | 18.95 | 19.27 | 19.96 |
| CaO                                 | 0.16  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.44  | 0.00  | 0.00  | 0.03  | 0.00  |
| Na <sub>2</sub> O                   | 1.53  | 1.39  | 1.19  | 1.08  | 0.98  | 1.08  | 1.05  | 1.06  | 1.05  | 1.05  | 0.98  |
| K <sub>2</sub> O                    | 6.99  | 6.99  | 6.83  | 7.04  | 6.77  | 6.88  | 6.90  | 5.87  | 6.75  | 6.64  | 6.97  |
| H <sub>2</sub> O                    | 4.23  | 4.15  | 3.97  | 4.15  | 4.14  | 4.14  | 4.10  | 4.02  | 4.08  | 4.07  | 4.13  |
| Total                               | 98.63 | 96.62 | 93.29 | 97.00 | 96.40 | 96.22 | 96.10 | 93.37 | 95.28 | 94.90 | 96.62 |
| Cationes normalizados a 20 O y 4 OH |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Si                                  | 5.70  | 5.71  | 5.48  | 5.60  | 5.60  | 5.69  | 5.67  | 5.72  | 5.70  | 5.73  | 5.63  |
| [IV]Al                              | 2.33  | 2.29  | 2.52  | 2.40  | 2.40  | 2.32  | 2.33  | 2.28  | 2.30  | 2.28  | 2.37  |
| [VI]Al                              | 0.35  | 0.31  | 0.16  | 0.33  | 0.41  | 0.45  | 0.42  | 0.59  | 0.51  | 0.49  | 0.42  |
| Cr                                  | 0.18  | 0.20  | 0.26  | 0.23  | 0.21  | 0.19  | 0.18  | 0.19  | 0.22  | 0.18  | 0.20  |
| Ti                                  | 0.19  | 0.19  | 0.22  | 0.21  | 0.20  | 0.22  | 0.24  | 0.20  | 0.21  | 0.21  | 0.24  |
| Fe                                  | 0.53  | 0.53  | 0.59  | 0.61  | 0.59  | 0.55  | 0.72  | 0.69  | 0.69  | 0.69  | 0.69  |
| Mn                                  | 0.00  | 0.01  | 0.0   | 0.01  | 0.00  | 0.01  | 0.01  | 0.00  | 0.01  | 0.00  | 0.00  |
| Mg                                  | 4.58  | 4.63  | 4.78  | 4.51  | 4.51  | 4.41  | 4.20  | 4.17  | 4.15  | 4.23  | 4.32  |
| Ca                                  | 0.02  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.07  | 0.00  | 0.00  | 0.01  | 0.00  |
| Na                                  | 0.42  | 0.39  | 0.35  | 0.30  | 0.28  | 0.30  | 0.30  | 0.31  | 0.30  | 0.30  | 0.28  |
| K                                   | 1.26  | 1.29  | 1.32  | 1.30  | 1.25  | 1.27  | 1.29  | 1.12  | 1.27  | 1.25  | 1.29  |

**Tabla IV.**- Análisis mediante microsonda electrónica, de la niquelina (n° 1 al 6) y maucherita (n° 7 a 11) de la mineralización de Galarós.

| Análisis de Niquelina y Maucherita |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |       |
|------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|
| GA-16                              |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |       |
|                                    | 1     | 2     | 3      | 4     | 5     | 6     | 7      | 8     | 9     | 10     | 11    |
| S                                  | 0.44  | 0.60  | 0.47   | 0.50  | 0.47  | 0.47  | 0.26   | 0.06  | 0.02  | 0.06   | 0.02  |
| As                                 | 53.99 | 54.09 | 54.73  | 54.62 | 54.33 | 54.33 | 47.21  | 46.77 | 47.69 | 47.69  | 47.38 |
| Fe                                 | 0.35  | 0.12  | 0.10   | 0.42  | 0.55  | 0.14  | 0.75   | 0.23  | 1.03  | 0.35   | 0.49  |
| Ni                                 | 44.35 | 44.99 | 45.17  | 44.23 | 43.98 | 44.87 | 51.72  | 51.95 | 51.05 | 52.22  | 51.94 |
| Co                                 | 0.08  | 0.07  | 0.08   | 0.10  | 0.09  | 0.07  | 0.09   | 0.13  | 0.09  | 0.10   | 0.13  |
| Total                              | 99.21 | 99.87 | 100.55 | 99.87 | 99.42 | 99.88 | 100.03 | 99.14 | 99.88 | 100.42 | 99.96 |
| Proporciones atómicas              |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |       |
| S                                  | 0.02  | 0.03  | 0.02   | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.10   | 0.02  | 0.01  | 0.02   | 0.01  |
| As                                 | 0.96  | 0.96  | 0.96   | 0.97  | 0.97  | 0.96  | 7.80   | 7.82  | 7.92  | 7.87   | 7.86  |
| Fe                                 | 0.01  | 0.00  | 0.00   | 0.01  | 0.01  | 0.00  | 0.18   | 0.05  | 0.23  | 0.08   | 0.11  |
| Ni                                 | 1.01  | 1.01  | 1.01   | 1.00  | 1.00  | 1.01  | 10.91  | 11.08 | 10.82 | 11.50  | 11.00 |
| Co                                 | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.02   | 0.03  | 0.02  | 0.02   | 0.03  |

signos de alteración están marcados por una transformación parcial de la niquelina a maucherita, los arseniuros de níquel están normalmente lixiviados. En este caso, la roca puede presentar dos tipos de asociaciones minerales:

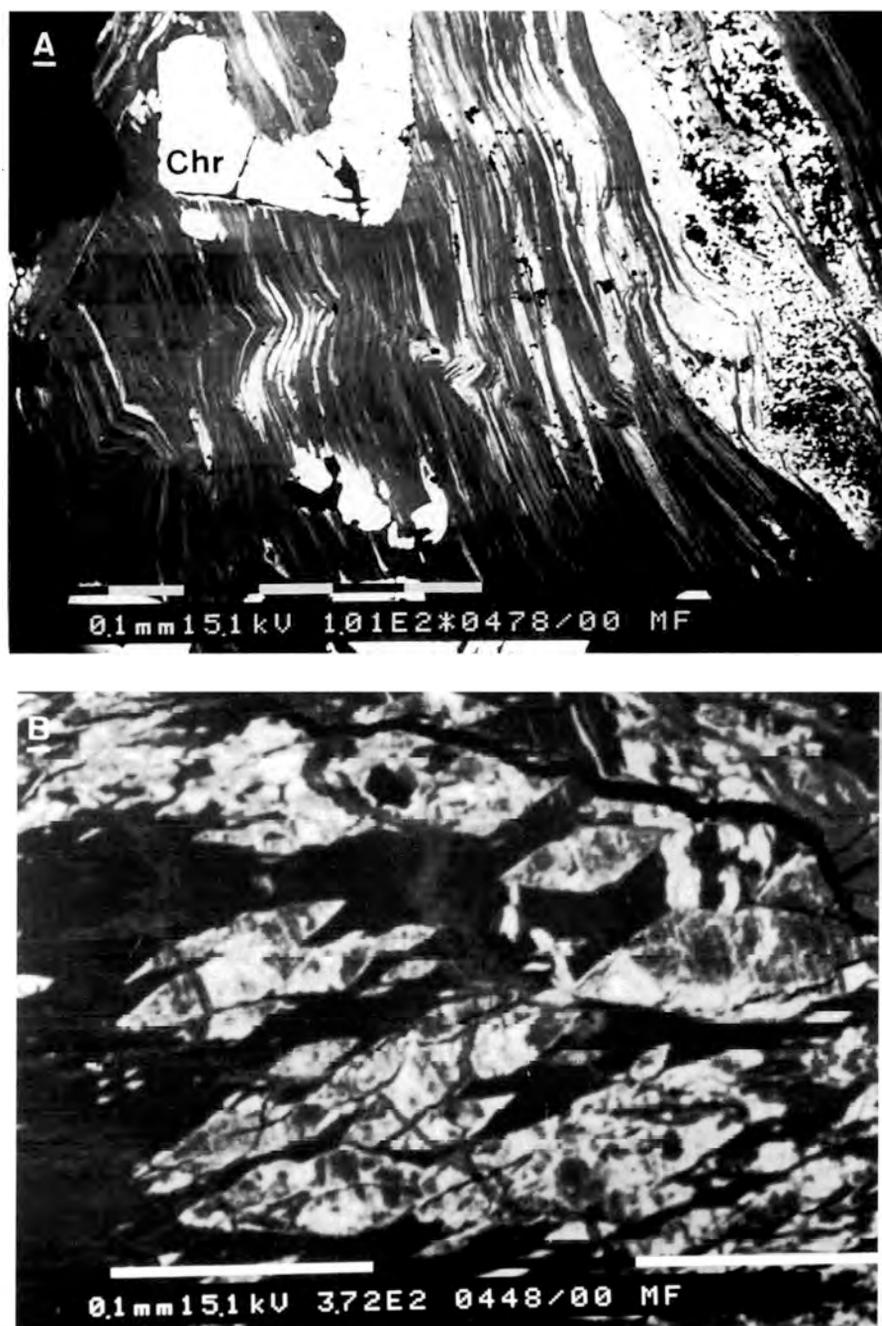
1.- Está constituida por haces de clorita fibrosa intercrecida con serpentina rica en Ni que incluyen los cristales de cromita, algo de maucherita, ilmenita, titanita, y pequeños agregados lenticulares constituidos por oxi-hidroxidos de Mg y Ni con magnetita, ilmenita y/o titanita (figura 4A). Se observan así mismo haces de cristales de anfíbol (tremolita) parcialmente pseudomorfizados a serpentina rica en Ni (figura 4B).

2.- Está constituida por restos de la asociación descrita en el párrafo anterior (dan la impresión de ser fantasmas de antiguos cristales de ortopiroxeno) incluidos en una matriz compuesta por cromita y vermiculita, esta última inter-

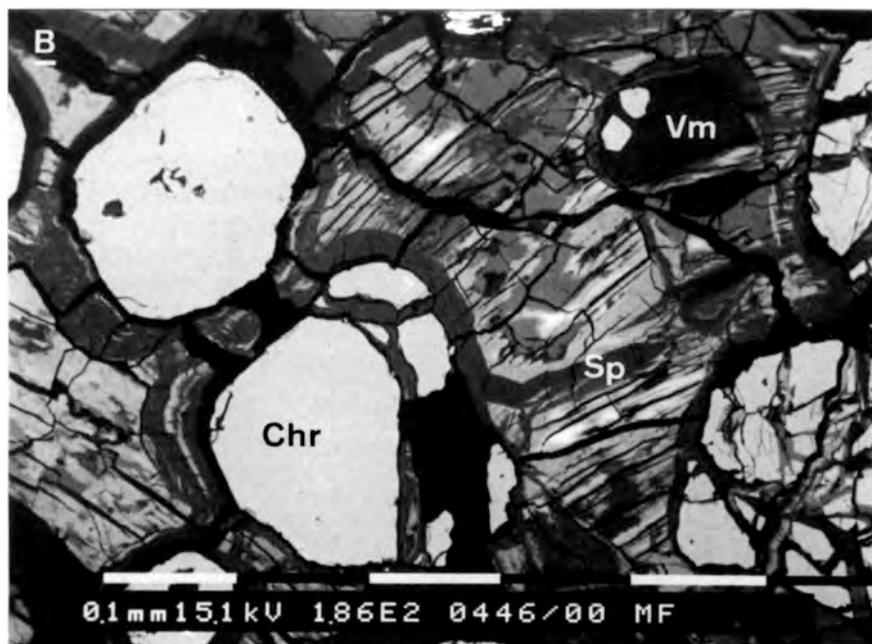
crecida con serpentina rica en Ni (figura 5A).

En ambos casos, la cromita suele estar fracturada y presenta unos bordes de grano irregulares e indentados con numerosas huellas de corrosión. Así mismo, es igualmente frecuente encontrar granos de oro aleados con Cu y Ag asociados a restos de maucherita entre los diversos silicatos de alteración (Torres-Ruiz et al., 1991).

