

Boletín de

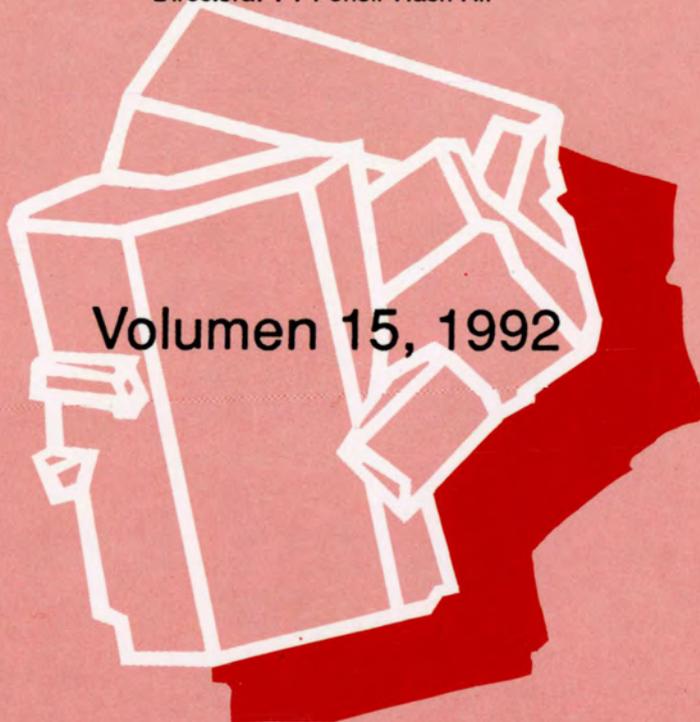
ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alf



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 1992

- E. Cardellach Lopez (Univ. Aut. Barcelona)
- C. Casquet Martín (Univ. Compl. Madrid)
- L.G. Corretgé Castañon (Univ. Oviedo)
- A. Lopez Galindo (C.S.I.C. Granada)
- J.Lopez Ruiz (C.S.I.C. Madrid)
- M. Ortega Huertas (Univ. Granada)
- J. Torres Ruiz (Univ. Granada)
- F. Velasco Roldán (Univ. País Vasco)

Suscripciones

Esta revista se envía directamente a todos los miembros de la Sociedad que mantienen actualizada su cotización. Sin embargo, los no asociados y entidades que deseen obtenerla pueden solicitar su recepción mediante el pago de un abono de 5.000 ptas. por ejemplar, más gastos de envío, en concepto de costes de edición, dirigiéndose a la Secretaría: Sociedad Española de Mineralogía, C/. Alenza, 1 (Despacho 201), 28003-MADRID.

Para inscribirse como socio los candidatos deberán eumplmentar su solicitud (Boletín de Inscripción), obligándose a pagar una cuota anual, lo que les dará derecho a asistir a las Reuniones y recibir la documentación que periódicamente se distribuye entre los socios, incluido el Boletín de la Sociedad Española de Minealogía. 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 Secretaría: L-X-V de 17 a 20 horas). Tfño. 91/4417138

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol. 15

Periodicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

Volumen 15, 1992

**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 este volumen han sido presentados en la XI 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 - Melchor Almagro, 16 GRANADA

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
Volúmen 15, 1992

INDICE

M. VENDRELL-SAZ, J. MOLERA Y M. GARCIA -VALLES.- La producción de ánforas romanas del taller de Can Feu (Barcelona): caracterización química y mineralógica.....	1
M. SUAREZ BARRIOS, L.V. FLORES GONZALEZ, J.A. DIEZ TORRES, M. AÑORBE URMENETA, J. NAVARRETE LOPEZ-COZAR Y J.M. MARTIN-POZAS.- Propiedades de superficie de una paligorskita. Influencia de la temperatura de desgasificación	11
M. AÑORBE, J.A. DIEZ TORRES, M. SUAREZ, J. NAVARRETE Y J.M. MARTIN POZAS.- Caracterización de la piedra monumental de la ciudad de Zamora (España).....	19
M. VENDRELL SAZ Y T. PRADELL-CARA.- Caracterización química y mineralógica de la cerámica sigilata tardía producida en Clunia (s. IV al VII)	31
J. CUEVAS Y S. LEGUEY.- Reactividad hidrotermal de la saponita del Cerro del Aguila (Villaluenga de la Sagra, Toledo)	41
M. GARCIA-VALLES, S. MARTINEZ-MANENT Y S. VENDRELL SAZ.- Mineralogía de la fracción inorgánica asociada a los lignitos garumnienses de Berga(Barcelona).....	53
J.M. GONZALEZ LOPEZ, C. FERNANDEZ NIETO, A. MUÑOZ Y F. LOPEZ AGUAYO.- Evolución mineralógica del terciario de la Cuenca del Ebro en el sector de Tudela-Arnedo	65
M.C. MORO, M. GIL-AGERO, J.M. MONTERO, M.L. CEMBRANOS, L. PEREZ DEL VILLAR, A. FERNANDEZ FERNANDEZ Y E. HERNANDEZ SANCHEZ.- Características de las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silúricos del Sinforme de Terena, Encinasola (Provincia de Huelva). Comparación con las de la Provincia de Zamora	79

A. MURCIEGO MURCIEGO, J.M. MARTIN POZAS, A. GARCIA SANCHEZ, F. GONZALO CORRAL Y Y. DUSAUSOY.- Estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España)	91
A. MURCIEGO MURCIEGO, F.J. GONZALO CORRAL, J. BABKINE Y Y. DUSAUSOY.- Primera aparición de cernyita (Cu_2CdSnS_4), un análogo cadmífero de la estannita, en España	107
M.C. ZULUAGA, J. AROSTEGUI, F. GARCIA-GARMILLA Y F. VELASCO.- Mineralogía de arcillas y diagénesis en la sección tipo de la formación de Gordexola (Albiense inferior a medio, flanco sur del anticlinorio de Bilbao)	113
L. PEREZ DEL VILLAR, B. DE LA CRUZ, J. PARDILLO Y J.S. COZAR.- Cálculo de la distribución mineralógica del uranio y torio en el granito sano del plutón de El Berrocal (Sierra de Gredos. Provincia de Toledo)	123
S. GALI MEDINA, C. DE LAS CUEVAS MULLER Y X. ALCOBE OLLE.- Rietveld refinement in quantitative mineralogy: halite/anhydrite analysis.....	137
T. CALDERON, H. RENDEL, P. BENITEZ, R. JIMENEZ BALLESTA Y P. TOWNSEND.- Uso potencial de la termoluminiscencia en la datación absoluta de suelos desarrollados sobre sedimentos de origen fluvial: Terrazas del río Henares (Madrid).....	143
E.H. NICKEL.- Solid Solutions in Mineral Nomenclature	151
E.H. NICKEL (Traducido por P. FENOLL HACH-ALI Y M. RODRIGUEZ GALLEGO).- Nomenclatura Mineral de las Soluciones Sólidas	155

La producción de ánforas romanas del taller de Can Feu (Barcelona): caracterización química y mineralógica

Mario VENDRELL-SAZ; Judit MOLERA y Maite GARCIA-VALLES

Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.
c/ Martí i Franques s/n 08028 Barcelona.

Abstract: A ceramic workshop of amphorae (Pascual 1 and Dressel 2/4), dolia and tagulae has been found during the excavation of the roman site of Can Feu (Barcelona). The production of the workshop is characterized by two archaeologically well established stages: the first one from 10 b.C. to 15 a.C. and the second from 20 a.C. and during about 70 years.

The aim of the present work is the characterization of the amphorae production of Can Feu and therefore, to establish a relationship with other amphorae workshops and also to identify the commercial lines between production areas and consumption areas.

The study of both Can Feu amphorae productions is developed by means of an statistic multivariant analysis of the chemical and mineralogical composition. Some technological differences between both productions are also determined, namely differences in the raw materials and firing temperature.

Finally, a comparison between both productions and some other roman amphorae from two workshops of nearby areas was carried out.

Key words: amphorae, archaeometry, mineralogy, technology of manufacture

Resumen: La excavación del yacimiento romano de Can Feu (Barcelona) ha aportado, entre otros restos, parte de un taller cerámico que producía ánforas (Pascual 1 y Dressel 2/4), dolia, y tegulae. El funcionamiento del taller presenta dos etapas bien diferenciadas arqueológicamente (una del 10 aC hasta el 15 dC, y otra del 20 dC hacia adelante). El objetivo de este trabajo es la caracterización de las ánforas producidas en este taller a fin de poder relacionarlas con otras localizadas en distintas excavaciones arqueológicas, lo que permitirá establecer líneas de comercio y relaciones entre zonas de producción y consumo.

Se estudian las producciones de ánforas de ambas épocas, caracterizándolas por su quimismo y por su composición mineralógica, mediante tratamiento estadístico multivariante y relaciones bivariantes. También se determinan diferencias de tipo tecnológico entre las producciones de una y otra etapa, tanto en lo referente a las materias primas utilizadas, como a las temperaturas máximas alcanzadas en los hornos.

Finalmente, a título de ejemplo, y como prueba de la fiabilidad de la metodología utilizada, se comparan las producciones de Can Feu con otras ánforas romanas procedentes del taller de La Salut (muy cercano al estudiado) y de la comarca del Maresme.

Palabras clave: ánfora, arqueometría, mineralogía, cerámica, tecnología de producción.1.

Introducción

Las ánforas significaron durante el

mundo romano el principal contenedor utilizado para el transporte y el almacenamiento de algunos líquidos (aceites y vinos). Se trata,

por tanto, de envases cerámicos que fueron producidos en grandes cantidades y en un elevado número de talleres para poder hacer frente las necesidades comerciales y de abastecimiento.

A lo largo y ancho de todo el vasto imperio romano las ánforas cruzaron mares y recorrieron caminos, a veces en trayectos de ida y vuelta. Sus restos han dado lugar a formidables acumulaciones de fragmentos como el Testaccio, cerca de Roma. Por lo tanto, una de las contribuciones significativas al conocimiento y reconstrucción de las líneas romanas de comercio, será poder atribuir las ánforas encontradas en las excavaciones terrestres y en los pecios, a un origen seguro.

El estudio tipológico se ha demostrado insuficiente para la atribución a una u otra área de fabricación. Por consiguiente, únicamente los estudios de procedencia basados en la experimentación físico-química y en el tratamiento estadístico de cantidades objetivables, será una técnica fiable en la atribución de fragmentos a sus correspondientes áreas de producción (Buko, 1984; Rice & Saffer, 1982; Mommensen et al., 1988). En consecuencia, es evidente que el estudio de las producciones de los talleres donde las ánforas han sido fabricadas aportará puntos de referencia fiables a este entramado de zonas de producción que suministraron la ingente cantidad de envases que el comercio requería.

En este trabajo se estudia la producción de ánforas de un taller de cerámica ubicado en el Vallés Occidental (Barcelona), bajo el punto de vista químico y mineralógico a fin de diferenciar las fabricaciones de dos épocas productivas del mismo. Estas serán caracterizadas mediante procedimientos estadísticos que permitan atribuir los fragmentos hallados en otras excavaciones a las producciones de este taller. La determinación de las fases minerales presentes en la pasta nos llevará a establecer diferencias técnicas y geoquímicas entre ambas producciones. Para ello se ha seleccionado un conjunto de 36

fragmentos representativos de ambas etapas de fabricación, correspondientes a las distintas tipologías producidas.

Descripción arqueológica

El yacimiento de Can Feu se halla situado en el término municipal de Sant Quirze del Vallés, ubicado en la fosa tectónica del Vallés-Penedés entre las cordilleras litoral y prelitoral que forman la unidad de los Catalánides (figura 1).

Las sucesivas intervenciones arqueológicas en este área datan de 1921, al ser descubiertas estructuras neolíticas en el trazado de la línea de ferrocarril de Barcelona a Sabadell. Posteriores actuaciones industriales y de infraestructura viaria han ido poniendo de manifiesto restos neolíticos, ibéricos y romanos.

Los vestigios de estas últimas épocas se hallan concentrados en un área actualmente acupada por el polígono industrial de Can Feu, cuya construcción las puso de manifiesto.

El conjunto arqueológico de Can Feu consta de dos partes bien diferenciadas: restos de un edificio de planta rectangular, más un testar y un pequeño horno; y tres grandes hornos, situados paralelamente entre ellos. Además, ha sido localizado un gran número de silos, cuya cronología abarca desde la época ibérica hasta los últimos momentos del complejo. La cronología del asentamiento romano va desde el primer decenio antes de J.C. (aparece TS itálica: Gondineau 24, 26, 27A y 28), hasta el siglo III después de J.C., de acuerdo con la presencia de TS Clara A (Lamboglia 10A, Hayes 23) (Folch et al., 1988).

La producción dominante del conjunto de hornos era el ánfora, en las que se pueden diferenciar dos fases de fabricación: la primera se inicia en el 10 a J.C. y finaliza el 15 d J.C., y se producen exclusivamente ánforas Pascual 1; la segunda, iniciada a mediados del s.I d J.C., produce ánforas Pascual 1 y Dressel 2-4 (Folch et al., 1988). Simultánea-

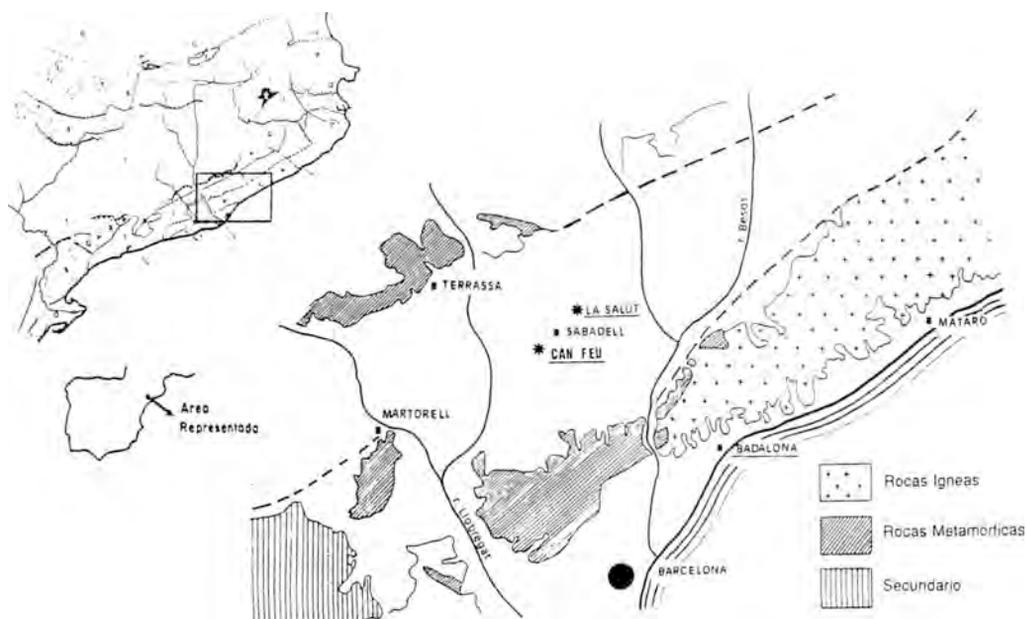


Figura 1. Localización de los talleres referenciados en el texto.

mente a estas producciones de ánforas se ha detectado la fabricación de *tegulae*, *dolia* y cerámica común.

En este trabajo centraremos nuestra atención en la producción de ánforas de una y otra fase de fabricación, puesto que, tal como se ha expuesto más arriba, se intenta aportar un punto de referencia en el estudio del comercio relacionado con el ánfora como contenedor.

Metodología experimental

Caracterización mineralógica

La determinación de la mineralogía de las ánforas se ha realizado mediante difracción de rayos X y a través de microscopía óptica de transmisión.

El estudio de las láminas delgadas mediante microscopía de polarización permite caracterizar los granos minerales que tengan un cierto tamaño, por lo tanto, en el caso de los materiales cerámicos se podrán identificar los granos que constituyen el desgrasante

y estudiar su morfología y proporción (Echehier 1984). Además se determina el tanto por ciento en área ocupado por el desgrasante y su distribución de tamaño, mediante análisis de imagen de las láminas delgadas. La caracterización del desgrasante es importante porque, juntamente con la arcilla, constituye la materia prima a partir de la cual se fabrica la pieza cerámica.

El análisis de la mineralogía global de la pasta se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X de aproximadamente 60 mg de muestra pulverizada depositada mediante filtraje forzado sobre un filtro Millipore de 2 micras de luz de poro. El equipo experimental es un difractómetro Siemens D-500, utilizando la radiación K_{Cu} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 40 KV, 20 mA, monocromador de grafito, contador proporcional de centelleo, incrementos angulares de 0.05 grados y 3 segundos de tiempo de conteo.

Análisis químico

Admitiendo como hipótesis que el qui-

mismo de una muestra no se ve alterado en el proceso de cocción (exceptuando la pérdida de agua, de grupos OH y de CO₂), la composición química de las muestras de cerámica corresponderá a la de las materias primas que se utilizaron para su fabricación. Por lo tanto, la geoquímica del yacimiento de arcilla se verá reflejada en el quimismo de la producción cerámica de la zona determinada (Rice, 1982; Adan-Bayerwitz y Perlman, 1985; Kilikoglov, 1989).

Hemos de hacer hincapié que los aditivos añadidos a la arcilla para corregir sus propiedades (desgrasante, floculantes, mezclas de arcillas, etc.) modifican el quimismo y por tanto, producciones tipológicamente distintas de un único taller tendrán quimismo distintos (Molera, 1991). Esta es una de las razones por las que, en este trabajo, únicamente hemos estudiado las ánforas, de entre la cerámica producida en este taller.

Los análisis químicos se han llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X en un espectrofotómetro Philips PW 1400 con patrones de silicatos naturales y preparando la muestra por fusión de 0.3 g en perla de tetraborato de Li para la detección de elementos mayoritarios con tubo de Sc; y mediante pastilla de 5 g aglutinada con Elvacite 2044 disuelto al 20% en acetona, para la detección de elementos minoritarios y trazas con tubos de Rh y Au, respectivamente.

Caracterización de las producciones

La producción de ánforas de este taller se puede dividir en dos etapas separadas entre sí por un corto lapso de tiempo. Las excavaciones arqueológicas no han aportado, por el momento, el conocimiento de la organización social del taller, ni las razones de la interrupción de su actividad productiva. Únicamente sabemos que la forma Pascual 1 perdura en ambas etapas, mientras que a la segunda se incorpora la Dressel 2/4. Sin embargo, las producciones de las dos etapas se diferencian claramente desde el punto de vista químico y mineralógico, aspectos que comentamos a

continuación.

El desgrasante observado en los dos grupos es relativamente similar, en ambos está constituido mayoritariamente por granos subredondeados de cuarzo, cuarcitas, esquistos micáceos, y en menor cantidad por feldespatos, plagioclasas, calizas, y algún microfósil de naturaleza calcárea. La composición mineralógica del desgrasante responde a la mineralogía de las arenas de la zona, procedentes de la erosión de la cordillera litoral (formada, en esta zona, por materiales paleozoicos). En los dos grupos también hay numerosos fragmentos de chamote de diversos tamaños, de color marrón claro con desgrasante fino de cuarzo y micaesquisto.

El porcentaje en área, equivalente al volumen (Vendrell et al., 1980) del desgrasante de la producción de la segunda época (grupo II) oscila entre el 9% y el 13%, mientras que en el primer grupo muestra una mayor dispersión, variando entre los valores 8-18%. También se han podido observar, mediante microscopía de polarización, diferencias entre ambos grupos en la distribución de tamaño de los granos de desgrasante, las cuales quedan reflejadas en los histogramas de la figura 2, y en la tabla I. También se observan algunas diferencias en la matriz cerámica, constituida en el grupo I por granos de calcita, mientras que el grupo II presenta una mayor cantidad de biotita. Esta composición es responsable del color amarillento y rojizo de las pastas de uno y otro caso, particularmente por la inhibición del desarrollo de los óxidos de hierro en presencia de calcio. En ambos grupos se encuentra calcita micrítica rellenando los poros y tapiando las paredes externas de la pieza.

La mineralogía de las pastas es distinta en uno y otro grupo. Las ánforas Pascual 1 de la primera época presentan gelhenita y dióxido, mientras que las Dressel 2/4 y las

Tabla I

	90%	75%	50%	30%
GRUPO I	<0.3	<0.1	<0.025	<0.01
GRUPO II	<0.1	<0.03	<0.015	<0.01

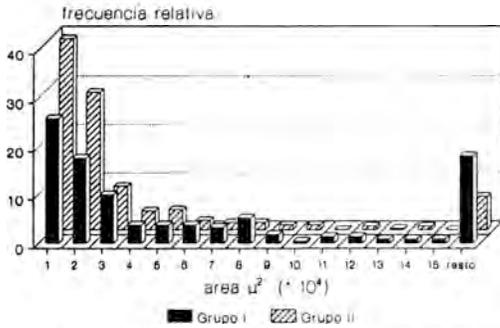


Figura 2. Histograma comparativo de la distribución del tamaño de grano del desgrasante de ambos grupos de ánforas.

Pascual 1 producidas con posterioridad al 20 dC muestran restos de illita, la presencia de akermanita y la ausencia total de gelhenita y diópsido (Tabla II). Más adelante se comentarán las implicaciones de orden tecnológico que se extraen de estos análisis.

Sin embargo, es desde el punto de vista químico donde se observan mayores diferencias (Tabla III). El procesamiento estadístico multivariante, utilizando los 23 elementos determinados como variables, muestra muy claramente la distinción entre ambos grupos (figura 3). La diferencia más importante entre uno y otro es el contenido en calcio: el grupo I, de Pascual 1 antiguas contiene más de un 15%, frente a cantidades inferiores al 5% del grupo II, de producción más moderna (ver Tabla III). Este hecho provoca, entre otras cosas, que las primeras tengan un color amarillento por el menor desarrollo de los óxidos de hierro, al incorporarse los átomos de este metal a la estructura de la gelhenita (Maniatis et al., 1983). Además del contenido en calcio, son varios los elementos químicos que diferencian ambas producciones, como puede verse en las relaciones bivariantes de la figura 4.

A título de ejemplo, y para corroborar la fiabilidad de la metodología utilizada incorporamos a este trabajo la comparación de estas producciones con otras ánforas procedentes de yacimientos y talleres cercanos. Hemos seleccionado ánforas layetanas del

Tabla II

	Ill	Qu	FK	Pl	Ca	Ge	Ak	Dp	He	Sp
10 aC - 15 dC		M	M	M	m	m	-	m	m	m
20 dC - s. II	m	M	M	oc	m		m	-	m	m

Ill illita, Qu cuarzo, FK feldespato potásico, Pl plagioclasa
 Ca calcita, Gh gelhenita, Ak akermanita, Dp diópsido, He hematita
 Sp fases espinela
 M mayoniano, m minoritario, oc ocasional

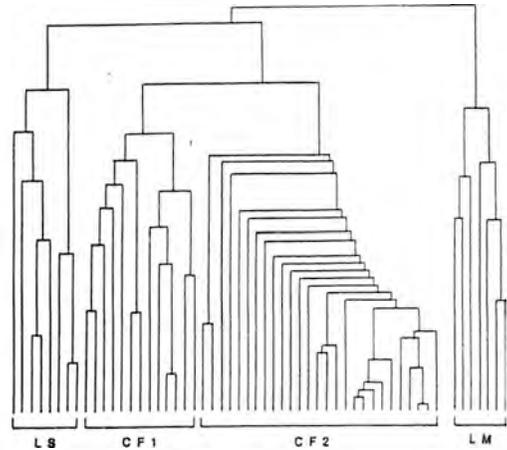


Figura 3. Dendrograma de distribución de las muestras de acuerdo con su afinidad química. CF1: producción Can Feu primera etapa, CF2: producción Can Feu segunda etapa, LS: producción del taller de La Salud, LM: ánforas Layetanas procedentes del Maresme.

taller de La Salud (Sabadell) ubicado en la misma unidad tectónica y a muy pocos kilómetros del de Can Feu, y ánforas Layetanas cuyo origen no está claramente determinado, procedentes de excavaciones realizadas en Badalona y Mataró (comarca del Maresme), ambas poblaciones ubicadas en la falda de la cordillera litoral (figura 1).

La figura 5 representa las relaciones bivariantes Ti/Fe, Ca/Sr, Zr/Sr y Ca/(Ca/Sr) en las que se aprecian claramente diferenciadas las producciones de Can Feu y las ánforas layetanas del Maresme y las producidas en el taller de La Salud. En los gráficos de esta figura se agrupan las muestras de cada yacimiento, siendo de destacar el bajo contenido en calcio y estroncio de la producción del Maresme, así como su elevada concentra-

Tabla III

	producción 10 aC al 15 dC						producción posterior al 20 dC					
	MAX.	MIN.	MEDI	D. EST	E. EST	SKW	MAX.	MIN.	MEDI	D. EST	E. EST	SKW
SiO ₂	58.44	56.34	57.38	0.61	0.17	0.17	58.13	55.67	57.20	0.67	0.13	-0.57
Al ₂ O ₃	16.10	13.07	14.33	0.95	0.26	0.40	17.60	15.09	16.63	0.72	0.14	-0.55
K ₂ O	3.50	2.09	2.96	0.43	0.12	-0.45	3.65	3.05	3.31	0.14	0.03	0.40
CaO	20.43	9.65	14.31	3.32	0.92	0.50	6.33	3.70	5.12	0.55	0.11	-0.16
MgO	1.96	1.46	1.72	0.13	0.03	0.16	1.86	1.29	1.63	0.15	0.03	-0.38
TiO ₂	0.63	0.53	0.57	0.03	0.01	0.10	0.80	0.76	0.78	0.01	0.00	0.01
Fe ₂ O ₃	6.75	6.07	6.52	0.20	0.05	-0.92	8.15	6.95	7.35	0.32	0.06	1.14
Na ₂ O	1.07	0.41	0.83	0.16	0.04	-1.12	0.94	0.54	0.71	0.08	0.02	0.45
MnO ₄	0.10	0.06	0.08	0.01	0.00	0.16	0.10	0.08	0.08	0.00	0.00	1.65
P ₂ O ₅	0.51	0.14	0.32	0.11	0.03	-0.04	0.54	0.08	0.23	0.10	0.02	1.67
Zr	207	153	174.8	17.12	4.75	0.82	217	182	196.9	9.13	1.83	0.14
Sr	207	150	173.3	19.28	5.34	0.64	122	92	102.1	8.54	1.70	1.01
Rb	139	108	121.7	8.20	2.28	0.60	152	126	139.7	6.13	1.23	0.27
Pb	51	15	25.92	9.49	2.63	1.19	58	27	33.35	7.42	1.48	1.71
Ba	1208	573	742.3	161.4	44.78	1.68	969	602	697.5	69.42	13.88	2.34
Nb	62	14	18.76	13.01	3.60	2.80	18	16	16.68	0.62	0.12	0.31
Y	29	25	27.46	1.12	0.31	-0.56	37	32	34.45	1.36	0.27	-0.01
Th	16	8	12.00	2.00	0.55	0.17	18	10	14.68	1.99	0.40	-0.54
Ce	84	62	70.07	5.75	1.58	0.85	97	78	86.68	4.69	0.93	-0.14
Ga	20	16	17.30	1.37	0.38	0.55	23	20	21.76	0.77	0.15	-0.10
Cu	22	17	18.84	1.57	0.43	1.06	23	16	19.43	1.78	0.35	0.16
Ni	35	27	30.69	1.97	0.54	0.40	43	29	32.24	2.86	0.57	1.61
Zn	91	75	79.92	5.02	1.39	1.29	540	95	124.8	90.86	18.17	3.88

ción en zirconio, circunstancias lógicas si pensamos que la materia prima debía proceder de la evolución de las rocas graníticas que forman esta zona de la cordillera Litoral.

Tecnología de producción

Los dos grupos de ánforas determinados y que, como hemos visto, corresponden a las fabricaciones de las dos etapas establecidas por procedimientos arqueológicos, presentan diferencias remarcables en las fases minerales de la pasta, las cuales están relacionadas con distintos parámetros de los procesos de fabricación. Las fases presentes en uno y otro grupo se pueden ver en la tabla II, siendo de destacar la homogeneidad dentro de cada conjunto.

De estas fases, algunas corresponden a restos de la materia prima original (illita, cuarzo, feldespato potásico, parte de plagioclasa), aportados parcialmente como desgrasante. Las demás, de uno u otro modo, son de neoformación (Rye 1977). Exceptuando la calcita, cuya presencia hay que atribuirle en parte, a rellenos y costras producidas durante el enterramiento (a la vista del examen microscópico de las láminas delgadas), el resto de las fases aportan datos al conocimiento de la historia térmica de las piezas.

Efectivamente, sabemos que la illita inicia su transformación hacia los 400°C, la cual se completa cerca de los 1000°C para dar lugar, durante el proceso, a la formación de fases espinela más o menos férricas (Brindley y Brown, 1980; Zuan, 1983). Por otra

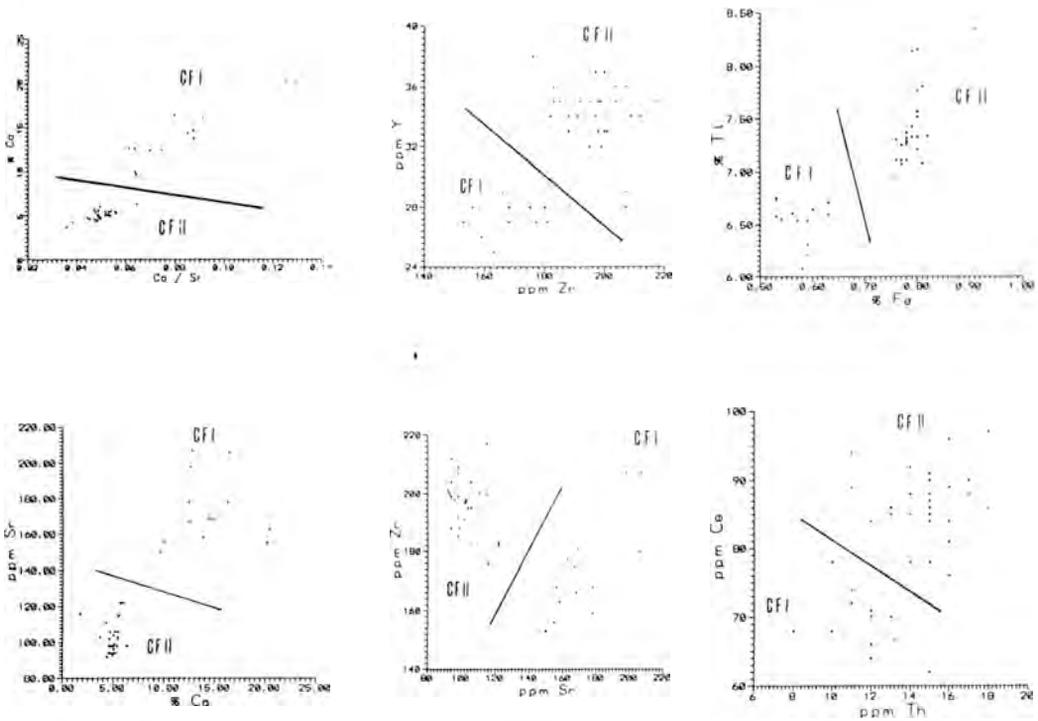


Figura 4. Relaciones bivalentes de las distintas muestras estudiadas de Can Feu. CFI: producción primera etapa, CFII: producción segunda etapa.

parte, la formación de silicatos de calcio y de calcio y magnesio tiene lugar a temperaturas cercanas a los 900°C (gelhenita, akermanita) y superiores (950°C, diópsido) (Noll, 1982; Peters y Iberg, 1978) por la reacción de los óxidos (básicamente de calcio) producidos durante la calcinación de los carbonatos, con el entorno silicatado.

En nuestro caso vemos que el primer grupo presenta gelhenita y diópsido, juntamente con la ausencia de illita, lo que implica temperaturas de cocción ligeramente superiores a los 950°C, suficientes para la transformación total de la illita y la cristalización de diópsido. La mayor concentración de plagioclasas, en parte probablemente de neoformación, avala este dato. Por el contrario, el segundo grupo muestra la presencia de

restos de illita y el silicato de calcio neoformado correspondería a un término de las melilitas más cercano a la akermanita que a la gelhenita. Esto sitúa el punto de cocción muy ligeramente por debajo de los 900°C.

Por otra parte, el hecho de formarse en este segundo grupo un término melilítico más magnésico (akermanita) y que el pico correspondiente a la reflexión (211) de esta fase presenta un notable ensanchamiento, (lo que sugiere que su tamaño de grano debe ser muy pequeño - Bermudez Polonio, 1981) hace pensar que se ha desarrollado de un modo incipiente, y a partir de un entorno relativamente rico en magnesio. El calcio debe estar distribuido en partículas de pequeño tamaño, y el término melilítico formado refleja la relación Ca/Mg del entorno.

Contrariamente, en el primer grupo, cuyo contenido en calcio es superior al 15%, el término formado corresponde a la gelhenita, con un buen desarrollo del tamaño de los cristaliticos, ya que la temperatura de cocción (superior a los 950°C) y el tiempo de maduración por encima de su temperatura de formación (900°C) han sido suficientes. Su crecimiento se debe a la reacción de los granos de carbonato calcinado con el entorno silicatado de las arcillas.

Vemos pues, que entré ambas produccio-

nes existe una diferencia de materia prima, y esta no se refleja únicamente en el quimismo, sino incluso en el tamaño de grano de alguno de los componentes (en concreto, los carbonatos).

La distinta temperatura de cocción entre uno y otro grupo de ánforas no significa una calidad diferente del producto cerámico final. Probablemente sea más lógico atribuirla a una distinta geometría de los hornos de una y otra fase, de la cual, lamentablemente no existe evidencia arqueológica.

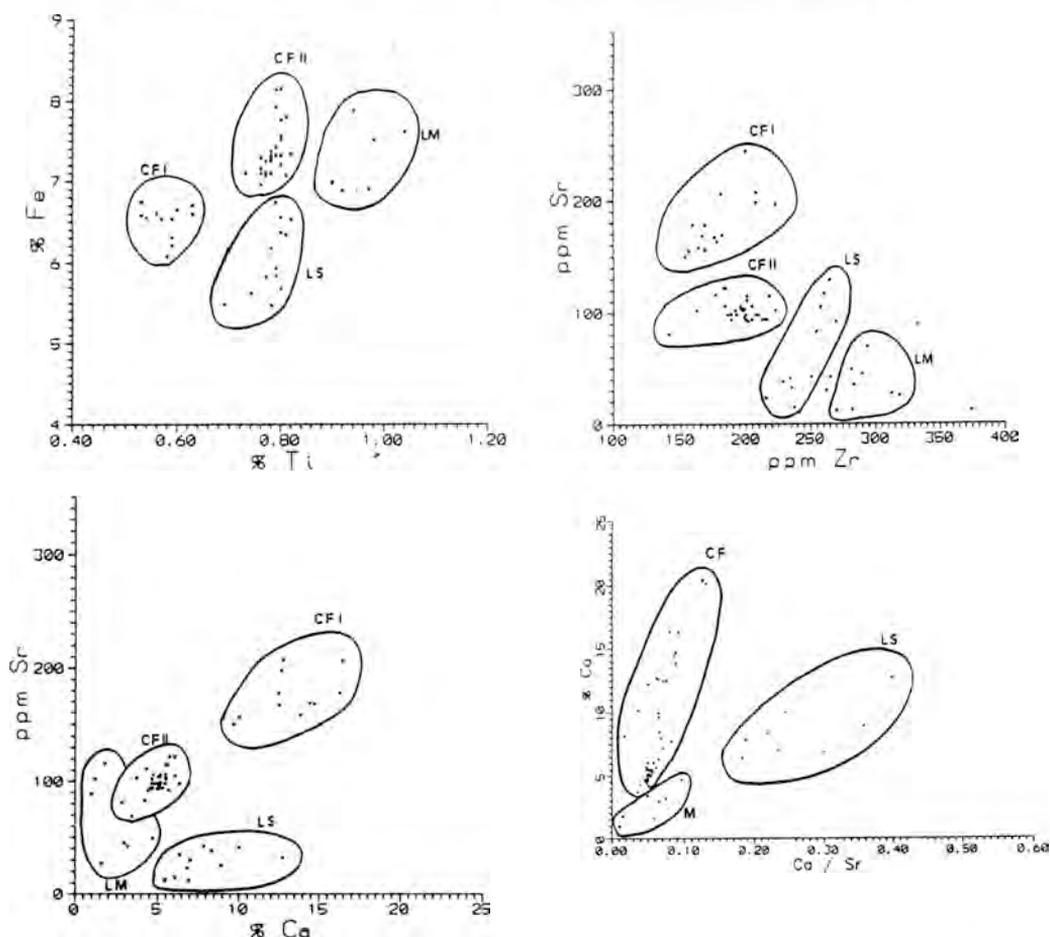


Figura 5. Relaciones bivalentes relacionando las producciones de Can Feu y las de talleres vecinos. CFI: producción Can Feu primera etapa, CFII: producción Can Feu segunda etapa, LS: producción del taller de La Salud, LM: ánforas Laietanas procedentes del Maresme.