La composición de la cromita en la mineralización de Talambiden, de acuerdo con los análisis publicados por Gervilla (1990), está dentro del siguiente intervalo:  $Cr_2O_3=37-41\%$ ;  $Al_2O_3=23-28\%$ ;  $Fe_2O_3=0,2-2,3\%$ ;  $V_2O_5=1-1,78\%$ ;  $FeO=23-30$ ;  $MgO=4-7\%$ ;  $TiO_2=0,2-0,6\%$  y  $ZnO=0,2-1\%$  en peso. Sin embargo este intervalo no es homogéneo, observándose variaciones composicionales en las cromitas de las diferentes asociaciones minerales. Estas variaciones quedan reflejadas, sobre todo, en los contenidos en FeO y MgO de forma que las cromitas asociadas a vermiculita



**Figura 4.-** Imágenes de electrones retrodispersados. **A:** Clorita (gris oscuro) intercrecida con serpentina rica en Ni (blanco). En la asociación se observan, también, cristales corroídos de cromita (chr) y agregados lenticulares (blanco en la parte superior derecha) de oxi-hidróxidos de Mg y Ni. **B:** Secciones rómbicas de anfíbol parcialmente transformado a serpentina rica en Ni (zonas blancas). Indicio de Talambiden.



**Figura 5.-** Imágenes de electrones retrodispersados. **A:** Intercrecimientos entre vermiculita (gris oscuro) y serpentina rica en níquel (blanco). **B:** Serpentina (Sp) con una zonación irregular debido a variaciones en el contenido en Ni (distintos tonos claros), asociada a cromita (chr) y a vermiculita (Vm). Indicio de Talambiden.

están enriquecidas en FeO ( $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe^{2+} + Zn) = 0,19-0,22$ ) respecto a las asociadas a clorita y serpentina ( $X_{Mg} = 0,29-0,34$ ). Las asociadas a cordierita presentan una relación  $X_{Mg}$  intermedia (entre 0,23 y 0,27) y los contenidos en  $V_2O_5$  más elevados (entre 1,70 y 1,78% en peso). En ningún caso se observan variaciones en el valor de la relación  $Y_{Cr}$  ( $Y_{Cr} = Cr / (Cr + Al + Fe^{3+} + Ti^{4+} + V)$ ).

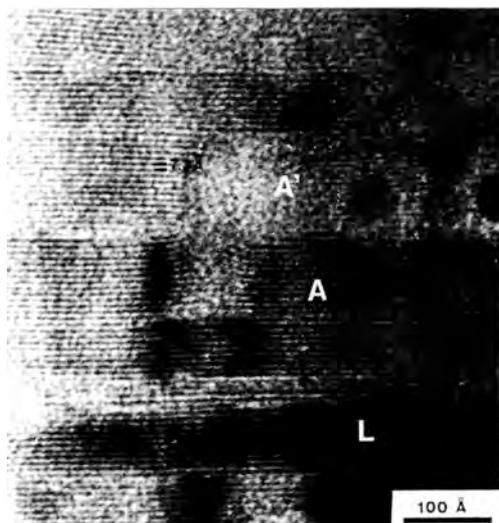
Del análisis mediante EDX de los diferentes silicatos de alteración se han obtenido los siguientes resultados:

- El anfíbol es cálcico, muy rico en MgO y sin  $Al_2O_3$ , correspondiendo a un término próximo a tremolita.

- La clorita y la vermiculita son esencialmente magnésicas. La vermiculita contiene cantidades significativas de  $TiO_2$  y algo de  $K_2O$ . Las composiciones de estos minerales se asemejan, respectivamente a las cloritas analizadas por Gervilla (1990) en las mineralizaciones de Cr-Ni asociadas a ortopiroxeno de la Serranía de Ronda, y a las vermiculitas asociadas a diques leucocráticos de los macizos ultramáficos de Ojén y Carratraca (Serranía de Ronda), analizadas por Luque del Villar et al (1985 y 1986). De acuerdo con estos últimos autores, la presencia de  $K_2O$  en la vermiculita corresponde a la existencia de una pequeña proporción de mica interestratificada.

- La serpentina es el único mineral que contiene níquel. Este elemento se distribuye en la red de la serpentina de una forma irregular, dando lugar a zonaciones como la que se observa en la figura 5B. En conjunto, la relación Ni/Ni+Mg de las serpentinas analizadas varía entre 0 y 0.69. Mediante micros-

copía electrónica de transmisión se ha podido comprobar que la estructura de esta serpentina consiste en un intercrecimiento entre los términos lizardita y antigorita (figura 6).



**Figura 6.**- Imagen de microscopía electrónica de transmisión de un cristal de serpentina con níquel. Se observa un intercrecimiento entre serpentina planar (lizardita, L) con serpentina pobremente modulada (antigorita, A). La estructura de la serpentina ondulada (A) es continua con la de la serpentina planar (L). La ondulación, en ocasiones, origina la destrucción de la estructura (A').

Respecto a los arseniuros de níquel, el dato más significativo es la presencia de cristallitos de diarseniuros de Fe-Ni-Co de algunas decenas de micras, incluidos en la cordierita sin alterar. La composición química de estos diarseniuros es particular, presentando contenidos muy bajos en Fe (<4% en peso) y elevados en Co (11-14% en peso) y Ni (8-15% en peso) (Tabla V). Estos minerales no son homogéneos sino que

presentan una clara zonación, definida, en uno de los cristales analizados por un aumento de la relación Ni/Co hacia los bordes de grano, y en el otro por una disminución de dicha relación hacia los bordes de grano (Tabla V).

**Tabla V.-** Análisis mediante microsonda electrónica, de dos granos de diarseniuros de Fe-Ni-Co incluidos en cordierita de la mineralización de Talambiden. Los análisis 1c y 2c corresponden a los centros de los granos, y los 1b y 2b a los bordes.

| Análisis de diarseniuros |               |               |               |               |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                          | 1c            | 1b            | 2c            | 2b            |
| S                        | 1.14          | 1.06          | 1.05          | 1.15          |
| As                       | 72.63         | 72.71         | 72.51         | 72.31         |
| Fe                       | 3.86          | 2.36          | 0.77          | 1.83          |
| Ni                       | 8.88          | 11.76         | 15.76         | 12.75         |
| Co                       | 14.34         | 12.87         | 11.28         | 12.66         |
| <b>Total</b>             | <b>100.85</b> | <b>100.76</b> | <b>101.37</b> | <b>100.69</b> |
| Proporciones atómicas    |               |               |               |               |
| S                        | 0.07          | 0.07          | 0.07          | 0.07          |
| As                       | 1.98          | 1.99          | 1.97          | 1.97          |
| Fe                       | 0.14          | 0.09          | 0.03          | 0.07          |
| Ni                       | 0.31          | 0.41          | 0.55          | 0.45          |
| Co                       | 0.50          | 0.45          | 0.39          | 0.44          |

### Indicio de Biatán

Según los informes mineros del B.R.P.M. (*Boureau de Recherches et Participations Minières*) de Marruecos el indicio de Biatán fué, junto con el de Tafart uno de los más importantes en la zona. En la actualidad solo se conserva un socavón orientado en dirección N305E y restos de un antiguo pozo dentro de aquel. Este indicio es el que se sitúa más próximo a la falla del contacto NE del macizo.

La mineralización que se observa en superficie se encuentra pinzada entre superficies de falla y fuertemente alterada. En algunas muestras se preservan

morfologías de antiguos ortopiroxenos de gran tamaño (hasta 2,5 cm de longitud). Sin embargo, en lámina delgada solo se observa la mineralización de cromita, fuertemente fracturada, sin arseniuros de níquel y englobada en una matriz de vermiculita parcialmente reemplazada por serpentina de níquel. Entre la vermiculita se encuentran, también, agregados de clorita-serpentina de níquel incluyendo cristales de antofilita (restos de los antiguos cristales de ortopiroxeno) análogos a los descritos en Talambiden. La mineralización se presenta localmente con oxi-hidróxidos de Fe y/o una impregnación débil de sulfuros de cobre, principalmente calcopirita y covellina. No obstante, el rasgo más característico de este indicio es que, en las muestras estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido, se han encontrado minerales de EGP (sperilita, PtAs, e irarsita, IrAsS) y numerosos granos de oro nativo, lo que origina que los análisis de roca total reflejen concentraciones de Pt y Pd de 14 y 4,7 ppm, respectivamente, y de hasta 47 ppm de Au (Leblanc et al., 1990; Torres-Ruiz et al., 1991).

De la composición química de las diferentes fases presentes, se puede establecer que:

- La cromita es ligeramente mas rica en cromo que la de los indicios descritos:  $Cr_2O_3=40-44\%$ ;  $Al_2O_3=19-21\%$ ;  $Fe_2O_3=1-3,5\%$ ;  $V_2O_5=0,6-0,8\%$ ;  $FeO=25-26\%$ ;  $MgO=5-6\%$ ;  $TiO_2=0,5\%$  y  $ZnO=0,4-0,6\%$  en peso (Gervilla, 1990).

- El anfíbol es ferromagnésiano del tipo antofilita, aunque localmente aparece también hornblenda magnésica.

- Las composiciones químicas de la clorita y la serpentina de níquel son

comparables a las de las descritas en Talambiden. Por su parte los análisis de vermiculitas reflejan una ausencia total de  $K_2O$  y, en consecuencia, de láminas de mica interestratificadas.

- Diversos análisis publicados por Vinogradova et al. (1976) señalan una composición de la niquelina  $[(Ni_{0,99}Fe_{0,04}Co_{0,02})As_{1,00}]$  y la maucherita  $[(Ni_{11,29}Fe_{0,02}Co_{0,05})As_8]$  ligeramente enriquecidas en metal y sin azufre. Así mismo, estos mismos autores analizan una muestra de lollingita, la cual presenta contenidos en Ni (6,2% en peso) y Co (8,5% en peso) comparables a los de otros diarseniuros de este tipo de mineralizaciones en la Serranía de Ronda y en Beni Bousera (Oen et al. 1971; Oen y Kieft, 1974; Gervilla y Rønsbo, 1992).

### Discusión de los Resultados

Las asociaciones descritas en los indicios de mineralizaciones de Cr-Ni estudiados en el macizo de Beni Bousera, ponen de manifiesto la existencia de una paragénesis primaria compuesta por cromita, niquelina (a veces con exsoluciones de pirrotina, pentlandita, calcopirita y/o cubanita), diarseniuros de Fe-Ni-Co, ilmenita, rutilo, ortopiroxeno y/o cordierita, junto a diversas asociaciones resultantes de la alteración de dicha paragénesis. Esta paragénesis primaria concentra cantidades significativas de oro y elementos del grupo del platino que, en el caso de las mineralizaciones de Beni Bousera, presenta unos valores medios de 19 ppm y 3,85 ppm, respectivamente (Leblanc et al., 1990; Torres-Ruiz et al., 1991).

La localización de los indicios estu-

diados junto al contacto NE del macizo, en una zona fuertemente fracturada y alterada indica que, tanto las mineralizaciones como las peridotitas encajantes han sido afectadas por diversos episodios de fracturación/alteración. Estos episodios se iniciaron tras el emplazamiento cortical de las peridotitas y dieron lugar a diversos tipos de transformaciones de las paragénesis primarias de las mineralizaciones, provocando una redistribución de los metales nobles.

### *Transformaciones ligadas a la intrusión de leucogranitos.*

Las relaciones texturales observadas en el indicio de Galarós sugieren que la flogopita ( $\pm$  anfíbol) se habría formado mediante la reacción del ortopiroxeno con fluidos acuosos ricos en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y álcalis, posiblemente relacionados con los leucogranitos. Como se ha citado anteriormente, el primer episodio extensional que tuvo lugar tras el emplazamiento cortical de las peridotitas betico-rifeñas viene marcado por el despegue de la base de las mismas, provocando la intrusión de leucogranitos (Balanyá, 1991) cuyas características mineralógicas y químicas indican que se trata de granitos peraluminicos de origen anatético (Priem et al. 1979; Torres-Roldán, 1983). En algunas zonas de estos macizos ultramáficos, los leucogranitos se saturan en  $H_2O$  formando diques de pegmatitas.

La cronología relativa entre este episodio y la formación de las mineralizaciones no se observa claramente en Beni Bousera, sin embargo, en la mineralización del mismo tipo de la mina El Sapo, en el macizo de Carratraca (Serranía de

Ronda, Gervilla, 1990), los diques de leucogranito cortan los filones de mineralización de cromita-niquelina-ortopiroxeno, observándose estos últimos en forma de xenolitos incluidos en la masa de roca ácida. La reacción entre la ortopiroxenita mineralizada y el leucogranito provoca, al igual que en Galarós, la formación de flogopita con antofilita. En el caso de Galarós, los fluidos percolarían por los bordes del filón hacia su interior. Este modelo de formación de flogopita está bastante generalizado en todos los casos en los que las rocas ultramáficas son intruidas por pegmatitas (Hawthorne y Cerny, 1982), pudiendo llegar a formarse concentraciones de flogopita de interés económico como las explotadas en el macizo de Ojén (Serranía de Ronda; IGME, 1978). Según Hawthorne y Cerny (1982), estas reacciones de formación de flogopita tienen lugar a alta temperatura, al menos por encima del inicio de la serpentización a 550°C. Se puede estimar que la transformación del ortopiroxeno a flogopita tuvo lugar a temperaturas alrededor de los 650-700°C, teniendo en cuenta: 1) el carácter anatéctico de los leucogranitos; 2) las temperaturas obtenidas por Westerhof (1975), Torres-Roldán (1983) y Tubía (1985) para la formación de las migmatitas de la unidad infrayacente a las peridotitas (~750°C a presiones de 5.5-4 kb); 3) las temperaturas estimadas por Muñoz (1991) para el emplazamiento de los cuerpos de leucogranitos (~700°C a presiones de 3 kb), y 4) la elevada temperatura de emplazamiento de las peridotitas (900-800°C según Tubía y Cuevas, 1986).

Durante esta etapa, los arseniuros de níquel son parcialmente lixiviados, tanto más cuanto mayor es el grado de transformación del ortopiroxeno a flogopita.

### *Transformaciones ligadas a los procesos de serpentización*

Los procesos de serpentización en peridotitas se inician a temperaturas alrededor de 550°C. Su efecto sobre las asociaciones minerales formadas en la etapa descrita anteriormente viene marcado por la retrogresión de dichas asociaciones, principalmente la anfibolitización de los ortopiroxenos y la cloritización de la flogopita. Los rangos de temperatura en que se pueden producir estas transformaciones están muy mal delimitados, ya que la formación de anfíbol puede iniciarse durante la transformación del ortopiroxeno a flogopita y continuar a más baja temperatura. Del mismo modo, las condiciones térmicas en las que se produce la cloritización de la flogopita pueden abarcar un amplio intervalo.

Sin embargo, la interacción de los fluidos hidrotermales causantes de la serpentización con los filones de cromita-niquelina-ortopiroxeno-flogopita también provocan la transformación de la niquelina a maucherita. Esta transformación ha sido estudiada experimentalmente por Caillère et al (1961) y Maurel (1964) mediante calentamiento de NiAs en aire, y por Hawley y Hewitt (1948 a y b), quienes realizaron el mismo experimento en tubos cerrados al vacío. Los primeros observaron la transformación niquelina a maucherita a 491°C (Caillère

et al., 1961) y a 500°C (Maurel, 1964), mientras que Hawley y Hewitt (1948 a y b) describen la transformación de niquelina a maucherita más vapor de arsenico a 450°C observando, en la maucherita bordes con fracturación radial análogos a los descritos en las muestras con flogopita de Galarós (Figura 4) y a los descritos por Oen et al. (1980) en la mineralización de El Nebral (Macizo de Ojén, Serranía de Ronda).

#### *Transformaciones ligadas a procesos hidrotermales de baja temperatura*

En los indicios de Talambiden y Biatán, las asociaciones minerales de alteración están formadas, principalmente, por anfíbol, clorita, vermiculita y serpentina rica en níquel. La formación de esta asociación se inició en las etapas descritas anteriormente. Sin embargo, las condiciones de estabilidad de la vermiculita (Roy y Romo, 1957; Basset, 1963) descartan una génesis hidrotermal a temperaturas superiores a 300°C y apuntan hacia una génesis más probable relacionada con los procesos de alteración supergénica. Más aún, la presencia de serpentina rica en níquel, descrita en la literatura exclusivamente como un mineral de neoformación en los perfiles de suelos lateríticos (Basset, 1978), apoya la idea de la formación de estas asociaciones minerales en condiciones hidrotermales de baja temperatura y/o en condiciones supergénicas.

Los contenidos en  $K_2O$  que presentan las vermiculitas de Talambiden sugieren, de acuerdo con Luque del Villar et al. (1985, 1986), que tales vermiculitas contienen una pequeña proporción de mica interestratificada, lo que indica

que se han formado a partir de la degradación de una mica preexistente. Los elevados contenidos en  $MgO$  de la vermiculita sugieren que dicha mica sería de tipo flogopita.

La reacción de las asociaciones formadas durante la intrusión de diques de leucogranitos y modificadas posteriormente durante los procesos de serpentinización, con fluidos hidrotermales de baja temperatura (o incluso soluciones meteóricas) producirían la cloritización de los ortopiroxenos, la degradación de la flogopita a interestratificados irregulares flogopita-vermiculita y posteriormente a vermiculita, y la lixiviación de los arseniuros de níquel. El último proceso que tiene lugar, tal como indican las relaciones texturales descritas, es el reemplazamiento de la clorita, los anfíboles y la vermiculita por serpentina de níquel, llegando a formarse, localmente, agregados de oxi-hidróxidos de Mg y Ni (se podrían denominar brucitas niquelíferas). Este proceso tendría lugar ya en condiciones supergénicas.

#### *Comportamiento de los metales nobles*

El comportamiento de los metales nobles durante el proceso de alteración está condicionado por las distintas transformaciones minerales que tienen lugar en los arseniuros de níquel y por el comportamiento geoquímico de estos elementos durante los procesos de lixiviación. Así, la transformación de niquelina a diarseniuros de Fe-Ni-Co primero y, posteriormente, la transformación de niquelina a maucherita provoca la exsolución del Au disuelto en la red de la niquelina, estabilizándose en

su estado nativo (Leblanc, et al., 1990; Torres-Ruiz et al., 1991). Por el contrario, estas transformaciones no provocarían una variación apreciable en los EGP, los cuales se redistribuirían en la red de los nuevos arseniuros de níquel. Esto está de acuerdo con las relaciones de fase encontradas en el sistema Ni-As-Pd a 450°C (Gervilla et al., 1991), según las cuales, en condiciones de equilibrio entre níquelina y maucherita, y para pequeñas concentraciones de paladio, este elemento se concentra, preferentemente en la red de la maucherita, la cual puede llegar a disolver hasta un 3,50% atómico de Pd.

El lixiviado de los arseniuros de níquel tiene una incidencia directa en el comportamiento de los metales nobles. En el caso del oro, su exsolución en estado nativo de la red de la níquelina en las etapas de alteración de más alta temperatura favorece su inmovilidad durante los procesos de alteración. Así, durante el lixiviado de los arseniuros de níquel, los granos de Au nativo y las aleaciones de Au-Cu-Ag son redistribuidos en la roca dando lugar a concentraciones 1,5 veces superiores a las que presentan las paragénesis primarias (el contenido medio es de 29 ppm).

Los EGP pueden ser movilizados por las soluciones hidrotermales de baja o muy baja temperatura en forma de complejos clorurados, hidroxilados... (Mountain y Wood, 1988). No obstante, estos mismos autores señalan que la solubilidad de los EGP disminuye drásticamente si tales soluciones transportan As, Se y/o Te ya que estos aniones forman compuestos muy estables con los EGP. Por consiguiente, el proceso de lixiviación de los arseniuros de níquel a

distintas temperaturas aportaría gran cantidad de As a las soluciones provocando la precipitación de los EGP en forma de minerales tales como la serrilita y la irarsita descritas en Biatán, y la reconcentración de los mismos, dando lugar a muestras con contenidos totales de EGP diez veces superiores a los de la mineralización fresca (el contenido medio es de 26 ppm).

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT, a través del proyecto de investigación PB 0274, y por la Junta de Andalucía a través de los Grupos de Investigación nº 4028 y 4065.

### Referencias

- Balanyá, J.C. (1991). *Estructura del dominio de Alborán en la parte norte del Arco de Gibraltar*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 210 p.
- Balanyá, J.C., and García-Dueñas, V. (1991). Estructuración de los Mantos Alpujarrides al W de Málaga (Béticas, Andalucía). *Geogaceta* 9,30-33.
- Basset, E.A. (1963). The geology of vermiculite occurrences. *Proc. 10th Natl. Conf. Clays and Clay minerals* 61-69.
- Besset, F. (1978). Localisations et répartitions successives du nickel au cours de l'alteration lateritique des peridotites de Nouvelle-Caledonie. *Memoires du Centre d'etudes et de Recherches Geologiques et Hydrologiques*, Tomo XV, 129p.
- Caillere, S., Avias J, and Falgueirettes,

- J. (1961). Sur un nouvel arsénure de nickel ( $Ni_3As$ ). L'Orcelite. *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristall.* 84,9-12.
- Comas, M.C.; García-Dueñas, V. y Jurado, M.J. (1992). Neogene Tectonic Evolution of the Alborán Sea from MCS Data. *Geo-Marine Letters*. 12, 157-164.
- Didon, J., Durand-Delga, M. and Kornprobst, J. (1973). Homologies géologiques entre les deux rives du détroit de Gibraltar. *Bull. Soc. Geol. France* 15,2, 77-104.
- García-Dueñas, V., Balanyá, J.C. and Martínez-Martínez, J.M. (1992). Miocene extensional detachments in the outcropping basement of the northern Alborán Basin (Betics) and their tectonic implications. *Geo-Marine Letters* 12,88-95.
- Gervilla, F., and Leblanc, M. (1990). Magmatic ores in high-temperature alpine-type lherzolite massifs (Ronda, Spain and Beni Bousera, Morocco). *Econ. Geol.* (85),112-132.
- Gervilla, F. (1990). *Mineralizaciones magmáticas ligadas a la evolución de las rocas ultramáficas de la Serranía de Ronda (Málaga, España)*. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Granada. 186.
- Gervilla, F., Makovicky, E., Makovicky, M. y Rose-Hansen, J. (1991). Los arseniuros de níquel como portadores de elementos del grupo del platino. Resultados experimentales en el sistema Ni-As-Pd a 790° y 450°C. *Bol. Soc. Española Mineralogía* 14-1,17-18.
- Gervilla, F., and Rønsbo, J., (1992). New data on (Ni,Fe,Co) diarsenides and sulfarsenides in chromite-nickel ores from Málaga Province, Spain. *N. Jb. Miner. Mh.* 193-206.
- Hawley, J.E., and Hewitt, D.F., (1948). Pseudo-eutectic and pseudo-exsolution intergrowths of nickel arsenides due to heat effects. *Econ. Geol.* 43,408-417.
- Hawley, J.E., and Hewitt, D.F., (1948). Pseudo-exsolution intergrowths due to peritectic reactions involving partial dissociation. *Am. Mineral.* 33,198.
- Hawthorne, F.C. y Cerny, P. (1982). The micas. En: *Short Course Handbook: Granitic Pegmatites in Science and Industry*. Ed: P. Cerny. Mineralogical Association of Canada, 8, 63-98.
- IGME. (1978). *Estudio de las posibilidades mineras de los macizos ultrabásicos de Málaga*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. Colección Informes,181.
- Kornprobst, J. (1971-74). Contribution a l'étude pétrographique et structurale de la zone interne du Rif. *Notes Mem. Serv. Géol. Maroc* 251,256.
- Kornprobst, J., and D. Vialzeuf (1984). Transcurrent crustal thinning: a mechanism for the uplift of deep continental crust-upper mantle relationships. In: *The mantle and crust-mantle relationships*. Ed. J. Kornprobst. Elsevier, Amsterdam. 347-352.
- Leblanc, M., Gervilla, F., and Jedwab, J. (1990). Noble metals segregation and fractionation in magmatic ores from Ronda and Beni Bousera lherzolite massifs (Spain, Morocco). *Mineralogy & Petrology* 42,233-248.
- Lundeen, M.T. (1978). Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Berme-