Conclusiones

Del estudio de la producción de ánforas de este taller se deduce que existen dos producciones perfectamente diferenciables, desde el punto de vista químico y mineralógico. Dichas producciones también se diferencian arqueológicamente como pertenecientes a dos etapas distintas en la producción del taller. Por tanto, en este caso, los análisis experimentales no hacen sino confirmar la evidencia arqueológica.

Sin embargo es posible llegar algo más lejos en el análisis de los datos experimentales. Por una parte la diferenciación tan clara entre el quimismo de una y otra etapa, y la diferencia en la composición del desgrasante, hacen pensar en una interrupción drástica de la primera producción. De hecho, en la continuación del taller en la segunda época, lo único que perdura es la tipología de las ánforas Pascual I, puesto que el yacimiento de arcilla fué distinto (de ahí el distinto quimismo), las arenas utilizadas como desgrasante fueron otras, y probablemente los hornos de cocción se construyeron de nuevo (lo que dió lugar a temperaturas de cocción ligeramente distintas).

La interpretación histórica de este cambio tecnológico habido en el taller de Can Feu queda pendiente de un estudio detallado de las cerámicas que acompañan la producción de ánforas, tanto desde el punto de vista tipológico, como bajo el punto de vista de tecnología de producción; así como de un mayor conocimiento de la organización social del entorno en el que el taller existió, y particularmente de la industria agropecuaria de la zona.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer de modo muy especial la contribución de índole histórica y arqueológica, así como la selección de las muestras utilizadas para este estudio que han aportado los directores del equipo de excavación Sres. Juan Martínez y Joaquim Folch.

Bibliografía

- Adan-Bayerwitz, D. & Perlman, I. (1985): Local pottery provenance studies: a role for clay minerals. *Archaeometry* 27: 203-217.
- Bermudez Polonio, J. (1981): Métodos de difracción de rayos X. Ed. Pirámide. Madrid
- Brindley, G.W. & Brown, G. Ed. (1984): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London.
- Buko, A. (1984): Problems and research prospects in the determination of the provenance of pottery. *World Archaeology* 15(3): 348-365.
- Echalier, J.C. (1984): Elements de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archaéologiques. *Doc d'Archéologie Méridionale No. especial Serie "Methodes et Techniques" No. 3.*
- Folch, J; Martínez, J. & Casas, T. (1988): El jaciment ibèric i romà de Can Feu (en Les excavacions al paratge de la Bòvila Madurell i Can Feu(Sant Quirze del Vallès, Vallés Occidental). *Tribuna d'Arqueologia* 1987-88: 77-92
- Kilikoglow, V.; Maniatis, Y. & Grimanis, A.P. (1989): The effect of purification and firing of clay on trace element provenance studies. *Archaeometry* 30 (1): 37-46
- Maniatis, Y.A.; Sumopoulos, A.; Kostikas, A. & Perdikatsis, V. (1983): Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: The role of Calcium. *Journal of the American Ceramic Society* 66(11): 773-781.
- Molera, J. (1991): Característiques tècniques de les produccions ceràmiques del taller del Testar del Molí (Paterna), s. XIV. Tesis de Licenciatura. Universitat de Barcelona (inèdita).
- Mommensen, H., Kreuser, A. & Webwe, J. (1988): A method for grouping pottery by chemical composition. *Archaeometry* 30(2): 47-57.

- Noll, W. (1982): Tekniken der dekoration antiker keramik. *Ceramic Forum Int. Berdtsch. Keram. Ges* 1: 17-25
- Peters, T.J. & Iberg, F. (1978): Mineralogical changes during firing of Ca-rich brickclays. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 57: 503-506.
- Rice, P.M. (1982): Pottery production, classifications, and the role of physicochemical analysis. En *Archaeological Ceramics* ed by J.S.Olin & A.D.Franklin. Washington: Smithsonian Institution, 47-56.
- Rice, P.M. & Saffer, M.E. (1982): Cluster analysis of mixed-level data: Pottery provenience as an example. *J. Archaeol. Sci.* 9 (4): 395-409.
- Rye, O.S. (1977): Pottery manufacturing techniques: X-ray studies. *Archaeometry* 19(2), 205-211.
- Vendrell-Saz, M.; Martínez, S.; López-Soler, A. (1980): Aplicación del análisis de imagen a la determinación de la porosidad en materiales cerámicos. *Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio*. Universidad de Barcelona.
- Zuan, P.E. (1983): A contribution to the formation of illite at surface temperatures-samples isolated from ancient pottery. *N. Jb. Mineral. Mh.* 236-240

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Acceptado: Mayo 1992

Propiedades de superficie de una paligorskita. Influencia de la temperatura de desgasificación

Mercedes SUAREZ BARRIOS (1), Luis V. FLORES GONZALEZ (2), Juan A. DIEZ TORRES (1), Mónica AÑORBE URMENETA (1), José NAVARRETE LOPEZ-COZAR (1), José M. MARTIN-POZAS (1).

- (1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Pza de la Merced s/n, 37008 SALAMANCA
- (2) Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. Pza. de la Merced s/n, 37008 SALAMANCA

Abstract: Surface properties of the palygorskite of Bercimuel (Segovia, Spain) and outgassing conditions more suitable are studied.

The outgassing process is carried out at unchanging pressure and time, modifying the temperature in rising form. BET surface areas are measured at each temperature obtaining the highest value to outgassing at 70°C of temperature, vacuum of 10^{-6} mm of Hg and a time of 2 hours.

Once this cleaning conditions of the sample are selected, the adsorption-desorption of nitrogen at 77K isotherm and the porosimetry of mercury study are made.

In accordance with the obtained results is possible to deduce that the sample corresponds to a not microporous adsorbent, locating the porosity in the mesoporosity range minor of 30nm, with a surface area value of 180-190 m^2g^{-1} adsorbent.

Key words: Palygorskite, nitrogen adsorption, surface area, mercury porosimetry.

Resumen: Se estudian las propiedades de superficie de la paligorskita de Bercimuel (Segovia), así como las condiciones de desgasificación más adecuadas.

El proceso de desgasificación se realiza a presión y tiempo constantes modificando de manera creciente la temperatura. Se realiza la medida de la superficie BET sobre cada una de ellas obteniéndose el valor más elevado para desgasificación a una temperatura de 70°C, un vacío de 10^{-6} mm de Hg y durante un tiempo de 2h.

Una vez seleccionadas estas condiciones de limpieza de la muestra se realiza la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y el estudio mediante porosimetría de Hg. El análisis de los datos obtenidos permite deducir que se trata de un adsorbente no microporoso, situándose la porosidad en el rango de la mesoporosidad menor de 30nm, con una superficie específica de 180-190 m^2g^{-1}

Palabras clave: Paligorskita, Adsorción nitrógeno, Superficie específica, Porosimetría Hg.

Introducción

La paligorskita es un silicato aluminico-magnésico del grupo de las arcillas. Su interés, desde el punto de su aplicación indus-

trial, radica en su elevada capacidad de adsorción, que es debida a sus propiedades físico-químicas, y más concretamente a su superficie específica. Así pues, a la hora de caracterizar una paligorskita, es fundamental

conocer su microtextura y propiedades de superficie.

La estructura de la paligorskita fué estudiada por primera vez por Bradley (1940), quien propone un modelo trioctaédrico para una paligorskita de fórmula: $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, y una vez que en numerosos análisis químicos realizados sobre este mineral se encontró aluminio en posiciones octaédricas, se elaboró un modelo dioctaédrico como el que muestra la figura 1, propuesto por Drizt & Sokolova (1971), al que le corresponde una fórmula: $\text{Si}_8 (\text{Al}_2 \text{Mg}_2) \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. El modelo dioctaédrico es el utilizado por Mifsud et al., (1978), quienes obtienen una buena correlación entre resultados experimentales y el modelo citado, en un estudio sobre el agua en la paligorskita.

La paligorskita está formada por láminas 2:1 de tetraedros de silicio y octaedros de aluminio y magnesio, de forma que existe una inversión periódica de los tetraedros cada cinco posiciones octaédricas, según el modelo trioctaédrico, o cada cuatro según el dioctaédrico. Esta inversión de los tetraedros produce entonces una ruptura de la capa octaédrica de forma que los cationes octaédricos terminales completan su esfera de coordinación con moléculas de agua, y aparecen

unos canales paralelos al eje c que pueden a su vez estar ocupados por moléculas de agua.

En relación con este modelo estructural es conocida mediante técnicas de análisis térmico, (Caillère & Hénin, 1961; Mifsud et al., 1978; Fernandez-Alvarez, 1978) la existencia de cuatro tipos de agua retenida con distintas energías; *agua higroscópica*: adsorbida en la superficie del mineral, *agua zeolítica*: adsorbida en los canales, *agua de cristalización o de coordinación*: ligada a los cationes octaédricos terminales y *agua de constitución o de estructura*: los hidroxilos que forman parte de la red cristalina. La pérdida de la primera mitad del agua coordinada produce una modificación en la estructura denominada "folding" o plegamiento de las fibras alrededor del eje del enlace Si-O-Si. Este proceso es reversible, y da lugar a la formación de la palygorskita semianhidra; la temperatura a la cual se produce este proceso depende de las condiciones de evacuación: a presión atmosférica se sitúa en torno a los 300°C, siendo menor en vacío (Van Scoyoc et al., 1979).

El tamaño de las fibras de paligorskita varía de unas muestras a otras entre varias micras y décimas de micra, (Rautureau, et al., 1979). El pequeño tamaño de las partículas junto con la existencia de los canales

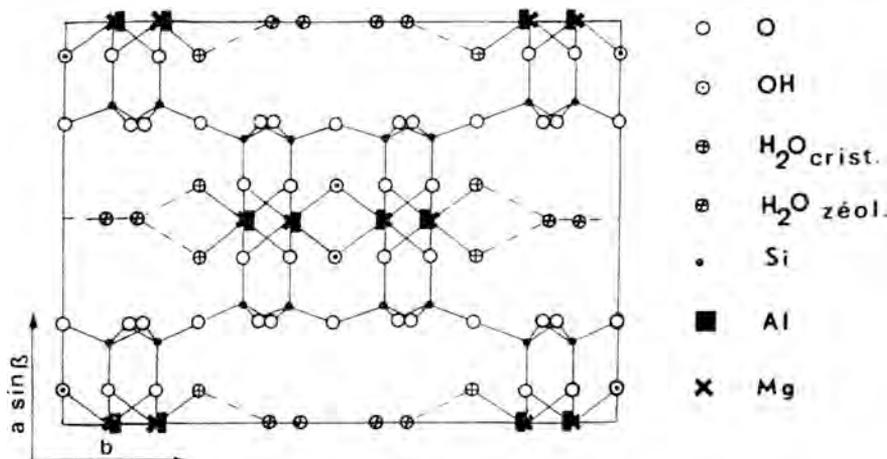


Figura 1: Estructura de la paligorskita según Drizt & Sokolova, 1971

origina una superficie específica muy elevada en comparación con otros minerales arcillosos. Se han dado valores teóricos próximos a los $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dato en el que se ha tenido en cuenta superficie interna y externa (Serna & Van Scoyoc, 1979)

Materiales y Métodos

La paligorskita utilizada es la del yacimiento de Bercimuel (Segovia), explotado actualmente por la empresa M.Y.T.A. Contiene un pequeño porcentaje de otros minerales como impurezas, fundamentalmente illita y cuarzo (Suárez et al., 1989).

Las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno se realizaron en un aparato volumétrico convencional de precisión dotado de un medidor digital de presión Balzers modelo APG 100, que permite la lectura de presiones en un rango de 1 a 1000 mm de Hg. La muestra se molió durante 1 minuto en un molino tipo thema, y se mantuvo en un desecador con una disolución de ácido sulfúrico al 47% en volumen para mantener constante la humedad relativa del aire y, por tanto, el contenido en agua higroscópica de la muestra.

El estudio de porosidad se realizó aplicando a la isoterma de desorción el método de Pierce (1953), modificado por Orr & Dalla Valle (1959). Mesoporos y macroporos se determinaron por porosimetría de Hg utilizando un porosímetro marca Micromeritics, modelo 9300, que permite la medida desde subambiente hasta 30000 psia (lo que supone un radio de poro de $300 \mu\text{m}$ a 3 nm, sobre muestra granulada de 3-5 mm sin ningún tratamiento previo, y sobre la muestra molida en las condiciones anteriormente citadas.

El estudio por Microscopía Electrónica de barrido se realizó utilizando un microscopio Philips SEM 525M, metalizando las muestras con oro.

Desgasificación

Para realizar la medida de la superficie

específica por medio de la adsorción de nitrógeno es preciso realizar la limpieza previa de la muestra mediante un proceso de desgasificación, ya que tendrá adsorbidas distintos tipos de moléculas, fundamentalmente H_2O , CO_2 , etc... Las condiciones standard de desgasificación para este tipo de materiales (140°C , 10^{-6} mm de Hg y 8 horas), son demasiado "agresivas" para la paligorskita, pudiendo producir modificaciones estructurales.

Otros autores han estudiado con anterioridad las posibles modificaciones en la adsorción de nitrógeno y otros adsorbatos sobre la paligorskita, en función del tratamiento previo (Barrer & Mackenzie, 1954; González, 1987). En el presente trabajo, y partiendo del hecho de que el vacío al que se puede desgasificar no es tan fácilmente regulable como la temperatura, y si más efectivo, se realizaron medidas de la superficie específica por el método BET después de tratamientos de desgasificación a temperaturas crecientes, intentando conseguir la máxima temperatura compatible con la ausencia de modificaciones en la textura, para minimizar el tiempo de desorción (según recomendaciones de la I.U.P.A.C., Ruiz 1989). Así pues las condiciones de desgasificación fueron: un vacío de 10^{-6} mm de Hg, un tiempo de 2 h, y las temperaturas de 20, 50, 70, 90, 110, 130, y 150°C . Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2, y tabla I.

TABLA I

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Sup. Esp. (m^2/g)
20	183
50	187
70	191
90	170
110	123
130	123
150	106

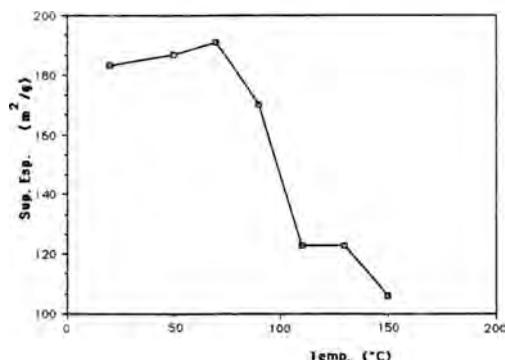


Figura 2: Variación de superficie específica BET en función de la temperatura de desgasificación.

Como puede observarse el máximo valor de superficie se obtiene tras desgasificación a 70°C. Esto supone que a un vacío de 10^{-6} mm de Hg, esa es la temperatura a la cual se pierde el agua adsorbida, tanto en superficie externa como en los canales, (higroscópica y zeolítica respectivamente). A temperaturas inferiores no se consigue la limpieza completa del mineral, mientras que temperaturas superiores modifican la microtextura de la muestra restando accesibilidad a las moléculas de nitrógeno. Esta modificación debe pensarse que se debe al cierre de los canales que, al menos en parte, eran accesibles inicialmente a las moléculas del adsorbato, y que se ha producido el folding o plegamiento al que se hacía referencia anteriormente. Este valor concuerda con el obtenido por González (1987) para las paligorskitas de Sacramenia y Torrejón, determinando como temperatura de desgasificación óptima (a 10^{-6} mm de Hg y 16 horas) el intervalo entre 75–100°C.

Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K, se realizó entonces tras desgasificación en las condiciones seleccio-

nadas a partir de los estudios anteriores, es decir 70°C, 10^{-6} mm de Hg, y 2h. La figura 3 representa la isoterma de adsorción-desorción en función de la presión relativa de equilibrio. La isoterma obtenida es intermedia entre el tipo II y el IV de la I.U.P.A.C.(1984), con su característico ciclo de histéresis perteneciente al tipo H4 de la I.U.P.A.C. asociado a condensación capilar en mesoporos. La forma del ciclo de histéresis se asocia frecuentemente a la morfología de los poros, o estructura de los mismos; en este caso se puede definir como del tipo H4, donde las dos ramas son aproximadamente horizontales y paralelas en un amplio rango de presiones, que corresponde a poros estrechos en forma de rendijas (I.U.P.A.C.). Este tipo de histéresis, que no presenta adsorción límite a presiones de equilibrio cercanas a la unidad, aparece cuando la muestra se encuentra en agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas.

Los datos obtenidos del análisis de la isoterma son los siguientes: superficie específica utilizando el método B.E.T.=181 m^2g^{-1} (peso de adsorbente sin desgasificar), valor de la constante $C_{B.E.T.}=92$, coeficiente de correlación de la ecuación BET = 0.9997, y volumen de poros = 0.13 cm^3g^{-1} .

Porosidad

El estudio de la porosidad se ha realizado aplicando el Método de Pierce a la rama de desorción de la isoterma (Pierce, 1953);

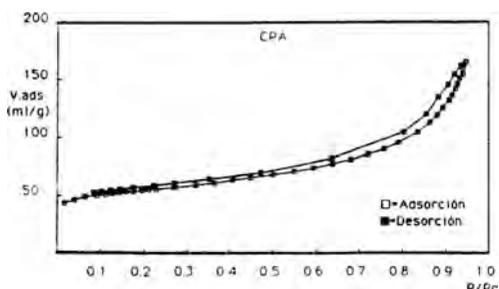


Figura 3: Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno.

completándose utilizando la técnica de porosimetría de Hg. Como se observa en la gráfica de la distribución del tamaño de poro (fig.4),(exceptuando el pico a 2 nm que es debido a un error del método), la contribución mesoporosa inferior a 8 nm es escasa siendo ligeramente mayor en el intervalo de 3-4 nm fundamentalmente. Este método también determina la superficie específica del sólido obteniéndose un valor de $190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, algo superior al obtenido por el método BET, siendo esto lógico en muestras que poseen mesoporos.

Las figuras 5 y 6 presentan la curva acumulativa de intrusión y extrusión de mercurio y el incremento del volumen de intrusión, respectivamente, ambas frente al diámetro de poro; en ellas se puede observar la no existencia de macroporosidad, ya que la intrusión de Hg no comienza sino a diámetros de poro inferiores a 100 nm, concentrándose la porosidad en el rango de la mesoporosidad, en concordancia con el análisis de la isoterma, y en valores próximos a los 30 nm. Los resultados obtenidos por esta técnica son iguales independientemente del estado inicial de la muestra, no habiéndose observado la ruptura de la misma en el proceso de intru-

sión. La única diferencia entre la muestra molida y la granulada está en la intrusión inicial a bajas presiones, ya que en la muestra molida se produce la disgregación y dispersión de los agregados de partículas en el mercurio.

Microscopía electrónica

El estudio por Microscopía Electrónica de barrido confirma los datos obtenidos por los métodos de adsorción referentes a la porosidad. En las figuras 7 y 8 se pueden

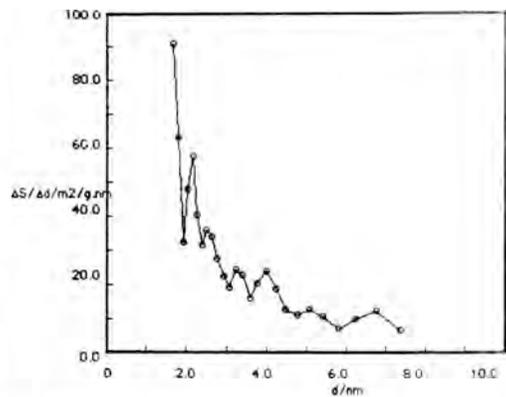


Figura 4: Distribución del tamaño de poros.

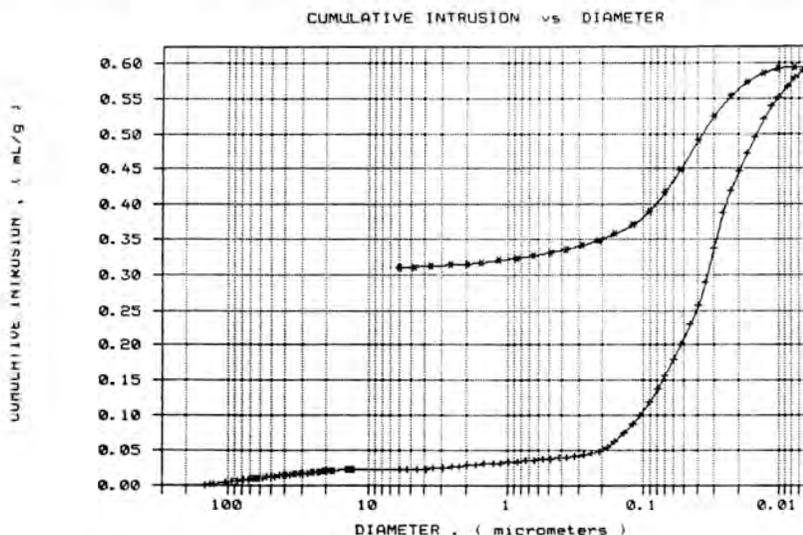


Figura 5: Curva acumulativa de intrusión y extrusión de mercurio.

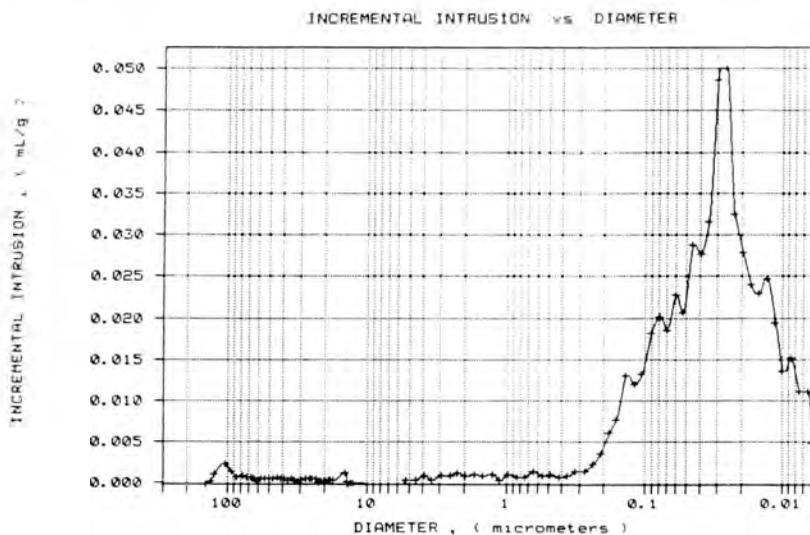


Figura 6: Incremento del volumen de intrusión de mercurio frente al diámetro de poro

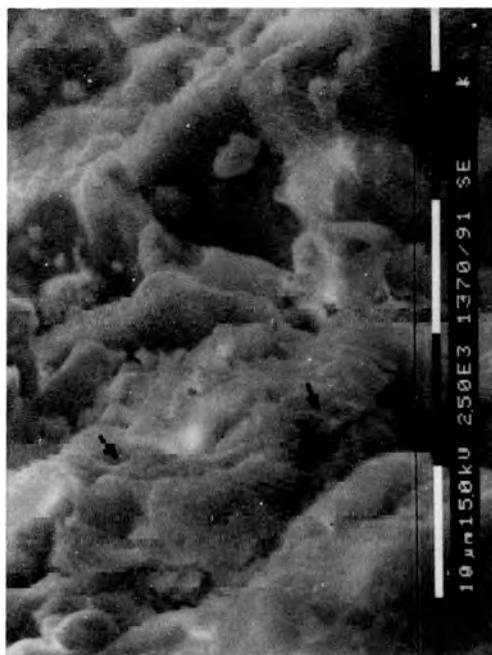


Figura 7: Agregados laminares de paligorskita dando lugar a poros planares (→).



Figura 8: Agregados laminares de paligorskita en cuya superficie se observa la morfología fibrosa del mineral.

observar agregados laminares de paligorskita que dan lugar a poros de morfología planar. En la superficie de estos agregados se reconoce la morfología fibrosa del mineral.

Conclusiones

La muestra estudiada presenta una superficie específica de 180-190 m²g⁻¹, no existiendo otro rango de porosidad en la misma que el correspondiente a la mesoporosidad, la cual estaría formada por poros en forma de rendija o poros entre placas paralelas. Así pues, cabe suponer que las fibras de paligorskita se disponen paralelamente entre sí y con respecto a su eje "c", de forma que dan lugar a agregados laminares.

Se ha comprobado que las condiciones standard de desgasificación son demasiado agresivas para la palygorskita. Las condiciones idóneas, previas al estudio de la adsorción de nitrógeno, si se utiliza un elevado vacío, son de unos 70°C de temperatura, siendo suficiente un tiempo de 2 horas en este proceso de desgasificación, para producir la limpieza total de la muestra sin provocar modificaciones estructurales en relación con la pérdida de moléculas de agua coordinada, agua que en condiciones ambientales de presión no se perdería a temperaturas inferiores a los 300°C.

Bibliografía

- Barrer, R.M. & Mackenzie, N. (1954): Sorption by attapulgite. Part.I. Availability of intracrystalline channels. *J. Phys. Chem.*, **58**, 560-568
- Bradley, W.F.(1940): The structural scheme of attapulgite. *Am. Mineral.*, **25**, 405-410.
- Caillère, S. & Hénin, S.(1961): Palygorskite. In "X-Ray identification and crystal structures of clay minerals". G.Brown, ed. London, 343-353.
- Dritz, V.A. & Sokolova, G.V. (1971): *Zap.Vses. Mineral. Obshch*, **XCIV**, 551.
- Mifsud, A., Rautureau, M., & Fornes, V., (1978): Etude de l'eau dans la palygorskite a l'aide des analyses thermiques. *Clay Min.*, **13**, 367-374.
- Fernández, T. (1978): Efecto de la deshidratación sobre las propiedades adsorbentes de la paligorskita y sepiolita. *Clay Minerals*, **13**, 325-335.
- González, F. (1987): Palygorskitas españolas. Aplicabilidad en adsorción y catálisis. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 250 p.
- I.U.P.A.C.: Sing, K.S.W., Everett, D.H., Hault, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A. Rouquerol, J., & Siemieniwska, T., (1985): *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619.
- Orr, C. & Dalla Valle, J.M. (1959): *Fine particle measurement, Ch. 10*, Macmillan, New York
- Pierce, C. (1953): *Phys. Chem.*, **57**, 149
- Rautureau, M., Clinard, C., Mifsud, A., et Caillère, S. (1979): Etude morphologique de la palygorskite par microscopie électronique. 104 Congres Nat. des Sociétés savantes, Bourdeaux., *Sciences*, **III**, 199-212.
- Ruiz, A. (1989): Presentación de datos de fisisorción en sistemas gas/sólido con especial referencia a la determinación del area superficial y la porosidad. *An. Quim.*, **85**, 386-399.
- Serna, C & VanScoyoc, G.E. (1979): Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces. In: "Proc. Inter. Clay Conf. 1978", M.M. Mortland and V.C. Farmer eds., Elsevier, Amsterdam, 197-206.
- Suárez, M. Armenteros, I. Navarrete, J. & Martín-Pozas, J.M. (1989): El yacimiento de paligorskita de Bercimuel, génesis y propiedades tecnológicas. *Stv. Geol. Salmant.* **XXVI**, 27-46.
- VanScoyoc, G.E., Serna, C.J. & Ahlrichs, J.L. (1979): Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation. *Am. Min.*, **64**, 215-223.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Marzo 1992

Caracterización de la piedra monumental de la ciudad de Zamora (España)

Mónica AÑORBE ¹, Juan Antonio DIEZ TORRES ², Mercedes SUAREZ ³, José NAVARRETE ³ y José M. MARTIN POZAS ³.

- 1.- Lab. Central de Estructuras y Materiales. CEDEX - MOPT. Alfonso XII, 3-5, 28014 Madrid.
- 2.- Lab. de Geotecnia. CEDEX - MOPT. Alfonso XII, 3-5, 28014 Madrid.
- 3.- Dpto. Geología. UNIVERSIDAD DE SALAMANCA. Plaza de la Merced, s/n, 37008 Salamanca.

Abstract.- The Monumental Heritage of the town of Zamora (Spain) is fundamentally built of siliceous sandstones and conglomerates from the upper section of the Paleogene Lower Unit outcrops.

Mineralogy, texture, structure, porosity and other physical properties of the rock of the stone quarries next to the town are studied in order to determine the internal characteristics which conditioned the damage processes.

The clastics components are: mono and polycrystalline quartz, rock fragments and, in a minor proportion, feldspars, micas and heavy and opaque minerals. The cement-matrix constitutes more than 25% of the rock and it is siliceous formed by A and CT opal with clay minerals imbedded in it (kaolinite and accidentally smectites). Samples with yellow and/or red and mauve tinctures show a cement of goethite and/or haematite overprinting anterior cement.

Physical properties show a wide interval of values due to the fact that the original rock shows a great difference in the degree of cementation which causes an important porous system variability.

Key Words: siliceous conglomerate, monumental stone, Zamora, opal cement, porosity.

Resumen.- El Patrimonio Monumental de la Ciudad de Zamora (España) se encuentra fundamentalmente construido con roca procedente de los afloramientos de areniscas y conglomerados silicificados del tramo superior de la Unidad Basal del Paleógeno.

Se estudia la mineralogía, textura, estructura, porosidad y algunas propiedades físicas de dicha roca procedente de canteras próximas a la ciudad, con el fin de determinar los factores intrínsecos que condicionan los procesos de deterioro.

Los componentes clásticos son cuarzo mono y policristalino, fragmentos de rocas, y en menor proporción feldespatos, micas y minerales pesados y/o opacos. El cemento-matriz constituye más del 25% de la roca y es de naturaleza sílicea constituido por ópalo A y CT con minerales arcillosos embebidos en su seno (caolinita y ocasionalmente esmectitas). Las muestras con tinciones amarillas y/o malvas presentan un cemento sobrepuesto al anterior de goethita y/o hematites.

Las propiedades físicas presentan un amplio intervalo de valores debido a que en la roca de origen ha habido grandes diferencias en la intensidad de la cementación dando lugar a una gran variabilidad del sistema poroso.

Palabras Clave: conglomerado silicificado, piedra monumental, Zamora, cemento opalino, porosidad.

Introducción

Se han considerado objeto de este estudio las areniscas y conglomerados silicificados del Paleógeno del borde occidental de la Cuenca del Duero por ser la roca más representativa y principal constituyente de los sillares de los monumentos más significativos de la ciudad de Zamora, aunque en algunos edificios aparece junto a granitos y areniscas del tipo de la de Villamayor (Salamanca).

Se trata de sedimentos detríticos, areniscas y conglomerados, de origen fluvial que proceden de los afloramientos del tramo superior silicificado de la Unidad Basal o Inferior del Paleógeno (Jimenez, 1970; Corrochano 1977), que aparecen formando escarpes pronunciados en una banda norte-sur al oeste de la ciudad de Zamora y que dan un relieve característico sobre el cual se asienta el casco antiguo de la propia ciudad.

Con este estudio se pretenden determinar los factores intrínsecos, o de naturaleza interna, de la roca que condicionan los procesos de deterioro, es decir, que influyen en su durabilidad en el tiempo o alterabilidad. Para ello se ha determinado su mineralogía, textura, estructura, porosidad, y algunas propiedades físicas y mecánicas de la roca sana procedente de los afloramientos anteriormente mencionados.

El trabajo se ha realizado a partir de 18 muestras procedentes de 4 canteras (Fig. 1) existentes en las proximidades de la ciudad, y que se han seleccionado, bien porque aparecen citadas en la bibliografía histórica de los monumentos (Ramos de Castro, 1977 y 1978), o bien porque se encuentran en las intersecciones de los escarpes silicificados con las principales vías de acceso a la ciudad por el oeste, donde se pueden reconocer gran cantidad de antiguas explotaciones (Fig. 2).

Los criterios de selección de las muestras han sido su diversidad textural, granulométrica, de tinción y de estado de consolidación, debido a la gran heterogeneidad de esta roca y según lo observado en los sillares de

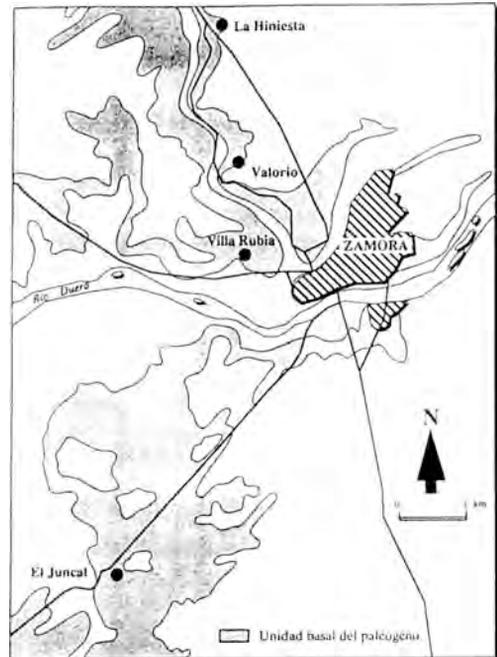


Figura 1. Esquema de situación de las canteras: La Hiniesta (Hi), Bosque de Valorio (Va), Villa Rubia (VR) y El Juncal (JUN).



Figura 2. Aspecto general de la antigua cantera de Villa Rubia con la Ciudad de Zamora al fondo.

los monumentos.

Es conveniente mencionar que la roca que aparece en los edificios tiene, en general, un carácter menos conglomerático que la de los niveles silicificados de los cuales proviene,

debido probablemente a una selección en el momento de la extracción.

Técnicas y metodología

Se ha realizado sobre la roca de cantera el estudio petrográfico y el análisis textural a partir de las observaciones con lupa binocular, microscopio óptico polarizante y electrónico de barrido (Zeiss 950 con microanálisis Tracor 5500) para conocer la micromorfología y las relaciones intergranulares e interminerales. La composición mineralógica se ha determinado mediante difracción de rayos X (Difractómetro Siemens D-500) de la muestra total y de las fracciones menores de 20 y 2 μm en polvo y en agregado orientado, y de estos últimos solvatados en ambiente de etilenglicol y calentados hasta 550°C. El análisis químico de los elementos mayores constituyentes de la roca se ha realizado en un espectroscopio óptico con antorcha de plasma.

Para la caracterización estructural y físico-mecánica de la roca se han seleccionado las siguientes propiedades: densidad real y aparente, porosidad abierta o accesible al agua, contenido en humedad de saturación, coeficiente de saturación, absorción de agua por capilaridad y resistencia a la compresión uniaxial. La determinación de dichas propiedades se ha llevado a cabo según las recomendaciones provisionales de la Comisión PEN-25 (Normas RILEM). Para la realización de los ensayos que definen las propiedades de estructura, hídricas y físico-mecánicas se han obtenido probetas cúbicas de aproximadamente 5 cm de arista de las diferentes variedades de las muestras recogidas. Se ha utilizado este tamaño de probetas con objeto de que sean representativas de la roca, dada su heterogeneidad.

El sistema poroso ha sido estudiado mediante la técnica de inyección de mercurio en un porosímetro Micromeritics 9320, en el intervalo de presiones de 0 a 30.000 psia, para conocer la distribución de tamaños de los poros como factor determinante de las

propiedades hídricas de la roca.

Resultados

Caracterización petrográfica y mineralógica

De la observación macroscópica de las distintas muestras de la roca se puede destacar:

- la heterogeneidad del tamaño de los clastos que constituyen el esqueleto,
- el aspecto más o menos compacto según predomine el cemento silíceo o la matriz arcillosa, respectivamente, en el material aglomerante de los granos, y
- la presencia muy abundante de tinciones amarillas y/o rojas y malvas en manchas irregulares debidas a un cemento constituido por óxidos e hidróxidos de hierro superpuesto al anterior.

Estas características señaladas han sido también observadas, en mayor o menor medida, en los sillares de los monumentos de la Ciudad de Zamora.

El estudio por microscopía óptica muestra en esta roca monumental un intervalo granulométrico muy amplio en el tamaño de los clastos, a veces con ligera tendencia bimodal, en el que no se puede definir claramente un tamaño de grano medio, quizás arena gruesa. La selección se puede considerar de mala a muy mala. Los granos o clastos presentan un grado de redondez de subanguloso a subredondeado, observándose en la población de mayor tamaño un índice de redondez más elevado.

En el análisis petrográfico se observa que los clastos se encuentran flotando, es decir no constituyen un esqueleto que se sustente por sí mismo, en un cemento-matriz (Fig.3) de tal manera que entre ellos únicamente existen contactos puntuales y raramente lineales.