- ja, Spain. *Geol. Soc. Am. Bull.* 89,172-180.
- Luque del Villar, F.J., Rodas, M., and Doval, M., (1985). Mineralogía y génesis de los yacimientos de vermiculita del macizo de Ojén (Serranía de Ronda, Málaga). *Bol. Soc. Española Miner.* 8,229-238.
- Luque del Villar, F.J., Rodas, M., and Justo-Erbez, A. (1986). Nuevos datos sobre las mineralizaciones de vermiculita asociadas a rocas ultrabásicas de la provincia de Málaga: Carratraca. *Estudios geol.* 42,369-375.
- Maurel, C. (1964). Types de réactions d'oxidation observés au cours de l'analyse thermique différentielle, dans l'air, de minéraux sulfurés et arseniés de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Pb. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 87,377-385.
- Mountain, B.W., and Wood, S.A. (1988). Solubility and transport of platinum-group elements in hydrothermal solutions: thermodynamic and physical chemical constraints. En: *Geoplatinum'87*. Ed. H. Prichard. Elsevier Applied Science. London. 57-82.
- Muñoz, M. (1991). Significado de los cuerpos de leucogranitos y de los «gneisses cordieríticos con litoclastos» asociados en la Unidad de Guadiza (Alpujarrides Occidentales, Béticas). *Geogaceta*. 9, 10-13.
- Oen, I.S. et al. (1971). Ni-arsenides, Ni-rich loellingite and (Fe-Co)-rich gersdorffite in Cr-Ni ores from Málaga province, Spain. *N. Jb. Miner. Abh.* 115,2, 123-139.
- Oen, I.S., and Kieft, C. (1974). Nickel line with pyrrhotite and cubanite exsolutions, Ni-Co-rich loellingite and Au-Cu-alloy in Cr-Ni ores from Beni Bousera, Morocco. *N. Jb. Miner. Mh.* 1,1-8.
- Oen, I.S., Kieft, C., Burke, E.A., y Westerhof, A.B. (1980). Orcelite and associated minerals in the Ni-Fe-As-S system in chromitites and orthopyroxenites of Nebral, Málaga, Spain. *Bull. Miner.* 103,198-208.
- Permingeat, F. (1991). *Introduction a la minéralogie du Maroc. Tome 2: Éléments natifs et alliages (classe I). Sulfures, séléniures, tellurures, arsénieurs...(classe II).* Notes et Mémoires du Service Géologique. Service Géologique du Maroc ed. Service Géologique du Maroc. Rabat. 336, 301.
- Platt, J.P., and Vissers, R.L.M. (1989). Extensional collapse of Thickened continental lithosphere; a working hypothesis for the Alborán sea and Gibraltar Arc. *Geology* 17,540-543.
- Priem, H.N.A., Boelrijk, N.A.J.M., Hebeda, E.H., Oen, I.S., Verdurmen, E.A.T. y Verschure, R.M. (1979). Isotopic dating of the emplacement of the ultramafic masses in the Serranía de Ronda, Southern Spain. *Contrib. Miner. Petrol.* 70,103-109.
- Roy, R., and Romo, L.A. (1957). Weathering studies, 1: New data on Vermiculite. *J. Geol.* 65,603-610.
- Telnov, V.A., and Bakkali, A. (1979). *Geologie et metallogenie du massif ultramafique des Beni Bou Izra.* B.R.P.M. Rabat.
- Torné, M., Banda, E., Garcia-Dueñas, V. y Balanyá, J.C. (1992). Mantle-lithosphere bodies in the Alboran crustal domain: Ronda peridotites (Betic-Rif orogenic belt). *Earth*

- Planet. Sci. Letters* 110,163-171.
- Torres-Roldán, R.L. (1983). Fractionated melting of metapelite and further crystal-melt equilibria - the example of the Blanca Unit migmatite complex, north of Estepona (southern Spain). *Tectonophysics* 96,95-123.
- Torres-Ruiz, J., Gervilla, F. and Leblanc, M. (1991). Mineralogía y comportamiento geoquímico del oro en los macizos lherzolíticos bético-rifeños (España y Marruecos). *Estudios geol.* 47,281-293.
- Tubía, J.M. (1985). *Sucesiones metamórficas asociadas a rocas ultramáficas en los Alpujarrides Occidentales (Cordilleras Béticas, Málaga)*. Tesis Doctoral Universidad del País Vasco. 300 p.
- Tubía, J.M., and Cuevas, J. (1986). High-temperature emplacement of Los Reales peridotite nappe (Betic Cordillera, Spain). *J. Struct. Geol.* 8,3/4, 473-482.
- Tubía, J.M., and Cuevas, J. (1987). Structures et cinématique liées à la mise en place des péridotites de Ronda (Cordillères Bétiques, Espagne). *Geodinamica Acta* 1,1, 59-69.
- Vinogradova, R.A., Kroutov, G.A., Mikhailov, N.P., Roudachevsky, N.S. y Vialsov, L.N. (1976). Sur les produits de transformation de la nickeline provenant des filons de chromite-nickeline du massif des Beni Bousera au Maroc du Nord. *Mines et Géologie, Rabat, Morocco* 39,41-48.
- Westerhof, A.B. (1975). *Genesis of magnetite ore near Marbella, Southern Spain: Formation by oxidation of silicates in polymetamorphic gedrite-bearing and other rocks*. GUA papers of geology. Amsterdam. 216.

## Los piroxenos de las doleritas triásicas («Ofitas») de las zonas externas de las cordilleras bética como indicadores petrogenéticos.

Diego MORATA, y Encarnación PUGA

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea y Departamento de Mineralogía-Petrología.

C.S.I.C.-Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 GRANADA.

**Abstract:** Chemical study of pyroxenes from the subvolcanic, and minority volcanic basic rocks, cropping out in the Trias of the External Zones of the Betic Cordilleras («ophites»), has allowed us to advance our knowledge about the geochemical nature of this type of rocks.

Petrographically it is possible to distinguish two «ophite» groups: **group-1** with modal orthopyroxene and/or pigeonite, and **group-2** with modal olivine. In both groups, clinopyroxenes are the more abundant mafic minerals, showing differential chemical characteristics. Clinopyroxenes of **group-1** paragenetic with orthopyroxene and/or pigeonite, have low Al, Ca and Ti contents and a high Si content. On the other hand, clinopyroxenes of **group-2** are always augite-diopside types, with relatively higher contents in Al, Ca and Ti. These chemical differences are the result of the different composition in the magmas from which they crystallized, being of tholeiitic type for the **group-1** and of transitional affinity (between alkaline and tholeiitic) for the **group-2**.

**Key words:** Pyroxenes; Continental Magmatism; Dolerites; «Ophites»; Betic Cordilleras; External Zones.

**Resumen:** El estudio de los piroxenos de las rocas ígneas básicas subvolcánicas (y minoritariamente volcánicas) presentes en el Triás de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas («ofitas») nos ha permitido avanzar en el conocimiento sobre la naturaleza química de estos tipos de rocas.

Petrográficamente es posible diferenciar dos grupos de «ofitas»: **grupo-1** con ortopiroxeno y/o pigeonita, y **grupo-2** con olivino modal. En ambos grupos, los clinopiroxenos son los minerales máficos más abundantes, presentando características químicas diferenciales. Los clinopiroxenos del **grupo-1** que acompañan al ortopiroxeno y/o pigeonita tienen bajos contenidos en Al, Ca y Ti, y alto contenido en Si. Los clinopiroxenos del **grupo-2** siempre son de tipo augita-diópsido, con contenidos relativamente altos en Al, Ca y Ti y menor Si que los del **grupo-1**. Estas diferencias en los tipos de piroxenos presentes son el resultado de diferentes quimismos de los magmas a partir de los cuales cristalizan, siendo de afinidad toleítica para el **grupo-1** y de afinidad transicional entre alcalina y toleítica para los del **grupo-2**.

**Palabras clave:** Piroxenos; Magmatismo Continental; Doleritas; «Ofitas»; Cordilleras Béticas; Zonas Externas.

### Introducción

Diferentes autores han puesto de manifiesto cómo la composición de los pi-

roxenos en las rocas básicas varía en relación directa con la composición de los magmas a partir de los cuales cristalizan, y cómo en el estudio de rocas

paleovolcánicas con diferente grado de alteración, el quimismo de los piroxenos es de gran utilidad para conocer las características primarias de estos tipos de rocas, así como para identificar su afinidad magmática y los diferentes procesos petrogenéticos que hayan podido sufrir dichos magmas. En la bibliografía se citan numerosos ejemplos en los que las diferencias en el quimismo y evolución de los clinopiroxenos en rocas básicas se pueden relacionar, de manera directa, con la composición de sus magmas, condiciones físico-químicas de formación y ambiente tectónico de génesis (Kushiro, 1960; Le Bas, 1962; Verhoogen, 1962; Barberi *et al.*, 1971; Fodor *et al.*, 1975; Nisbet y Pearce, 1977; Schweitzer *et al.*, 1979; Cameron y Papike, 1981; Leterrier *et al.*, 1982; Molard *et al.*, 1983; Becaluva *et al.*, 1989; entre otros).

En el presente trabajo se pretende caracterizar la afinidad geoquímica de las rocas ígneas básicas que aparecen entre los materiales triásicos de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas (rocas tradicionalmente conocidas como «ofitas»), así como su ambiente de génesis mediante el estudio del quimismo de los piroxenos. Para ello se han utilizado tanto los piroxenos pertenecientes a afloramientos con un grado de alteración bajo, como los pertenecientes a aquellos afloramientos en los que el grado de alteración es tan elevado que tan sólo quedan escasos restos de clinopiroxeno sin transformar.

### Contexto geológico y petrología

En el Trías de facies Keuper de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas existen numerosos afloramientos de

rocas ígneas básicas (volcánicas y subvolcánicas), que localmente se conocen como «ofitas» (Puga y Díaz de Federico, 1988; Puga *et al.*, 1989; Morata y Puga, 1992; Morata, 1993). En general, este tipo de rocas afloran a modo de pequeños *stocks* o como *sills*, intrusivos en el Trías, aunque también se han reconocido estructuras volcánicas, lo que indica que, al menos localmente, estos magmas llegaron a extruir en superficie. No obstante, los afloramientos más abundantes se corresponden con los de tipo subvolcánico. En los de mayor tamaño, se pueden distinguir facies de borde, centro y diferenciados pegmatoides, observándose importantes variaciones texturales en función de la posición ígnea primaria.

Los piroxenos son los minerales máficos más abundantes en estos tipos de rocas y constituyen, junto con las plagioclasas, casi el total de su mineralogía. En función de las paragénesis observadas se pueden distinguir dos grupos de rocas: las que presentan cristales de ortopiroxeno y/o pigeonita (**grupo-1**) y las que presentan olivino modal (**grupo-2**). En las rocas del primer grupo los piroxenos son incoloros, observándose importantes variaciones mineralógicas. Así, en las facies de borde aparecen orto y clinopiroxenos como fenocristales, y clinopiroxeno en la matriz, mientras que en las facies centro, con texturas intergranular, dolerítica o subofítica, el ortopiroxeno es poco frecuente, siendo la asociación dominante augita-pigeonita. La pigeonita se presenta como cristales aislados o en continuidad óptica con la augita, por lo general en los bordes, pero de la que se puede distinguir ópticamente por su mayor índice de refracción y por el menor valor del 2V. Nunca se ha observado

pigeonita en las facies pegmatoides, en las que el único piroxeno es la augita. El orden de cristalización de las ofitas pertenecientes a este grupo es ortopiroxeno-plagioclasa-clinopiroxeno. En las rocas del segundo grupo es destacable el color rosado de los piroxenos. En las facies de borde, el clinopiroxeno aparece como fenocristal y en la matriz. En las facies centro, grandes cristales de piroxeno rosado, en ocasiones zonados, engloban cristales idiomórficos de plagioclasa y olivino, dando la textura ofítica. En los diferenciados pegmatoides el piroxeno rosado, de hasta 3 cm de longitud, suele estar recrecido por un piroxeno tardío de color verdoso tipo egirina. En este grupo el orden de cristalización es olivino-plagioclasa-clinopiroxeno.

Superpuesta a la paragénesis ígnea se ha desarrollado una paragénesis metamórfica durante un proceso de metamorfismo de grado bajo a muy bajo, en facies de pumpellyita-actinolita y prehnita-pumpellyita, que alcanza localmente la facies de esquistos azules de baja temperatura (Puga *et al.*, 1983; Morten y Puga, 1983; Morata *et al.*, 1992; Morata, 1993). Es interesante destacar cómo en las muestras con mayor grado de metamorfismo, en las que la paragénesis ígnea queda casi totalmente obliterada por la paragénesis metamórfica, se siguen conservando las texturas ígneas originales. Durante el proceso metamórfico los clinopiroxenos quedan sin transformar (o lo hacen sólo parcialmente), confirmándose las ideas de Mével y Velde (1976), Nisbet y Pearce (1977), Offler (1979), Leterrier *et al.* (1982), Asthana (1991), entre otros, sobre la conservación del quimismo en los piroxenos de metabasitas que han sufrido metamorfismo de muy

bajo grado. Esta circunstancia nos ha permitido utilizar el quimismo de los piroxenos para contrastar la caracterización geoquímica de los magmas basada en la composición química global de las rocas que los contienen.

### Quimismo de los piroxenos y afinidad magnetica

Se han realizado unos trescientos análisis de microsonda de piroxenos pertenecientes a 30 muestras representativas de las distintas facies y tipos de ofitas. En la Tabla 1 se presenta una selección de aquellos que representan los extremos de los diferentes *trends* de variación observados. Los análisis han sido realizados con una microsonda automática CAMECA SX50 de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, con 10 s. de tiempo de contaje, 30 nA de corriente de sonda y 20 kV de voltaje de aceleración, y con la de la USTL de Montpellier, que emplea 20 s., 10-12 nA y 12 kV como condiciones analíticas. Las fórmulas estructurales se han calculado sobre la base de 6 oxígenos, haciendo el cálculo del  $Fe^{3+}$  según el balance de cargas propuesto por Droop (1987). Los valores de Wo, En, Fs, Jd y Acm se han calculado según los esquemas propuestos por Morimoto *et al.* (1988).

Todos los clinopiroxenos ígneos analizados se proyectan en el grupo de los piroxenos «cuadrilaterales» en el diagrama Q-J de Morimoto *et al.* (1988) (fig. 1). La proyección del quimismo en el diagrama Wo-En-Fs (fig. 2) confirma las diferencias mineralógicas observadas en los dos grupos de rocas. En los piroxenos del **grupo-1** se observa la co-

existencia de una serie augítica y una serie pigeonítica, con un *gap* de miscibilidad entre las dos. La relativa frecuencia de la coexistencia de piroxenos cálcicos y piroxenos pobres en Ca, la escasez (o in-

cluso ausencia) de olivino y la concentración de óxidos de Fe-Ti en la matriz es típica de la mayoría de las series volcánicas toleíticas (Wilson, 1989). Por otro lado, esta asociación de dos piroxe-

TABLA 1.- Análisis por microsonda representativos y fórmulas estructurales de los diferentes tipos de piroxenos encontrados en las «ofitas».

| MUESTRA<br>ANÁLISIS            | GRUPO-1              |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                       | GRUPO-2                |                        |                         |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
|                                | CAM15<br>C1-1<br>Opx | CAM15<br>C1-4<br>Opx | CAM15<br>A1-4<br>Cpx | ABARI<br>C1-7<br>Pig | ABARI<br>C1-6<br>Pig | ABARI<br>A1-7<br>Cpx | ABARI<br>A2-5<br>Cpx | ALCIIA8<br>C-2<br>Cpx | STANA4<br>C-6<br>Ps(1) | STANA4<br>C-2<br>Ps(2) | STANA4<br>C-11<br>Ps(3) |
|                                | SiO <sub>2</sub>     | 55.06                | 54.76                | 52.89                | 54.51                | 52.01                | 52.82                | 50.75                 | 51.14                  | 51.03                  | 48.39                   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.19                 | 0.23                 | 0.33                 | 0.17                 | 0.37                 | 0.31                 | 0.74                 | 0.87                  | 1.46                   | 1.44                   | 0.19                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.93                 | 1.25                 | 2.36                 | 0.76                 | 0.97                 | 1.95                 | 1.62                 | 1.77                  | 2.12                   | 4.63                   | 0.84                    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.08                 | 0.13                 | 0.66                 | 0.02                 | 0.01                 | 0.37                 | 0.02                 | 0.00                  | 0.02                   | 0.01                   | 0.00                    |
| FeO                            | 13.08                | 12.92                | 6.66                 | 15.20                | 22.70                | 7.13                 | 15.43                | 14.41                 | 10.19                  | 10.71                  | 12.79                   |
| MnO                            | 0.19                 | 0.25                 | 0.15                 | 0.34                 | 0.43                 | 0.18                 | 0.28                 | 0.26                  | 0.21                   | 0.18                   | 0.29                    |
| MgO                            | 27.88                | 27.77                | 18.08                | 24.76                | 18.52                | 17.96                | 13.25                | 13.24                 | 12.96                  | 11.48                  | 10.45                   |
| CaO                            | 2.30                 | 2.35                 | 18.75                | 4.27                 | 4.80                 | 18.86                | 17.17                | 17.80                 | 21.57                  | 21.47                  | 22.30                   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.04                 | 0.05                 | 0.19                 | 0.08                 | 0.08                 | 0.21                 | 0.21                 | 0.27                  | 0.27                   | 0.43                   | 1.14                    |
| K <sub>2</sub> O               | 0.01                 | 0.01                 | 0.02                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.01                  | 0.01                   | 0.01                   | 0.02                    |
| SUMA                           | 99.75                | 99.70                | 100.08               | 100.12               | 99.90                | 99.79                | 99.45                | 99.76                 | 99.83                  | 99.73                  | 100.08                  |
| Si                             | 1.97                 | 1.96                 | 1.93                 | 1.98                 | 1.97                 | 1.94                 | 1.94                 | 1.94                  | 1.92                   | 1.83                   | 1.97                    |
| Aliv                           | 0.03                 | 0.04                 | 0.07                 | 0.02                 | 0.03                 | 0.06                 | 0.07                 | 0.06                  | 0.08                   | 0.17                   | 0.03                    |
| Ti                             | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.02                 | 0.03                  | 0.04                   | 0.07                   | 0.01                    |
| Alvi                           | 0.01                 | 0.02                 | 0.03                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.02                 | 0.01                 | 0.02                  | 0.01                   | 0.04                   | 0.01                    |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0.00                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.00                 | 0.03                 | 0.03                 | 0.01                  | 0.00                   | 0.03                   | 0.10                    |
| Cr                             | 0.00                 | 0.00                 | 0.02                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.01                 | 0.00                 | 0.00                  | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                    |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.39                 | 0.38                 | 0.19                 | 0.46                 | 0.71                 | 0.19                 | 0.46                 | 0.44                  | 0.32                   | 0.31                   | 0.31                    |
| Mn                             | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                  | 0.01                   | 0.01                   | 0.01                    |
| Mg                             | 1.49                 | 1.49                 | 0.98                 | 1.34                 | 1.05                 | 0.98                 | 0.75                 | 0.75                  | 0.73                   | 0.65                   | 0.59                    |
| Ca                             | 0.09                 | 0.09                 | 0.73                 | 0.17                 | 0.20                 | 0.74                 | 0.70                 | 0.72                  | 0.87                   | 0.87                   | 0.90                    |
| Na                             | 0.00                 | 0.00                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.01                 | 0.02                 | 0.02                 | 0.02                  | 0.02                   | 0.03                   | 0.08                    |
| K                              | 0.00                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.00                 | 0.00                  | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                    |
| SUMA                           | 4.00                 | 4.00                 | 4.00                 | 4.00                 | 4.00                 | 4.00                 | 4.00                 | 4.00                  | 4.00                   | 4.00                   | 4.00                    |
| En                             | 75.39                | 75.36                | 51.86                | 67.73                | 52.97                | 50.42                | 38.49                | 38.63                 | 37.79                  | 34.75                  | 30.84                   |
| Fs                             | 20.15                | 20.06                | 12.34                | 23.87                | 37.15                | 11.54                | 25.66                | 24.05                 | 17.01                  | 18.53                  | 21.85                   |
| Wo                             | 4.46                 | 4.58                 | 35.80                | 8.40                 | 9.88                 | 38.05                | 35.85                | 37.32                 | 45.20                  | 46.73                  | 47.31                   |

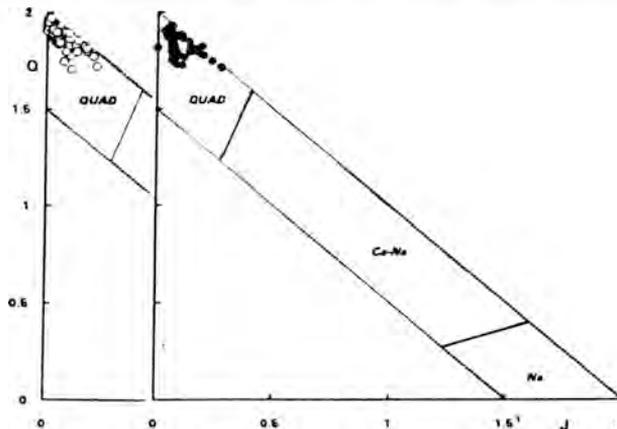


FIGURA 1.- Proyección de los piroxenos ígneos de las «ofitas» en el diagrama Q-J de Morimoto *et al.* (1988). Q = Ca+Mg+Fe<sup>2+</sup>; J = 2Na. Símbolos: (o) piroxenos del grupo-1 y (●) piroxenos del grupo-2.

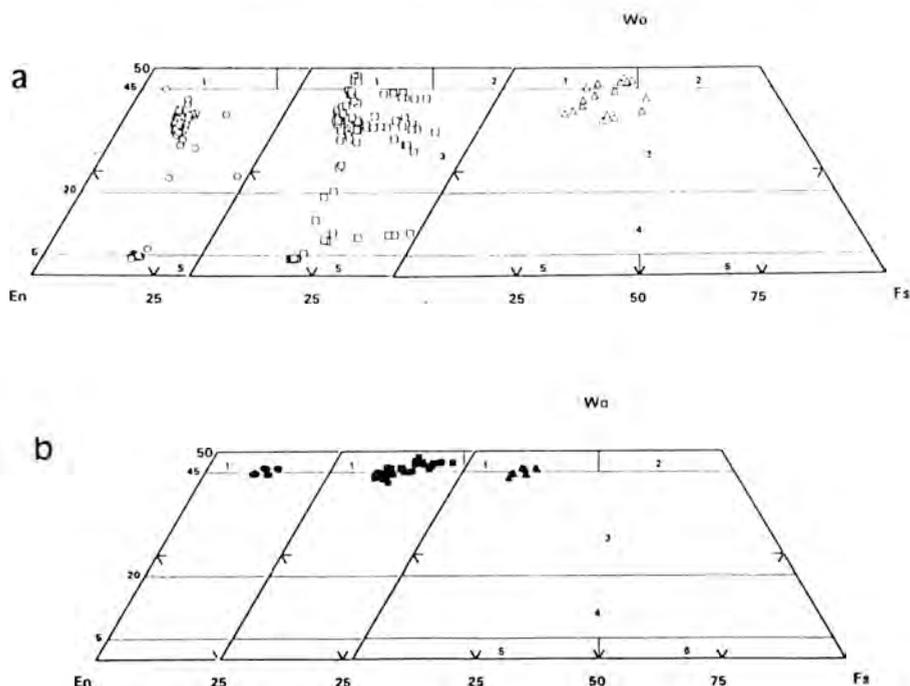


FIGURA 2.- Diagrama Wo-En-Fs en el que se muestran las composiciones químicas de los piroxenos de las «ofitas». 1= diópsido; 2= hedenbergita; 3= augita; 4= pigeonita; 5= clinoenstatita; 6= clinoferrosilita (según Morimoto *et al.*, 1988). (a) Piroxenos del grupo-1: O = facies borde; α = facies centro; Δ = diferenciados pegmatoides. (b) Piroxenos del grupo-2: ● = facies borde; ■ = facies centro; ▲ = diferenciados pegmatoides.