El análisis modal de los componentes clásticos por estimación visual nos aporta que el componente mayoritario es el cuarzo mono y policristalino (constituido por pocos indivi-

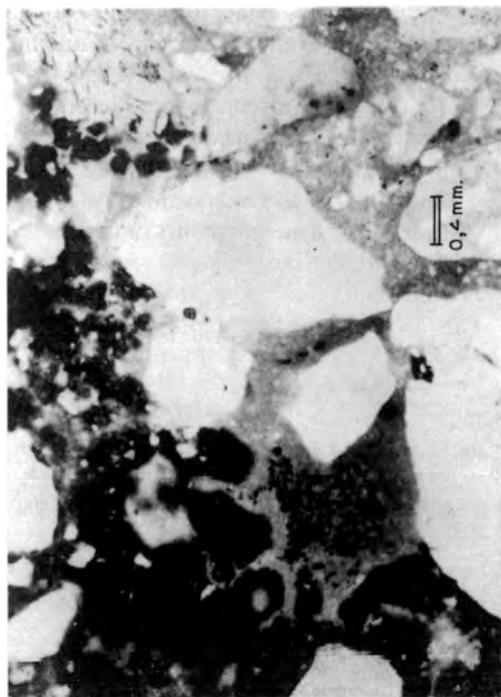


Figura 3. Aspecto general de la roca (luz polarizada - barra = 0.04 mm) donde se aprecia la heterogeneidad del tamaño de grano, su naturaleza casi siempre cuarzosa y su grado de redondez de subanguloso a subredondeado. Se puede observar el cemento opalino de color marrón en contacto o con sobreimpresión del cemento ferruginoso de color amarillo rojizo en el que aparecen esferulitos.

duos) siendo el 55-65% del total de la roca, fragmentos de roca (sobre todo cuarcita, y en menor medida, rocas ígneas de textura granuda y filitas) constituyen el 5-10%, feldspatos y/o plagioclasas el 2-3%, moscovitas el 2-3%, probablemente derivadas de la alteración de biotitas por la acumulación de óxidos de hierro en los planos de exfoliación, y otros minerales opacos y/o pesados en proporción menor del 1% (turmalina, rutilo, zircón, etc.).

El cemento-matriz constituye el 25-35% restante de la roca, siendo la masa aglomerante que engloba los clastos descritos anteriormente y que cierra la porosidad de la roca

en los procesos que suceden en la diagénesis. El cemento es mayoritariamente silíceo y mediante microscopía óptica polarizante se manifiesta como ópalo con textura gelatinosa, prácticamente isotrópico con nícoles cruzados, en concordancia con lo descrito por Bustillo (1976). El color que presenta con luz natural es beige o marrón más o menos intenso dependiendo de la cantidad de material arcilloso o matriz arcillosa que se encuentra embebido en su seno, observándose con nícoles cruzados la anisotropía de sus colores de interferencia. En las últimas etapas de cierre de la porosidad dejada por la precipitación de ópalo se observan, en las variedades menos compactas, texturas fibrosas de cuarzo, o cuarzo microcristalino de tipo calcedonia en su variedad calcedonita, de acuerdo con su elongación negativa.

Sobreimpuesto a este cemento de naturaleza opalina aparece otro ferruginoso que se manifiesta en tinciones amarillas y/o rojizas y malvas, incluso negruzcas. Los colores amarillos tiñen al cemento preexistente, mientras que los rojizos y malvas son debidos a material que sella los poros dejados por el anterior cemento (Fig. 4), y que ocasionalmente está formado por esferulitos y pisolitos.

La interpretación genética de esta roca o similares es controvertida y diversificada en la bibliografía (Bustillo y Martín-Serrano, 1980; Martín Patino y Saavedra, 1981 y Madruga, 1989). Aguas de escorrentía cargadas de sílice que provienen de la alteración del área fuente, circulan por el seno de los cuerpos sedimentarios canalizados de un sistema trenzado que actúan como trampa para dichas aguas. El efecto de la evaporación durante los periodos de aridez produciría un aumento de la concentración de sílice disuelta que acabaría por precipitar como ópalo en sus variedades A y CT.

El análisis difractométrico de la muestra total revela un claro predominio de minerales silíceos (cuarzo de baja temperatura o cuarzo α , ópalo CT y ópalo A) frente al resto de las fases (minerales arcillosos, micas,

feldespatos, óxidos e hidróxidos de hierro, etc.). El cuarzo de baja temperatura es el mineral silíceo más abundante como principal constituyente de los clastos del esqueleto de la roca. El resto de las fases silíceas corresponden a las dos variedades de ópalo, CT y A, que forman el cemento que engloba a dichos clastos. La variedad de cuarzo fibroso descrita anteriormente como calcedonita presenta los mismos efectos de difracción que el cuarzo. La presencia de moscovita y feldespatos es constante aunque se encuentran en pequeña proporción. La caolinita es el mineral arcilloso más abundante y aparece en todas las muestras de la roca. Ocasional-

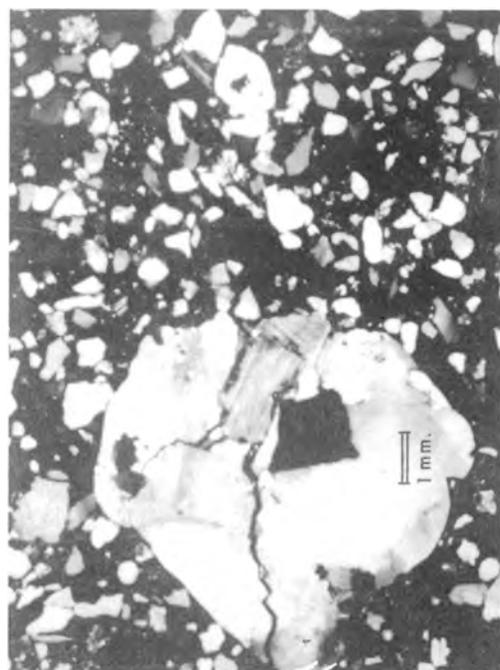


Figura 4. Otro aspecto general de la roca (nícoles cruzados - barra = 1 mm) donde se observa la textura característica de la roca que presenta un amplio intervalo granulométrico. Los granos de tamaño arena y grava son generalmente de cuarzo. El clasto más grande es un fragmento de roca ígnea de textura granuda que aparece fracturado y dichas fracturas están cementadas por ópalo gelatinoide que se manifiesta como isótropo.

mente se detectan esmectitas llegando a encontrarse incluso en mayor cantidad que la caolinita. En algunas variedades de la roca, sobre todo en las procedentes de la cantera de El Juncal (JUN), se puede determinar una mayor proporción de minerales silíceos frente a los arcillosos en el cemento-matriz. En las muestras que tienen tinciones amarillas y/o rojizas aparece goethita y/o hematites, respectivamente.

En las fracciones menores de 20 y 2 μm los ópalos CT y A son los componentes mayoritarios y aparecen junto a minerales arcillosos, caolinita y ocasionalmente esmectitas. Estos dos minerales de la arcilla constituyen lo que en la descripción por microscopía óptica se consideran como impurezas que producen anisotropías dentro de la masa del cemento opalino gelatinoide en la observación con luz polarizada. Estas esmectitas han sido determinadas como dioctaédricas de tipo montmorillonita por el valor de su reflexión (060). Se identifica la presencia en pequeña proporción de feldespato potásico y plagioclasa. En algunas muestras se detecta un mineral del grupo de la alunita que aparece en pequeña proporción.

El análisis químico global de las variedades de la roca denota valores de SiO_2 muy elevados con límites mínimo y máximo de (82.25-95.37) en todas las variedades de la roca debido a la naturaleza cuarzosa de la mayor parte de los granos que componen el esqueleto de la roca, y opalina del cemento que los aglutina. También participan en este valor los minerales arcillosos, las micas y los feldespatos, que además aportan el resto de los componentes. El Fe_2O_3 es más elevado en las muestras más intensamente cementadas por goethita y hematites (Tabla1).

Del estudio por MEB se puede destacar el aspecto muy compacto de la roca con granos embebidos en una masa opalina que deja escasa porosidad (Fig.5) y en la que se pueden definir distintas morfologías del ópalo, o distintos tipos de superficies opalinas:

—*masiva o compacta*: en las zonas de la

Tabla 1. Análisis químico global de la roca. Intervalos de valores referidos a 18 variedades de la piedra monumental de la ciudad de Zamora.

ANÁLISIS	INTERVALO (%)	
	MINIMO	MAXIMO
SiO ₂	82.25	95.37
Al ₂ O ₃	2.38	8.57
Fe ₂ O ₃	0.19	4.61
K ₂ O	0.14	0.73
TiO ₂	0.03	0.67
MgO	0.03	0.25
CaO	0.01	0.17
P ₂ O ₅	0.00	0.12
Na ₂ O	0.00	0.07
MnO	0.00	0.01
H ₂ O - (PF)	0.16	4.69

roca intensamente cementadas y sin porosidad,

—*crystalina* en la superficie de los poros siendo las más frecuentes las placas de ópalo CT como tapizados de lepiesferas, y

—*esferoidal* en forma de esferas compactas de un diámetro medio de 15 μm que pueden ser, según Florke et al. (1976), lepiesferas de ópalo CT altamente cementadas. La precipitación continua de sílice entre las láminas iniciales de ópalo CT, daría lugar a estas esferas de sílice estructuralmente densas.

Caracterización estructural y físico-mecánica

Las propiedades que se han determinado, los parámetros asociados y las fórmulas que nos han permitido calcularlos se recogen en la Tabla 2, y los valores máximos, mínimos y medios obtenidos, en la Tabla 3:

—*Densidad real*. El valor medio (2579Kg/m³) se aproxima a la densidad del cuarzo, por ser el principal constituyente, pero es inferior a ésta debido a la presencia fundamental del ópalo que disminuye ese valor.

—*Densidad aparente*. Los valores más elevados corresponden a las variedades de aspecto más compacto, es decir, aquellas que están más intensamente cementadas por ópalo, etc. El intervalo de valores (Tabla 3) es mayor que el de densidades reales debido a que la roca tiene un volumen del sistema poroso muy variable.

—La diferencia entre *densidad real* y *aparente* nos da una idea del volumen de huecos que hay en el interior de la roca, estén o no intercomunicados, de tal manera que a mayor diferencia, mayor volumen de poros.

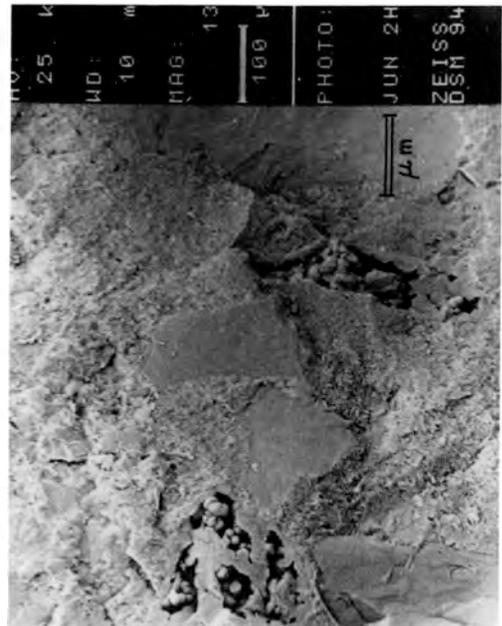


Figura 5. Microfotografía de la roca (barra = 100 μm). Se observa la textura típica de la roca con granos de cuarzo embebidos en el cemento-matriz. La porosidad es escasa y en el interior de los poros se aprecian estructuras de ópalo que los tabican por fusión de esferas masivas que a su vez se encuentran recubiertas de lepiesferas de ópalo CT.

Tabla 2. Propiedades de estructura y físicas.

CONCEPTO-PARAMETRO	FORMULA	LEYENDA
DENSIDAD REAL (Kg/m ³)	$D_R = M_1 / (M_1 - M_2)$	M_1 = Masa de la probeta seca antes de absorción bajo vacío (Kg) M_2 = Masa hidrostática de la probeta saturada de agua bajo vacío (Kg)
DENSIDAD APARENTE (Kg/m ³)	$D_A = M_1 / (M_3 - M_2)$	M_3 = Masa de la probeta saturada en agua bajo vacío pesada al aire (Kg)
POROSIDAD ABIERTA ACCESIBLE AL AGUA (%)	$\rho_0 = (M_3 - M_1 / (M - M_2)) \times 100$	P_S = Peso de la muestra saturada en agua (Kg) P = Peso de la muestra seca (Kg)
CONTENIDO HUMEDAD DE SATURACION (%)	$W_s = (P_s - P / P) \times 100$	M = Masa de la probeta seca antes de absorción a presión atmosférica (Kg) M_s = Masa de la probeta en inmersión durante 48 (Kg)
COEFICIENTE DE SATURACION (%)	$S = (M_s - M / (M_3 - M_1)) \times 100$	m = Masa de agua absorbida por unidad de superficie (Kg/m ²) t = Tiempo (s ²)
COEFICIENTE DE ABSORCION DE AGUA (Kg/m ² x s ^{0.5})	$A = m / t$	

En la figura 6 se puede ver como las diferencias densidad real-aparente son menores en las variedades de mayor densidad aparente lo que corrobora que son las menos porosas, y viceversa.

—La *porosidad abierta o accesible al agua* mide el porcentaje del volumen de huecos intercomunicados con respecto al volumen total de la roca, es decir, aquellos por los que es posible la entrada y circulación de fluidos. De nuevo las probetas de mayor densidad aparente y menor volumen de huecos son las que tienen éstos menos intercomunicados. Los valores más elevados corresponden a muestras que presentaban cierta alteración en la cantera, lo que supone, en general, un aumento del diámetro e intercomunicación de poros.

—El *contenido en humedad de saturación* supone el peso de agua que hay en la probeta saturada con respecto al peso total de la probeta seca. Indica el porcentaje en peso

del agua embebida por inmersión libre en el sistema poroso de la roca. No supera el 11%, siendo las que mayor contenido presentan y las que tienen mayor proporción de porosidad abierta, lógicamente. La figura 7 muestra una relación directa entre la cantidad de

Tabla 3. Valores de las propiedades de estructura y físicas.

PROPIEDAD	MEDIA	INTERVALO
DENSIDAD REAL (Kg/m ³)	2579	2497 - 2638
DENSIDAD APARENTE (Kg/m ³)	2148	1978 - 2299
COEFICIENTE DE ABSORCION DE AGUA (Kg/m ² s ^{0.5})	0.0354	0.0088 - 0.0617
POROSIDAD ABIERTA (%)	16.7	7.9 - 23.4
CONTENIDO EN HUMEDAD DE SATURACION (%)	6.9	2.7 - 10.8
COEFICIENTE DE SATURACION (%)	86.5	79.5 - 97.3

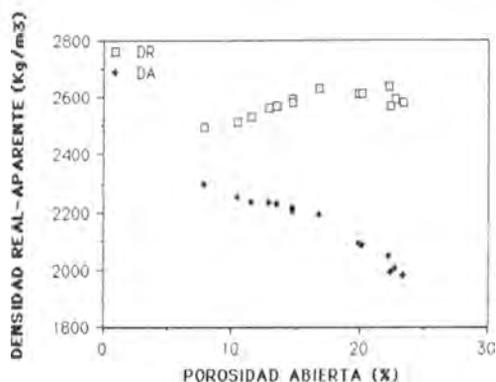


Figura 6. Representación gráfica de las densidades real (DR) y aparente (DA) frente a la porosidad abierta.

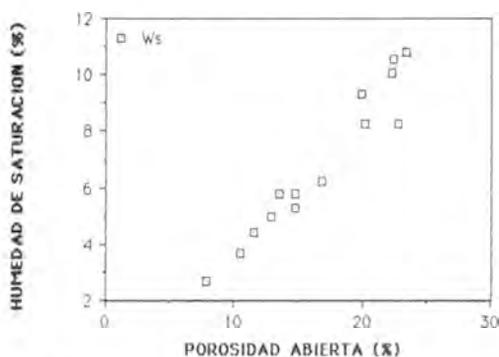


Figura 7. Representación gráfica del contenido en humedad de saturación de la roca (W_s) frente a la porosidad abierta.

agua retenida por la roca y el volumen de poros intercomunicados. El valor medio (6,9%) es bajo, lo cual indica que el tamaño de los poros, o bien es demasiado grande para retener el agua, o demasiado pequeño para que ésta penetre en ellos.

—El *coeficiente de saturación* indica el porcentaje de llenado de la porosidad abierta, y es bastante elevado (86,5% valor medio). La dispersión de valores es grande, figura 8, lo que puede dar una idea de que el tamaño de los poros es muy variable, y que hay diferencias de intercomunicación de poros en las distintas variedades.

—El *ensayo de capilaridad* aporta datos

acerca del volumen y tamaño del sistema poroso. Algunas muestras no han llegado a saturarse durante el ensayo, dando lugar a una curva no asintótica, y son las mismas que presentan menor coeficiente de saturación por inmersión, lo que pone de manifiesto que son las variedades que tienen menor volumen de poros y cuyo sistema poroso está poco intercomunicado produciendo retardo al ascenso de agua por capilaridad (Fig.9).

—*Coeficiente de capilaridad*. Las de mayor densidad aparente, menor porosidad abierta y menor contenido en humedad de

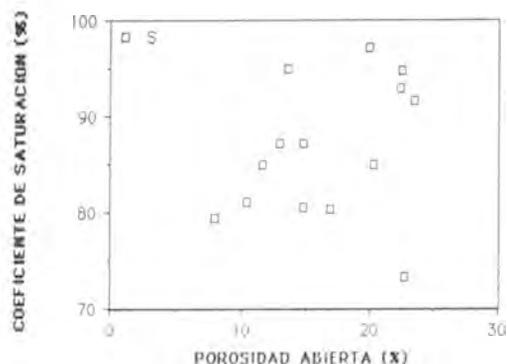


Figura 8. Representación gráfica del coeficiente de saturación de la roca (S) frente a la porosidad abierta.

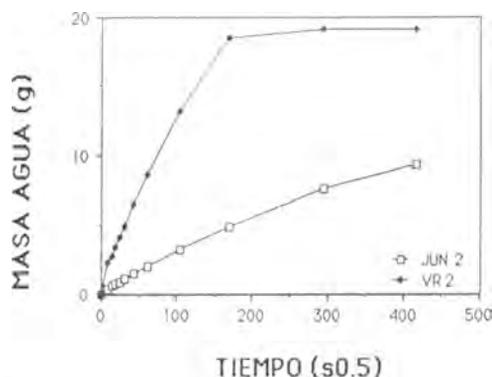


Figura 9. Ensayo de capilaridad. Curvas de absorción de agua en el tiempo de las dos muestras que suponen los valores extremos, JUN-2 y VR-2.

saturación son las que tienen el menor coeficiente de capilaridad por presentar menor volumen de poros ya que en ellas la cementación es más intensa (Fig.10).

—La *resistencia a la compresión uniaxial* es elevada debido a la alta cementación que le confiere gran resistencia mecánica a la roca. Las más silíceas soportan mucha más carga antes de la rotura (Fig.11).

—*Porosimetría de mercurio*. Para este ensayo se han seleccionado diversas muestras con diferentes valores en su porosidad abierta. La figura 12 muestra la distribución del tamaño de acceso de mercurio de los poros que presenta la roca, siendo ésta, en general, representativa de dicha roca. Se observa un volumen elevado en el rango de los macroporos, estos serían los responsables de las propiedades hídricas que presenta la roca debido a la circulación y retención de agua en ellos. En el rango de los mesoporos aparece un importante máximo correspondiente a un diámetro de $0.01 \mu\text{m}$ (100\AA) que podría corresponder con el incremento de intrusión en el momento en que la presión del mercurio es tal que rompe estructuras cristalinas del ópalo produciendo un aumento de la intercomunicación de poros, o a la microfracturación de los granos minerales constituyentes de la roca.

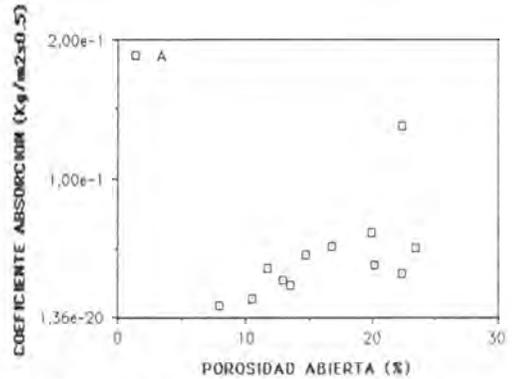


Figura 10. Representación gráfica del coeficiente de absorción de agua por capilaridad (A) frente a la porosidad abierta.

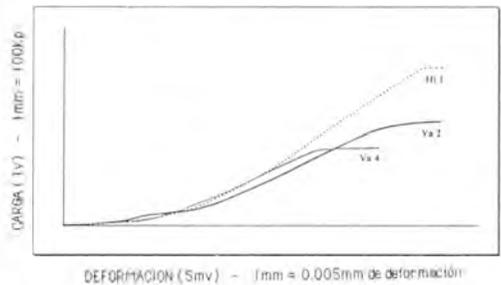


Figura 11. Representación de la resistencia a la compresión uniaxial de tres de las variedades de la roca.

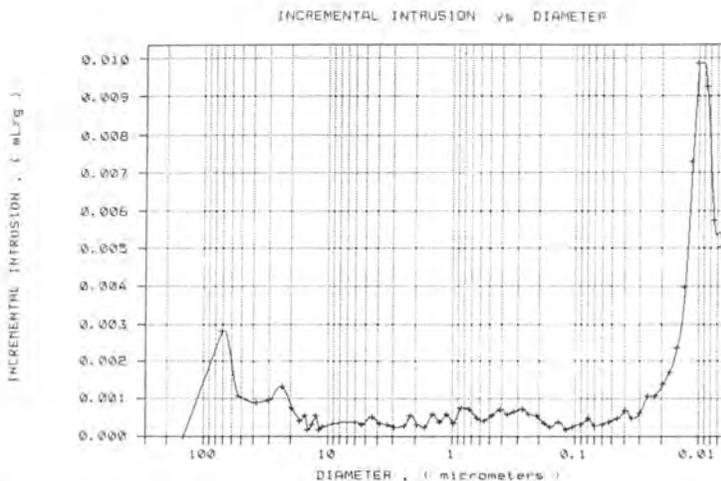


Figura 12. Distribución del tamaño de los poros en una muestra representativa de la roca.

Discusión de los resultados

Los resultados expuestos en los apartados anteriores caracterizan a la roca en sí mismos, no obstante, de ellos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

La roca monumental de la Ciudad de Zamora presenta en todas sus propiedades un amplio intervalo o dispersión de valores debido a que, por su procedencia, aparece localmente más o menos cementada por material silíceo, presentando por ello mayor o menor volumen de poros y distinta relación en la cantidad cemento-matriz, todo lo cual condiciona su comportamiento.

Se pueden distinguir variedades cuyo cemento es opalino gelatinoide con pocos minerales arcillosos embebidos en él, apareciendo isótropo con nícoles cruzados, y en las que la porosidad queda bastante cerrada; son aquellas con mayor densidad aparente y por lo tanto menor volumen de huecos, menor diferencia entre densidad real y aparente, menor porosidad abierta, menor contenido en humedad de saturación, menor coeficiente de capilaridad y mayor resistencia a la rotura por compresión uniaxial.

El otro extremo, lo representarían las variedades menos cementadas, con mayor volumen poroso, y que contienen mayor cantidad de material arcilloso en el seno del cemento silíceo. Los valores obtenidos en sus propiedades físicas son inversos a los de las variedades anteriores debido a la mayor presencia y movilidad del agua en su sistema poroso.

Entre estos dos términos extremos podemos encontrar un amplio margen de valores (Fig.6 a 10), es por esto que no se definen litotipos de roca diferentes, sino una única roca con distintas variedades. El origen de dicha roca no es regular, es decir, pueden proceder de distintas canteras que presentan mayor o menor silicificación en general de sus materiales, o dentro de la misma cantera en la que aparece diferencia en la intensidad de la cementación, tanto en la vertical como en la horizontal, de los distintos cuerpos

canalizados.

Los valores de los parámetros físicos que se han determinado y las características mineralógicas y texturales que presenta esta roca permiten catalogarla de forma general como una piedra de construcción de excelentes características. No obstante, la heterogeneidad de la propia roca, y la variabilidad de sus propiedades, puede ocasionar una alteración diferencial de los sillares en el entorno de un mismo monumento, como se deduce de la observación de las distintas morfologías macroscópicas de alteración, y la degradación diferencial de los sillares del Patrimonio Monumental de la ciudad de Zamora.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda para la realización de este trabajo a la Consejería de Cultura y Bienestar Social de la Junta de Castilla y León y a la C.I.C.Y.T. (Proyecto PAT91-1093-C03-03).

Referencias

- Corrochano, A. (1977): Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno de la provincia de Zamora. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca, Salamanca, España. 293 p.
- Bustillo, M.A. (1976): Texturas de las rocas silíceas inorgánicas en ambiente continental y su significado genético. *Estud. Geol.*, **32**, 371-383.
- Bustillo, M.A. y Martín Serrano, A. (1980): Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginosas del Paleoceno de Zamora. *Tecniterrae*, **36**, 14-29.
- Florke, O.W.; Hollmann, R.; Rad, U. & Rusch, H. (1976): Intergrowth and Twinning in Opal C-T Lepspheres. *Contrb. Mineral Petrol.*, **58**, 235-243.
- Jiménez, E. (1970): Estratigrafía y paleontología del borde sur-occidental de la cuenca del Duero. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca, Salamanca, España. 325p.
- Madruga, F. (1989): Rocas opalinas del oeste

- de España. Aplicación como material de construcción y evaluación de su puzolanidad por técnicas conductimétricas. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca, Salamanca, España.
- Martín Patino, M.T. y Saavedra, J. (1981): Mineralogical study of silica from opaline levels (Salamanca, Spain) by scanning electron microscope with energy dispersive X-ray attachment. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **2**, 253-257.
- Ramos de Castro, G. (1977): El arte románico en la provincia de Zamora. Diput. Prov. Zamora, Zamora, España. 551p.
- Ramos de Castro, G. (1978): Las murallas de Zamora. Servic. Publi. Direc. Prov. del Mº de Cultura. Col. Arte e Historia-1, Zamora, España.
- Reunion Internacional de Laboratorios de Ensayos de Materiales (R.I.L.E.M.) (1980): Recomendaciones provisionales de la Comisión PEN-25, protección y erosión de los monumentos. INCE.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Abril 1992

Caracterización química y mineralógica de la cerámica sigillata tardía producida en Clunia (s.IV al VII)

Mario VENDRELL-SAZ y Trinitat PRADELL-CARA

* Dept. Cristalografía Mineralogía i Dip. Minerals. Universitat de Barcelona.
c/ Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona

** Dept.E.C.M. Facultad de Física. Universidad de Barcelona. Adscripción actual: Escola Superior d'Agricultura. Universitat Politècnica de Catalunya

Abstract: The study of the late "cerámica sigillata hispánica" from Clunia is considered from the mineralogical and chemical points of view. From the analysis of the mineral phases which form the bulk and filling of the ceramics and also from their chemical composition a geochemical characterization is obtained. As a conclusion two ceramic productions are differentiated which are also chronologically separated as the archaeological and typological studies indicate.

The study of the technology of manufacture of these ceramics is based on the mineralogical composition of the pastes and from the Mössbauer spectroscopic analysis. Both Clunia productions chemically differentiated by bivariant and multivariant relationships do not show significant differences in their technology of production.

Key words: ceramics, sigillata, archaeometry, Clunia, technology of manufacture, mineralogy

Resumen: En este trabajo se aborda el estudio de las producciones de cerámica sigillata hispánica tardía de Clunia bajo el punto de vista químico y mineralógico. A partir de las fases minerales de las pastas y del desgrasante, y de la composición química de las cerámicas, se establecen las características geoquímicas de las muestras estudiadas y se determina la existencia de dos producciones, el estudio tipológico y arqueológico de las cuales las sitúa separadas cronológicamente.

El estudio de la tecnología de producción de estas cerámicas se hace en base a la composición mineralógica de las pastas y de los análisis de espectroscopía Mössbauer realizados. Ambas producciones clunienses se diferencian químicamente mediante las relaciones bivariantes y multivariantes que se exponen en el trabajo, aunque no se aprecian diferencias significativas en la tecnología de producción de uno y otro grupo.

Palabras clave: cerámica, sigillata, arqueometría, Clunia, tecnología de producción mineralogía

Introducción

La *Terra Sigillata Hispánica* es la cerámica fina de mesa fabricada en la Península Ibérica desde mediados del siglo I d JC hasta por lo menos el siglo VII y constituye uno de los grupos de cerámica sigillata que se desarrollan en el Mediterráneo occidental a partir

de la segunda mitad del siglo I a JC. Cronológicamente puede dividirse en base a criterios estilísticos y estratigráficos en tres grandes grupos: a) la cerámica sigillata hispánica de los siglos I y II: es el grupo mejor conocido y del que se han identificado importantes alfares en Andujar (Jaen) y La Rioja, más otros de menor importancia en Bronchales y

Granada; b) la cerámica sigillata del siglo III: es el grupo menos conocido y del que no se han documentado hasta el momento centros de producción; y c) la cerámica sigillata hispánica tardía, cuya producción se inicia en el siglo IV y de la que se desconoce con precisión su momento final y cuyo principal centro productor es Clunia (Burgos) que distribuye esta cerámica mayoritariamente en la meseta norte; aunque la gran variedad de pastas y barnices hace suponer la existencia de otros centros de producción (Roca Roumens, 1984).

La ciudad romana de Clunia (Peñalba del Castro, Burgos) pervivió entre los siglos I al VII de nuestra era y representó un centro de poder político y económico en su área de influencia al norte de la Hispania romana. Acorde con su importancia, actuó como centro receptor de cerámica sigillata producida en otros puntos (s.I al III), sin embargo se conoce una amplia producción local que se inicia con seguridad en el s.IV tras una época de crisis y que probablemente perdura hasta entrado el s.VII: esta producción cerámica corresponde al grupo que hemos citado más arriba como *sigillata hispánica tardía* y se caracteriza por: a) barnices rojos delgados con mala adherencia a la pasta y b) barnices amarillos dorados de tonos poco uniformes aplicados por lo general a formas relativamente abiertas (Palol 1959 y 1984).

Esta producción cluniense fué ampliamente distribuida, particularmente en el norte de la meseta, juntamente con cerámicas procedentes de otros posibles centros de producción. La determinación precisa de los puntos receptores de las exportaciones que procedían de Clunia permitiría establecer con detalle las relaciones comerciales y culturales de esta ciudad con otros centros de la península. La caracterización química y mineralógica de las pastas de esta producción es la base a partir de la cual se podrán relacionar otras cerámicas sigillatas tardías localizadas en otros yacimientos arqueológicos con la producción de los talleres de Clunia. La metodología experimental y esta-

dística que permite estas relaciones ha sido ampliamente probada y documentada por diversos autores (Widemann, 1980; Mommeresen et al., 1988; Picon, 1975; Rice, 1982; Rice y Saffer, 1982, entre otros).

Objetivos del trabajo y justificación

Tal como se ha citado en el anterior apartado, el conocimiento de las líneas de comercio y de las relaciones culturales y sociales de Clunia con otros centros pasa, entre otros aspectos, por el conocimiento del área de distribución de uno de los productos característicos y que mejor permiten la datación y el estudio arqueológico: la cerámica sigillata.

En este trabajo se aborda la caracterización de las cerámicas sigillatas tardías producidas en Clunia entre los siglos IV al VII de nuestra era, con la finalidad de establecer el necesario grupo de referencia que permita relacionar las cerámicas de otros yacimientos con la producción cluniense de esta época. Por otra parte, como la mineralogía final de las pastas cerámicas es consecuencia de la mineralogía inicial y del proceso de fabricación (tratamiento de la pasta y cocción), se establecen los parámetros relativos a la técnica empleada para la fabricación de estas cerámicas.

Se centra el trabajo en los análisis de las pastas cerámicas, eludiendo expresamente el estudio de los barnices que las recubren por dos razones: de una parte, la composición y manipulación de las capas de acabado suele ser distinto de la pasta y los productos utilizados (que lo son en pequeñas cantidades) justifican transportes más o menos largos; por otra parte, la complejidad analítica de estas capas de menos de 10 micras de espesor (Vendrell et al., 1991) justifica que sean motivo de un trabajo específico que los mismos autores tienen en preparación. Son pues las pastas cerámicas las que por la cantidad de arcilla requerida no justifican en modo alguno un transporte largo de las materias primas y por tanto, y teniendo en

cuenta que su quimismo no varía durante el proceso de cocción, la composición química de las cerámicas reflejará la geoquímica del yacimiento de arcillas que suministró la materia prima (Veniale, 1990; Wilson, 1978; Picon, 1975). Hay que añadir aquí que el mismo razonamiento es válido para el desgrasante utilizado para corregir la plasticidad antes de dar forma: su composición mineralógica será el reflejo del área fuente que haya suministrado las arenas utilizadas como materia prima (Echalier, 1984; Manganelli y Vannucci, 1977).

Por lo tanto, las cerámicas de un mismo taller y de una misma época, tendrán una composición química y mineralógica similar, lo cual permite agruparlas por su afinidad química, de modo que constituyan un grupo de referencia con el que comparar cerámicas halladas fuera del centro de producción y determinar si estas últimas corresponden al centro referenciado o no. Una de las finalidades de este trabajo es determinar los posibles grupos de referencia en la producción tardoromana de Clunia

Por otra parte, la determinación de la tecnología de fabricación de las cerámicas producidas en este taller se basa, en primer lugar, en determinar la manipulación sufrida por las pastas cerámicas antes de la cocción y que será distinta según el proceso de formación de la pieza (molde, torno etc.). Estas diferencias se ponen especialmente de manifiesto en la distribución granulométrica del desgrasante, cuya participación en la reacción cerámica es muy baja (excepto los carbonatos); y en segundo lugar, en la determinación de las condiciones de cocción (temperatura y atmósfera del horno) de acuerdo con la hipótesis de que el proceso cerámico es una reacción incompleta y que las fases minerales neoformadas lo son en función de las fases preexistentes y de las condiciones y tiempo de la cocción (Magetti, 1982; Veniale, 1990; Heimann, 1982).

Consecuentemente, en este trabajo se determinan dos grupos de pastas cerámicas de producción cluniense tardía, datadas ar-

queológicamente en distintas épocas (como se comentará más adelante), con distinto quimismo pero cuya tecnología de producción (barnices aparte) no presenta diferencias significativas.

Metodología y resultados experimentales

El trabajo se ha basado en el estudio de 77 muestras de cerámicas procedentes de las excavaciones de Clunia llevadas a cabo por el equipo del Prof. Pere de Palol (1959 y 1984), todas ellas correspondientes a sigillata tardía, aunque, desde el punto de vista tipológico, se sospecha que algunas de ellas no eran producción cluniense sino que correspondían a importaciones procedentes de otros centros. Las muestras atribuidas arqueológicamente a Clunia correspondían a dos niveles distintos, lo que hace que su asignación cronológica se atribuya a dos épocas también distintas. Estas apreciaciones tipológicas se verán confirmadas por los resultados analíticos, como veremos más adelante.

La determinación de la composición química de las pasta cerámicas, previa erosión de la capa de barniz con una muela de diamante, se ha llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X en un espectrofotómetro Philips PW 1400 con patrones de silicatos naturales y preparando la muestra por fusión de 0.3 g en perla de tetraborato de Li, para la detección de elementos mayoritarios con tubo de Sc; y mediante pastilla de 5g aglutinada con Elvacite 2044 disuelto al 20% en acetona, para la detección de elementos minoritarios y trazas con tubos de Rh y Au, respectivamente.

Por razones de espacio se elude la publicación completa de los resultados analíticos de cada una de las muestras, sin embargo los autores suministrarán estos datos a los investigadores que lo soliciten.

El análisis de la mineralogía de la pasta se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X de aproximadamente 60 mg de muestra pulverizada depositada mediante filtraje forzado sobre un filtro Millipore de 2

mieras de luz de poro. El equipo experimental es un difractor Siemens D-500 utilizando la radiación $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 40 KV, 20 mA, monocromador de grafito, contador proporcional de centelleo, incrementos angulares de 0.05 grados y 3 segundos de tiempo de conteo. Las muestras analizadas muestran, como se discutirá más adelante, una notable uniformidad en cuanto a su composición mineralógica. En todas se detecta la presencia de cuarzo y feldespato potásico como fases mayoritarias, y hematites, una fase espinela (probablemente ferromagnésica), calcita, illita y silicatos cálcicos (gelhenita y akermanita) y cálcico-magnésicos (interpretado como diópsido) como minoritarios.