nos (ricos y pobres en Ca) es muy similar a las descritas por Azambre *et al.* (1987) y por Bertrand (1991) en las doleritas triásicas del Pirineo y Norte de Marruecos, respectivamente. Algunos piroxenos de la matriz pertenecientes a este grupo son augitas subcálcicas (según la antigua nomenclatura de Poldervaart y Hess, 1951) (fig. 2). Tales análisis pueden corresponder a un íntimo intercrecimiento entre pigeonita y augita, según lo observado por Mellini *et al.* (1988) en piroxenos pertenecientes a diques toleíticos. Los piroxenos de las facies pegmatoides (las últimas en cristalizar) se caracterizan por un alto grado de uralitización y transformación tardimagmática a anfíboles, debido a la mayor concen-

tración de fluidos en las etapas finales de la cristalización, por lo que es difícil encontrar restos suficientemente frescos como para ser analizados. Los pocos análisis disponibles de clinopiroxenos en los pegmatoides de este grupo-1 (fig. 2), ponen de manifiesto su mayor contenido en Ca, y cómo tan sólo algunos de ellos parecen seguir el *trend* típicamente toleítico de series estándar como las de Skaerdgaard. Este elevado contenido en Ca en los piroxenos de las facies pegmatoides es similar al encontrado por Azambre *et al.* (1987) en piroxenos con bajos grados de alteración de «ofitas» pegmatoides de Pirineos, que, según estos autores, puede deberse a procesos de transformación (*uralitización*) que en-

mascaran el *trend* normal de diferenciación toleítica, aumentando los contenidos en Ca de los piroxenos. Los piroxenos de las rocas del **grupo-2** son de tipo augita-diópsido, con altos contenidos en Ca y una limitada variación composicional, con un *trend* de variación casi paralelo al límite Di-Hd, que es similar al de otras rocas de tendencia alcalina (Barberri *et al.*, 1971; Azambre & Rossy, 1981; Asthana, 1991, entre otros). Los clinopiroxenos ígneos de cristalización tardía (Px3, Tabla 1) se caracterizan por unos mayores contenidos en Na y  $Fe^{3+}$ , que se reflejan en unos valores más altos del componente egirínico. Las mayores concentraciones de  $Fe^{3+}$  en estas últimas fases indican unas condiciones de cristalización hacia valores de  $fO_2$  cada vez más altos.

Por otro lado, los clinopiroxenos seleccionados del **grupo-1** son hiperstena-normativos, y los del **grupo-2** son nefelina-normativos. Las zonaciones ópticas que se observan en los piroxenos del **grupo-2** se reflejan en variaciones del quimismo, con mayores contenidos en  $SiO_2$  en los núcleos (Px1, Tabla 1), y aumento en  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $Na_2O$  en los bordes (Px2, Tabla 1). Esta variación química también se refleja en la norma C.I.P.W., de manera que los núcleos son olivino-normativos (con bajos valores de hiperstena), y evolucionan a nefelina-normativos hacia los bordes.

La Figura 3 muestra una doble tendencia química de los piroxenos, coincidente con las diferencias petrográficas observadas en los dos grupos de «ofitas». Así, los piroxenos del **grupo-1** presentan bajos contenidos en  $Al^{IV}$  (alto contenido en Si) y Ti, mientras que los del **grupo-2** tienen alto contenido en Ti

y alto  $Al^{IV}$  (bajas proporciones en Si). Las zonaciones anteriormente descritas para los piroxenos del **grupo-2** se ponen bien de manifiesto en este diagrama: los núcleos de los piroxenos tienen los menores valores de  $Al^{IV}$ , ó lo que es lo mismo, mayores valores en  $SiO_2$ , aunque con mayores contenidos en Ti que los piroxenos del grupo-1, y van evolucionando hacia piroxenos cada vez más ricos en Ti y  $Al^{IV}$  (indicado con una flecha en la Fig. 3). Las diferencias composicionales de los piroxenos se correlacionan con diferencias del quimismo global de las rocas que los contienen. De este modo, puesto que los altos contenidos en  $TiO_2$  y  $Na_2O$  y bajas concentraciones en  $SiO_2$  diferencian los basaltos alcalinos de intraplaca (WPA) de los basaltos toleíticos (WPT), serán estos los elementos más importantes en la identificación y caracterización de los piroxenos de estos tipos de magmas, existiendo una clara correlación entre las actividades de los cationes

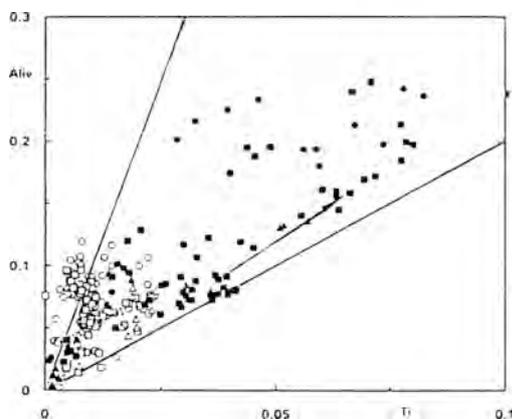


FIGURA 3.- Proyección de los contenidos atómicos de Ti versus  $Al^{IV}$  en los piroxenos. Los piroxenos del grupo-2 con bajos contenidos en Ti corresponden, mayoritariamente, a piroxenos de cristalización tardía, con altos contenidos en egirina. Símbolos como en la Figura 2.

en el fundido y las proporciones catiónicas en los piroxenos que cristalizan a partir del mismo. Así, los valores bajos en  $a_{\text{SiO}_2}$  en los fundidos basálticos alcalinos implican bajas proporciones en Si y, por lo tanto, entrada de Al en posiciones tetraédricas, necesitando equilibrarse el balance de cargas con un aumento en Ti en las posiciones octaédricas (Nisbet y Pearce, 1977). Además, los altos contenidos en Ti en los piroxenos de rocas alcalinas están directamente relacionados con elevadas temperaturas de formación (Kushiro, 1960), lo que excluye la posibilidad de un origen secundario de los mismos.

De igual modo, el grado de saturación en  $\text{SiO}_2$  de la lava (que se puede considerar como equivalente a la  $a_{\text{SiO}_2}$ ) se puede usar como discriminante de estos dos grupos ya que, como pusieron de manifiesto Kushiro (1960) y Le Bas

(1962), existe relación entre el contenido en aluminio en los piroxenos y el grado de saturación en sílice de las lavas a partir de las cuales se formaron estos. En la Figura 4 se relaciona el contenido en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de los piroxenos, usando los límites de Le Bas (1962) entre los tipos de magmas subalcalinos, alcalinos e hiperalcalinos. Como se puede observar en esta figura, todos los piroxenos del **grupo-1**, de afinidad toleítica, se proyectan en el campo subalcalino, mientras que los piroxenos del **grupo 2** se distribuyen tanto en el campo subalcalino (mayoritariamente los núcleos de los piroxenos zonados) como en el alcalino, proyectándose algunos en el hiperalcalino.

Leterrier *et al.* (1982) propusieron una serie de diagramas discriminantes que permiten la caracterización de series paleovolcánicas a partir de la composición

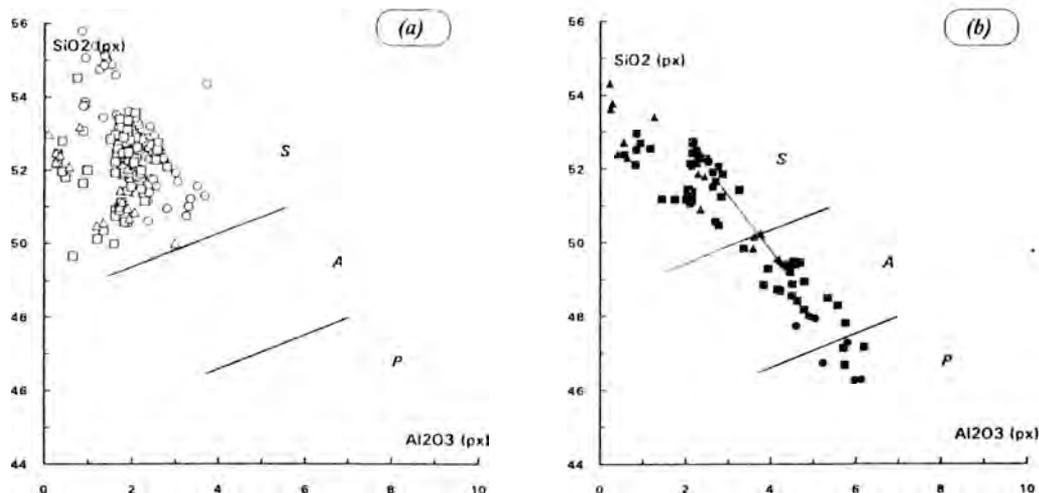


FIGURA 4.- Diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vs  $\text{SiO}_2$  de Le Bas *et al.*, 1962. (a) Los piroxenos del grupo-1 más ricos en  $\text{SiO}_2$  corresponden a ortopiroxenos y pigeonitas. (b) Los piroxenos del grupo 2 con bajos contenidos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son los que presentan altos contenidos en egrina. S = subalcalino; A = alcalino; P = hiperalcalino. Símbolos como en la Figura 2.

química de los clinopiroxenos. Con estos diagramas sólo se podrán diferenciar tipos de magmas fuertemente contrastados, siendo el principal interés de los mismos la posibilidad de identificar la afinidad magmática en series paleovolcánicas en las que los clinopiroxenos cálcicos de origen ígneo se conserven bien. En el diagrama Ti:Ca+Na de Leterrier *et al.* (*op. cit.*) (fig. 5), que discrimina entre los piroxenos de basaltos alcalinos y subalcalinos, se puede observar cómo los piroxenos del **grupo-1** se proyectan en la zona correspondiente a los piroxenos de basaltos toleíticos, mientras que los del **grupo-2** lo hacen en el campo de los piroxenos alcalinos, y muestran un *trend* de enriquecimiento en Ti típico de afinidad alcalina.

### Contexto geológico

El quimismo de los piroxenos tam-

bién ha sido utilizado como elemento discriminante de los diferentes ambientes de génesis de las lavas a partir de las que cristalizan (ver por ejemplo Nisbet y Pearce, 1977). Estos tipos de diagramas presentan el inconveniente del solapamiento parcial entre los campos característicos de los diferentes tipos de magmas, por lo que su utilidad es relativa.

Los datos correspondientes al quimismo de roca global de las ofitas indican una afinidad toleítica o bien transicional entre toleítica y alcalina, y una génesis en ambiente de intraplaca continental que debió estar en relación con las primeras etapas de apertura del Atlántico y del Tethys (Puga y Díaz de Federico, 1988; Puga *et al.* 1989; Morata, 1993).

La proyección del quimismo de los clinopiroxenos de las «ofitas» en el diagrama  $TiO_2$ -MnO- $P_2O_5$  (fig. 6), pone de manifiesto cómo la mayoría de los piroxenos del **grupo-1** se proyectan en

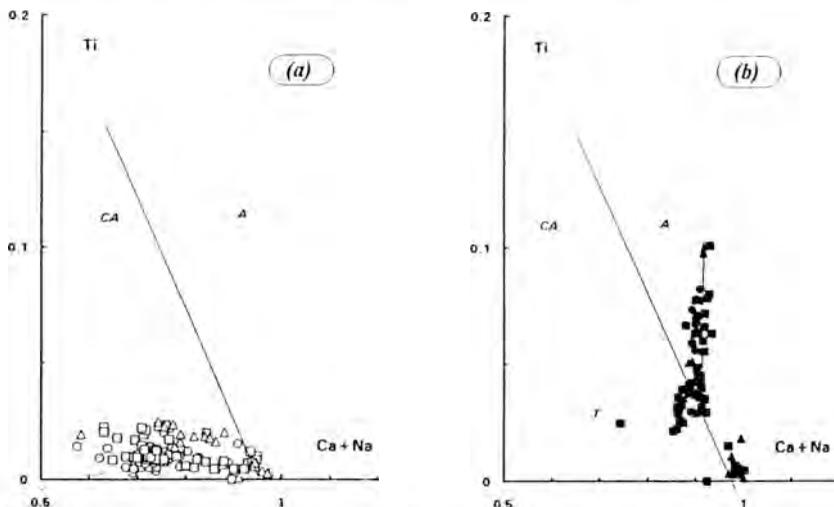


FIGURA 5.- Diagrama de discriminación entre clinopiroxenos de basaltos alcalinos (campo A) y otros tipos de basaltos (campos CA y T), según Leterrier *et al.*, 1982. (a) Piroxenos del grupo-1. Los ortopiroxenos y pigeonitas no aparecen en este diagrama por presentar valores de Ca+Na inferiores a 0.5. (b) Piroxenos del grupo-2. Es destacable el claro enriquecimiento observado en Ti. Los piroxenos con alto contenido en egirina son los que presentan bajos contenidos en Ti. Símbolos como en la Figura 2.