A fin de determinar el estado de oxidación de los átomos de hierro, así como su entorno cristaloquímico, se han analizado una selección de cinco muestras mediante espectroscopía Mössbauer. Las muestras han sido pulverizadas y los espectros Mössbauer obtenidos por transmisión utilizando una fuente radioactiva de 25 mCu de Co^{57} en matriz de Rhodio, montada en un transductor con una función de velocidades del tipo triangular con un valor máximo de 11 mm/s, calibrada mediante una lámina de hierro metálico. El sistema de detección era un detector proporcional y un multicanal de 512 canales. El espectro ha sido ajustado mediante un programa de ajuste por mínimos cuadrados (Brand, 1987). La fase magnética (hematite) ha sido ajustada mediante una distribución tipo gaussiana del campo hiperfino magnético con un total de veinte campos magnéticos entre 455 KOe y 555 KOe, a saltos equiespaciados de 5KOe entre sextetes; los valores del corrimiento isomérico y rompimiento cuadrupolar se han ajustado iguales para todos ellos.

Podemos observar los resultados en la tabla I: todas las muestras presentan dos subespectros, uno de ellos correspondiente a un doblete el cual, por sus parámetros, se ha de asociar a Fe^{3+} en un entorno tetrahédrico muy probablemente asociado a los minerales de la arcilla o bien a fases de óxidos de muy

Tabla I

	IS(mm/s)	I(Smm/s)	I(2/3)	B (T)	O (T)	%	Chi^2
SIG1	0.353(3) 0.278(4)	-0.216(6) 0.760(6)	2.05 (2)	503.4(4)	10.4(9)	56.2 43.8	1.770
SIG2	0.352(4) 0.287(3)	-0.22 (1) 0.80 (4)	2.18 (7)	508.2(8)	10 (2)	29.5 70.5	1.554
SIG3	0.350(2) 0.268(2)	-0.207(3) 0.751(4)	2.05 (2)	507.6(9)	7.5(9)	54.6 45.4	3.257
SIG4	0.343(3) 0.303(5)	-0.225(6) 0.749(4)	2.13 (5)	503.8(3)	9 (1)	55.6 44.4	1.849
SIG5	0.357(8) 0.256(4)	-0.24 (2) 0.912(6)	2.2 (1)	508 (2)	11 (4)	21.4 78.6	1.273

baja cristalinidad o tamaño (impurezas del tipo Al). El segundo subespectro es un espectro magnético, para tener un buen ajuste del cual ha sido preciso realizarlo mediante una distribución de campos hiperfinos magnéticos (Pradell, 1986 y Pradell et al., 1990); dada la simetría del sextete resultante, se ha supuesto una distribución del tipo gaussiano de manera que se han ajustado las intensidades de los sextetes correspondientes a cada campo hiperfino de forma que resultase una curva gaussiana (figura 1). Dicha curva se ha caracterizado a partir del campo magnético hiperfino medio (B) y la anchura a media altura de la curva gaussiana (\bar{O}). Los valores del corrimiento isomérico IS y del rompimiento cuadrupolar (QS) se han ajustado iguales para todos los sextetes. La distribución de campos hiperfinos se ha determinado a partir de veinte campos equiespaciados 5 KOe entre 455 KOe y 555 KOe. El cociente entre la intensidad de las líneas 2-5 y 3-4 se ha ajustado asimismo dado que las intensidades indican una cierta orientación preferencial del campo magnético. Asimismo se han determinado los porcentajes relativos de ambos subespectros respecto al hierro total contenido en la muestra. La bondad del ajuste se muestra también en la tabla I a partir del valor del parámetro Chi^2 . Los parámetros asociados a dicha distribución de campos hiperfinos se asociarían a cristales de hematites de buena cristalinidad probablemente debida al tamaño de los mismos (alrededor de 500 μm), así como a la presencia de impurezas de aluminio sustituyendo al hierro.

Los resultados muestran una gran uniformidad en todas las muestras analizadas.

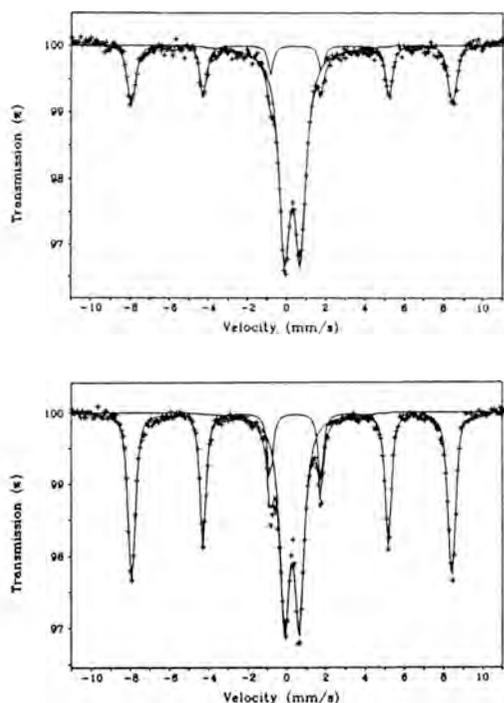


Figura 1. La figura a) corresponde al espectro de una muestra que ha sido cocida a temperatura inferior a 900°C y la figura b) a una muestra cocida a temperatura superior a 900°C. Observamos la diferencia en la anchura de la distribución e intensidad del sextete correspondiente a la hematites.

Todas ellas presentan el hierro en forma de hematites de cristalinidad parecida, dada la gran similitud de los valores de los parámetros hiperfinos. Asimismo, el resto del hierro forma parte, bien de los minerales de la arcilla, bien de óxidos de hierro de muy pequeño tamaño.

Discusión de los resultados

A fin de determinar las posibles afinidades químicas entre las muestras estudiadas se han procesado los datos de composición química mediante los programas estadísticos multivariantes del paquete BMDP (1979). Se ha utilizado como criterio de proximidad la

distancia euclídea entre las concentraciones de los elementos mayoritarios estandarizadas. Esta limitación del número de variables, despreciando para este tratamiento los datos de los elementos minoritarios y trazas, se ha revelado como más eficaz para la discriminación entre grupos próximos de acuerdo con el criterio de diversos autores (Winther-Nielsen et al., 1981; Rice, 1982; Widemann, 1980) y con la experiencia personal de los autores (Molera, 1990; Padilla et al., 1989).

Los resultados de este proceso se muestran en la figura 2 en forma de dendograma, en el cual se aprecia de modo muy claro la separación en dos grupos de cerámicas (grupos I y II en la figura) más una serie de muestras no agrupadas. La mayoría de estas fueron interpretadas tipológicamente como importaciones (F. Tuset comunicación personal), a las que hay que añadir algunas que aun quizás siendo producción local, presentan anomalías que se reflejan incluso en un aspecto distinto de la pasta.

En el grupo que hemos denominado como I se aprecia una agrupación específica (marcada en la figura) y que corresponde a las muestras que presentan el barniz claro amarillo/dorado aludido más arriba. Todas las muestras con este acabado se han localizado en este subgrupo.

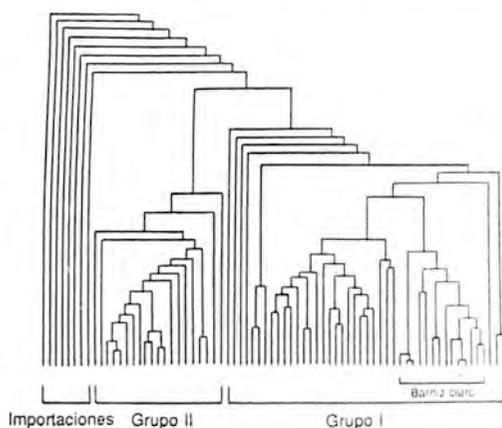


Figura 2. Diagrama de árbol con la clasificación de las muestras por su proximidad química. Ver referencias de los grupos marcados en el texto.

Esta división entre dos grupos se confirma con las relaciones bivalentes Sr/Ca, Sr/Zr, Fe/Ti, Ca/(Ca/Sr) y (Rb/K) que se muestran en la figura 3 y en las que se han señalado las muestras correspondientes a uno y otro grupo. La tabla II presenta los valores promedio de las concentraciones de los ele-

mentos analizados para uno y otro grupo de muestras, observándose una baja dispersión de los resultados, particularmente en los valores correspondientes a los elementos mayoritarios (exceptuando el calcio del grupo I).

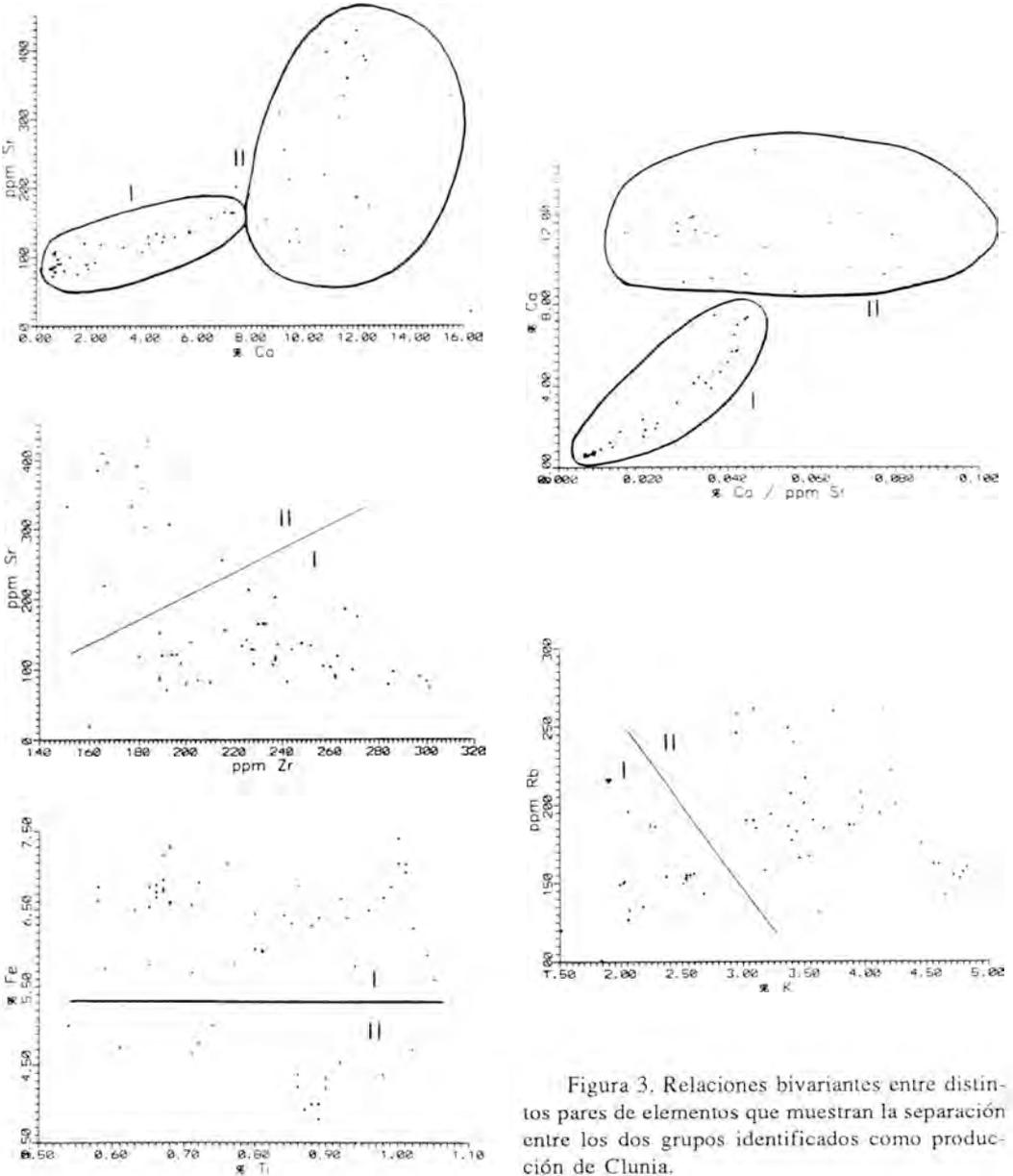


Figura 3. Relaciones bivalentes entre distintos pares de elementos que muestran la separación entre los dos grupos identificados como producción de Clunia.

Tabla II

	Grupo I			Grupo II		
	Media	St. err.	D. std.	Media	St. err.	D. std.
SiO ₂	59.35	0.42	2.74	51.46	0.37	1.61
Al ₂ O ₃	19.12	0.32	2.13	17.66	0.21	0.94
TiO ₂	0.87	0.02	0.11	0.66	0.01	0.03
Fe ₂ O ₃	5.67	0.16	1.06	6.69	0.07	0.32
MgO	0.84	0.04	0.26	4.11	0.19	0.66
CaO	4.24	0.59	3.87	10.17	0.56	2.44
K ₂ O	2.78	0.09	0.63	4.20	0.11	0.47
MnO ₂	0.03	0.01	0.01	0.04	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.13	0.01	0.04	0.20	0.01	0.04
Zr	234.5	5.63	35.16	194.47	7.13	31.09
Sr	112.8	4.42	27.59	310.66	32.18	140.27
Rb	173.9	7.01	43.80	184.53	6.64	29.80
Pb	38.33	1.35	8.42	34.63	1.48	5.00
Ba	481.43	16.20	101.16	680.31	18.43	80.34
Nb	21.15	0.36	2.28	16.37	0.32	1.42
Y	37.64	1.42	8.86	29.21	0.56	2.46
Th	17.38	0.41	2.57	14.47	0.75	3.27

Parece evidente pues, la existencia de dos grupos de muestras que se corresponden exactamente con los dos grupos establecidos por criterios tipológicos. De manera que el grupo que hemos denominado I sería cronológicamente anterior al II. Al margen de esta diferencia cronológica, se puede concluir la utilización de dos arcillas distintas para la producción de uno y otro grupo: la situación de los valores promedio de los elementos mayoritarios Ca, Si y Al en un diagrama ternario (figura 4) corrobora esta hipótesis.

Por lo que se refiere al desgrasante utilizado en estas producciones cerámicas, está constituido por cuarzo heterométrico, angu-

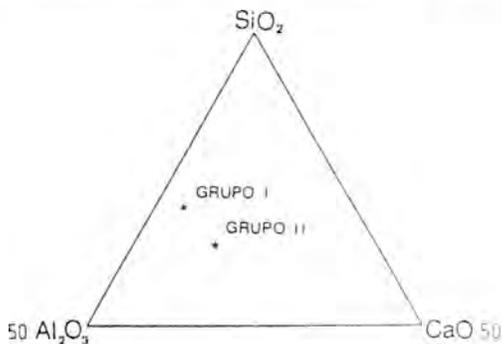


Figura 4. Diagrama ternario con la composición promedio de ambos grupos.

loso y de pequeño tamaño, así como una cierta cantidad de moscovita y ocasionalmente biotita. No se aprecian diferencias entre los dos grupos de cerámicas determinados: en ambos es constante la composición y las proporciones de minerales que forman el desgrasante. La figura 5 muestra un aspecto de los granos de desgrasante donde se aprecian claramente las morfologías del cuarzo y de las micas.

La composición de las pastas en fases minerales es bastante uniforme en uno y otro grupo, exceptuando la presencia de clinopiroxeno (atribuido a diópsido) en todas las muestras del segundo grupo, mientras que su aparición es esporádica en el primer grupo.

De los minerales presentes hay que atribuir a la materia prima original: el cuarzo (aportado como desgrasante y con la arcilla).

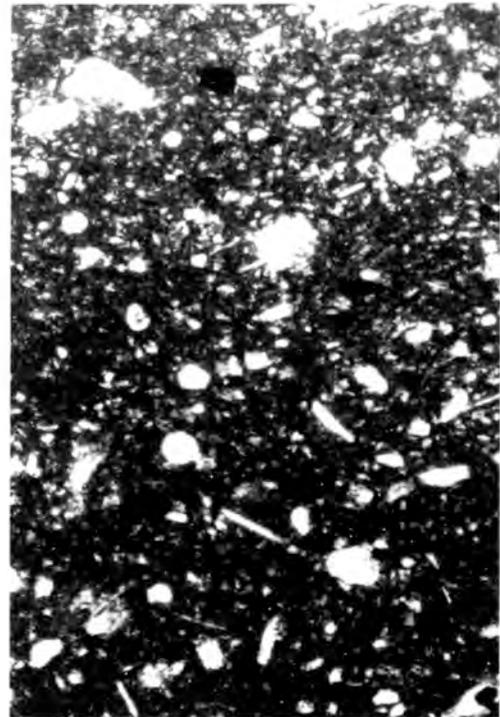


Figura 5. Microfotografía de una sección delgada de una de las muestras en la que se aprecian los granos de desgrasante formado mayoritariamente por cuarzo y mica (moscovita).

el feldespato potásico y los restos de illita, en la cual la relación de intensidades de las reflexiones 100 y 110 indican un colapsamiento de la estructura a lo largo de [100] (Handy y Gaines, 1975). La calcita hay que interpretarla como una fase de retrogradación o de contaminación durante el enterramiento. Las fases neoformadas son: una fase espine-la, probablemente con elevado contenido en Fe, silicatos de calcio (gehlenita akermanita y ocasionalmente larnita), dióxido (particularmente en las muestras del grupo II) y hematites.

La presencia de gehlenita en ambos grupos de muestras indica temperaturas de cocción ligeramente superiores a los 900°C, aunque la experiencia personal de los autores indica que puede formarse a temperaturas ligeramente inferiores en ambientes muy enriquecidos en calcio (entornos de reacción de granos de carbonato por ejemplo - Peters e Iberg, 1978). La formación de dióxido suele iniciarse hacia los 950°C con la misma salvedad citada de ambientes enriquecidos en calcio y magnesio; de hecho, la concentración de magnesio en las muestras del grupo II es superior a la del grupo I. Este resultado es congruente con la ausencia como desgrasante de granos carbonáticos de modo que estos, caso de existir, se hallan distribuidos en la pasta con lo cual la proporción Ca/Mg se vería reflejada en la formación de los correspondientes silicatos. Por otra parte, la presencia de restos de illita en casi todas las muestras indica que no han sido alcanzados los 950°C (por lo menos durante el tiempo suficiente), temperatura a la cual reacciona toda la illita.

Los datos suministrados por la espectroscopía Mössbauer ponen de manifiesto que las muestras se hallan totalmente oxidadas, y dados los elevados porcentajes de hierro en forma de hematites de bastante buena cristalinidad (>50% en la mayor parte de las muestras), probablemente fueron cocidas a temperaturas altas por encima de 900°C, temperatura a la cual el hematites cristaliza a costa de la descomposición de los minerales

de arcilla del tipo illítico, como los que forman dichas muestras (Gancedo et al., 1985; Gracia, 1977). Dos de las muestras presentan porcentajes inferiores indicando, probablemente, temperaturas ligeramente más bajas, a la vez que el valor del rompimiento cuadrupolar del doblete de Fe³⁺ presenta un valor ligeramente superior indicando la presencia de minerales de arcilla en proceso de descomposición. Dichos resultados están de acuerdo con los expuestos más arriba a partir del estudio de las fases minerales neoformadas.

Conclusiones

Los análisis realizados ponen de manifiesto la existencia de dos grupos de cerámicas claramente separados entre ellos y del resto de muestras interpretadas como importaciones. La diferencia entre estos dos grupos reside en el quimismo de la arcilla, puesto que no se ha apreciado que la composición del degasante sea distinta. Por lo tanto, hay que suponer que de una a otra época (ambos grupos están cronológicamente separados) hubo un cambio en el yacimiento de arcilla explotado. La similitud en el desgrasante no hace sino confirmar su origen común puesto que la composición de las arenas utilizadas reflejan una área fuente única.

Es de remarcar la igualdad entre ambos grupos por lo que hace referencia a la tecnología de producción. La temperatura de cocción (alrededor de los 950°C) es idéntica y los dos grupos han sido cocidos en hornos bien aireados e incluso enfriados en atmósfera oxidante. Este aspecto responde a la tradición técnica de las cerámicas sigillatas en todo el imperio (Hofmann et al., 1989; Picon, 1975).

Hay que interpretar, por lo tanto, que entre la producción de uno y otro grupo existió una interrupción de la explotación del yacimiento de arcilla o bien que ambos grupos fueron producidos por dos talleres distintos (y en distinta cronología). Ambas explicaciones justifican suficientemente el distin-

to quimismo de las pastas y la similitud del desgrasante.

Así pues, y como conclusiones, se establecen dos grupos de referencia de la producción tardo-romana de Clunia con los cuales se podrán hacer las comparaciones estadísticas necesarias con cerámicas de tipología similar localizadas en presuntos centros receptores y determinar si estas han sido producidas en Clunia o no.

Agradecimientos

Los autores quieren hacer constar su agradecimiento a los Srs. Francese Tuset y José Gurt de la Facultad de Geografía e Historia de la Universidad de Barcelona por su colaboración en la selección de las muestras estudiadas y sus indicaciones de índole histórica.

Bibliografía

- Brand, R.A. (1987): NORMOS programs.
- Echalier, C. (1984): Elements de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archaéologiques. *Doc d'Archéologie Méridional* No. especial Serie "Methodes et Techniques".
- Gancedo, J.R.; Gracia, M.; Hernandez-Laguna, A.; Ruiz-García, C.; Palomares, J. (1985): Mössbauer spectroscopic chemical mineralogical characterization of Iberic pottery. *Archaeometry* 27 (1): 75-82
- Gracia García, M. (1977): Estudio de cerámicas por espectroscopía de Mössbauer Serie Universitaria 129 Fundación Juan March, 62 pp.
- Handy, J.L. & Gaines, A.M. (1975): The thermal behaviour of clays and possible methods of determining firing temperature. *MASCA Newsletter* II(1): 4-5
- Heimann, R.B. (1982): Firing technologies and their possible assessment by modern analytical methods *In* Archaeological ceramics ed by J.S.Olin and A.D.Franklin Washington Smithsonian Inst.
- Hofmann, B.; Scheneider, G. & Vernhet, A. (1989): Some new results of early ceramic products of la Graufesenque *In* Archaeometry ed by Manitis Y. Elsevier Amsterdam Oxford New York Tokyo 5.
- Magetti, M. (1982): Phase analysis and its significance for technology and origin of ancient ceramics *In* Archaeological ceramics ed by J.S.Olin and A.D. Franklin Washington Smithsonian Inst.
- Manganelli-del-Fa', C. & Vannucci, S. (1977): Le caratteristiche petrografiche e tecnologiche della produzione ceramica *Ric.Archeol. Altomedievale e Medievale* 2-3: 297-322
- Molera, J. (1990): Característiques tècniques de les produccions ceràmiques del taller del Testar, Paterna (s. XIV). Tesis de Licenciatura. Inédita.
- Mommensen, H.; Kreuser, A. & Wbwe J. (1988): A method for grouping pottery by chemical composition. *Archaeometry* 30(2): 47-57
- Padilla, I.; Nogues, J.M^a; Molera, J. & Vendrell-Saz, M. (1989): Caracterización de la producción del taller medieval de cerámica de Casasmpons (Berga-Barcelona). *Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos, Soc. Española de Cerámica y Vidrio*. 261-263
- Palol, P. (1959): Clunia sulpicia Ciudad romana. Su historia y su presente. Diputación Provincial de Burgos.
- Palol, P. (1984): Problemes d'urbanística a la ciutat de Clunia (Burgos) després de les últimes campanyes d'excavació. *Tribuna d'Arqueologia* 1983-84: 47-51.
- Peters, T.J. & Iberg, F. (1978): Mineralogical changes during firing of Ca-rich brick clays. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57: 503-506
- Picon, M. (1973): Introduction a l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux. *Publi. Centre de Recherches sur les Techniques Gréco-Romaines* 2.
- Picon, M.; Carre, C.; Cordillani, M.L. & Vichy, M. (1975): Composition of the LaGraufesenque Banassac and Montans

- Terra Sigillata. *Archaeometry* 17(2): 191-199.
- Picon, M. (1975): Céramique antique et détermination des provenances. *Dossiers Arqueologies* 2: 85-92
- Pradell, T.; Vendrell-Saz M.; Genis M^a T. (1990): Caracterización de la cerámica proto-campaniana de Rhode (Gerona) En Congreso Español del ICOM Bilbao 1988. (En prensa).
- Pradell, T. (1986): Anàlisis de les ceràmiques campanianes originàries de Rhode. Tesis de Licenciatura. Facultat de Fisi-ques Universitat de barcelona. 100 pp.
- Rice, P.M. (1982): Pottery production classifications and the role of physicochemical analysis In *Archaeological Ceramics* ed by J.S.Olin and A.D.Franklin Washington Smithsonian Inst.
- Rice, P.M. & Saffer, M.E. (1982): Cluster analysis of mixed-level data: Pottery proveniencias an example of application. *Journal of Archaeological Science* 9(4): 395-409.
- Roca-Roumens, M. (1984): Terra sigillata Hispànica: una aproximación al estado de la cuestión. *Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada* 6: 385-410
- Vendrell, M.; Pradell, T.; Molera, J. & Aliaga, S. (1991): Proto-campanian pottery and A-Campanian ceramics: characterization of the differences between the black coatings *Archaeometry* 33(1): 109-117.
- Veniale, F. (1990) Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics In Advanced Workshop "Analytical methodologies for the Investigation of Damaged Stones" Pavia
- Widemann, F. (1980): Etudes analytiques de provenance pour la ceramique. *Dossiers de l'Archéologie* 42: 28-38
- Wilson, A.L. (1978): Elemental analysis of pottery in the study of its provenance. *Journal of Archaeological Science* 5: 219-236
- Winther-Nielsen, M.; Conradsen, K.; Heydorn, K. & Mejdahl, V. (1981): Investigation of the number of elements required for provenance studies of ceramic s In *Scientific Studies in ancient ceramics* ed by M.J.Hughes BAR Occasional Paper British Museum.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Mayo 1992

Reactividad hidrotermal de la Saponita del Cerro del Aguila (Villaluenga de La Sagra, Toledo)

Jaime CUEVAS Y Santiago LEGUEY

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco S/N. 28049 MADRID.

Abstract: Trends in hydrothermal reactivity of saponite materials from Villaluenga de la Sagra (Toledo, Spain) are studied. The aim of these research is to assess the capabilities of these materials in the sealing of highly radioactive wastes in granitic rocks.

One of the most rich saponite materials (>90%) located in this area, and characterized previously, has been used (<0.5 μm . size fraction) in two series of hydrothermal alteration assays at 175°C. First, the sample was K and Mg homoionized and treated during 15 days with KCl(0.1N) and MgCl₂(1N) solutions respectively (Water/clay ratio 20:1). By the other hand, Ca-clay (as natural sample) was treated in a similar way during 15, 30 and 60 days with KCl(0.05N), MgCl₂(0.1N) and distilled water.

The analysis of reaction products by means of DRX, Major elements chemical analysis and poorly ordered components extraction allowed us to establish as main feature the intense degradation of accessory minerals: sepiolite disappears in all runs and illite shows a drastic alteration in MgCl₂ and H₂O solutions. These facts are in accordance with amorphous SiO₂ extracted(1-2%). There is no evidence of saponite degradation as CEC remains unchanged with minor variations.

Keywords: Saponite, Hydrothermal Reactivity, Illite, Sepiolite, Madrid Basin (SPAIN)

Resumen: El presente trabajo aborda las tendencias de reactividad hidrotermal de los materiales saponíticos explotados en el área de Villaluenga de la Sagra (Toledo) con objeto de evaluar su adecuación a la función de sellado de residuos radiactivos de alta actividad en almacenamientos sobre rocas graníticas.

Se ha seleccionado uno de los materiales más ricos en saponita (>90%) localizados en estudios previos de caracterización de la zona, utilizando la fracción <0.5 μm . en el desarrollo de dos series de ensayos de alteración hidrotermal a 175°C. Por una parte, la muestra fue homoionizada en K y Mg, y tratada durante 15 días con disoluciones de KCl(0.1N) y MgCl₂(1N) respectivamente (relación arcilla/disolución : 1:20). Por otro lado, la muestra homoionizada en Ca (simulando la muestra natural) fue tratada de forma similar durante 15, 30 y 60 días, utilizando KCl(0.05N), MgCl₂(0.1N) y H₂O destilada.

El estudio de los productos de reacción mediante DRX, análisis químico de los elementos mayoritarios, y extracción de fases amorfas ha permitido establecer como hecho más significativo la intensa degradación de los minerales accesorios: de sepiolita en todos los casos, y de illita en los ensayos con disoluciones magnésicas o H₂O destilada, relacionándose con la producción de sílice amorfa (1-2% SiO₂). No existen evidencias de una importante degradación de la saponita en función de la escasa variación en la capacidad de cambio de la muestra.

Palabras Clave: Saponita, Reactividad Hidrotermal, Illita, Sepiolita, Cuenca de Madrid.

Introducción

En los últimos tres años se han realizado estudios encaminados a la investigación de algunas bentonitas españolas y su adecuación a la función de sellado de residuos radiactivos de alta actividad en el diseño de su almacenamiento en rocas graníticas. (Linares et al., 1989). El uso de bentonitas constituidas esencialmente por esmectitas de tipo montmorillonítico ha sido

estudiado extensamente en la última década. (Pusch, 1985; Allen & Wood, 1987).

El principal problema a investigar en estos materiales aborda la longevidad de sus propiedades fisicoquímicas originales suponiendo que la actividad del almacenamiento perdurase durante tiempos del orden de 10.000 a 20.000 años alcanzándose temperaturas máximas de 150-180°C en los primeros 100 años, (Atabeck et al., 1988; Bucher & Muller Vonmoos, 1989). Las posibles reacciones de transformación de la esmectitas en otros filosilicatos no expandibles, fundamentalmente illita y clorita, causarían la pérdida de su potencial de hinchamiento y su capacidad de intercambio catiónico que permite a estos materiales ser utilizados como barrera fisicoquímica en el transporte de radionucleidos..

La dirección de los procesos de transformación de los minerales esmectílicos está ligada a la deshidratación de su región interlamina en función de la fijación irreversible de K (ilitización), o bien de la intercalación de hidróxidos de Mg o Al (cloritización), (Eberl, 1978). Ambos procesos exigen el incremento de la carga tetraédrica mediante la sustitución de Si por Al en capa tetraédrica, y por consiguiente la liberación de Si en el medio de reacción.

Eberl et al. (1978), han estudiado la reactividad hidrotermal (250-500°C) de saponitas naturales y geles de composición saponítica en ensayos de 30 días con una relación agua:arcilla 1:1. Estos autores utilizan especies con Na, K, Ca y Mg como

cationes de cambio, y obtienen únicamente saponita junto con talco como producto secundario. Whitney (1983) estudió este mismo sistema utilizando tiempos de reacción de 200 días y temperaturas entre 300 y 550°C encontrando una gran diferencia de reactividad entre saponitas con Na y Ca y la K-saponita. La saponita con K reacciona a partir de 400°C generando interstratificados flogopita-saponita y talco que sufren desmezcla por encima de 500°C. Las saponitas con Na y Ca presentan una mínima reactividad generando pequeñas proporciones de talco e interstratificados clorita-saponita.

Koizumi & Roy (1959) e Iiyama & Roy (1963) relacionan la estabilidad térmica de las saponitas con la ocupación completa de todos los huecos estructurales. Eberl et al. (1978) añaden a este factor la imposibilidad de creación de carga en capa octaédrica por sustitución del Mg por cationes de menor carga. Estos hechos podrían explicar su gran estabilidad térmica con respecto a montmorillonitas puras, cuya alteración a fases illíticas se detecta en pocos días a temperaturas superiores a los 250°C, (Howard & Roy, 1985; Whitney & Northrop, 1988).

Los datos de laboratorio contrastan con las observaciones realizadas por Chang et al. (1986) en secuencias diagenéticas de arcillas saponíticas donde estiman en torno a 70°C la temperatura a la que se producen transformaciones hacia interstratificados clorita-esmectita, de aquí el interés de realizar estos experimentos con muestras naturales.

El presente trabajo forma parte de los primeros estudios realizados sobre alteración hidrotermal, con soluciones de K y Mg, de esmectitas magnésicas de tipo saponita que se explotan en la Cuenca de Madrid (Galán et al., 1986; Leguey & Doval, 1987; Cuevas, 1992). Estos materiales han sido tomados en consideración como posible barrera fisicoquímica dentro de los materiales bentoníticos en los países de la Comunidad Económica Europea (Karnland & Pusch, 1990).

Materiales y Métodos

Materiales

Se han caracterizado numerosas muestras de arcillas saponíticas en el área de Villaluenga de la Sagra (Toledo) (Cuevas, 1990). Su composición mineralógica está casi exclusivamente constituida por saponita (30-90%), illita (5-20%) y sepiolita (0-70%). Se ha seleccionado una de las muestras más ricas en saponita (A-II), utilizando la fracción <0.5 μm , para la realización de diferentes experimentos en condiciones hidrotermales. Esta fracción presenta un contenido en esmectita en torno al 95% junto con illita y trazas de sepiolita. El contenido en illita se ha estimado en un 5% a partir de la fórmula estructural media calculada para la muestra homoionizada en Ca (ver tabla 5), y considerando un grado de ocupación de K de $1.5\text{eq.}/\text{O}_{20}+(\text{OH})_4$ en una illita pura (Newman & Brown, 1987). En el cálculo de la fórmula estructural se ha considerado la totalidad del Fe como Fe^{3+} , el cual es mayoritario en la constitución de las arcillas caracterizadas (Galán et al., 1986).

En la figura 1 se muestran los difractogramas orientados y solvatados en etilenglicol, así como el agregado calentado a 550°C , característicos de esta muestra.

Métodos

Se han realizado dos series de experimentos, por una parte, la fracción <0.5 μm fué homoionizada en K y Mg saturando la muestra con disoluciones 1N de los cloruros correspondientes (Bain & Smith, 1987). Estas muestras fueron tratadas con KCl 0.1N y MgCl 1N respectivamente durante 15 días a 175°C en reactores de presión con cámara de teflón de 25cc., utilizando una relación arcilla/disolución 1:20 (0.75g./15ml). La disolución en contacto con la suspensión arcillosa fué extraída y repuesta cada 5 días determinando K, Mg y SiO_2 disuelta. Por otro lado, la arcilla homoionizada en Ca, simulando la muestra natural, fué tratada en condi-

ciones similares durante 15, 30, y 60 días utilizando disoluciones 0.05N en KCl, 0.1N en MgCl y H_2O destilada analizando las fases sólida y líquida en cada tratamiento.

La fase arcillosa, una vez terminada la reacción, y extraída la disolución, fue examinada mediante DRX. Por otra parte, fué saturada en Na, realizando el análisis químico de los elementos mayoritarios (Esquema de Shapiro y Brannock (Jeffery & Hutchison, 1983) y la extracción de Al_2O_3 y SiO_2 amorfos (Na_2CO_3 0.5M en frío, (Smith & Mitchel, 1987).

La capacidad de cambio total y el K que permanece fijado irreversiblemente se ha calculado a partir de los análisis químicos de la muestra sódica expresando los resultados

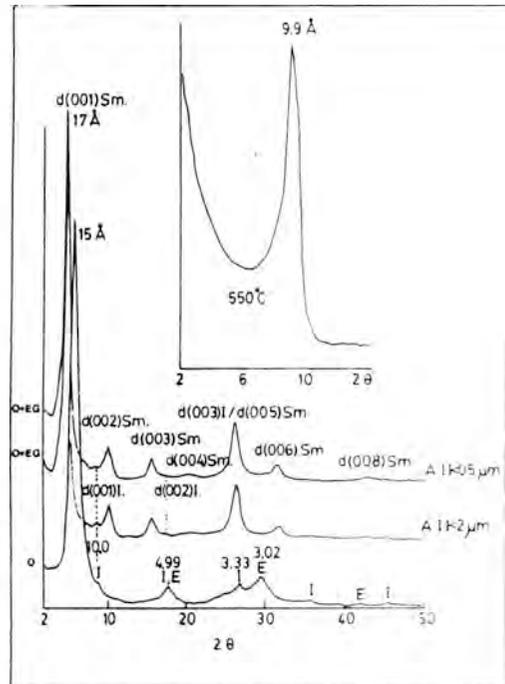


Figura 1: Difractogramas característicos de Agregado orientado secado al aire (O), solvatado con etilenglicol (O+EG, en fracción <2 μm .) y calcinado a 550°C . de la muestra A-II. Los datos referentes a los espaciados característicos con etilenglicol se encuentran en las Tablas 2 y 3. I: Illita, E: Esmectita.

como meq./100g. de K y Na con respecto al peso calcinado de la muestra.