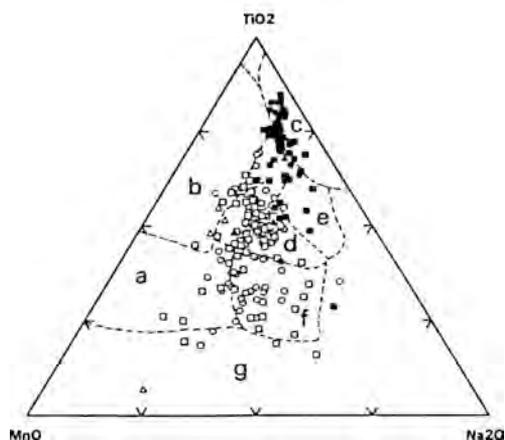


FIGURA 6.- Diagrama triangular  $TiO_2$ - $MnO$ - $Na_2O$  para la discriminación entre piroxenos provenientes de diferentes tipos de magmas (según Nisbet and Pearce, 1977). (a) Basaltos de arcos volcánicos (VAB). (b) Basaltos de fondos oceánicos (OFB). (c) Basaltos alcalinos de intraplaca (WPA). (d) Sin diferenciar. (e) Basaltos de arcos volcánicos, basaltos toleíticos de intraplaca (WPT) y basaltos alcalinos de intraplaca. (f) Basaltos de arco volcánico y basaltos alcalinos de intraplaca. (g) Basaltos alcalinos de intraplaca. Símbolos como en la Figura 2.

el campo *d*, que puede corresponder, según estos autores, a cualquier tipo de magma, mientras que los del **grupo-2** lo hacen mayoritariamente en el campo de los WPA. El diagrama basado en las funciones F1 vs F2 (fig. 7) tampoco parece ser un buen discriminante geotectónico, aunque es cierto que los piroxenos del **grupo-1** se proyectan preferentemente en el campo de los OFB, lo que indica su clara afinidad toleítica, mientras que los del **grupo-2** lo hacen en el campo de los WPA. A la vista de estos resultados no parece muy fiable el uso de estos tipos de diagramas para la caracterización del ambiente de génesis de estas rocas, aunque sí se puede afirmar que existe una buena separación de los

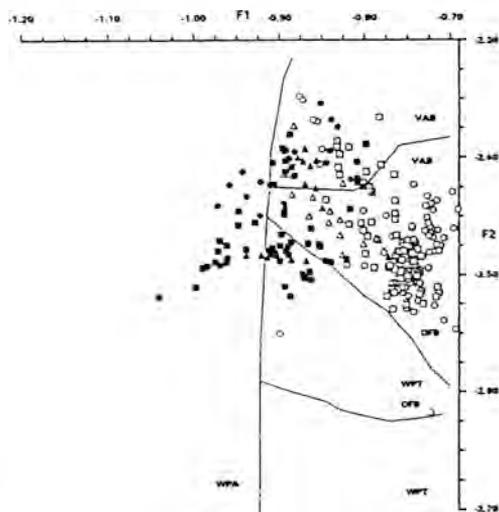


FIGURA 7.- Proyección de los dos grupos de piroxenos en el diagrama de funciones discriminantes, F1 vs F2, entre piroxenos de diferentes tipos de magmas, según Nisbet y Pearce (1977). Las siglas de los diferentes tipos de magmas son las mismas que las de la Figura 6.  $F1 = -0.012xSiO_2 - 0.0807xTiO_2 + 0.0026xAl_2O_3 - 0.0012xFeO^* - 0.0026xMnO + 0.0087xMgO - 0.0128xCaO + 0.0419xNa_2O$ .  $F2 = -0.0469xSiO_2 - 0.0818xTiO_2 + 0.0212xAl_2O_3 - 0.0041xFeO^* - 0.1435xMnO - 0.0029xMgO + 0.0085xCaO + 0.0160xNa_2O$ . Símbolos como en la Figura 2.

dos grupos de piroxenos en diferentes campos, de acuerdo con sus diferencias de afinidad químicas.

### Relaciones entre el quimismo de los piroxenos y el de roca total

La doble afinidad geoquímica de las doleritas estudiadas, que se deduce del quimismo de los piroxenos, es el reflejo de las diferencias en la geoquímica global de estas rocas, que se resumen en la Tabla 2, referentes a los contenidos en  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  y  $P_2O_5$ . La afinidad toleítica de las rocas del **grupo-1** se pone de manifiesto por la presencia de cuarzo normativo,

TABLA 2.- Cuadro resumen de las principales características mineralógicas y geoquímicas de los dos grupos de «ofitas». Entre paréntesis valores medios de Zr y Nb/Y.

|                         | GRUPO 1                | GRUPO 2  |
|-------------------------|------------------------|--|
| ORDEN CRISTALIZACION    | opx + pl + cpx (pig)   | oliv + pl + cpx  |
| TEXTURA                 | dolerítica             | ofítica  |
| QUIMISMO P <sub>x</sub> | alto SiO <sub>2</sub>  | alto TiO <sub>2</sub> , CaO y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| AFINIDAD P <sub>x</sub> | Toleítica              | Alcalina   |
| QUIMISMO ROCA TOTAL     | > SiO <sub>2</sub>     | > TiO <sub>2</sub> y P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>           |
| NORMA C.I.P.W.          | Q normativo            | Nef. normativa   |
| Zr                      | 74 - 199 (110)         | 60 - 310 (181)   |
| Ti/V                    | < 50                   | > 50   |
| Nb/Y                    | 0.21 - 1.20 (0.42)     | 0.20 - 3.67 (0.55)   |
| (Ce/Yb) <sub>n</sub>    | 3 - 4.5                | 2 - 5  |
| AFINIDAD ROCA TOTAL     | Toleítico-transicional | Transicional-alcalino  |

característica que las asemeja a las doleritas triásicas del Norte de Marruecos descritas por Bertrand (1991). La afinidad más «alcalina» puesta de manifiesto mediante los piroxenos en las rocas del **grupo-2** se puede corroborar por la presencia de nefelina normativa en la mayoría de las muestras de este grupo, y por sus altos valores de olivino normativo. Las concentraciones y relaciones de algunos elementos traza también son diferentes entre los dos grupos (ver Tabla 2). Así, las de **grupo-2** presenta valores de Zr mayores, y razones Ti/V > 50, lo que ha sido interpretado por Shervais (1982) como característico de lavas de afinidad alcalina, mientras que las del **grupo-1** tienen menores contenidos en Zr y relación Ti/V menor de 50, lo que es típico de series toleíticas de intraplaca. Sin embargo, determinadas relaciones de elementos en trazas como Nb/Y ó relaciones entre LREE y HREE (Ce/Yb)<sub>n</sub> no discriminan de forma clara la afinidad toleítica o alcalina de estos dos grupos de rocas.

No obstante, la proyección de estas rocas en el diagrama Nb/Y vs SiO<sub>2</sub> muestra una mayor concentración de las del **grupo-1** en el campo toleítico y de las del **grupo-2** en el transicional, aun-

que las mayores diferencias entre los dos grupos de rocas son sus diferentes contenidos en SiO<sub>2</sub> (fig. 8).

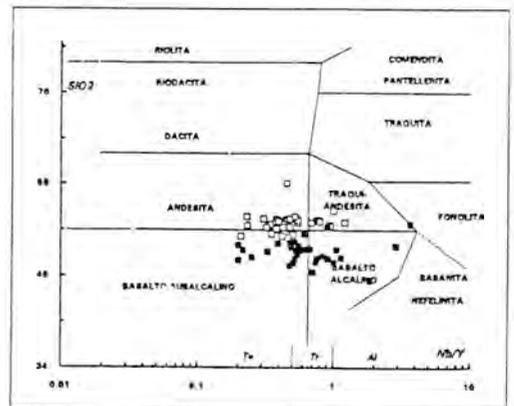


FIGURA 8.- Diagrama SiO<sub>2</sub>:Nb/Y de clasificación para rocas volcánicas (Winchester y Floyd, 1976), en el que se han proyectado las composiciones de roca total de las «ofitas» del grupo 1 (cuadrados vacíos) y las del grupo 2 (cuadrados llenos). Nótese como a igualdad de relación Nb/Y la principal diferencia entre los dos grupos radica en el contenido en SiO<sub>2</sub>. Los límites toleítico(To)-transicional(Tr)-alcalino(Al) están tomados de Pearce (1982).

## Conclusiones

En este trabajo se ha puesto de manifiesto la existencia de una dualidad en

cuanto a la afinidad magmática de las rocas ígneas básicas intrusivas o efusivas en el Trías de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas («ofitas»). Este doble *trend* (figs. 2, 3, 4, 5) se manifiesta mediante el estudio de los piroxenos ígneos, observándose un grupo de «ofitas» con piroxenos de tendencia alcalina (con altos valores en  $TiO_2$ ,  $CaO$  y  $Al_2O_3$ ), y un segundo grupo con mayor afinidad y similitud con los *trends* típicamente toleíticos (con valores más altos en  $SiO_2$ ), que son los característicos de las doleritas triásicas peri-Atlánticas (Azambre *et al.*, 1987; Bertrand, 1987, 1991; McHone y Butler, 1984, entre otros). También se ha puesto de manifiesto cómo el quimismo de la roca global, sobre todo lo concerniente a los elementos mayores, se traduce en las diferentes características químicas de los piroxenos. Esta buena correlación es de gran importancia para el estudio de los procesos ígneos que han originado estas rocas, ya que el metamorfismo de grado bajo a muy bajo que las afecta, puede, localmente, dificultar la interpretación petrogenética, si está basada únicamente en análisis de roca global.

Dos posibles hipótesis genéticas se pueden plantear para explicar esta doble afinidad geoquímica mostrada mediante el quimismo de los piroxenos. La primera de ellas sería considerarla como el resultado de una evolución temporal del ambiente de génesis de los magmas, comenzando a finales del Triásico con manifestaciones toleíticas, en régimen tectónico distensivo, y continuando durante el Jurásico como manifestaciones subvolcánicas de afinidad más alcalina, en régimen tectónico transtensivo, similar al imperante durante el vulcanismo

Jurásico en la Zona Subbética (Puga *et al.* 1989). La segunda hipótesis, partiendo del supuesto de que los magmas de ambas tendencias fueran contemporáneos, sería explicar la génesis de ambos como resultado de diferentes tasas de fusión parcial, grados de diferenciación, profundidad de génesis y/o grados de contaminación cortical. Evidentemente, el estudio del quimismo de los piroxenos por sí solo no permite dilucidar cual de los procesos petrogenéticos enumerados explicaría su dualidad química, siendo necesario un estudio detallado del quimismo de roca global, especialmente de los contenidos y relaciones de determinados elementos traza y de las REE.

### Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del Proyecto de Investigación número PB89-0017 (CSIC-CICYT) y del Grupo de Investigación 4072 (Junta de Andalucía). Los autores agradecen la ayuda prestada por parte de los Drs. L. Aguirre y A. Demant (Univ. d'Aix-Marseille III).