El estudio en DRX se realizó sobre el agregado orientado y solvatado en etilenglicol utilizando suspensiones de 50mg.de muestra/1ml. en todos los casos para la preparación del agregado orientado. Las determinaciones se efectuaron en un difractómetro SIEMENS D-500 (Cu K α) con una velocidad de barrido de 1° 2 θ /min (0.03 2 θ /2s) con rendijas de divergencia y recepción de 1° y 0.15° respectivamente. Los ensayos a 15, 30 y 60 días con H₂O destilada. y MgCl₂ (0.05N) se examinaron en las mismas condiciones en un difractómetro Philips PW 1140.

Resultados

En la planificación de los diferentes ensayos de alteración se han intentado establecer las tendencias de reacción de la saponita en cuanto a los posibles fenómenos de cloritización o ilitización. Para ello se han tenido en cuenta las temperaturas máximas esperadas en los almacenamientos de residuos activos (175°C) así como el quimismo más favorable en cuanto a las posibles transformaciones (incorporación de Mg y K). Dada la presencia de Ca de forma importante en el complejo de cambio de la muestra natural se han realizado ensayos sobre la muestra cálcica en condiciones semejantes, en cuanto al quimismo, durante períodos de tiempo mayores.

Sistemas K-saponita y Mg-Saponita

En la figura 2 se presentan los difractogramas orientados y solvatados con etilenglicol de las muestras tratadas durante 15 días a 175°C. En ambas muestras se aprecia la desaparición del pequeño pico a 12Å correspondiente a la sepiolita. Sin embargo presentan diferencias notables en cuanto al comportamiento del mineral ilitico. Los parámetros medidos en DRX figuran en la tabla 1. En la muestra magnésica tratada con MgCl₂ 1N, el pico a 10Å desaparece prácticamente además

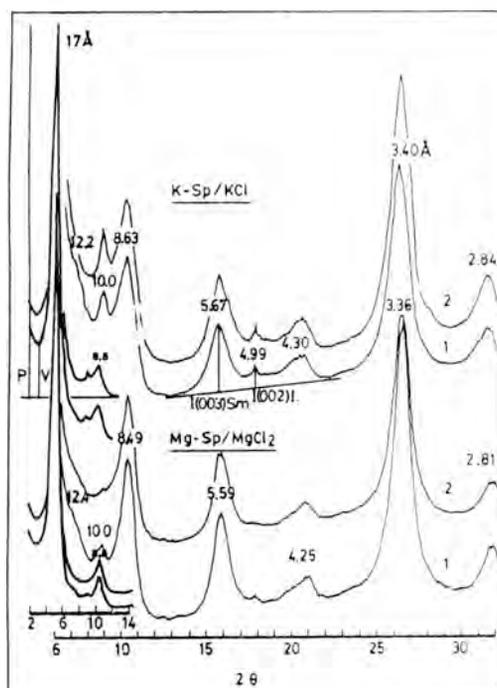


Figura 2: Difractogramas de agregado orientado solvatado en etilenglicol de la muestra saturada en K⁺ (K-Sp) y Mg⁺⁺ (Mg-Sp). 1: Muestras sin tratar. 2: Muestras Tratadas a 175°C durante 15 días con disoluciones 0.1N KCl y MgCl₂ 1N respectivamente. V/P: medida de la relación valle/Pico del espaciado basal. I(003)Sm, I(002)Il.: Medida de la relación I(002)Il./I(003)Sm.

de producirse un sensible descenso de intensidad en el pico a 3.3Å (d(005)Sm, d(003)il.). En la muestra potásica tratada de forma similar con KCl 0.1N se observa el fenómeno opuesto, ya que se ven reforzadas las reflexiones anteriormente descritas además de producirse un agudamiento de los picos de ilita, lo que indica probablemente un proceso de recristalización de este mineral en medio potásico.

La muestra potásica sin tratar presenta un ligero desplazamiento hacia ángulos más bajos de los picos de la esmectita, aunque el valor del espaciado basal calculado a partir de las reflexiones indicadas en la tabla 1 presenta una regularidad similar. Por otro

Tabla 1.

parámetros DRX	muestra natural	MgCl2 .1N		KCl2 .1N	
		A	B	A	B
d(001)Sm.	17.0	16.9	16.9	17.0	17.0
d(002)A	8.49	8.48	8.49	8.64	8.65
d(003)	5.60	5.59	5.60	5.67	5.66
d(004)	-	4.25	4.26	4.31	4.32
d(006)	2.81	2.81	2.81	2.84	2.84
X	16.89	16.88	16.90	17.10	17.10
σ	0.09	0.08	0.10	0.12	0.13
d(001)Il.	10.03	10.06	-	10.03	9.99
d(002)A	-	-	-	4.99	4.99
I(002)Il	-	-	-	-	-
I(003)Sm	0.11	0.10	-	0.30	0.27
V/P	0.16	0.15	0.16	0.21	0.22
Tc (Sm) Å	96	96	94	84	87

Tabla 1: Parámetros medidos en difracción de RX. sobre las muestras tratadas a 175 °C durante 15 días. Sm: Esmeclita, Il: Ilita. X: media, σ : desviación estandar. V/P: relación Valle/Pico en el espaciado basal. Tc: Tamaño del cristalito en Å. A/Muestra sin tratar. B/Muestra tratada

lado, tanto la relación I(002)Il/I(003)Sm (Srodon, 1981) como la relación Valle/Pico (V/P, Inoue et al., 1989) se incrementan probablemente debido al incremento del componente ilítico (colapsamiento de algunas láminas) o a efectos de interstratificación desordenada incipientes.

En cuanto a las determinaciones realiza-

das en la disolución en contacto con la muestra destaca la importante cantidad de sílice disuelta, sobresaturada en relación a la solubilidad de la sílice amorfa a 25°C (60-130 mg./l., Williams et al., 1985), (Tabla 2). Este dato es consecuente con el incremento en la sílice amorfa extraíble en los ensayos hidrotermales, que alcanza valores del 2.6% en el ensayo magnésico. Esta sobresaturación se observa en las tres alícuotas analizadas en función del tiempo a la vez que se comprueba el efecto de disolución de la ilita y sepiolita por la presencia de cantidades significativas de K y Mg en los respectivos ensayos.

En la tabla 2 se muestra la cantidad de K que permanece fijado irreversiblemente, así como la capacidad de cambio, la cual no se ve afectada por los procesos de disolución de ilita (ensayo magnésico) o fijación de K (ensayo potásico). Este hecho implicaría una mayor reactividad de los minerales accesorios con respecto a la fracción saponítica.

Sistema Ca-saponita

Se ha estudiado la evolución de la muestra saturada en Ca sometida a tratamientos en medios más diluidos (KCl 0.05N, MgCl 0.1N y H₂O destilada) y durante periodos mayores de tiempo (Hasta 60 días) y a 175°C, con

Tabla 2

t/días	pH	meq/100g	mg/l	amorfos		meq/100g	
				SiO2%	Al2O3%	CEC	K _{Fij}
Mg ⁺⁺ 1N	I . F	K ⁺ l.	SiO2	SiO2%	Al2O3%	CEC	K _{Fij}
5	6.6 -	1.8	237	*0.44	*0.01	*105.8	*10.2
10	- -	4.2	316	-	-	-	-
15	- 5.6	1.6	167	2.60	0.01	103.6	7.7
K ⁺ 0.1N	I . F	Mg ⁺⁺ l.	SiO2				
5	8.4 -	4.2	238	-	-	-	-
10	- -	3.2	366	-	-	-	-
15	- 7.3	2.8	177	1.21	0.03	104.6	13.4

Tabla 2: Análisis de la disolución de la muestra A-II <5 µm. saturada en K y Mg tratada a 175°C durante 15 días. pH (I,F): Inicial y Final. K⁺ l., Mg⁺⁺ l.: potasio y magnesio liberados del material arcilloso. CEC: Capacidad de cambio total. K_{Fij}: potasio fijado irreversiblemente. *: valores para la muestra sin tratar.

objeto de obtener resultados en un entorno más próximo a las condiciones naturales.

A/ Disoluciones potásicas:

En los perfiles de difracción obtenidos (Figura 3). no se aprecian modificaciones significativas en cuanto a la evolución de la illita, si bien la sepiolita se ve degradada al igual que en los ensayos anteriores. Tanto las relaciones Valle/pico como la relación de intensidades $I(002)/I(003)_{Sm}$ (Tabla 3) se incrementan en menor proporción que en el ensayo anterior, permaneciendo la regularidad del espaciado basal en los mismos términos que la muestra natural. Sólomente en el ensayo con la disolución 0.1N en 15 día aparece una variación ligeramente mayor.

Una característica importante a destacar en la utilización de un medio más diluido, es la aparición de una banda ancha en la región de $22-24^\circ 2\theta$ (Figura 3, difractograma 4) visiblemente mayor en el ensayo a 60 días, correlacionable con una mayor producción de sílice y aluminio amorfo en función del tiempo (Tabla 4). Por otra parte, se observa un ligero aumento de la capacidad de cambio a la vez que disminuye sensiblemente la liberación de Ca en el ensayo a 60 días.

B/Disoluciones Magnésicas y tratamiento en H₂O destilada.

En la figura 4 se pueden observar los difractogramas correspondientes a los tratamientos con $MgCl_2(0.1N)$ (1,2 y 3) y H₂O destilada (2' y 3'). En ambos casos se observa la degradación de illita y sepiolita, así como un progresivo ensanchamiento de los picos de la saponita a la vez que disminuye su intensidad. Este hecho es especialmente significativo en el tratamiento con H₂O destilada, donde se aprecia con más claridad la presencia de la banda difusa entre $20-22^\circ 2\theta$ (3'). Estos efectos se reflejan en la disminución del tamaño de cristalito en ambos tratamientos en 60 días, así como en el aumento de la relación V/P y en la menor regularidad del espaciado basal. (Tabla 3)

Los valores para la sílice amorfa son

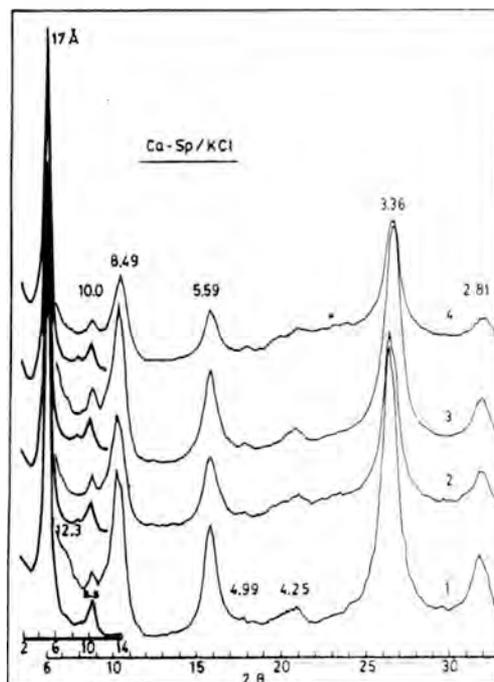


Figura 3: Difractogramas de agregado orientado solvatado en etilenglicol de la muestra saturada en Ca^{++} (Ca-Sp.). 1: Muestra sin tratar. 2 y 3: Muestras tratadas a $175^\circ C$ durante 15 días con disoluciones 0.05N y 0.1NKCl respectivamente. 4: Muestra tratada durante 60 días con KCl 0.05N. *: banda difusa $22-24^\circ 2\theta$.

similares a los ensayos potásicos (Tabla 4), si bien el aluminio es algo más elevado debido a la degradación de las fases illíticas. Este dato contrasta con la escasa variación en el K fijado irreversiblemente, lo que implicaría la posibilidad de una disminución drástica en el tamaño cristalino de la illita sin que llegara a su degradación completa.

Tendencias en la evolución cristalocósmica

En la Tabla 5 Se muestran los análisis químicos realizados sobre muestras seleccionadas en los tratamientos. La fórmula cristalocósmica se ha calculado sobre la base de la celda unidad de la esmectita, corrigiendo los

Tabla 3.

parametros DRX	muestra natural	KCl .05N		.10N	*MgCl2 .10N		*H2Od.	
		15d	60d	15d	15d	60d	15d	60d
		d(001)Sm.	17.0	16.9	17.0	17.0	17.0	17.1
d(002)Å	8.49	8.47	8.49	8.50	8.54	8.58	8.55	8.55
d(003)	5.60	5.59	5.60	5.61	5.62	5.64	5.63	5.61
d(004)	-	4.24	4.24	4.26	-	-	-	-
d(006)	2.813	2.81	2.81	2.81	2.81	2.83	2.82	-
X	16.89	16.89	16.91	16.91	16.95	17.04	17.00	17.01
σ	0.09	0.08	0.08	0.10	0.11	0.11	0.11	0.15
d(001)Il.	10.03	9.95	9.95	10.00	-	-	-	-
d(002)Å	-	4.99	4.98	4.98	-	-	-	-
I(002)Il I(003)Sm	0.11	0.14	0.17	0.18				
V/P	0.16* 0.23*	0.18	0.19	0.18	0.24	0.26	0.23	0.30
Tc(Sm) Å	96* 90	96	96	96	87	80	90	80

Tabla 3: Parámetros medidos en difracción de RX. sobre las muestras tratadas a 175°C durante 15 y 60 días. Sm: Esmeclita, Il: Illita. γ: desviación estandar. V/P: relación Valle/Pico en el espaciado basal. Tc: Tamaño del cristalito en Å, d.: tiempo(días), *: Medidas realizadas en el difractor Philips PW 1140.

Tabla 4

t/días	pH		meq/100g		mg/l	amorfos		meq/100g		
Ca/K K .1N	I	F	Mg ⁺⁺ ₁	Ca ⁺⁺ ₁	SiO2	SiO2%	Al2O3%	CEC	K _{fij}	
15	8.2	7.7	1.2	52.0	225	0.97	0.04	109.9	10.9	
30	-	7.6	1.8	26.6	212	1.06	0.03	108.4	11.0	
60	-	7.0	1.8	30.8	149	1.16	0.04	106.7	11.0	
15	8.4	7.6	2.4	16.8	191	1.27	0.07	109.6	12.0	
Ca/Mg Mg .1N	I	F	K ⁺ ₁	Ca ⁺⁺ ₁	SiO2	SiO2	Al2O3	CEC	K _{fij}	
15	7.5	6.6	0.8	64.8	357	1.36	0.09	-	-	
30	-	6.5	1.8	66.2	185	0.81	0.05	-	-	
60	-	6.1	2.3	63.8	212	1.08	0.08	86.6	9.4	
H2Od.			Mg	K	Ca	SiO2	SiO2	Al2O3	CEC	K _{fij}
15	8.5	8.2	2.8	.0	11.2	106	1.42	0.09	-	-
30	-	8.2	4.6	.6	15.0	164	1.16	0.09	-	-
60	-	7.6	2.4	.8	4.0	174	1.34	0.08	102.3	9.8

Tabla 4: Análisis de la disolución de la muestra A-II <5 μm, saturada en Ca y tratada a 175°C durante 15, 30 y 60 días. pH (I,F): Inicial y Final. Ca⁺⁺, K⁺, Mg⁺⁺ l.: Calcio, potasio y magnesio liberados del material arcilloso. CEC: Capacidad de cambio total. K_{fij}: potasio fijado irreversiblemente. Ca/Mg: disoluciones magnésicas, Ca/K: disoluciones potásicas.

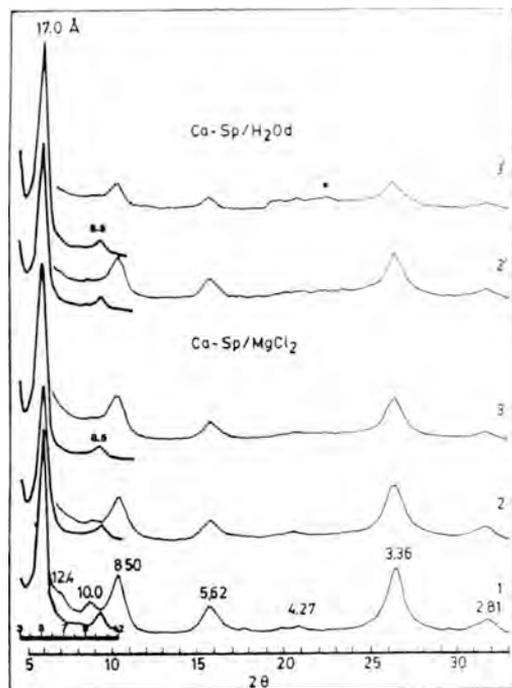


Figura 4: Difractogramas de agregado orientado solvatado en etilenglicol de la muestra saturada en Ca^{++} (Ca-Sp.). 1: Muestra sin tratar. 2, 2': Muestras tratadas durante 15 días a 175°C con disoluciones de MgCl_2 0.1N y H_2O destilada respectivamente. 3, 3': tratamientos a 60 días con las mismas disoluciones.

análisis para los valores de SiO_2 y Al_2O_3 amorfos.

En los tratamientos potásicos se observan mínimas variaciones con respecto a la muestra original sin que se produzcan modificaciones significativas en cuanto a incrementos de carga y fijación de K.

La incorporación de magnesio en los tratamientos, provoca un aumento de la ocupación de Mg en capa octaédrica, lo que podría interpretarse como un indicador de la tendencia de la reacción. En el ataque de la muestra magnésica tratada con disolución de Mg, se observó una disolución selectiva de la sílice, lo que provoca un incremento en la carga tetraédrica, no viéndose modificada la capacidad de cambio. Sin embargo la disolu-

ción de Al_2O_3 , algo más elevada en los tratamientos de la muestra previamente saturada en Ca, se traducen en una disminución de carga al incrementarse la ocupación del Mg, viéndose reducida la capacidad de cambio.

Discusión de resultados

Dentro de las condiciones experimentales estudiadas no se han podido observar modificaciones importantes en cuanto a las características de la fase saponítica, siendo los minerales accesorios los que sufren una degradación notable coherente con la producción de fases amorfas.

La reactividad detectada en el conjunto de los ensayos se puede resumir en varias observaciones:

A/ En General:

- Descenso del pH aproximadamente en una unidad.
- Rápida disolución de sílice manteniendo valores similares en los rangos de tiempo y concentraciones estudiadas como consecuencia de su equilibrio con la sílice amorfa producida.
- Degradación de las trazas de sepiolita.
- Ligero descenso del tamaño cristalino de la saponita en relación con los medios de alteración más diluidos.

B/ Sistema K-Saponita

- Incremento de la intensidad y agudizamiento de los picos de difracción de RX correspondientes a la illita.
- Mantenimiento de las características cristaloquímicas medias del material original.

C/ Sistema Mg-Saponita

- Máxima producción de sílice amorfa en la reacción Mg - Mg-saponita.
- Intensa degradación de illita y sepiolita.
- Incremento del grado de ocupación de Mg en capa octaédrica y ligera disminución en la capacidad de cambio.

Tabla 5

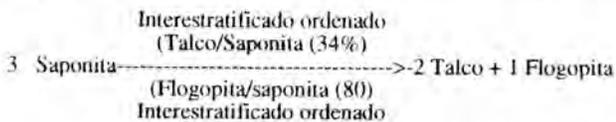
	sin tratar	MgCl ₂ 1N	KCl 0.1N	MgCl ₂ 0.1N	KCl 0.05N
	175°C 15 días			175°C 60 días	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺ *	
%					
SiO ₂	47.80	48.64	50.20	50.48	49.64
Al ₂ O ₃	5.86	5.86	6.20	5.65	5.83
Fe ₂ O ₃	2.09	2.15	2.29	2.16	2.28
MgO	20.27	20.83	20.80	21.38	20.56
CaO	2.40	-	-	-	-
Na ₂ O	-	2.57	2.68	2.26	2.77
K ₂ O	0.38	0.29	0.52	0.36	0.46
ppc	19.86	16.37	18.58	17.23	16.67
total	98.66	98.92	99.06	99.52	98.21
SiO ₂ (am)	0.44	2.60	1.21	1.08	1.27
Al ₂ O ₃ "	0.01	0.01	0.03	0.08	0.07
O ₂₀ (OH) ₄					
Si ^{IV}	7.42	7.31	7.41	7.47	7.43
Al ^{IV}	0.58	0.69	0.59	0.53	0.57
Al ^{VI}	0.50	0.40	0.51	0.47	0.48
Fe ^{VI}	0.25	0.26	0.26	0.25	0.26
Mg ^{VI}	4.73	4.93	4.69	4.83	4.71
X ⁺	0.80	0.79	0.79	0.66	0.81
K ⁺	0.08	0.06	0.10	0.07	0.09
CEC**	105.8	104.6	103.6	88.6	109.6
Kfij	9.3	7.7	13.4	9.4	12.0

Tabla 5: Fórmula estructural de la muestra de partida y de los productos de algunos ensayos seleccionados calculada a partir de los análisis químicos corregidos para los componentes amorfos. Ca²⁺*: muestra homoionizada en calcio sometida al tratamiento correspondiente. **: Tanto la capacidad de cambio total(CEC), como el potasio fijado (Kfij) se expresan en Meq/100g. de arcilla calcinada, habiéndose calculado a partir del análisis químico de los productos homoionizados en Na.

Los mecanismos de transformación descritos para las saponitas se centran, a temperaturas por debajo de los 450°C, en la producción de interestratificados como intermedios de la reacción. Whitney (1983), en medio potásico, establece la transformación hacia mica(1), a temperaturas de 400-450°C, como

una desmezcla flogopita-talco a partir de geles saponíticos de composición ideal Na_{0.3}Mg₃Si_{3.67}Al_{0.33}O₁₀(OH)₂, similar a las sintetizadas por Koizumi and Roy (1959), estables en el rango de 700-800°C.

(1) Saponita - Mica (Whitney, 1983):



Este mecanismo supondría un enriquecimiento de la saponita en Al y Fe al disolverse Si y Mg que constituirían la fase de talco final. Este autor comprobó la mayor

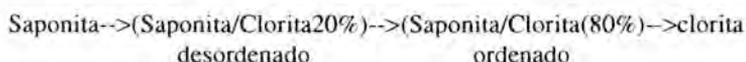
reactividad de este sistema frente a las saponitas con Ca y Na, cuya evolución produce mínimas cantidades de clorita a 500-550°C. En nuestro caso, trabajando en unas condi-

ciones favorables a los procesos de disolución (relación agua/sólido 20/1), no se observaron más que ligeros incrementos en la relación Valle/pico ($d(001)Sm$) que pudieran ser característicos del inicio de una interstratificación desordenada Ilita/esmectita, aunque este efecto también se observa en mezclas puras con ilita (Srodon, 1981)

La composición de la saponita estudiada está en el entorno de la composición ideal descrita aunque en un término algo más aluminico. El hecho de no contener cantidades importantes de hierro puede ser un factor

importante de estabilidad al no verse afectada por posibles procesos redox. En este sentido, Chang et al., (1986), establecen mecanismos de transformación hacia clorita en su estudio de ambientes diagenéticos con sedimentos ricos en saponita. Las saponitas estudiadas por estos autores presentan una relación Fe/Mg en capa octaédrica en el rango de 0.9 a 1.1 exponiendo el siguiente mecanismo de transformación (2):

(2) saponita/clorita (Chang et al., 1986):



En la muestra estudiada por nosotros no se observa ningún desplazamiento en espaciado de 17\AA (Reynolds, 1989) hacia valores más bajos indicador de la posible presencia de interstratificado.

Los subproductos de ambas reacciones, considerando mecanismos de disolución/precipitación, siendo móviles todos los componentes, incluyen la liberación de Si y protones (Hower et al. (1976); Chang et al. (op. cit)). Ambas características son observadas en los tratamientos de la muestra estudiadas, si bien, tanto la polimerización de la sílice, la adsorción de esta sobre la superficie de las esmectitas o su acomplejamiento con Mg pueden suponer la liberación de protones (Williams et al., 1985).

La existencia de minerales accesorios susceptibles de alteración hace que los productos de reacción (componentes amorfos y sílice disuelta) no presenten tendencias continuas que se puedan examinar desde un punto de vista cinético. En este sentido se requerirían mayores tiempos de reacción para poder observar la evolución y envejecimiento de estas fases, así como las posibles transformaciones diagenéticas que pudiera sufrir la saponita.

Los ligeros cambios observados en el tamaño cristalino de la saponita no inciden visiblemente sobre sus propiedades de adsor-

ción, aunque pudieran ser una etapa precursora hacia su alteración, siendo importante su estudio para establecer conclusiones definitivas en cuanto a su longevidad en el tiempo.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido posible gracias a la financiación obtenida de la empresa ENRESA, y se encuadra en el proyecto "Investigación de Bentonitas como Materiales de Sellado".

Referencias

- Allen, C.C. & Wood, M.I. (1988): Bentonite in Nuclear Waste Disposal: A Review of Research in Support of the Basalt Waste Isolation Project. *Appl. Clay. Sci.*, 3, 11-30.
- Atabek, R., Lajudie, A. Lechelle, J. and Pusch, R. (1988): Field Experiment with Cannister Embedding Clay Under Simulated Repository Conditions. Workshop on Artificial Clay Barriers for High level Radioactive Waste Repositories, Lund, Sweden, October, Roland Pusch Ed. OECD/NEA. SKBF/KBS, 24-34.
- Bain, D.C. and Smith, B.F.L. (1987): Chemical Analysis. In "A Handbook of Deter-

- minative Methods in Clay Mineralogy". M.J. Wilson Ed. Blackie and Son Ltd. Glasgow and London, 248, 271.
- Bucher, F. and Muller Vonmoos, M. (1989): Bentonite as Containment Barrier for the Disposal of Highly Radioactive Wastes. *Appl. Clay Sci.*, **4**, 157-178.
- Chang, H.K., Mackenzie, F.T., Schoonmaker, J.(1986): Comparisons between the Diagenesis of Dioctahedral Smectite and Trioctahedral Smectite, Brazilian Offshore Basins. *Clays and Clay Minerals.*, **34**., 407-423.
- Cuevas, J. (1992): Caracterización de esmectitas magnésicas de la Cuenca de Madrid como materiales de sellado: Ensayos de alteración hidrotérmica Publicación técnica Núm. 04192. ENRESA.
- Eberl, D.(1978): Reaction Series for Dioctahedral Smectites. *Clays and Clay Minerals.*, **26**, 327-340.
- Eberl, D.D., Whitney, G. & Khoury, H.(1978): Hydrothermal Reactivity of Smectite., *American Mineralogist.*, **63**, 401,409.
- Galán, E., Alvarez, A. & Esteban, M.A. (1986): Characterization and Technical Properties of a Mg-Rich Bentonite. *Appl. Clay Sci.*, **1**, 295-309.
- Howard, J.J. & Roy, D.M. (1985): Development of Layer Charge and Kinetics of Experimental Smectite Alteration. *Clays and Clay Minerals.*, **33**, 81-88.
- Hower, J, Eslinger, E., Hower, M.E., & Perry, E.A. (1976): Mechanism of Burial Metamorphism of Argillaceous Sediment: Mineralogical and Chemical Evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* **87**, 725-737.
- Iiyama, J.T. & Roy, R. (1963): Unusually Stable Saponite in The System Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Clay Minerals Bulletin*, **29**, 161, 171.
- Inoue, A., Bouchet, A., Velde, B. and Meunier, A. (1989): Convenient Technique for Estimating Smectite Layer Percentage in Randomly interstratified Illite/Smectite Minerals. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 227-234.
- Jeffery, P.G. & Hutchison, D. (1983): Chemical Methods of Rock Analysis. Pergamon Series on Analytical Chemistry. Pergamon Press. 379 p.
- Karland, O. & Pusch, R. (1990): Development of clay characterization methods for use in repository design with application to a natural Ca-Bentonite clay containing a redox front. SKB Technical report. 90-42, 39 pp.
- Koizumi, M. & Roy, R.. (1959): Synthetic Montmorillonoids With Variable Exchange Capacity. *American Mineralogist.* **44**., 788, 805.
- Leguey, S. & Doval, M. (1987): Libro Guia de Excursiones. Euroclay 87. Sevilla., 139-179.
- Linares, J. et al. (1989). Spanish Activities in the Field of Backfilling and Sealing. A Preliminary Study of some Spanish Sedimentary (Madrid Basin) and Hydrothermal (Almería) Bentonites. En: Sealing of Radioactive Waste Repositories. Procc. NEA/CEC Workshop. OECD. Ed. Paris. 318, 332.
- Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987): The Chemical Constitution of Clays. In Chemistry of Clay and Clay Minerals. A.C.D. Newman Ed. Mineralogical Society Monograph nº8. Longman Sci. Tech. London. pp. 1-129.
- Pusch, R. (1985): Final Report of the Buffer Mass Test. Vol.III. Chemical and Physical Stability of the Buffer Materials. STRIPA Project. IRAP. 85513. Internal Report. OECD/NEA. SKBF/KBS.
- Reynolds, R.C. (1989): Mixed-Layer Chlorite Minerals. En, Hydrous Phyllosilicates. *Rew. Miner. Mineralogical Society.* **17**, pp. 601-629.
- Smith, B.F.L. & Mitchell, B.D. (1988): Characterization of Poorly Ordered Minerals by Selective Chemical Methods. In "A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy". M.J. Wilson Ed. Blackie and Son Ltd. Glasgow and London, 275-292.
- Srodon, J. (1981): X-Ray Identification of

- Randomly interstratified Illite-Smectite in Mixtures with Discrete Illite. *Clay Minerals.*, **16**, 297-304.
- Williams, L.A., Parks, G.A. & Crerar, D.A. (1985): Silica Diagenesis, I. Solubility Controls. *J. Sedim. Petr.*, **55**, 301-311.
- Whitney, G. (1983): The Hydrothermal Reactivity of Saponite. *Clays and Clay Minerals.*, **31**, 1-8.
- Whitney, G. & Northrop, H.R.. (1988): Experimental Investigation of the Smectite to Illite Reaction: Dual reaction Mechanisms and Oxigen-isotope systematics. *American Mineralogist.*, **73**, 77-90.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Marzo 1992

Mineralogía de la fracción inorgánica asociada a los lignitos garumnienses de Berga (Barcelona)

Maite, GARCIA-VALLES; Salvador, MARTINEZ-MANENT y Marius, VENDRELL-SAZ,

Dpt. de Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.
c/ Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona.

Abstract: The Tremp Formation of a Garumnian sequence placed in the Berga zone (Central Pyrenees) is analyzed. The coal beds studied constitute an organic sequence placed in the bottom of this Formation. The mineral phases determined appear intimately associated with macerals and in layers within the organic matter. Their nature and the moment of their sedimentation are related with the depositional environment. The mineral matter content in the Garumnian subbituminous lignite from the Pyrenees has been identified by using different analytical techniques such as: OM, SEM-EDX and XRD. The inorganic matter determined is mainly formed by carbonates. There are a good diagenetic correlation between the inorganic matter diagenesis and the organic matter maturity. Relationships determined among inorganic-organic phases in the Garumnian lignite from central Pyrenees indicate a low-grade transformation, consequence of a low lithostatic pressure.

Key words: mineral, inorganic matter, coal, subbituminous, transformation, Pyrenees.

Resumen: Los lignitos Garumniense de la Formación Tremp en la zona de Berga presentan una proporción de materia inorgánica asociada a la propia fracción orgánica. En este trabajo se estudia la presencia de esta fracción inorgánica y su distribución, por medio de MO, SEM-EDAX y XRD, y se establece una relación entre el grado evolutivo de las fases minerales y la materia orgánica. Estas fases se encuentran dispersas, rellenando cavidades celulares y/o concentrada en lechos de diversa potencia. Su distribución es monótona y uniforme. Su composición es fundamentalmente carbonatada. El grado de transformación de la fracción inorgánica ha sido bajo, correlacionable con el bajo rango evolutivo de la fracción orgánica, atribuible a que estos materiales se han visto sometidos a presiones litostáticas poco importantes.

Palabras clave: fracción inorgánica, carbón, subbituminoso, transformación, Pirineo.

Introducción

Los materiales organógenos estudiados forman parte de la unidad estructural del Pirineo (fig. 1). Corresponden al tramo inferior del Garumniense de la Formación Tremp localizada, en la zona de Berga (Barcelona). Este tramo está constituido por la parte superior de la Formación Margas de Perles y la parte inferior-media del Miembro Margas de

Sant Corneli, a la base del cual se incluye el nivel guía denominado popularmente "nivel cementos".

La caracterización mineralógica es significativa en la determinación de la historia geoquímica y sedimentológica; a la vez que influye en el interés industrial de las rocas (rendimiento energético, impacto ambiental, etc.).

Los lignitos garumnienses de Berga,

determinados como subbituminosos (García-Vallés, 1990), presentan una importante proporción de materia inorgánica que en ocasiones es sinéctica a su formación y en otras tiene un origen epigenético.

El material analizado en este trabajo corresponde a minas de cielo abierto, afloramientos y sondeos.

Metodología experimental

En este estudio se han utilizado los siguientes métodos experimentales: 1) microscopía óptica de reflexión y transmisión en la caracterización mineralógica y determinación macerática; 2) microscopía electrónica de

barrido (JEOL modelo JSM-840), dotado de espectrometría de energía dispersada de rayos-X -LINK-, que permite analizar químicamente las partículas que se observan en la imagen, diferenciar las fases orgánicas de las inorgánicas, y observar las diversas morfologías; 3) la difracción de rayos-X se ha empleado también en la determinación mineralógica, permitiendo la cuantificación de las diferentes fases cristalinas presentes en base al modelo de Chung (1974/75), con patrón interno de fluorita, excepto para la fases arcillosas, que se han cuantificado como sistema cerrado contra el cuarzo, con la preparación de las muestras de acuerdo con lo expuesto por Moore y Reynolds (1989).

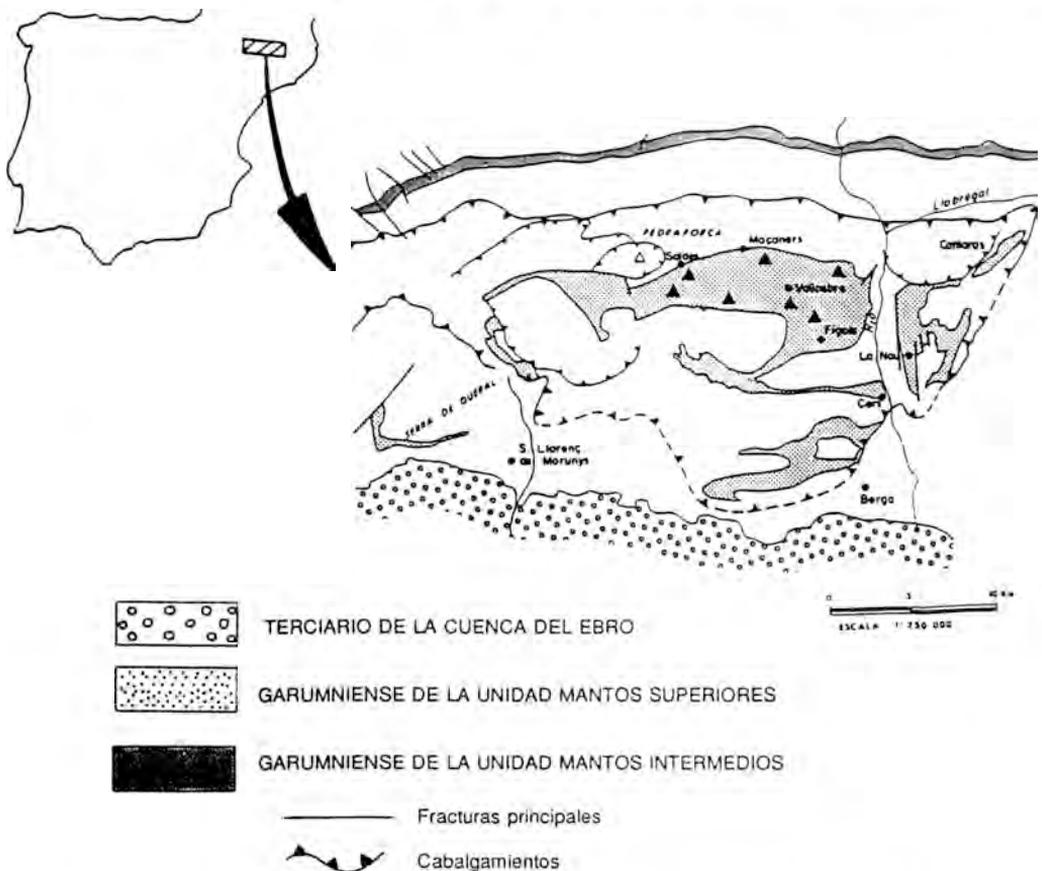


Figura 1. Marco geológico, según Seguret (1972) y localización de los afloramientos de los materiales Garumnianos estudiados del Pirineo Central Catalán.

Resultados y discusión genética

Fracción mineral

En general, la fracción mineral determinada mediante las técnicas anteriormente descritas presenta: o bien un tamaño menor a 20 μ cuando se encuentra íntimamente ligada a la orgánica; o mayor de 100 μ , masiva, formando bandas, nódulos y concrecciones.

Silicatos:

En la génesis de silicatos del tipo arcilla y cuarzo asociados a carbones, se ha establecido que provienen de los materiales inorgánicos que contenía el medio deposicional original (Spears, 1987). Stach et al. (1982) añaden una interacción orgánica producida por el ácido silícico que impregna las membranas celulares de los fragmentos vegetales, el cual se descompondría y liberaría sílice y alúmina amorfas en el interior de la turbera, constituyendo los precursores de los silicatos (sílice biogénica).

Los minerales identificados dentro del grupo de los silicatos son:

Minerales de arcilla. Generalmente, se encuentran interestratificados en medio de la fracción orgánica. Su concentración está estrechamente relacionada con la génesis de la propia turbera. Así pues, cuando las arcillas de origen detrítico llegan a los bordes de la turbera pantanosa, los ácidos húmicos de esta provocan su rápida floculación y su concentración en los extremos del pantano (McCabe, 1984; Miller y Given, 1987). Las condiciones químicas del medio deposicional influyen sobre el tipo de mineral arcilloso que se formará: en los medios de aguas dulces se favorece la alteración de las esmectitas, illitas y otros minerales de la arcilla a caolinita (Renton, 1982). Navale y Saxena (1989) atribuyen la presencia de caolinita, motmorillonita e illita a un clima húmedo; mientras que los carbones muy ricos en illita se asocian a un origen marino (Bustin et al., 1985). Lo cual nos lleva a atribuir las arcillas estudiadas a un origen propio de un medio depo-

sicional pantanoso: turberas pantanosas en un clima húmedo, corroborado por la composición macerática (García-Vallès, 1990).

La caolinita singenética determinada se halla relleno algunas de las cavidades celulares de las fusinitas (foto. 1) o en pequeños lechos, lo cual permite afirmar la contemporaneidad entre la deposición de la fase mineral y la orgánica. También se encuentra diseminada en forma difusa en la fracción orgánica; en este caso, se le atribuye un origen vegetal. Por ello, en este estudio, consideramos que la caolinita determinada es propia de un medio deposicional no marino, como puede ser la turbera pantanosa donde se forma el carbón.

La fracción illítica se encuentra mezclada con la caolinita, en proporciones muy inferiores a ésta. La illita se utiliza también como parámetro del rango evolutivo en sedimentos organógenos, estableciendo una correlación entre su cristalinidad y el poder reflectante de la vitrinita (Lyons et al., 1989).



Foto 1. Cuerpo orgánico estructurado (fusinita) con las cavidades celulares rellenas de arcilla (A) (SEM).

Las arcillas garumnienses de Berga presentan una escasa proporción de illita, indicando un bajo grado de transformación, correlacionable con los valores de los parámetros de reflectancia de la vitrinita ($0,35-0,45\% R_{\max}$), de temperatura máxima de pirólisis Rock-eval (430°C) y de poder calorífico ($> 24 \text{ MJ}$) referidos a la fracción orgánica (García-Vallès, 1990). No obstante, esta correlación no es total, hay que tener presente que la transformación térmica de la materia orgánica es más rápida en tiempo y volumen que la materia mineral.

Finalmente, se detecta de manera esporádica la presencia, no significativa, de clorita. Su diferenciación se ha realizado a través de difracción de rayos-X y espectroscopía de infrarrojos. La clorita se considera como mineral secundario, producto de la alteración de la caolinita, debida al enriquecimiento en iones alcalinos en el medio.

Cuarzo. Es un mineral abundante en los materiales estudiados, llegando a ser mayoritario en determinados niveles. Generalmente, se encuentra asociado a los minerales de la arcilla. Su origen puede ser vegetal y/o singenético. Se han determinado dos tipos distintos de cuarzo: detrítico y microcristalino. El cuarzo detrítico se introduce en el medio deposicional y contribuye al deterioramiento de los vegetales, localizándose particularmente en el tramo superior del Mb. Sant Corneli, lo cual indica una continentalización del ambiente. El cuarzo microcristalino es de origen vegetal y su génesis está ligada a la secreción de sílice amorfa que producida por ciertos vegetales que forman parte del medio deposicional (Cohen et al., 1987). En estos materiales, se encuentra asociado a la materia orgánica, rellenando cavidades celulares (foto. 2) y porosidades de las masas gelatinosas de los depósitos de la propia turbera. La precipitación secundaria de sílice es debida a la evaporación de las aguas de la turbera producida por cambios climáticos y/o incendios puntuales, coincidiendo con la génesis de la fusinitas (García-Vallès, 1990). En general, la abundancia en



Foto 2. Cavidad orgánica rellena de cuarzo microcristalino (SEM).

cuarzo microcristalino, la presencia de caolinita asociada a la fase orgánica y la ausencia generalizada de illita permite afirmar, al igual que Ligouis (1988), que la génesis de sílice está ligada a un origen vegetal.

Sulfuros:

El contenido de azufre en un carbón es variable, oscila entre un 0.1-10% (Gluskoter y Simon, 1968). El azufre de los sulfuros puede tener dos orígenes: orgánico e inorgánico, aunque no siempre se puede determinar. El azufre inorgánico de la piritina singenética, formada al inicio y/o durante los procesos de humificación, es el resultado de la reducción bacteriana anaeróbica de los sulfatos de las aguas de la turbera donde tiene lugar la sedimentación, la maceración y la carbonificación de la materia vegetal (Hatch et al., 1976; Lyons et al., 1989b). En condiciones de fermentación anaeróbica, intervienen las bacterias sulfato-reductoras que pro-

vocan la transformación en sulfuro, el cual se combina con el hierro que existe en los sedimentos detríticos de la turbera original (Spears, 1987). El contenido en hierro no se limita a la formación de pirita, pero su ausencia, en zonas donde se producen carbonatos, inhibe su formación (Berner, 1984).

La diferenciación entre azufre orgánico e inorgánico se ha realizado mediante microscopía electrónica (foto 3), conjuntamente con el sistema de análisis de la energía dispersada. En general, el azufre orgánico que forma parte de las moléculas constituyentes de la materia orgánica se encuentra distribuido de manera homogénea, mientras que el azufre inorgánico, está asociado al hierro, formando pirita. En general, la cantidad de pirita, y con ella el azufre inorgánico, es baja en los materiales estudiados; mientras que el azufre orgánico, es abundante. Esta estimación nos permite afirmar que la proporción

de Fe^{2+} no ha variado durante los estadios de formación de la turbera que darán lugar a los actuales carbones (Casagrande 1987). También, se ha determinado también, la presencia de pirita epigenética, localizada en pocos niveles e incorporada al sedimento después de la compactación del carbón, ocupando las fracturas originadas en ésta. Se considera como producto de la acción bacteriana de postenterramiento (Hill et al. 1980). La mayor parte de pirita determinada se presenta en forma de:

- Cristales euhedricos, de hábito idiomórfico (2-10 μ) aislados o reagrupados en la matriz orgánica o rellenando cavidades fusiníticas. Se trata de pirita singenética producto de la sustitución y/o relleno de tejidos vegetales (foto 3).
- Cuerpos framboidales, agregados cristalinos euhedricos de pirita (0,5-5 μ) dispuestos ordenada o caóticamente,

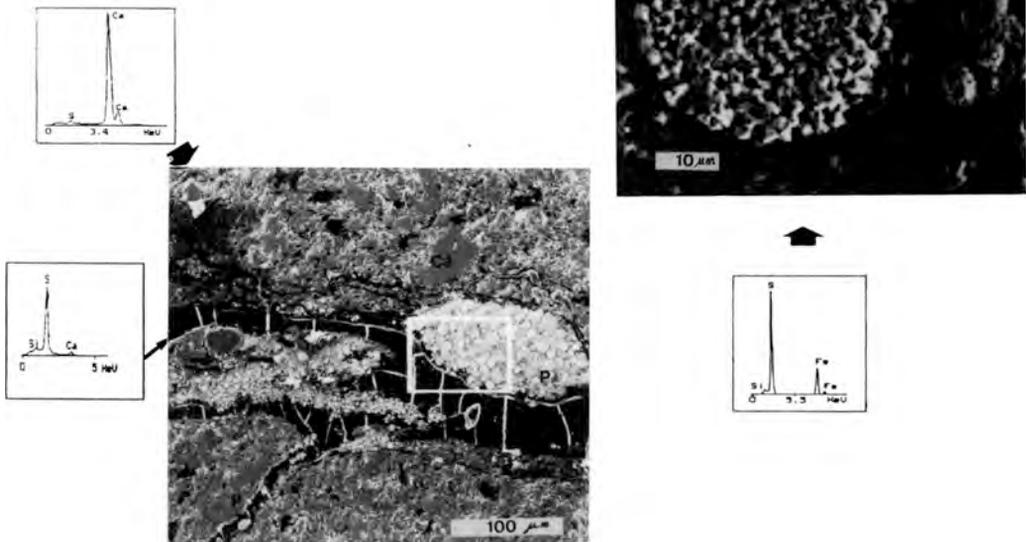


Foto 3. Aspecto general. En medio de la matriz carbonática (ver espectro microanálisis) se aprecia un cuerpo orgánico alargado con azufre orgánico formando parte de su estructura, zonas piritizadas - framboides de pirita (detalle de los framboides)- y pirita relleno cavidades orgánicas (SEM).

formando cuerpos botroidales. A veces, en los pequeños agregados, no se aprecian los individuos cristalinos: vemos entonces sólo la morfología botroidal (20-30 μ) (foto 3). Su presencia indica condiciones ambientales muy reductoras.

- Pirita rellenando cavidades celulares orgánicas y/o fracturas de contracción de la vitrinita, o bien, substituyendo fragmentos de conchas de calcita y/o de materia orgánica (foto 4).

Carbonatos:

Constituyen la fracción inorgánica más abundante de los materiales estudiados. Alternan con la fracción orgánica en lechos de potencia variable (foto 5), o bien están íntimamente ligados a ella. Estos carbonatos son

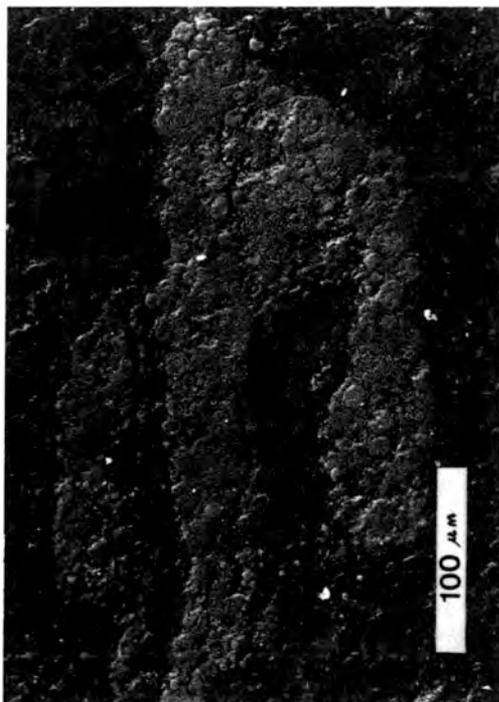


Foto 4. En una matriz fundamentalmente carbonática se observa un cuerpo orgánico piritado, en el se ha producido la substitución, materia orgánica-materia mineral (SEM).

mayoritariamente calcita y, de forma minoritaria, ankerita. Son propios de un ambiente de aguas dulces, resultado de una precipitación en el medio deposicional que originó la turbera. Parte de la precipitación de estos carbonatos es producto de la putrefacción bacteriana y descomposición parcial de la materia vegetal, que facilitó la fuga de anhídrido carbónico.

En esta fracción carbonatada se pueden diferenciar minerales de primera formación y otros formados en estadios posteriores -precipitación secundaria-, que rellenan cavidades y fracturas. En el primer caso se incluye la matriz (micrita y/o esparita) y los fragmentos de conchas de organismos (ostrácosos, carofitas y moluscos).

Sulfatos:

Son especies minerales muy escasas en los materiales estudiados. Se aprecia la pre-



Foto 5. Alternancia de lechos de materia orgánica (MO), en algunos casos diferenciables los macerales tipo cutinita (Cu), y conchas de calcita. Se aprecian también algunos framboides de pirita dispersos (SEM).

Tabla I. Relación de la fracción mineral determinada asociándole en cada caso su génesis

FASES MINERALES		Origen	
SILICATOS	Arcillas	Caolinita	<u>singenética</u> : en lechos, rellenando cavidades celulares (fusinitas). <u>vegetal</u> : diseminadas en medio de la fracción orgánica.
		Illita	producto de transformación al aumentar la presión y la temperatura.
		Clorita	transformación de la caolinita. Enriquecimiento del medio en iones alcalinos.
	Cuarzo	Detritico	<u>singenética</u> : en niveles orgánicamente pobres.
		Microcristalino	<u>vegetal</u> : rellena cavidades celulares.
SULFUROS	Pirita	<u>epigenética</u> : acción bacteriana de posenterramiento. En fracturas de retracción, rellenando cavidades y substituyendo la fracción orgánica.	
CARBONATOS	Calcita	singenética y epigenética.	
	Ankerita	epigenética.	
SULFATOS	Bassanita	producto de manipulación.	
	Jarosita	meteorización de la pirita.	

sencia puntual de sulfato cálcico (bassanita) y sulfato de hierro (jarosita). La génesis de jarosita en estos ambientes ha sido interpretada por Palacios et al. (1989) como producto de la meteorización de la pirita, mientras que la bassanita puede ser el resultado de la deshidratación parcial del yeso en la manipulación de la muestra (Hill et al., 1988).

En la tabla I quedan resumidas las distintas composiciones mineralógicas determinadas y el origen atribuible a cada una de ellas.

Distribución de la fase mineral

La fracción inorgánica que, conjuntamente

con la orgánica, forma las facies estudiadas tiene, en general, una distribución bastante homogénea y uniforme. Ocasionalmente, se pueden establecer dominios variables de las diferentes fases minerales, debido a pequeños cambios en las condiciones ambientales que ha sufrido el medio deposicional y/o en los procesos diagenéticos posteriores a su deposición.

La cuantificación de las fases minerales mayoritarias queda reflejada en la tabla II. La distribución y cuantificación de la fracción mineral se han realizado en base a los distintos niveles estratigráficos analizados. En general, el cuarzo y la calcita, son los mine-

Tabla II. Cuantificación de la fracción mineral en cada uno de los niveles garumnienses analizados.

Minerales	Miembro St. Corneli (techo)						
	Máximo	Mínimo	σ	Mediana	X	X-2 σ	X+2 σ
Cuarzo	59.10	0.00	15.89	5.83	14.13	9.66	18.60
Calcita	100.00	0.00	32.73	37.83	39.89	30.69	49.10
Pirita	21.55	0.00	3.19	3.10	1.11	0.21	2.01
Arcillas	35.36	0.00	7.62	3.26	5.74	3.60	7.88
Miembro St. Corneli (base)							
Cuarzo	83.00	0.00	17.79	12.00	16.33	12.92	19.74
Calcita	100.00	0.00	26.49	17.75	25.25	20.18	30.33
Pirita	22.72	0.00	3.23	0.50	1.73	1.19	2.35
Arcillas	21.79	0.00	5.54	4.19	5.87	4.81	6.94
Nivel "Cementos"							
Cuarzo	10.29	3.56	2.46	6.27	6.53	3.94	9.12
Calcita	85.86	61.16	10.89	74.94	73.67	62.25	85.11
Pirita	1.09	0.00	0.48	0.34	0.42	0.08	0.94
Arcillas	4.52	0.00	1.96	1.00	1.63	0.42	3.70
Formación Perles							
Cuarzo	27.29	14.00	4.92	20.20	19.66	14.50	24.82
Calcita	55.46	27.31	11.93	36.99	38.42	25.90	50.95
Pirita	1.19	0.00	0.42	0.59	0.65	0.25	1.10
Arcillas	3.69	0.00	1.30	2.39	2.24	0.87	3.61

rales mayoritarios determinados en este estudio, mientras que los minerales de arcilla y la pirita se encuentran en menor proporción, de aquí que los consideremos como subordinados; finalmente, la aparición esporádica de ankerita, bassanita y jarosita hace que las consideremos como minerales accesorios.

Formación Perles. Se caracterizan por ser pobres en materia orgánica. Están constituidos por una matriz micrítica en la que se aprecian abundantes restos de conchas de calcita, fundamentalmente esparita (fragmentos de gasterópodos, lamelibranquios, ostrácodos, y carofitas). También se determina una pequeña cantidad de ankerita diagenética.

Nivel "Cementos". Este nivel es, un poco más rico en materia orgánica que el anterior. La fracción inorgánica mayoritaria continúa siendo la calcita, que constituye la matriz - fundamentalmente micrítica- y los restos de conchas fósiles. Al igual que en el tramo anterior, diferenciamos una pequeña cantidad de pirita (< 1%); que, en este caso, está substituyendo algunas de las conchas fósiles, inicialmente de calcita.

Miembro Sant Corneli. Se trata del nivel organógeno por excelencia. Los tramos basal y medio están constituidos, fundamentalmente, por una alternancia de niveles parcial o totalmente orgánicos y otros inorgánicos.

Hacia techo del miembro hay un dominio de esta última fracción. La composición inorgánica de este miembro incluye como minerales mayoritarios, de mayor a menor proporción: calcita -micrítica y restos fósiles; cuarzo y pirita, esta última en pequeña proporción (máximo en un 10% en algún caso). Como fracción minoritaria: caolinita e illita (esta última < 1% del total de la fracción mineral). Y finalmente, como accesorios: clorita, ankerita, jarosita y bassanita. Desde el punto de vista de la fracción inorgánica, el Mb. Sant Corneli es algo heterogéneo.

El tramo basal y medio presenta una mayor variabilidad mineralógica que el tramo superior, este último es casi homogéneo. A pesar de esta dispersión, existe un claro dominio de la calcita. En general, la proporción de piritas es baja.

Los tramos medio-superior y superior del Mb. Sant Corneli es de carácter fundamentalmente inorgánico. En ellos, la proporción de materia orgánica es inexistente o nula. Apreciamos una dispersión mineral menor que en el tramo inferior. Se trata de lechos carbonáticos y, en menor proporción, de cuarzo, formando lechos pequeños y esporádicos de cuarzo detrítico. También se determinan algunos minerales subordinados como: pirita y ankerita, y minerales accesorios como caolinita y bassanita.

Transformación mineral

Paralelamente a la evolución orgánica, se ha producido una transformación de la fracción mineral, dando lugar a minerales de neoformación. Los minerales de arcilla son los que mejor reflejan esta diagénesis mineral: al aumentar la subsidencia, y con ella el enterramiento, las arcillas se transforman dando lugar a arcillas secundarias. En un primer estadio desaparecen las esmectitas, coincidiendo con valores de reflectancia de la vitrinita entre 0.35-0.45%, mientras que en un segundo episodio lo hace la caolinita. A su vez, una pequeña parte de caolinita se transforma en clorita. Así pues, ha tenido

lugar una fase diagenética con suficiente fuerza como para provocar la desaparición de la esmectita, pero insuficiente para la transformación de la caolinita en illita; esta ha sido puntual y minoritaria, y sólo en algunas muestras se ha producido el decrecimiento en el contenido en caolinita a expensas del incremento en illita y clorita. La pequeña proporción de ankerita nos indica una pobre transformación del carbonato cálcico.

Otro tipo de correlación se establece a través del índice de cristalinidad de la illita, determinar a partir de la anchura a media altura del pico 001, valor muy bajo que coincide con el grado evolutivo de la fracción orgánica. A su vez, la transformación calcita-ankerita es también muy baja. Al establecer este tipo de relaciones -entre la evolución de la fracción orgánica y la inorgánica- hemos de tener en cuenta que la actuación de una misma variable transforma más rápidamente la materia orgánica que la inorgánica. Por ello se pueden detectar minerales con importantes retardos evolutivos respecto a la evolución macerálica.

Conclusiones

La fracción inorgánica -asociada a los lignitos subbituminosos de Berga- presenta una distribución monótona y uniforme, y se localiza en medio de la orgánica, dispersa o rellenando cavidades celulares, o bien está concentrada en lechos de diversa potencia, en función del medio deposicional. Está constituida por: silicatos, azufre orgánico, sulfuros, carbonatos y sulfatos. Atribuimos los carbonatos a un ambiente deposicional de aguas dulces, precipitados en el propio medio que origina la turbera pantanosa. Tan solo a los carbonatos de la Fm. Perles y Nivel "cementos" se les atribuye a un origen marino y salobre, respectivamente.

El grado de transformación de la fracción inorgánica ha sido bajo: los minerales de la arcilla han sufrido una fase diagenética con suficiente fuerza como para provocar la desaparición de la esmectita, pero no para

transformar la caolinita en illita. Este último cambio y el de la caolinita a clorita, han sido puntuales y poco significativos. A la vez, hemos establecido una correlación entre la fracción arcillosa (desaparición de las esmectitas) y la materia orgánica (reflectancia 0.35-0.45 %). Otra correlación diagenética la establecemos mediante el bajo índice de cristalinidad de la illita, que se corresponde con el bajo grado evolutivo de estos materiales, los cuales se han visto sometidos a presiones litostáticas poco importantes.

Agradecimientos

Queremos agradecer muy especialmente a CHEVRON OIL COMPANY la financiación de este trabajo.

También significamos nuestro agradecimiento a FECSA por facilitarnos el muestreo de los sondeos y minas de cielo abierto; al Dr. Alberto Saéz de la Universitat de Barcelona por su asesoramiento estratigráfico; a la Sra. Trinitat Pradell su colaboración en los aspectos experimentales, y a los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona la colaboración de los análisis de difracción de rayos-X y microscopía electrónica.

Bibliografía

- Berner, R.A. (1984): Sedimentary pyrite formation: an update. *Geoch. Cos. Acta*, **48**: 60-615
- Bustin, R.M.; Cameron, A.R.; Grieve, D.A. & Kalkreuth, W.D. (1985): Coal Petrology: principles, methods, and applications. *Geol. Assoc. Canada. Short Course N.*, **3**: 230 pp.
- Casagrande, D.J. (1987): Sulphur in peat and coal. En Scott, A.C. (ed) Coal and Coal-bearing strata: recent advances. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **32**: 87-105.
- Chung, F.H. (1974a): Quantitative interpretation of XRD patterns of mixtures. I. Matrix flushing method for quantitative multi-component analysis. *J. Appl. Cryst.*, **7**: 519-525.
- Chung, F.H. (1974b): Quantitative interpretation of XRD of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. Appl. Cryst.*, **7**: 526-531.
- Chung, F.H. (1975): Quantitative interpretation of XRD of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J. Appl. Cryst.*, **8**: 17-19.
- Cohen, A.D.; Spackman, W. y Raymond Jr., R. (1987): Interpreting the characteristics of coals seams from chemical, physical and petrographic studies of peat deposits. From Scott Ed.: Recent Adv. Geol. Soc. Sp. Publis., **32**: 107-124.
- García-Vallès, M. (1990): Caracterització inorgànica i orgànica dels lignits garumians del Pirineu central català. Tesis Doctoral.
- Gluskoter, H.J. y Saimon, J.A. (1968): Sulfur in Illinois coals. III. *St. Geol. Surv. Circ.*, **432**: 1-28
- Hatch, J.R. et al. (1976): Sphalerite in coals from the Illinois basin. *Econ. Geol.*, **71**: 613-624.
- Hill, P.A.; Nanndi, B.S. y Sinclair, P.D. (1980): Petrographic constituents and mineral matter in Hat Creek Coal their effects on combustion. *Geol. Assoc. Canada (II). Abs.*, 60.
- Ligous, B. (1988): La grap couche de Bourran du bassin Stéphanois de Decazeville (Aveyron). Petrologie et environnements de depot du charbon. T.D., Univ. Orleans. 341
- Lyons, P.C. y otros (1989a): Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from rank series from the eastern United States. *Int. J. Coal Geol.*, **13**: 481-527.
- Lyons, P.C. y otros (1989b): Marine origin of pyritic sulfur in the Lower Bakersfown coal bed, Castleman coal field, Maryland (USA). *Inter. J. of Coal Geol.*, **12** (1-4): 329-348.
- Mc. Cabe, P.J. (1984): Depositional environments of coal and coal-bearing strata. *Spec. Publs. Int. Ass. Sediment.*, **7**: 132.

- Miller, R.N. y Given, P.H. (1987): The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. II. Minerals, and major and minor element profiles, in four seams. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **51** (5): 1311-1322.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C.Jr. (1989): X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.
- Navale, G.K.B. y Saxena, R. (1989): An appraisal of coal petrographic facies in Lower Gondwana (Permian) coal seams of India. *Int. J. Coal Geol.*, **12**: 553-588.
- Palacios, J.M. et al. (1989): Estudio de la materia mineral de dos carbones procedentes de la cuenca minera de Teruel mediante diferentes técnicas analíticas. *Bol. Geol. Min.*, **100**:149-159.
- Renton, J.J. (1982): Mineral matter in coal. En "Coal Structure". Ed. Meyers 283-326.
- Seguret (1972): Etude tectonique des nappes et séries décollées de la partie central du versant sud des Pyrénées. *Pub. USTELA, sér. Géol. Struct.*, 2. Montpellier.
- Spears, D.A. (1987): Mineral matter in coals, with special reference to the Pennine coalfields. *Geol. Soc. Sp. Publi.*, **32**: 171-185.
- Stach, E. y otros. (1982): Coal Petrology, 3rd, 535 pp. Gebruder B. B.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Junio 1992

Evolución mineralógica del terciario de la Cuenca del Ebro en el sector Tudela-Arnedo

José M. GONZALEZ LOPEZ, Constanza FERNANDEZ-NIETO, Arsenio MUÑOZ, Francisco LOPEZ AGUAYO.

Dpto. Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. Plaza San Francisco, s/n. 50009 Zaragoza.

Abstract. Three Neogene tectosedimentary units (TSU) of western sector of Ebro basin have been studied in four profiles: Serrezuela, Lodosa, Pradejón and Tudela. Facies belong to alluvial systems and lacustrine evaporitic associated areas, in an endorreic basin.

Mineralogical study of fine levels in each unit was basically developed, if well mineralogy of some sandy levels was also included. The mineralogical associations point out the detritic character of these sediments, in which illite is the predominant clay mineral. The crystallochemical parameters of this mineral support this hypothesis.

Variations in calcite/dolomite ratio in the different units reveals important changes in their depositional environments. The chemical minerals/detritic minerals ratio indicates variations in the relative position of the different profiles versus source area. A lateral shifting with the time of evaporitic zones has been deduced.

The comparative study of mineralogical and sedimentological evolution points out several differences of behaviour between the profiles, which can be attributed to a different relative position in the sedimentary dispositive.

Key words: Clay minerals, carbonates, tectosedimentary units (TSU), Ebro basin, Tertiary.

Resumen: Se estudian tres unidades tectosedimentarias (UTS) neógenas (A_3 , A_4 y A_5) del sector occidental de la cuenca del Ebro, representadas por los perfiles de Serrezuela, Lodosa, Pradejón y Tudela. Las facies corresponden a una sedimentación en sistemas aluviales relacionados lateralmente con áreas lacustres de carácter evaporítico.

El estudio mineralógico se realizó básicamente sobre los niveles finos de cada unidad, complementándose con el análisis de algunos niveles arenosos. Las asociaciones mineralógicas encontradas ponen de manifiesto que se trata de sedimentos de carácter fundamentalmente detrítico, con la illita como mineral de la arcilla predominante. Los parámetros cristalquímicos medidos en este mineral apoyan esta hipótesis.

La relación entre calcita y dolomita varía en las diferentes unidades, lo que permite indicar la existencia de cambios importantes en el medio de depósito. De la razón químicos/detríticos se deduce una variación en la distalidad relativa de los diferentes perfiles, observándose un desplazamiento lateral en el tiempo de las áreas evaporíticas.

El estudio comparado de la evolución mineralógica y sedimentológica pone de manifiesto algunas diferencias de comportamiento para los distintos perfiles, atribuibles a su diferente posición relativa en el dispositivo sedimentario.

Palabras clave: Minerales arcilla, carbonatos, unidades tectosedimentarias (UTS), Cuenca Ebro, Terciario.

Introducción

El sector navarro de la Cuenca del Ebro fue descrito inicialmente desde un punto de vista estratigráfico y sedimentológico por Riba y Pérez Mateos (1962), quienes establecieron una serie que abarca desde el Eoceno superior marino hasta el Mioceno superior. Trabajos posteriores de Riba (1964) y Crusafont et al. (1966) completaron la serie tipo. Recientemente, Pérez et al. (1988) abordan el estudio de este área aplicando la metodología del análisis tectosedimentario, estableciendo sobre el "yacente paleógeno" cuatro unidades tectosedimentarias (UTS) descritas como $N_1 - N_4$, correlacionándolas posteriormente (Pérez, 1989) con las definidas en sectores más orientales de esta cuenca. Por último, Muñoz (1991) ha diferenciado en esta región ocho UTS descritas como $A_1 - A_8$.

Desde un punto de vista mineralógico y petrológico los antecedentes más completos corresponden a Salvany (1989) que estudia las formaciones evaporíticas de Navarra y La Rioja. No obstante, los antecedentes más directos de mineralogía y análisis de cuencas

en el Ebro corresponden a González Martínez et al. (1986), Mata et al. (1988 y 1989) y González López et al. (1990), todos ellos correspondientes a sectores más orientales de esta cuenca.

En este trabajo se aborda el estudio de la mineralogía como instrumento de análisis de cuencas, tratando de comparar la evolución mineralógica con la sedimentológica e intentando particularmente en la utilidad que el tratamiento estadístico de la mineralogía tiene en la individualización de las unidades tectosedimentarias.

Estratigrafía y sedimentología

La zona estudiada forma parte del sector occidental de la Cuenca del Ebro (Fig. 1), reconociéndose materiales terciarios desde el Paleógeno al Neógeno. En este trabajo se han seleccionado cuatro perfiles: Lodosa, Serrezuela, Pradejón y Tudela, en los que aparecen representadas el techo de la UTS A_3 , la UTS A_4 y la parte inferior de la UTS A_5 .

Perfil de Lodosa: Está integrado por la parte superior de la UTS A_3 , con evolución

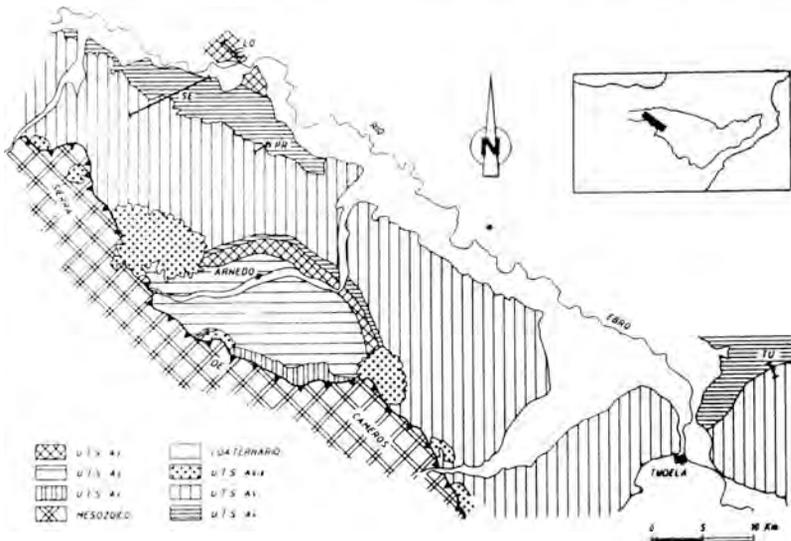


Figura 1. Esquema cartográfico y localización de los perfiles. SE = Serrezuela; LO = Lodosa; PR = Pradejón; TU = Tudela.

LODOSA

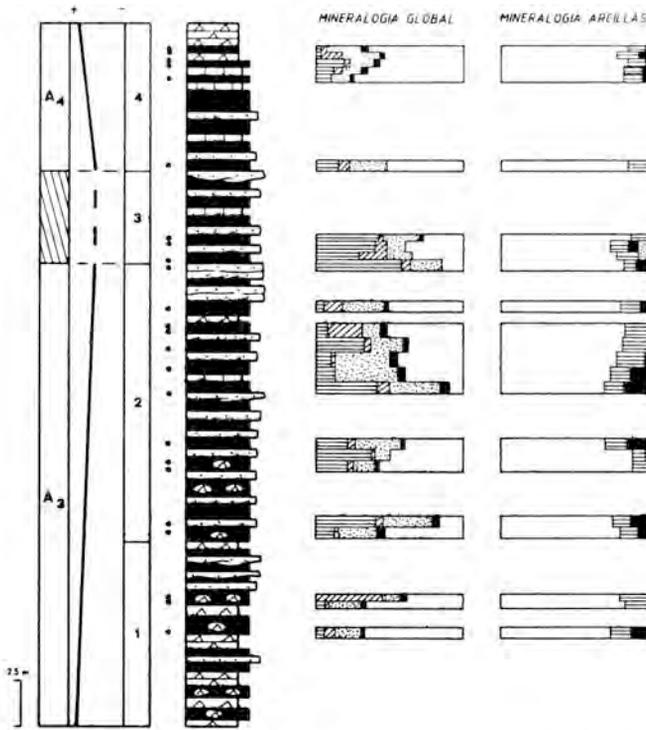


Figura 2. Perfil estratigráfico de Lodosa y composición mineralógica de las muestras seleccionadas.

vertical granocreciente y parte inferior de la A₄, con evolución granodecreciente, existiendo una zona intermedia que no presenta una polaridad vertical definida en cuyo interior se localiza el límite entre ambas unidades tectosedimentarias.(fig.2)

La unidad A₃ está constituida por un tramo inferior terrígeno-yesífero integrado por lutitas marrones con abundantes nódulos de yeso, yesos laminares y areniscas finas, y un tramo superior fundamentalmente terrígeno con lutitas anaranjadas con intercalaciones de nódulos de yeso, areniscas anaranjadas o grises y localmente calizas grises y yesos nodulosos blancos. El tramo tercero está constituido por lutitas y areniscas anaranjadas con alguna intercalación de calizas grises. El último tramo está formado por

lutitas anaranjadas y grises con intercalaciones de areniscas y calizas grises y yesos laminados blancos en el techo.

Perfil de Serrezuela: Incluye la unidad A₄ y la parte inferior de la A₅; la primera unidad presenta una evolución vertical cíclica granodecreciente-granocreciente y la segunda, granodecreciente.(fig.3)

La parte inferior y superior de la A₄ (tramos 1 y 3) está constituida por lutitas anaranjadas con abundantes nódulos de yeso, con intercalaciones de areniscas grises y anaranjadas, yesos laminares blancos y calizas grises; mientras que la parte central (tramo 2) aparece casi exclusivamente formada por facies evaporíticas (yesos laminares y ocasionalmente glauberita). La unidad A₅ (tramo 4) está integrada por lutitas ana-

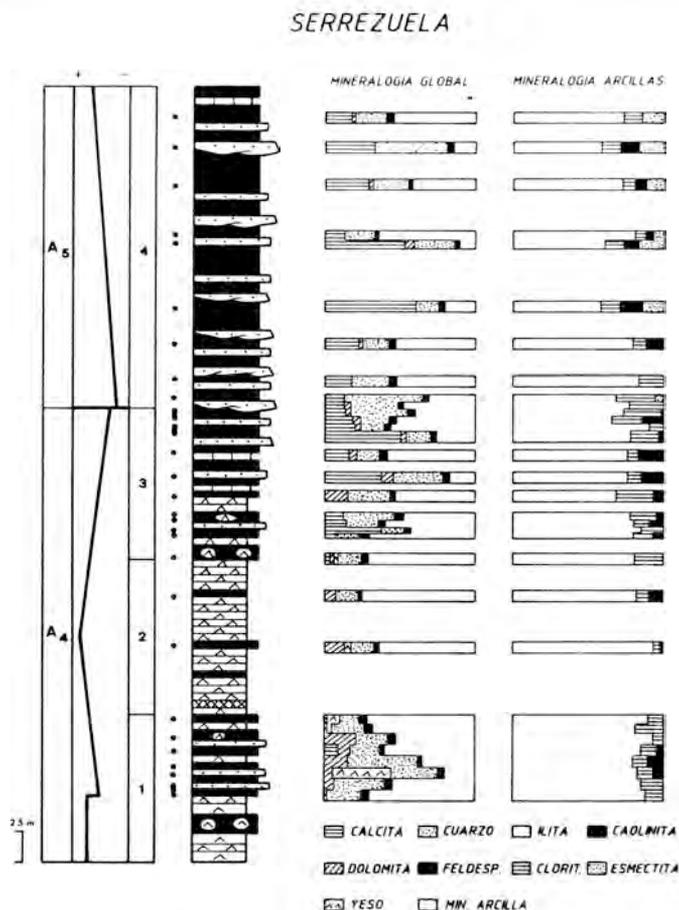


Figura 3. Perfil estratigráfico de Serrezuela y composición mineralógica de las muestras seleccionadas.

ranjadas con intercalaciones de areniscas anaranjadas y grises y hacia el techo del tramo, de calizas grises.