### Referencias

- Asthana, D. (1991). Relict clinopyroxenes from within-plate metadolerites of the Petroi Metabasalt, the New England fold belt, Australia. *Mineral Magazine* **55**, 549-561.
- Azambre, B. y Rossy, M. (1981). Caractère alcalin du magmatisme triasique des Corbières orientales. *Bull. Soc. géol. France* **7** t. XXIII, 253-262.
- Azambre, B., Rossy, M. y Lago, M. (1987). Caractéristiques pétrologiques des dolérites tholéitiques d'âge trias-

- sique (ophites) du domaine pyrénéen. *Bull. Mineral.* **110**, 379-396.
- Barberi, F., Bizouard, H. y Varet, J. (1971). Nature of the clinopyroxene and iron enrichment in alkalic and transitional basaltic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **33**, 93-107.
- Beccaluva, L., Macciotta, G., Piccardo, G.B. y Zenda, O. (1989). Clinopyroxene composition of ophiolite basalts as petrogenetic indicator. *Chem. Geol.* **77**, 165-182.
- Bertrand, H. (1987). Le magmatisme tholéitique continental de la marge ibérique, précurseur de l'ouverture de l'Atlantique central: les dolérites du dyke de Messejana-Plasencia (Portugal-Espagne). *C. R. Acad. Sci. Paris* **304**, Série II, 215-220.
- Bertrand, H. (1991). The Mesozoic Tholeiitic province of Northwest Africa: a volcanotectonic record of the early opening of Central Atlantic. in: *Magmatism in Extensional Structural Settings. The Phanerozoic African Plate*. A.B. Kampumzu and R.T. Lubala (eds.), Springer Verlag, 147-188.
- Cameron, M. y Papike, J.J. (1981). Structural and chemical variations in pyroxenes. *Am. Mineral.* **66**, 1-50.
- Droop, G.T.R. (1987). A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Magazine*, **55**, 431-435.
- Fodor, R.V., Keil, K. y Bunch, T.E. (1975). Contributions to the mineral chemistry of hawaiian rocks. IV-Pyroxenes in rocks from Haleakala and West Maui Volcanoes, Maui, Hawaii. *Contrib. Mineral. Petrol.* **50**, 173-195.
- Kushiro, I. (1960). Si-Al relation in clinopyroxenes from igneous rocks. *Am. J. Sci.* **258**, 548-554.
- Le Bas, M.J. (1962). The role of aluminium in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. *Am. J. Sci.* **260**, 267-288.
- Leterrier, J., Maury, R.C., Thonon, P., Girard, D. y Marchal, M. (1982). Clinopyroxene composition as a method of identification of the magmatic affinities of paleo-volcanic series. *Earth Planet. Sci. Lett.* **59**, 139-154.
- McHone, J.G. y Butler, J.R. (1984). Mesozoic igneous provinces of New England and the opening of the North Atlantic Ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.* **95**, 757-765.
- Mellini, M., Carbonin, S., Dal Negro, A. y Piccirillo, E.H. (1988). Tholeiitic hypabyssal dykes: how many clinopyroxenes?. *Lithos* **22**, 127-134.
- Mével, C. y Velde, D. (1976). Clinopyroxenes in mesozoic pillow-lavas from the French Alps: influence of cooling rate on compositional trends. *Earth Planet. Sci. Lett.* **32**, 158-164.
- Molard, J.P., Maury, R.C., Leterrier, J. y Bourgois, J. (1983). Teneurs en chrome et titane de clinopyroxènes calciques des basalts; application à l'identification des affinités magmatiques de roches paléovolcaniques. *C. R. Acad. Sc. Paris* **296**, Série II, 903-908.
- Morata, D. (1993). Petrología y geoquímica de las ofitas de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. *Univ. Granada*, 342 pp.
- Morata, D. y Puga, E. (1992). Aluminium silicate xenocrystals in the «ophites» of the Subbetic Zone (Southern Spain). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **72**, 377-385.

- Morata, D. Puga, E. y Aguirre, L. (1992). Very low-grade metamorphism of Triassic dolerites from the Archidona region, Subbetic Cordillera, Spain. *The transition from basalt to metabasalt: environments, processes and petrogenesis*. IGCP 294. Septiembre 1992. (Abstract).
- Morimoto, N., Fábries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K. y Gottardi, G. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Am. Mineral.* **73**, 1123-1133.
- Morten, L. y Puga, E. (1983). Augite to chloromelanite transformation in ophites from the Subbetic Zone, Betic Cordilleras, Spain. *Periodico di Mineralogia. Roma.* **Anno 52**, 355-367.
- Nisbet, E.G. y Pearce, J.A. (1977). Clinopyroxene composition in mafic lavas from different tectonic settings. *Contrib. Mineral. Petrol.* **63**, 149-160.
- Offler, R. (1979). Pyroxenes in altered volcanic rocks, Glenrock Station, NSW, Australia. *Mineral. Magazine*, **43** 497-503.
- Pearce, J.A. (1982). Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. in: *Andesites*, R.S. Thorpe ed., Wiley & Sons, 525-548.
- Poldervaart, A. y Hess, H.H. (1951). Pyroxenes in the crystallization of basaltic magmas. *J. Geol.* **59**, 472.
- Puga, E., Morten, L., Bondí, M., Bargasosi, J.M., Ruiz-Cruz, M.D. y Díaz De Federico, A. (1983). Metamorphosed «ophites» from Archidona region. Subbetic Zone (Spain). *Estudios Geol.* **39**, 307-317.
- Puga, E. y Díaz De Federico, A. (1988). Ofitas versus eclogitas de las Cordilleras Béticas: manifestaciones de un magmatismo continental y oceánico respectivamente. *Rev. Soc. Geol. España* **1**, 113-127.
- Puga, E., Portugal, M., Díaz De Federico, A., Bargasosi, G. y Morten, L. (1989). The evolution of the magmatism in the external zones of the Betic Cordilleras during the Mesozoic. *Geod. Acta* **3**, 253-266.
- Schweitzer, E.L., Papike, J. y Bence, E. (1979). Statistical analysis of clinopyroxenes from deep-sea basalts. *Am. Mineral.* **64**, 501-513.
- Shervais, J.W. (1982). Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **59**, 101-118.
- Verhoogen, J. (1962). Distribution of titanium between silicates and oxides in igneous rocks. *Am. J. Sci.* **260**, 211-220.
- Wilson, M. (1989). *Igneous Petrogenesis. A Global Tectonic Approach*. Ed. Unwin Hyman, 466 pp.
- Winchester, J.A. y Floyd, P.A. (1976). Geochemical magma type discrimination: application to altered and metamorphosed basic igneous rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **20**, 325-345.



## Normalización de sufijos en politipos

Ernest H. NICKEL

Vice-Chairman, I.M.A. Commission on New Minerals and Minerals Names  
Division of Mineral Products, CSIRO, Private Bag, Wembley, WA 6014,  
Australia

Traducción realizada a petición de la Comisión por  
Manuel RODRIGUEZ GALLEGO y Purificación FENOLL HACH-ALI

La Comisión de Nomenclatura Mineral y Minerales Nuevos (CNMMN), de la Asociación Internacional de Mineralogía (IMA) ha publicado directrices sobre varias materias en relación con la nomenclatura mineralógica, incluida la nomenclatura de los politipos (e.g. Nickel y Mandarino 1987). En esencia, los politipos se distinguen por símbolos alfanuméricos añadidos al nombre raíz mediante un guión. La parte numérica del símbolo representa la periodicidad de las capas y la parte alfabética, escrita en letra *itálica*, representa el sistema cristalino. Por ejemplo, la wurtzita-4*H* es un politipo hexagonal de wurtzita con una periodicidad de 4 veces el parámetro

*c* de la wurtzita de la que deriva.

Previa a la publicación de estas directrices, se han usado en la literatura mineralógica otros tipos de símbolos en los politipos y, en un esfuerzo de normalizar la nomenclatura de politipos, los miembros de la CNMMN decidieron que los símbolos usados con anterioridad deberían ponerse de acuerdo con la práctica común que sigue las recomendaciones de la Unión Internacional de Cristalografía (IUC) Guinier et al, 1984).

Los nombres de los politipos en la literatura que requieren un cambio son como los que siguen:

| Nombre original | Nombre actual   | Referencia                    |
|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| Anandita-2Or    | Anandita-2O     | Filut <i>et al.</i> (1958)    |
| Gageita-1TC     | Gageita-1A      | Ferraris <i>et al.</i> (1987) |
| Hilgardita-1TC  | Hilgardita-1A   | Ghose (1985)                  |
| Hilgardita-1Tc  | Hilgardita-1A   | Ghose (1985)                  |
| Pirofilita-1TC  | Pirofilita-1A   | Wardle & Brindley (1972)      |
| Safirina-1TC    | Safirina-1A     | Merlino (1973)                |
| Tyretskita-1TC  | Tyretskita-1A   | Ghose (1985)                  |
| Wollastonita-1T | Wollastonita-1A | Henmi <i>et al.</i> (1978)    |
| Wollastonita-3T | Wollastonita-3A | Henmi <i>et al.</i> (1983)    |
| Wollastonita-4T | Wollastonita-4A | Henmi <i>et al.</i> (1983)    |
| Wollastonita-5T | Wollastonita-5A | Henmi <i>et al.</i> (1983)    |
| Wollastonita-7T | Wollastonita-7A | Henmi <i>et al.</i> (1978)    |

Es muy posible que en la literatura mineralógica aparezcan ejemplos adicionales de símbolos de politipos que no se adecúan a las directrices recomendadas. Tales nombres deberán revisarse para su normalización. Los símbolos alfabéticos recomendados son los siguientes: C, cúbico; H, hexagonal; R, romboédrico; T, trigonal; Q, tetragonal (cuadrático); O, romboico (ortorombico); M, monoclinico; y A, triclinico (anórtico).

## Referencias

- Ferraris, G., Mellini, M. & Merlino, S. (1987) Electron-diffraction and electron-microscopy study of balangeroite and gageite: Crystal structures, polytypism, and fibre texture. *American Mineralogist* 72, 382-391.
- Filut, M.A., Rule, A.C., & Bailey, S.W. (1985) Crystal structure refinement of anandite - 2Or, a barium- and sulfur-bearing trioctahedral mica. *American Mineralogist* 70, 1298-1308.
- Ghose, S. (1985) A new nomenclature for the borate minerals in the hilgardite ( $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) - tyretskite ( $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) group. *American Mineralogist* 70, 636-637.
- Guinier, A. *et al.* (1984) Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallographica*, A40, 399-404.
- Henmi, C., Kusachi, I., Kawahera, A. & Henmi, K. (1978) 7T wollastonite from Fuka, Okayama Prefecture. *Mineralogical Journal* 9, 169-181.
- Henmi, C., Kawahera, A. & Henmi, K. Kusachi, I. & Tekeuchi, Y.

- (1983) The *3T*, *4T* and *5T* polytypes of wollastonite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan. *American Mineralogist* 68, 156-163.
- Merlino, S. (1973) Polymorphism in sapphirine. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 41, 23-29.
- Nickel, E.H. & Mandarino, J.A. (1987) Procedures involving the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names and guidelines on mineral nomenclature. *Mineralogy and Petrology* 37, 157-179 (Also published in other mineralogical journals). (En español en *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (1989) 12, 1-30).
- Wardle, R. & Brindley, G.W. (1972) The crystal structures of pyrophyllite, *1Tc*, and of its dehydroxylate. *American Mineralogist* 57, 732-750.

## 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 **Original y Dos Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Las dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

**Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.**

### I- Trabajos originales y revisión de artículos

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

#### 1/ Planificación

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

#### 2/ Título

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo

#### 3/ Título abreviado

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

#### 4/ Nombre(s) de autor(es)

Deberá incluirse el primer nombre completo y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) completa(s) del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

#### 5/ Resumen - Abstract

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

## 6./ Palabras clave - Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

## 7./ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras.

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 escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir subrayadas así: mineralogía

. en **negrita**, deberán ir subrayadas así: mineralogía.

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, ed. 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 MINERALOGÍA

C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID.

☎ (91) 441.71.38 (L, Mi, V de 17.30 a 20.30 h.)

## Ficha de Inscripción

Nombre ..... Apellidos .....

..... Fecha y lugar de nacimiento .....

Domicilio .....

Código postal, población y provincia .....

Teléfono part. .... Teléfono trabajo ..... Profesión .....

Dirección del centro de trabajo .....

..... Código postal, población y provincia .....

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 1993 |              |   |
|----------------------------------|--------------|---|
| Socio ordinario                  | 5.000 Ptas.  | Socio estudiante 2.500 Ptas.<br>(adjuntar documento acreditativo) |
| Socio Protector                  | 25.000 Ptas. | Socio Colectivo 25.000 Ptas.<br>(Empresas, Departamentos, 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 .....