Perfil de Pradejón: Está integrado por las UTS A_4 y A_5 . No resulta posible establecer la evolución vertical de la unidad A_4 debido a la escasa potencia que presenta en este perfil; la UTS A_5 presenta una evolución granodecreciente. (fig.4)

La unidad A_4 (tramo 1) está constituida por lutitas grises con abundantes nódulos de yeso, que intercalan yesos laminados blancos, areniscas grises y margas amarillas; mientras que la A_5 (tramo 2) está formada

por lutitas anaranjadas con intercalaciones de areniscas grises y ocre.

Perfil de Tudela: Está formado por las UTS A_4 y A_5 , la primera con evolución vertical granocreciente y la segunda grano-decreciente. (fig.5)

La unidad A_4 está constituida por un tramo inferior terrígeno-yesífero integrado por lutitas ocre y anaranjadas, que incluyen abundantes nódulos de yeso, yesos laminados blancos y areniscas grises localizadas en la base del tramo. El tramo superior está formado por lutitas anaranjadas con intercalaciones de areniscas grises y anaranjadas.

PRADEJON

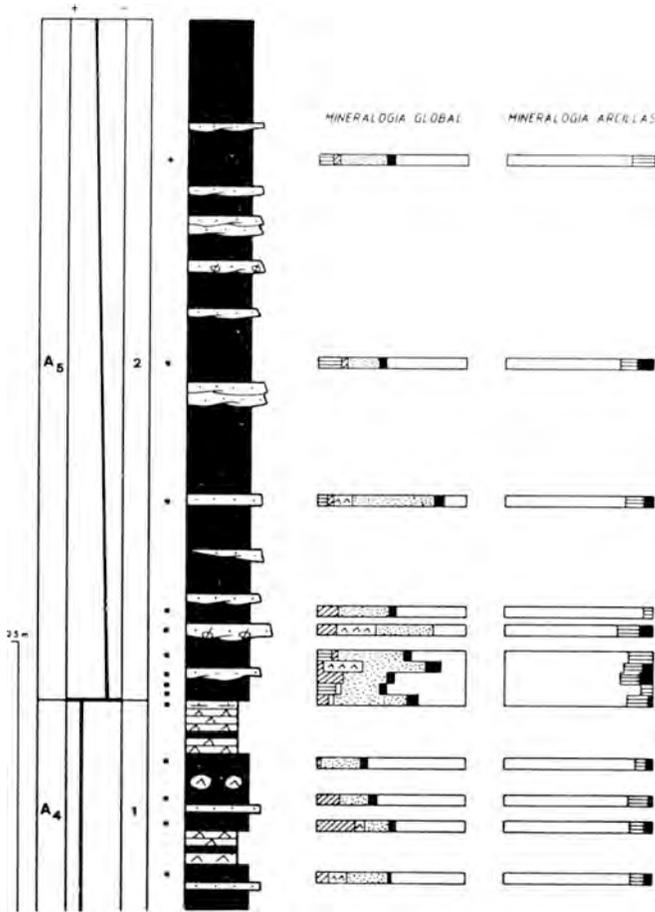


Figura 4. Perfil estratigráfico de Pradejón y composición mineralógica de las muestras seleccionadas.

La unidad A₅ (tramo 3) aparece constituida por lutitas anaranjadas con intercalaciones de areniscas grises y hacia el techo, calizas grises y blancas.

Los tramos integrados por lutitas con intercalaciones de areniscas y calizas (UTS A₅ y tramo 3 del perfil de Lodosa) son referibles a depósitos generados en sectores distales de abanicos aluviales surcados por flujos acuosos canalizados de tipo "braided", caracterizados por presentar una importante migración lateral y rodeados por una extensa

llanura de inundación afectada por frecuentes e importantes episodios de desbordamiento. Dicha llanura alberga áreas deprimidas de reducida extensión, donde la presencia de una lámina de agua da lugar a depósitos de fango calizo (Muñoz, 1991).

Los tramos constituidos por facies terrígeno-yesíferas representan los depósitos generados en un sistema de playa-lake. Salvany (1989) elabora un modelo de playa-lake en el que diferencia una zona marginal donde tiene lugar la formación de facies evapo-

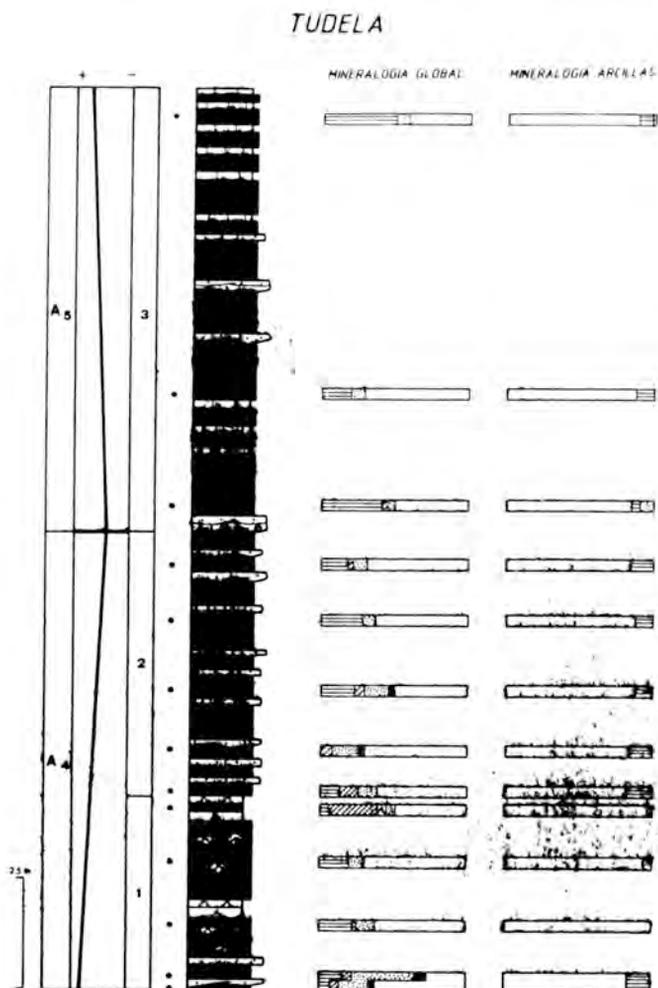


Figura 5. Perfil estratigráfico de Tudela y composición mineralógica de las muestras seleccionadas.

ríticas intersticiales (generalmente nódulos de anhidrita), una zona intermedia con facies intersticiales y lacustres (generadas bajo lámina de agua) donde aparece glauberita entre arcillas, carbonatos y yesos laminados como sedimento encajante, pudiendo existir litofacies laminadas de yeso, polihalita y halita y una zona interna donde tiene lugar la sedimentación de facies exclusivamente lacustres, no identificada en la zona seleccionada. Los tramos 1, 2 y 4 del perfil de Lodosa, 1 y 3 del de Serrezuela y 1 de los de Pradejón y Tudela serían referibles a la zona

marginal de este modelo, mientras que el tramo 2 de Serrezuela correspondería a la zona intermedia de este mismo modelo.

Mineralogía

Las muestras estudiadas corresponden fundamentalmente a niveles detríticos finos próximos a las rupturas sedimentarias propuestas en base a criterios sedimentológicos. Simultáneamente se han estudiado algunos niveles de arenas intercalados entre estos materiales. El criterio de selección se justifi-

ca si se tiene en cuenta la idea de observar posibles cambios mineralógicos entre diferentes UTS, por lo que sólo con carácter secundario es posible deducir datos de la evolución mineralógica vertical de estos perfiles. Por otra parte, el tratamiento de los datos mineralógicos de arenas y niveles finos se realiza por separado, al objeto de comparar comportamientos en materiales con procesos de depósito similares.

Todas las muestras fueron estudiadas por DRX en un equipo Philips con microprocesador PW-1710, radiación Cu K α y monocromador de grafito. La metodología utilizada está recogida en González Martínez et al. (1986) e incluye la medida de algunos parámetros cristalquímicos de los minerales de la

arcilla, tales como índice de cristalinidad, b_0 y espaciado basal de las ilitas entre otros. La mineralogía pormenorizada se representa en las figuras 2, 3, 4 y 5, y los valores medios para cada perfil y unidad se representan en las figuras 6 y 7. Adicionalmente se han calculado los porcentajes en moles de MgCO₃ en calcita y dolomita siguiendo el método de Goldsmith y Graf (1958).

La asociación mineralógica de los niveles finos está constituida por: minerales de la arcilla, cuarzo, carbonatos, feldespatos y yeso, citada por orden de abundancia. Por su parte, la asociación de minerales de la arcilla es: ilita como mineral preponderante (en torno al 80%), con clorita y caolinita como subordinados y con presencia esporádica de es-

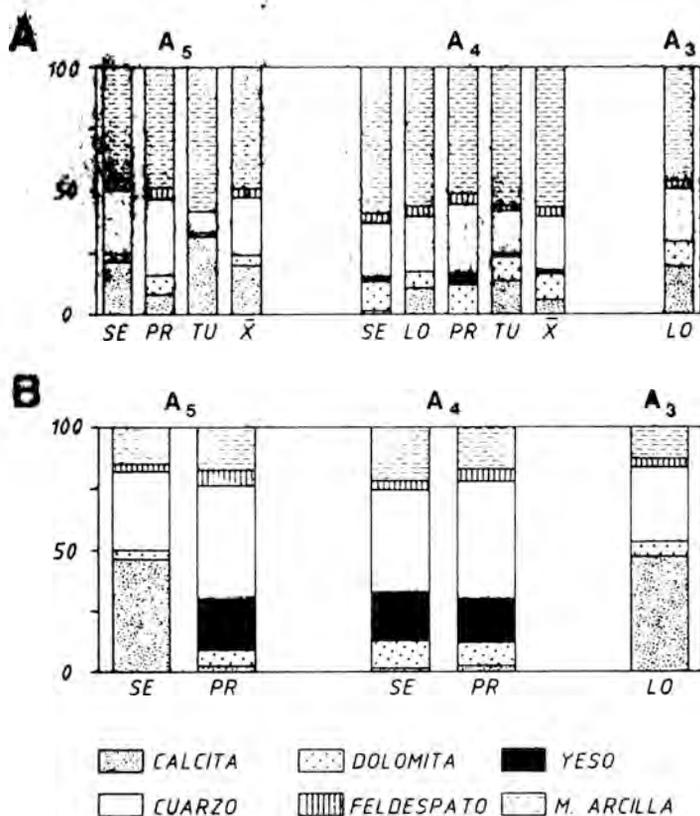


Figura 6. Composición mineralógica global (valores medios) de los niveles finos de las UTS de cada perfil. SE = Serrezuela; PR = Pradejón; TU = Tudela; LO = Lodosa; A5, A4 y A3 = unidades tectosedimentarias. A: niveles finos; B: arenas.

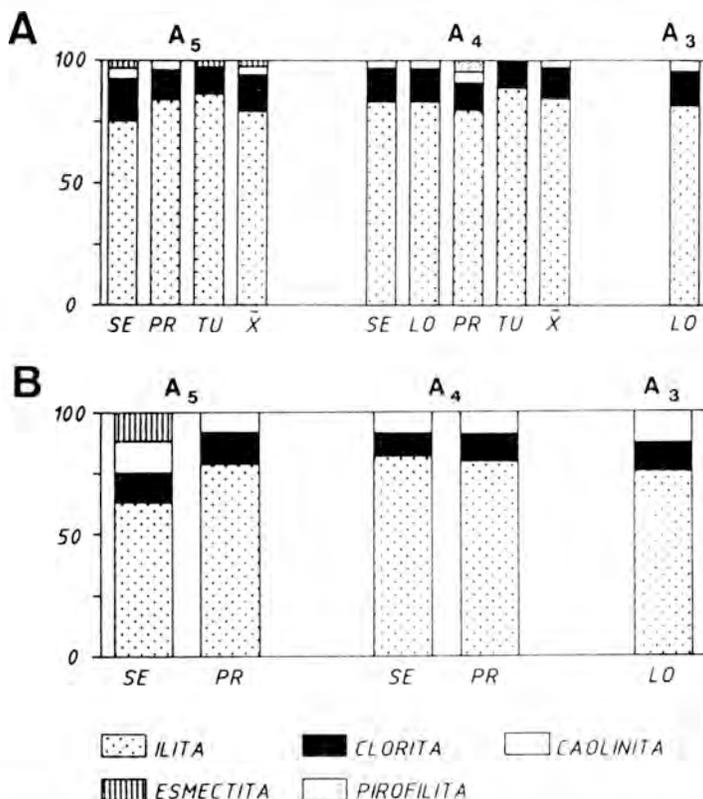


Figura 7. Mineralogía de las arcillas (valores medios) de las UTS de cada perfil. siglas igual que figura 3. A: niveles finos; B: arenas.

mectitas en la unidad A-5 e indicios de pirofilita en A-3 y A-4. Los porcentajes relativos de estos minerales varían de un perfil a otro, así como entre las distintas UTS.

En relación con los carbonatos existe una variación significativa en sus porcentajes globales en las diferentes UTS, así como en las razones calcita/dolomita, destacando especialmente la unidad A-4 con un menor contenido en carbonatos y predominio de la dolomita. Por su parte, el yeso, aún teniendo en cuenta el método de muestreo, presenta una asociación sistemática con la dolomita. Los minerales de la arcilla varían en sus porcentajes globales de modo inverso a los carbonatos; sus principales parámetros cristalquímicos son bastante parecidos (tabla I),

siendo sólo reseñable la variación de los índices de cristalinidad de las illitas en cada UTS para los diferentes perfiles.

El análisis comparado de los perfiles en cada UTS permite establecer diferencias en la distribución de algunos minerales. Así, en la unidad A-4, los perfiles de Serrezuela y Pradejón presentan el contenido más bajo en carbonatos, constituidos casi exclusivamente por dolomita, mientras que en los perfiles de Lodosa y Tudela, más carbonatados, domina la calcita. Los minerales de la arcilla, con porcentajes medios globales similares en los diferentes perfiles, presentan, sin embargo, oscilaciones en cuanto al contenido en caolinita y a los valores del índice de cristalinidad de las illitas, ambos inversamente relaciona-

Tabla I: Valores medios de los parámetros cristalquímicos de illitas y esmectitas. I.C. = índice de cristalinidad de Kübler; v/p = índice de Biscaye. Siglas igual que en figura 3.

UTS		CO ₃ +Y/SILIC.		CAL/DOL		DOL+Y/SILIC.		% moles MgCO ₃	
A-5	SE		0.32		6.86		0.04		2.00
	PR	0.31	0.19	5.10	0.97	0.05	0.09	2.44	4.39
	TU		0.49		26.30		0.02		1.25
A-4	SE		0.17	*	0.09		0.17		8.14
	LO		0.21		1.60		0.08		3.27
	PR	0.21	0.20	0.54	0.00	0.15	0.20	6.65	8.11
	TU		0.31		1.43		0.13		5.67
A-3	LO		0.40		1.95		0.14		4.69

dos con los carbonatos. Finalmente, el perfil de Pradejón es el único en que aparece pirofilita.

En la unidad A-5 las relaciones entre el contenido en carbonatos, caolinita y los índices de cristalinidad de las illitas muestran tendencias similares a las comentadas anteriormente para los mismos perfiles, si bien la calcita es generalmente dominante entre los carbonatos y el perfil de Tudela presenta una importante disminución del contenido en cuarzo, concomitante con el incremento de minerales de la arcilla. En este perfil, así como en el de Serrezuela, aparecen esmectitas en cantidades pequeñas y con índice de Biscaye en torno al 0.5, por lo que pueden ser interpretadas como interestratificadas al azar I-Sm en el sentido de Reynolds (1980).

El hecho de que la unidad A-3 esté representada únicamente en el perfil de Lodosa impide realizar un análisis comparado de su evolución mineralógica. Los valores medios de la mineralogía y parámetros cristalquímicos de algunos minerales de la arcilla para las arenas muestreadas se recogen en las figuras 6 y 7 y en la tabla I. Los resultados para las distintas UTS son similares a los obtenidos en los niveles finos. De nuevo en las UTS A-3 y A-5 predominan los carbonatos de naturaleza calcítica, mientras que la A-4, con mayor contenido en silicatos, presenta dolomita como carbonato dominante. Dentro de cada UTS, las diferencias mineralógicas entre estos niveles en los distintos perfiles, sólo son significativas en la UTS

superior. Respecto a los minerales de la arcilla hay que destacar la presencia de esmectitas en el perfil de Serrezuela en la unidad A-5, lo que conlleva una modificación notable en el contenido en illita en relación con los restantes perfiles.

Finalmente, en los perfiles de Serrezuela, Lodosa y Pradejón aparecen con cierta frecuencia hematites, en cantidad <5% y también diferentes sales, fundamentalmente halita, anhidrita y esporádicamente mirabilita, distribuidas en las tres UTS.

Discusión

De acuerdo con el tipo de selección de muestras realizado la evolución mineralógica de las distintas unidades puede no corresponder con la sedimentológica. Efectivamente, la selección sistemática de niveles con ausencia de yesos masivos representa exclusivamente la evolución de los depósitos detríticos, especialmente los finos. Considerando las diferentes razones mineralógicas (tabla II) se deduce que en estos medios de depósito la herencia fué el mecanismo más importante. Así, la relación carbonatos+yeso/silicatos es sistemáticamente menor de 0.5. El tipo de minerales de la arcilla y sus parámetros cristalquímicos corroboran este carácter.

No obstante, la citada relación presenta diferencias significativas en las distintas UTS, ya que su valor medio en la unidad A-4 indica un mayor grado de aportes detríticos. Los cambios más significativos entre las dos

Tabla II: Razones mineralógicas en las UTS. CO₃ = carbonatos; Y = yeso; SILIC = silicatos; CAL = calcita; DOL = dolomita. Siglas igual que en figura 3.

NIVELES DETRITICOS FINOS					ARENAS			
UTS	d ₉₀	b ₁	I.C.	V/P	d ₉₀	b ₁	I.C.	V/F
SE	9.990	9.001	0.53	0.59	9.984	9.004	0.25	0.61
A5 PR	9.986	9.003	0.40	--	9.983	9.007	0.24	--
TU	9.973	9.008	0.60	0.43	---	---	---	---
SE	9.983	8.999	0.44	--	9.984	9.005	0.22	--
LQ	9.985	9.004	0.36	--	---	---	---	--
A4 PR	9.976	9.001	0.37	--	9.988	9.001	0.20	--
TU	9.973	9.009	0.55	--	---	---	---	---
A3 LO	9.983	9.003	0.56	--	9.985	9.004	0.24	--

unidades superiores aparecen al analizar la razón calcita/dolomita. Así, mientras que en la unidad A-4 con carácter general y dentro del sector considerado hay un predominio de la dolomita, en la A-5 es la calcita el carbonato dominante, lo que permite suponer que se ha producido un cambio físico-químico importante en el medio de depósito. Efectivamente, partiendo del modelo de Eugster y Hardie (1978) para la precipitación de carbonatos y sulfatos en lagos salinos y zonas asociadas de llanura aluvial, la unidad A-4 correspondería a la evolución de una salmuera subsaturada con una relación HCO₃/Ca+Mg intermedia (vía III del diagrama de flujo de los citados autores) en la que la precipitación inicial de calcita pobre en Mg sería sustituida rápidamente por dolomita y localmente por magnesita, mientras que la unidad A-5 representaría un camino evolutivo diferente, con una razón inicial HCO₃/Ca+Mg ≥ 3, en la que la aparición de la dolomita es poco probable.

Por otra parte, en la unidad A-4 se puede considerar este mismo modelo de evolución química ya que existe una distribución zonal de las diferentes asociaciones mineralógicas, siendo observable que conforme se estudian muestras más distantes del área evaporítica la composición de los carbonatos de tales asociaciones cambia de dolomita a calcita. Teniendo en cuenta que se han estudiado sólo niveles detríticos, el mecanismo más probable de precipitación de los carbonatos debe

estar ligado fundamentalmente a procesos de oscilación del nivel freático en la llanura aluvial, o bien a bombeo evaporítico en relación con esta fluctuación.

Sin embargo, este cambio ocurre de forma diferente según los perfiles considerados en estas dos unidades, poniéndose claramente de manifiesto al aplicar el método estadístico de análisis cluster a los resultados mineralógicos. Efectivamente, en el caso de Serrezuela el agrupamiento jerárquico de las muestras se corresponde con los cambios en la razón calcita/dolomita (fig. 8). En cambio en el perfil de Pradejón no se aprecia una distribución similar, por lo que para establecer la ruptura hay que atender a relaciones de otros tipos, tales como la de dolomita+yeso/silicatos o bien al porcentaje en moles de carbonato magnésico en los carbonatos. El cambio entre estas unidades en el perfil de Tudela responde a los mismos condicionantes que en la Serrezuela, si bien con una variación más notable de la razón calcita/dolomita.

La unidad A-3 sólo se ha muestreado en Lodosa por lo que sus diferencias mineralógicas con respecto a la A-4 no pueden considerarse generales. Aún así, en los niveles finos se observan diferencias en el contenido en carbonatos y en la relación calcita/dolomita, mayores en A-3, que sugieren variaciones en las condiciones físico-químicas de la sedimentación.

Si se tienen en cuenta los resultados de

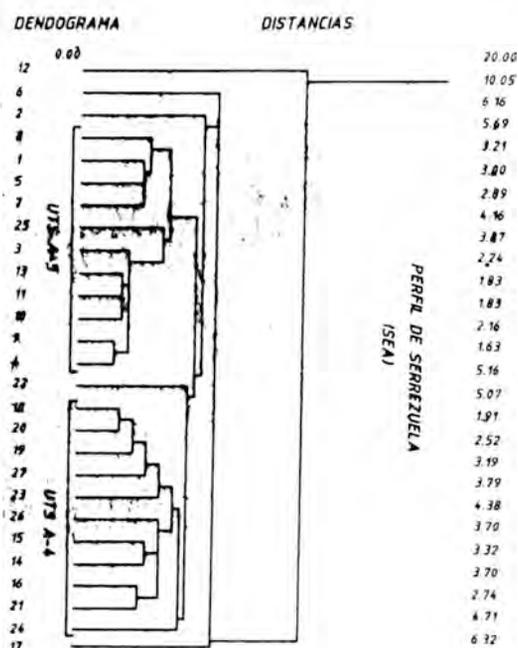


Figura 8. Agrupamiento jerárquico de las muestras del perfil de Serrezuela en función de la mineralogía.

Salvany (1989) para los niveles de yeso no muestreados, los cambios mineralógicos entre UTS son aún más evidentes. Efectivamente, la presencia sistemática de evaporitas en la unidad A-4 modifica el signo de las razones químicas/detríticas, que aumentaría para esta unidad. Se trata de sedimentos correspondientes a depósitos de tipo playa-lake en su zona marginal, que en su conjunto constituyen ciclos con una secuencia de depósitos de evaporitas a arcillas por desplazamiento lateral de la zona bajo lámina de agua. En esta situación la posición de la ruptura entre ambas unidades es aún más clara de forma general. Sin embargo, esta nueva situación no invalida los resultados obtenidos para los niveles de carácter detrítico, a partir de los cuales también ha sido posible justificar la ruptura entre ambas UTS.

Desde un punto de vista físico-químico la evolución de ambas UTS, siguiendo el

modelo químico propuesto anteriormente, sería diferente, ya que en A-4 las salmueras, enriquecidas diferencialmente en elementos alcalino-terreos, dieron lugar a una etapa evaporítica de precipitación de yeso e incluso de otras sales, mientras que en A-5, para el sector considerado, esta etapa posterior evaporítica nunca se llegó a alcanzar.

De acuerdo con los resultados mineralógicos obtenidos, el perfil de Tudela es el que tiene carácter más distal en las dos UTS superiores; efectivamente presenta el contenido en carbonatos más importante, observándose también la desaparición de la caolinita entre los minerales de la arcilla heredados y la aparición, aunque en proporciones muy pequeñas, de esmectitas probablemente diagenéticas. Además, los valores medios de los índices de cristalinidad de las illitas, mayores en este perfil, parecen confirmar esta tendencia.

No obstante, mientras que en la unidad A-5 la razón químicas/detríticas representa realmente su evolución sedimentológica, en la A-4 al ponderar los niveles de yeso esta razón cambia notablemente. Esto da lugar a una variación en la distalidad relativa de los distintos perfiles, que se manifiesta de distinta manera según el tramo de esta unidad que se considere. Así, en los tramos intermedios, fundamentalmente evaporíticos, con evolución positiva, el área de precipitación evaporítica se desplaza hacia el NW, mientras que en el tramo superior, con evolución negativa, dicha área tiende a desplazarse hacia el SE (fig. 9).

La ruptura entre ambas unidades representa, de acuerdo con los criterios de distalidad establecidos, un cambio paleogeográfico significativo, ya que hay una migración importante de la zona evaporítica hacia el SE.

Los niveles de arenas correspondientes a los perfiles de Lodosa, Pradejón y Serrezuela (figs. 6 y 7) en sus diferentes unidades reflejan en general el mismo tipo de cambios que los niveles detríticos finos. No obstante, hay que resaltar que en Pradejón las variaciones entre las arenas de las UTS A-4 y A-5 son

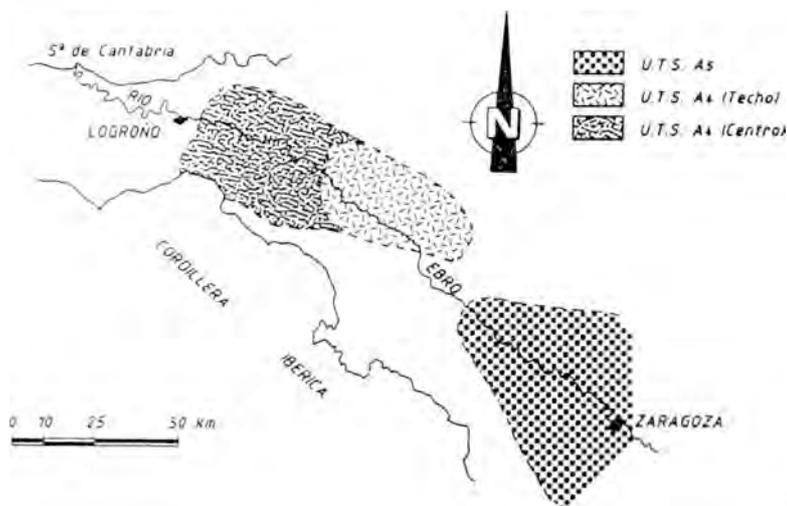


Figura 9. Evolución espacio-temporal de las facies evaporíticas en las unidades A_4 y A_5 .

poco importantes, mientras que en Serrezuela la variación responde al mismo esquema físico-químico propuesto anteriormente.

Las arenas de la unidad A-4 en su conjunto corroboran el tipo de medio de depósito ya descrito: zonas marginales de playa-lake; en ellas probablemente el yeso y la dolomita sean diagenéticos producidos por procesos de bombeo evaporítico como los descritos por Kendall (1984), entre otros, aunque no se puede excluir que parte de estos minerales sea heredada (Salvany, 1989).

En la unidad A-5 las arenas del perfil de Pradejón presentan una mineralogía claramente distinta de las de Serrezuela y del conjunto de esa unidad, probablemente debido a un proceso de erosión y redeposición de niveles de la unidad A-4, por lo que se puede suponer que tanto el yeso como la dolomita tengan fundamentalmente un carácter heredado. En Serrezuela las arenas, con tendencia calcarenítica, presentan un cierto grado de evolución diagenética representado por esmectitas con un índice de Biscaye elevado (en torno a 0.6).

Las arenas de la unidad A-3 representadas en el perfil de Lodosa muestran también una tendencia calcarenítica, si bien en este

caso los posibles procesos diagenéticos no quedan reflejados por la presencia de filosilicatos de neoformación.

De los cuatro perfiles estudiados, en dos de ellos se observa que en el paso de la unidad A-4 a la A-5 el cambio en la composición mineralógica se sitúa algunos metros por debajo de la ruptura sedimentaria.

Muñoz (1991) indica que se trata de una ruptura de tipo I en el sentido de González et al. (1988), es decir, se trata de una ruptura en la se produce un cambio de la evolución secuencial granocreciente, debida a una aceleración diatrófica, a otra granodecreciente, por deceleración, en coincidencia con un máximo de actividad diatrófica. Esta situación produce inicialmente una progradación de las zonas más proximales del abanico, seguida de la correspondiente retrogradación. Este hecho puede dar lugar a cambios mineralógicos en la vertical, que serían observados de diferente manera según la posición relativa de los perfiles en el dispositivo sedimentario.

La figura 10 corresponde a un esquema de este modelo de evolución en el que se señalan dos tipos de situaciones, A y B! En la primera el cambio mineralógico precede

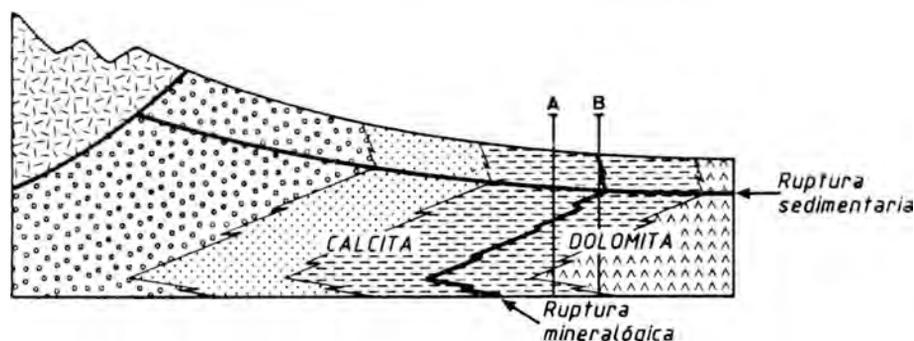


Figura 10. Esquema comparativo de las evoluciones sedimentalógica y mineralógica en relación con la situación de los perfiles en el dispositivo sedimentario.

en la vertical a la ruptura sedimentaria (perfiles de Serrezuela y Tudela), mientras que en la segunda ambos cambios tienden a coincidir.

El perfil de Pradejón se situaría en este esquema en una posición intermedia entre las dos situaciones propuestas, aunque más cerca de la segunda. Sin embargo, la existencia local de una discordancia permite suponer que la parte superior de la unidad A-4 ha desaparecido, con lo que la evolución mineralógica entre ambas unidades no es tan clara como en los casos anteriores.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación nº 826/84 de la CAICYT.

Referencias

- Crusafont, M., Truyols, J., Riba, O. (1966): Contribución al conocimiento de la estratigrafía del terciario continental de Navarra y Rioja. *Not. y Com. I.G.M.E.*, **90**, 53-76.
- Eugster, H.P. & Hardie, L.A. (1978): Saline lakes. in "Physics and chemistry of lakes". A. Lemon ed. Springer-Verlag. 237-293.
- Goldsmith, J.R. & Graf, D.L. (1958): Relations between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Amer.Min.*, **43**, 84-101.
- Gonzalez, A., Pardo, G., Villena, J. (1988): El análisis tectosedimentario como instrumento de correlación entre cuencas. *II Congreso Geol.España, Simp.*, 175-184.
- González López, J.M., Fernández-Nieto, C., Pérez, A., Villena, J., 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.
- González Martínez, J., Fernández-Nieto, C., González López, J.M., González, A., López-Aguayo, F. (1986): Mineralogía del perfil de Sástago (Terciario del sector central de la depresión del Ebro, Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Española Min.*, **9**, 53-61.
- Kendall, A.C. (1984): Evaporites. in "Facies models". R.G. Walker ed. Geoscience Canada. Rep. series 1, 259-296.
- Mata, P., Pérez, A., López-Aguayo, F. (1988): Mineralogía del perfil de La Muela, terciario del sector central de la Depresión del Ebro (Prov. de Zaragoza). *Estudios Geol.*, **44**, 135-143.
- , —, — (1989): Mineralogía de los depósitos lacustres del terciario de Borja-La Muela (Borde sur de la Depresión del

- Ebro. Zaragoza). *Bol. Soc. Española Min.*, **12**, 213-220.
- Muñoz, A. (1991): Análisis tectosedimentario del Terciario del sector occidental de la Cuenca del Ebro (Comunidad de La Rioja). Tesis Doct. Univ. Zaragoza, Zaragoza, España.
- Pérez, 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 neógenos del margen ibérico de la cuenca del Ebro". A. Pérez, A. Muñoz y J. Sanchez eds. Serv. Public. Univ. Zaragoza, 7-20.
- (1989): Estratigrafía y sedimentología del Terciario del borde meridional de la Depresión del Ebro (Sector Riojano-Aragonés) y cubetas de Muniesa y Montalbán. Tesis Doct. Univ. Zaragoza, Zaragoza, España.
- Riba, O. & Pérez-Mateos, J. (1962): Sobre una inversión de aportes sedimentarios en el borde Norte de la Cuenca terciaria del Ebro (Navarra). *II Reun. G.E.S. Sevilla 1961*, Inst. Edaf. Madrid, 201-222.
- (1964): Estructura sedimentaria del Terciario continental de la Depresión del Ebro en su parte Riojana y Navarra. *Aport. XX Cong. Geogr. Int. Reino Unido*, 127-138.
- Salvany, J.M. (1989): Las formaciones evaporíticas del terciario continental de la cuenca del Ebro en Navarra y La Rioja. Litoestratigrafía, petrología y sedimentología. Tesis Doct. Univ. Barcelona, Barcelona, España.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Abril 1992

Características de las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silúricos del Sinforme de Terena, Encinasola (Provincia de Huelva). Comparación con las de la Provincia de Zamora

M^a Candelas MORO(1); Margarita GIL-AGERO(1); José M^a MONTERO(1); M^a Luisa CEMBRANOS(1); Luis PEREZ DEL VILLAR(2); Agustina FERNANDEZ FERNANDEZ(1) y Elena HERNANDEZ SANCHEZ (1).

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca.

(2) Departamento de Técnicas Geológicas del CIEMAT. 28040 Madrid.

Abstract: The variscite mineralizations associated with the Silurian siliceous materials of the Terena Synform (Huelva) are, for the first time, described in this work. Two types of variscite mineralizations have been differentiated. The first type is constituted by variscite and strengite, and shows concretionary-concentric-multilaminated textures (oncoids). The second type is fundamentally formed by variscite, is discordant and shows a massive and occasionally botryoidal or spherulitic with radiating-fibrous texture.

Polarizing microscope and chemical analysis have been used for the host-rocks characterization. In both type of mineralizations, the mineralogical and textural characteristics have been determined by polarizing microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, electron microprobe and chemical analyses.

The comparison between the mineralizations studied and those of the Alcañices Synform, also hosted in Silurian materials, suggests that the former have a similar origin that these last. So, the stratiform mineralization would have pseudomorphized earlier oncoidal algal structures, during early diagenesis; and the discordant mineralization would come from the former by the hydrothermal remobilization processes related to late diagenesis and/or post-Hercynian faulting phases.

Key words: Variscite, Strengite, XRD, DTA and TG, E.M., Genesis, Encinasola, Huelva.

Resumen: En este trabajo se describen por vez primera las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silíceos de la serie silúrica del Sinforme de Terena, Encinasola (Provincia de Huelva).

Se han distinguido dos tipos de mineralizaciones. Una está constituida por variscita y estrengita, presenta morfología estratiforme y muestra texturas concrecionadas y multilaminadas concéntricas (oncoides). La otra está formada fundamentalmente por variscita, es discordante, y muestra textura masiva, a veces botroidal o esferulítica y con textura fibroso-radiada.

Las rocas encajantes se han caracterizado mediante microscopía óptica y análisis químico y la mineralogía y las características texturales de ambos tipos de mineralizaciones se han determinado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, microsonda electrónica y análisis químico.

La comparación entre estas mineralizaciones y las existentes en los materiales silúricos del Sinforme de Alcañices (Provincia de Zamora) sugiere que las primeras tienen un origen semejante al de las

segundas. Así, la mineralización estratiforme se habría formado durante la diagénesis precoz y la variscita habría pseudomorizado estructuras algales oncooidales. La discordante procedería de la anterior por removilización hidrotermal relacionada con los procesos diagenéticos tardíos y/o con las fases de fracturación posthercínicas.

Palabras clave: Variscita, Estrengita, Oncoides, DRX,ATD y TG, E.M., Génesis, Encinasola, Huelva.

Introducción

En España, las mineralizaciones de variscita hasta el momento conocidas están localizadas en las provincias de Zamora (Arribas et al., 1971; Moro, 1986 y 1988 y Moro et al., 1991a y b) y Barcelona (Fernández Turiel et al., 1990).

En este trabajo se describen por vez primera las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silíceos, cherts y/o liditas, silúricos del Sinforme de Terena (Encinasola, Huelva), y se comparan con las asociadas a materiales muy semejantes, en naturaleza y edad, del Sinforme de Alcañices (Zamora). Las semejanzas existentes entre estas mineralizaciones sugieren un origen común para ambas.

Situación y contexto geológico

Las mineralizaciones de variscita aquí estudiadas están localizadas en la vertiente SE del Pico Centeno, en el término municipal de Encinasola (Huelva), en las proximidades de la frontera hispano-portuguesa.

Los dos indicios existentes, que han sido reconocidos por sendos socavones de 2 x 4 m aproximadamente, están alineados según N120E, situados en las proximidades de una zona de cabalgamiento con idéntica dirección, y separados entre sí por una fractura N60E (Fig 1).

De acuerdo con Ingemisa-Jen-Enusa (1982), en la zona donde aparecen las mineralizaciones se han diferenciado materiales de edades comprendidas entre el Cámbrico y el Carbonífero inferior. Los de edad cámbrica constituyen un dominio independiente del resto de los materiales paleozoicos, de los

que están separados por la falla de Hinojales.

El Ordovícico está constituido por la Formación Barrancos, integrada por una serie monótona de filitas verdosas y moradas; la Formación Cuarcitas de St. Lapa, del Areningiense y, por último, la Formación Colorado, constituida por grauvacas muy bioturbadas.

El Silúrico, intensamente investigado desde el punto de vista uranífero por Ingemisa-Jen-Enusa, y en cuyos materiales encajan las mineralizaciones de variscita, está constituido, fundamentalmente, por pizarras ampelíticas y liditas, con abundantes intercalaciones de materiales de origen volcánico.

El Devónico inferior y medio está integrado esencialmente por pizarras y grauvacas, para terminar con el Flysh de Terena, probablemente de edad Devónico superior - Carbonífero inferior.

Todo el edificio sedimentario está afectado por dos (Ruiz et al., 1980), o tres (Gutierrez-Elorza, 1970) fases hercínicas de deformación, y por dos sistemas tardihercínicos de fractura, con dirección N110-120E y N30-60E. (Fig 1).

Los indicios de variscita

Las rocas encajantes

Las mineralizaciones de variscita se encuentran asociadas a los niveles de liditas y/o cherts y, ocasionalmente, a los de pizarras ampelíticas, cineritas silíceo sericíticas y pizarras silíceas, intercalados con los primeros.

Las liditas, que pasan lateral y casi insensiblemente a chert, presentan una estructura tableada, cuyos niveles tienen potencias

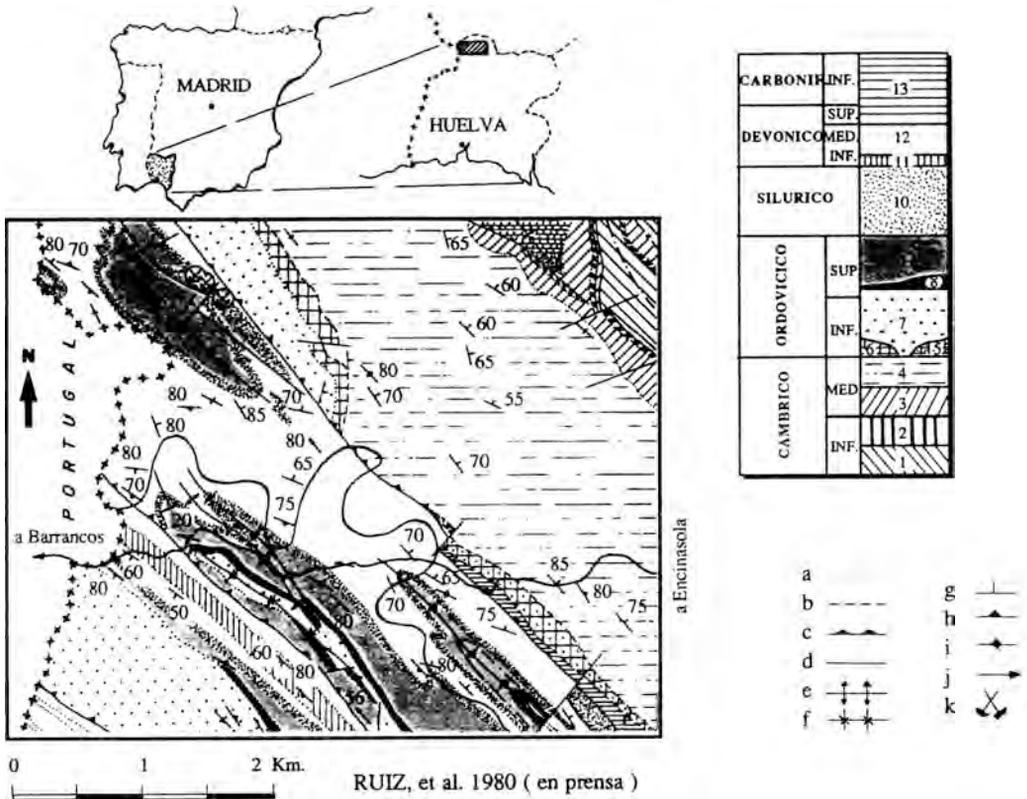


Figura 1. Esquema geológico de la región de Encinasola (Huelva), según Ruiz et al. (1980)

Explicación leyenda mapa: 1 - Fm. Cumbres (grauvacas y pizarras). 2 - cuarcitas blancas y arcosas. 3 - espilitas y diabasas. 4 - Fm. Fatuquedo (grauvacas y pizarras). 5 - conglomerados y pizarras. 6 - Fm. Barrancos (gravas-conglomerados-pizarras). 7 - Fm. Barrancos (filitas verdesas y/o moradas). 8 - Fm. Cuarcitas St. Lapa. 9 - Fm. Colorada (grauvacas bioturbadas). 10 - ampelitas y liditas. 11 - Fm. Russianas (pizarras, grauvacas y calizas bioclásticas). 12 - Fm. Esquistos con cloritoide (pizarras negras con intercalaciones de grauvacas). 13 - Flysch Terena (conglomerados y pizarras negras). a: contacto normal, b: contacto discordante, c: cabalgamiento, d: falla, e: anticlinal 2ª fase, f: sinclinal 2ª fase, g: dirección y buzamiento estratificación S_0 , h: dirección y buzamiento esquistosidad 1ª Fase (S_1), i: dirección y buzamiento esquistosidad 2ª Fase (S_2), j: lineación, k: indicios de variscita.

variables entre 3 y 5 cm. Están constituidas por cuarzo cripto a microcristalino, restos de posibles radiolarios silicificados y trazas de sericita y clorita. La pirita, framboidal y frecuentemente limonitizada, y la materia carbonosa están en una proporción muy alta.

Frecuentemente, estas rocas silíceas están intensamente brechificadas, milonitizadas y silicificadas, por las numerosas fracturas

que atraviesan la zona.

La caracterización química se ha realizado mediante el análisis de los elementos mayores y traza de 12 muestras procedentes de las proximidades de los indicios de variscita (Tabla 1). De los resultados obtenidos cabe destacar el contenido alto en Ba y V de casi todas las muestras, y en P_2O_5 , Zr, Cr, Zn, Y, Ni y Cu de algunas de ellas.

Tabla 1.- Composición química de las rocas encajantes de las mineralizaciones de variscita.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂ (%)	77.58	92.11	69.61	86.52	93.10	74.38	73.68	81.68	72.72	72.60	74.42	59.21	29.21
TiO ₂	0.54	0.53	0.77	0.54	0.04	0.59	0.22	0.18	0.32	0.31	0.37	0.40	0.08
Al ₂ O ₃	2.42	1.26	10.62	5.32	1.81	12.55	4.22	3.78	5.92	5.84	8.72	1.16	1.79
Fe ₂ O ₃	11.61	2.00	12.86	1.87	2.10	3.35	0.48	0.99	0.74	1.19	0.48	35.67	54.84
MgO	0.12	0.03	0.29	0.23	0.07	1.31	0.50	0.49	0.56	0.55	0.60	0.01	0
MnO	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.11	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.01	0
CaO	0.02	0.08	0.10	0.10	0.09	0.50	0.13	0.14	0.26	0.29	0.18	0.10	0.11
Ni ₂ O	0.32	0.58	0.95	0.86	0.45	0.55	0.01	0.06	0.07	0.07	0.07	0.41	0.32
K ₂ O	0.46	0.05	2.92	0.70	0.15	1.72	0.77	0.87	1.27	1.46	1.84	0.09	0.12
P ₂ O ₅	1.43	0.23	0.68	0.41	0.25	0.20	0.13	0.03	0.16	0.27	0.08	0.34	0.56
P.F.	5.36	2.18	1.91	2.72	1.92	3.97	19.11	11.76	17.36	16.99	12.87	6.12	12.54
Zr(ppm)	120	135	155	45	135	90	60	55	85	85	60	105	45
Cr	66	116	208	208	257	110	205	205	180	170	105	133	66
Zn	94	22	22	14	14	120	20	45	5	20	15	72	173
Y	188	59	28	133	21	14	36	33	71	77	38	72	14
Pb	12	<5	<5	10	5	100	40	14	15	<5	<5	<5	5
La	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	62	36	39	59	57	51	n.d.	n.d.
Ni	210	28	35	28	49	30	15	45	45	45	20	<10	56
Si	45	85	95	70	120	90	20	15	25	30	30	10	10
Co	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ba	3658	642	6009	1187	250	255	280	250	390	380	460	579	1585
V	170	195	1010	1015	540	75	1065	1110	1780	1845	815	255	13
Cu	236	31	65	63	60	43	15	<5	11	12	7	120	239
Nb	<10	19	19	<10	<10	50	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

Muestras 1, 2 y 4: cineritas silíceo-sericíticas; 3, 5, 7, 8, 9 y 10: liditas; 6: brecha, 11: pizarra ampolítica y 12: chert ferruginoso. Todos los elementos han sido analizados por espectroscopía de I.C.P., excepto P₂O₅ determinado por espectrofotometría y P.F. por gravimetría.

La mineralización

Características morfológicas y textuales.- De acuerdo con estas características, en los indicios del Pico Centeno se han distinguido dos tipos de mineralizaciones de variscita. La primera, con tonos amarillentos, forma niveles de 1 a 2 cm de potencia, alternantes y concordantes con otros de naturaleza silícea. Los niveles mineralizados están constituidos por un aglomerado de nódulos de variscita (tipo I) de 1 a 2mm de diámetro, cementados por un matriz silícea de la que resulta difícil separarlos. Estos nódulos presentan una textura microcristalina, zonada y, ocasionalmente, multilaminada y concéntrica alrededor de un núcleo detrítico. Estas texturas recuerdan las de los oncolitos. (Figs. 2a y b). La segunda forma filoncillos anastomosados de hasta 2 cm de potencia, o constituye el cemento y/o los fragmentos de las brechas de falla. Este tipo de mineralización está constituida por variscita (tipo II), cuyo color varía entre el verde esmeralda y el verde pálido, cuarzo y oxi-hidróxidos de Fe. La variscita es masiva, de micro a criptocristalina y, ocasionalmente, botroidal o esferulítica,

ca, con textura fibroso-radiada (Figs. 2c y d).

Características mineralógicas.- Dado que la mena de las dos mineralizaciones diferenciadas es la variscita, el estudio mineralógico se ha centrado en determinar algunas de las características de este mineral, mediante microscopía de polarización, difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG), microscopía electrónica (M.E.) y análisis químico por microsonda electrónica (M.E.) y vía húmeda.

Difracción de Rayos X (DRX).- Se han realizado los difractogramas de polvo de dos muestras de chert con variscita del tipo I (muestras 3/1 y 3/2) y de cinco del tipo II aislada (muestras 5/3, 5/4, 5/5, 11/1 y 11/2). Además, se hicieron los difractogramas sobre los agregados orientados de todas las muestras, con el fin de reforzar las posibles reflexiones a ángulos bajos, debidas a los filossilicatos. Los resultados obtenidos se han comparado con las fichas del ASTM correspondientes a las variscitas tipo "Messbach" (ASTM N° 19-39), "Zamora" (ASTM N° 25-18), "Lucin" (ASTM N° 25-19), y con la de la metavariscita (ASTM N° 15-311). De di-

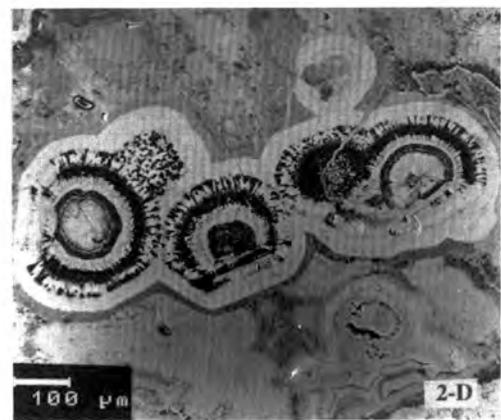
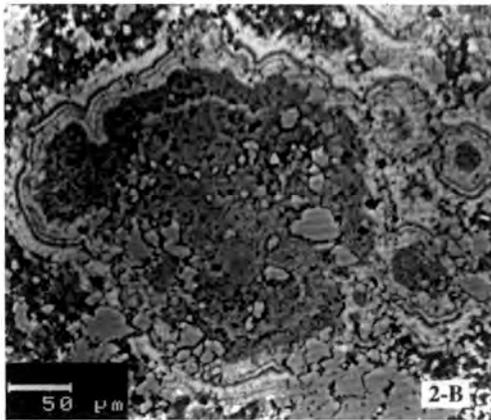
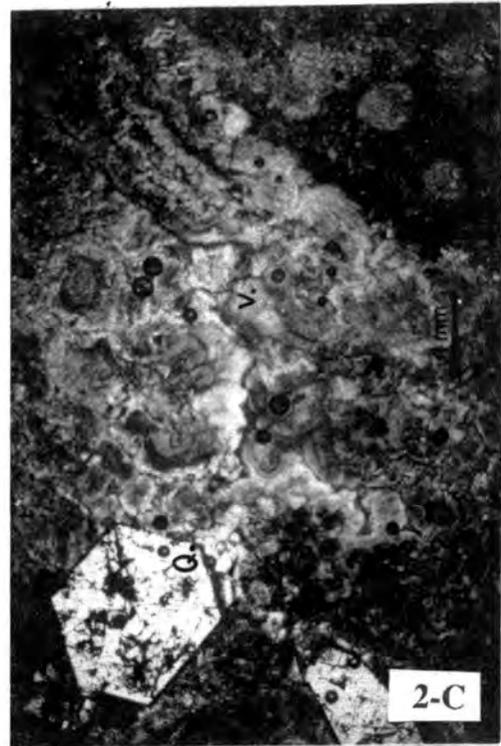
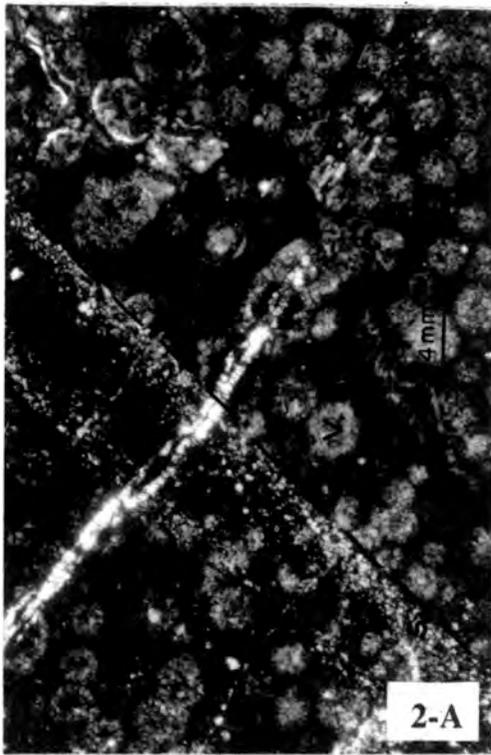


Figura 2.:

a) Lechos de variscita nodular (oncoïdes) alternantes y concordantes con los de naturaleza silíceas (Tipo I). Luz paralela: V: variscita, S_0 : estratificación.

b) Imagen electrónica de las texturas parcialmente zonadas, multilaminadas y concéntricas de la variscita nodular (oncoïdes), tipo I.

c) Textura micro a criptocristalina de la variscita masiva (tipo II). Luz paralela: V: variscita, Q: cuarzo.

d) Imagen electrónica de las texturas esferulíticas que ocasionalmente presenta la variscita masiva, tipo II.

cha comparación se ha deducido lo siguiente: los difractogramas de polvo y de los agregados orientados del chert con variscita tipo I muestran solamente las reflexiones propias del cuarzo, junto con las de los tres tipos de variscita, las de la metavariscita y la más intensa ($4,38\text{\AA}$) de la estrengita, pero siempre con intensidades relativas muy bajas. En los difractogramas de polvo de las muestras de variscita tipo II se observan las reflexiones correspondientes a las variscitas tipo "Messbach", "Lucin", "Zamora" y a la metavariscita. Además, de acuerdo con las intensidades relativas observadas en cada difractograma, se puede decir que las tres primeras muestras (5/3, 5/4 y 5/5) tienen una proporción mayor de variscita (mezcla del tipo "Messbach" y "Lucin"), mientras que las dos últimas (11/2 y 11/3) la tienen de metavariscita. Estas últimas son las de color verde más

pálido y menos translúcidas. Todas las muestras de variscita del tipo II están impurificadas con cuarzo y alguna de ellas con filossilicatos a 7\AA .

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico: (ATD y TG).- En las figuras 3 y 4 están representados los diagramas de ATD y TG de los dos tipos de variscita. En los termogramas correspondientes a la variscita tipo I (Fig 3) se observan dos picos endotérmicos con intensidades semejantes. Uno, a una temperatura comprendida entre $156,5$ y $165,2^\circ\text{C}$, y otro, entre $191,3$ y $202,4^\circ\text{C}$, según la muestra. Estos picos endotérmicos se corresponden con la pérdida de peso registrada en las respectivas curvas de TG (Fig 3), la cual se verifica en dos etapas consecutivas y separadas por un punto de inflexión. De acuerdo con los estudios en curso sobre la

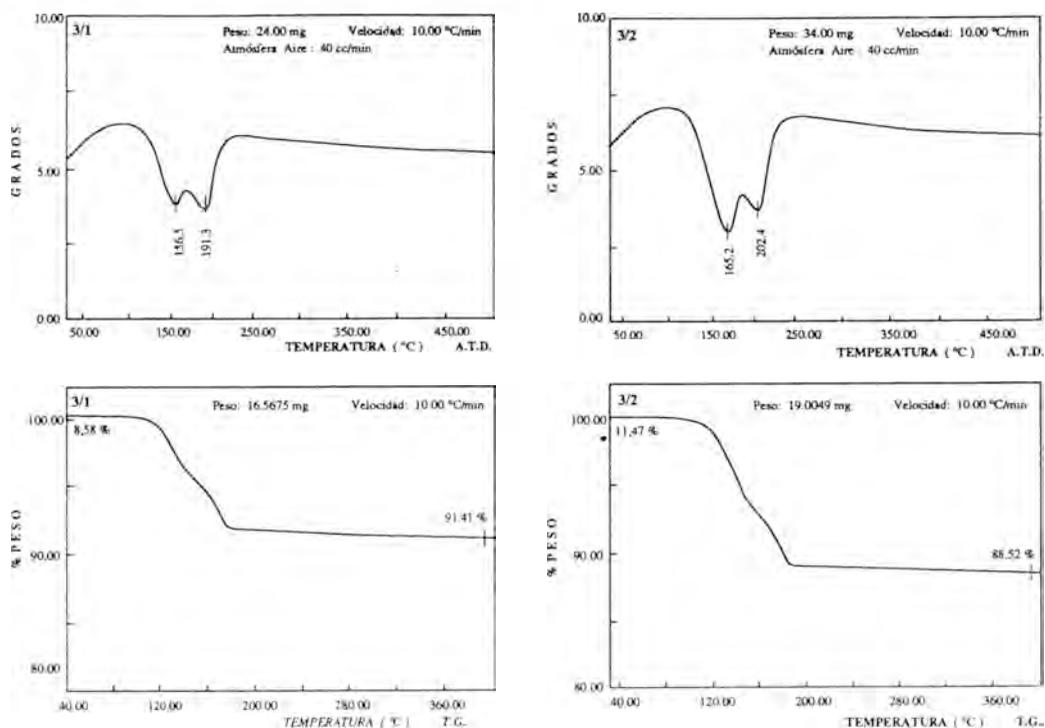


Figura 3. Diagramas de ATD y TG de las muestras con variscita tipo I. Equipo de ATD de alta temperatura Perkin Elmer, modelo 1700. Atmósfera dinámica de aire sintético. Termobalanza Perkin Elmer, modelo TG S-2. Sistema de almacenamiento y proceso de datos Perkin Elmer, modelo 3600.

estregita de la provincia de Zamora (Moro et al., in prep), el primer efecto endotérmico observado en las muestras de variscita tipo I corresponde a la deshidratación de este mineral, mientras que el segundo se debe a la deshidratación de la estregita, mineral detectado también por difracción de rayos X.

Por el contrario, en los termogramas correspondientes a las muestras de variscita tipo II (Fig 4a) se observa solamente un efecto endotérmico entre 172,3 y 183,9°C, dependiendo de la muestra. Este efecto se corresponde con la pérdida de peso registrada en los correspondientes diagramas de TG (Fig 4b), variable entre 21,10% y 22,52%. Este efecto endotérmico corresponde, como en el caso anterior, a la deshidratación de la variscita, siendo la pérdida de peso muy similar al contenido teórico en agua de este mineral (22,80%).

En la Tabla 2 se recogen los datos químicos obtenidos, por vía húmeda, para los dos tipos de variscita. El recálculo de estos resultados conduce a la siguiente interpretación:

Análisis químico.- En la Tabla 2 se recogen los datos químicos obtenidos, por vía húmeda, para los dos tipos de variscita. El recálculo de estos resultados conduce a la siguiente interpretación:

De acuerdo con las relaciones % P_2O_5 / % $Fe_2O_3 = 0,88$, para la estregita, y % P_2O_5 / % $Al_2O_3 = 1,38$, para la variscita (Nriagu et al., 1983), las muestras de variscita tipo I estarían constituidas por una mezcla de estregita (21,6% - 23,3%), variscita (25,6% - 33,4%) y cuarzo (51% - 41%).

De acuerdo con los datos analíticos obtenidos para las muestras de variscita tipo II, constituidas por variscita, cuarzo y trazas de

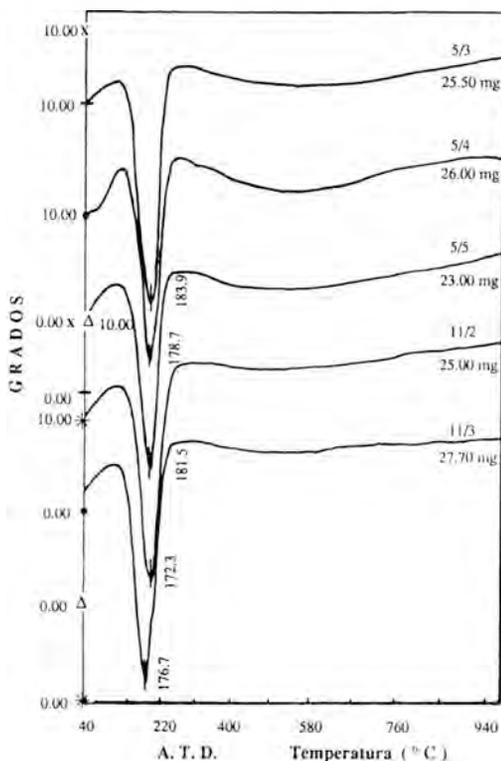


Figura 4a. Diagramas de ATD de las muestras de variscita tipo II. Equipo de ATD de alta temperatura Perkin Elmer, modelo 1700. Atmósfera dinámica de aire sintético.

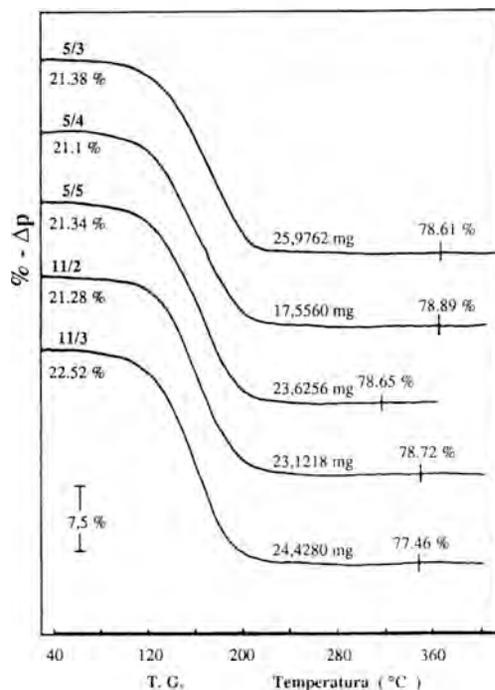


Figura 4b. Diagramas de TG de las muestras de variscita tipo II. Termobalanza Perkin Elmer, modelo TG S-2.

Tabla 2.- Composición química de las variscitas de Encinasola.

MUESTRA	VARISCITA TIPO I (NODULAR)		VARISCITA TIPO II (MASIVA)				
	3 / 1	3 / 2	5 / 3	5 / 4	5 / 5	1 1 / 2	1 1 / 3
SiO ₂ (%)	51.47	41.64	4.01	5.23	4.07	13.54	7.25
TiO ₂	0.05	0.10	0.05	0.05	0.04	0.26	0.19
Al ₂ O ₃	8.30	10.81	29.25	24.84	32.30	24.56	30.25
Fe ₂ O ₃	9.39	10.11	6.04	7.22	4.13	3.95	1.65
MgO	0.43	0.43	0.98	0.54	0.54	0.01	0.26
MnO	0.09	0.09	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
CaO	0.29	0.15	2.10	2.56	2.21	2.45	1.96
Na ₂ O	0.01	0.01	0.86	1.89	1.23	0.89	0.45
K ₂ O	0.01	0.01	0.96	1.02	0.03	0.01	1.02
P ₂ O ₅	19.58	23.49	32.52	33.52	32.12	30.14	32.82
P.F.	9.99	12.72	23.06	23.19	24.14	23.19	23.50
Cu(ppm)	21	34	14	230	295	9	124
Cr	415	450	2648	2573	2669	730	772
Zr	20	30	45	40	50	70	35
Zn	20	40	14	29	50	14	14
Pb	320	100	< 5	6	5	< 5	< 5
Y	13	33	14	13	9	12	4
Ni	20	20	< 6	7	14	< 6	7
Co	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Sr	115	145	400	515	425	70	30
Ba	750	685	1284	1091	568	1511	636
V	715	1270	790	915	1090	625	745
Nb	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

Todos los elementos han sido analizados por espectroscopía de I.C.P., excepto el P₂O₅ determinado por espectrofotometría y P.F. por gravimetría.

filosilicatos a 7 Å, y con el valor % P₂O₅/% Al₂O₃ = 1,38, dichas muestras estarían constituidas por un % de variscita comprendido entre aproximadamente el 67,4 y el 78,5%, considerando que todo el P₂O₅ está en forma de dicho mineral. El Al₂O₃ sobrante, junto

con el Fe₂O₃, SiO₂ y CaO, estarían formando filosilicatos a 7 Å, cuarzo e inclusiones de naturaleza variada, sin identificar por el momento. Ambos tipos de variscitas están enriquecidas en Cr, Pb, Sr, Ba y V.

En la Tabla 3 están recogidos los análisis

Tabla 3.- Análisis químico puntual por microsonda electrónica (CAMEBAX- SX 50) de las variscitas de Encinasola.

	VARISCITA TIPO I (NODULAR)									VARISCITA TIPO II (MASIVA)									
	Pl. 1	Pl. 6	Pl. 7	Pl. 9	Pl. 16	Pl. 5	Pl. 14	Pl. 11		Pl. 2	Pl. 3	Pl. 8	Pl. 10	Pl. 4	Pl. 33	Pl. 29	Pl. 40	Pl. 34	
P ₂ O ₅	39.189	42.324	41.978	42.403	43.724	44.556	45.162	36.500		42.511	44.927	44.907	45.694	45.473	44.703	45.639	45.302	46.246	
Al ₂ O ₃	6.258	14.685	14.743	15.272	23.361	23.888	27.751	33.888		23.016	25.449	25.786	27.369	28.544	29.026	30.264	30.502	31.698	
Fe ₂ O ₃	32.611	21.576	20.895	20.774	10.094	9.729	5.625	6.309		12.046	8.309	6.007	5.404	4.524	1.440	2.561	2.730	1.671	
SiO ₂	0.034	0.021	0.038	-	0.031	0.141	0.405	1.325		0.182	0.004	-	0.027	-	3.777	0.440	0.055	0.038	
TiO ₂	0.074	0.081	0.056	0.139	0.040	0.067	0.042	0.008		0.043	0.103	0.013	0.001	0.038	0.048	0.121	0.109	0.077	
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.010		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
K ₂ O	0.029	0.014	0.017	0.027	0.037	0.011	0.018	0.078		0.012	0.009	0.028	0.024	0.012	0.019	0.008	0.015	0.002	
MnO	0.016	-	0.005	0.012	0.032	-	0.023	0.010		-	0.036	-	0.021	-	-	-	-	0.003	
CaO	0.028	0.014	0.033	0.047	0.098	-	0.002	0.111		0.031	0.007	0.029	0.072	-	0.031	-	-	0.011	
MgO	0.027	-	-	0.002	0.031	0.001	0.001	0.216		-	-	0.006	0.020	-	0.024	-	0.003	0.003	
SO ₃	0.115	0.073	0.077	-	0.052	0.246	0.036	0.241		1.169	0.163	0.281	0.035	0.166	0.144	0.079	0.061	0.144	
NiO	-	0.074	0.039	-	-	0.005	-	-		0.018	0.027	-	-	-	-	0.028	0.007	-	
CoO	-	-	0.051	0.005	-	-	-	0.001		0.001	-	0.029	-	0.019	-	-	0.004	-	
CoO	0.038	-	-	-	0.005	-	-	-		0.001	-	-	-	0.042	-	0.021	-	-	
ZrO	0.018	0.005	-	-	0.090	0.013	-	0.010		-	-	-	-	0.017	-	-	0.073	-	
V ₂ O ₃	0.067	0.167	0.661	0.336	0.734	0.321	0.216	0.679		0.319	0.430	2.023	0.471	0.924	0.112	0.142	0.124	0.152	
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	0.034	0.05	-	-		-	-	0.019	-	-	0.022	-	-	0.060	
Cr ₂ O ₃	0.113	0.163	0.217	0.249	0.246	0.157	0.293	0.145		0.070	0.152	0.074	0.239	0.072	0.055	0.138	0.083	0.046	
As ₂ O ₅	0.391	-	-	-	0.299	-	-	-		-	-	0.313	-	-	-	-	-	-	
Total	79.008	79.197	78.810	79.266	78.906	79.190	79.580	79.531		79.417	79.616	79.515	79.377	79.831	79.401	79.441	79.068	80.151	

químicos puntuales, obtenidos por M.E., de los dos tipos de variscita diferenciados. Estos datos corroboran la existencia de estrengita en las muestras del tipo I, mientras que las muestras del tipo II están constituidas fundamentalmente por variscita, en general, pobre en hierro. Así mismo, dichos datos corroboran los contenidos elevados en Cr y

V de la variscita.

Comparación con las mineralizaciones de la Provincia de Zamora

En la Tabla 4 se resumen las características de las mineralizaciones descritas y se comparan con las de la provincia de Zamora

Tabla 4.- Comparación entre las mineralizaciones de variscita de las provincias de Huelva y Zamora.

	HUELVA	ZAMORA
SITUACION GEOLOGICA	Sinforme de Terena	Sinforme de Alcañices
EDAD MATERIALES ENCAJANTES	Silúrico (L.Landoverly medio-superior)	Silúrico (Wenlock superior)
LITOLOGIAS DEL ENCAJANTE	Cherts-liditas (pizarras ampelíticas). Anómalas en Ba y V.	Cherts-liditas (pizarras ampelíticas). Anómalas en Ba y V.
CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LA MINERALIZACION	T.I) En lechos (mm y cm), con estructura nodular T.II) Discordante, con estructura masiva y brechoide.	T.I) En lechos (mm y cm), con estructura bandeada y nodular. T.II)Discordante, con estructura masiva y brechoide.
CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LA MINERALIZACION	T.I) Microcristalina zonada multilaminada y concéntrica (oncoides). T.II) Masiva de micro a criptocristalina.	T.I) Microcristalina zonada y ocasionalmente laminada, o multilaminada y concéntrica (oncoides). T.II) Masiva de micro a criptocristalina.
DATOS POR DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)	T.I) Mezcla de variscitas (tipo "Messbach" y "Lucin"), metavariscita y estrengita. T.II) Mezcla de variscitas (tipo "Messbach" y "Lucin"), metavariscita, cuarzo e inclusiones de naturaleza variada. Variscita más ó menos rica en hierro.	T.I) Mezcla de variscitas (tipo "Messbach" y "Lucin"), metavariscita y estrengita. T.II) Mezcla de variscitas (tipo "Messbach" y "Lucin"), metavariscita, cuarzo e inclusiones de naturaleza variada. Variscita más ó menos rica en hierro
CARACTERISTICAS TERMOGRAVIMETRICAS ATD Y TG.	T.I) Dos efectos endotérmicos; uno alrededor de 160°C y otro alrededor de 200°C (deshidratación de estrengita y variscita, respectivamente). % Variscita = % Estrengita T.II) Un efecto endotérmico muy acusado alrededor de 180°C (deshidratación de la variscita).	T.I) Dos efectos endotérmicos. un hombro alrededor de 160°C y un pico alrededor de 200°C (deshidratación de estrengita y variscita, respectivamente) (Moro et al.1991c). % Variscita > % Estrengita T.II) Un efecto endotérmico muy acusado alrededor de 180°C (deshidratación de la variscita).
QUIMICA MINERAL	Ambas enriquecidas en Cr, Sr, Ba y V.	Ambas enriquecidas en Cr, Sr, Ba y V.

Consideraciones genéticas

De acuerdo con la semejanza existente entre las características de las mineralizaciones de variscita de las provincias de Zamora y Huelva, se sugiere para estas últimas un origen también semejante (Moro et al., 1991 a y b). Así, los dos tipos de mineralizaciones de variscita distinguidos en el Sinforme de Terena sugieren dos procesos mineralizadores diferentes y, en principio, bien definidos. La mineralización estratiforme, constituida por variscita y estrengita, por las texturas que presenta, se ha interpretado como de origen diagenético precoz. Durante esta etapa, la variscita y la estrengita habrían pseudomorfiado estructuras algales multilaminadas y concéntricas (oncoides). La mineralización discordante procedería de la removilización de la anterior, durante los procesos diagenéticos tardíos y/o el hidrotermalismo asociado con alguna de las fases posthercínicas de fracturación que afectaron a los materiales de la zona.

Respecto al origen del P y las condiciones físico-químicas de formación de la variscita y la estrengita primarias ver Moro et al., (1991b).

Agradecimientos:

Este trabajo ha sido subvencionado por el Proyecto de la D.G.I.C.Y.T. Nº PS 88-0039.

Nuestro agradecimiento a D. Eusebio Lopera por la documentación e información de campo prestadas. Igualmente agradecemos al Prof. Dr. D. Guillermo Corretgé y a D. Miguel Angel Hernández, del Servicio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Oviedo, por facilitarnos la utilización de dicha técnica analítica. También nuestro agradecimiento al Prof. Manzano Iscar, del Depto. de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de Salamanca, por la realización de los diagramas de ATD y TG.

Referencias:

- Arribas, A.; García, E.; Martín Pozas, J.M.; Nicolau, J. & Salvador, P. (1971): Estudio mineralógico de la variscita de Palazuelo de las Cuevas, Zamora (España). *Studia Geologica Salmanticensis*, II, 115-132.
- A.S.T.M. (1974): Selected powder diffraction data for minerals. Published by the Joint Committee on powder diffraction standards. USA.
- Fernández Turiel, J.L.; Gimeno, D.; Plana, F. Blasco, A.; Edó, M. & Villalba Gordo, J. (1990): Estudio de las mineralizaciones fosfáticas del complejo minero neolítico de Can Tintorer (Gava, Barcelona) y comparación con las cuentas procedentes de ajuares arqueológicos. *Bol de la Soc Esp. de Min.* 13-1, 86-87.
- Gutiérrez Elorza, M. (1970): Estudio geológico-estructural de la región de Aracena-Cumbres Mayores (provincias de Huelva y Badajoz). JEN 2240JEN/11.
- Ingemisa-Jen-Enusa (1982): Estudio geológico en el Ordovícico-Silúrico al Sur de Encinasola. Informe Inédito.
- Moro, M.C. (1986): Los yacimientos e indicios de variscita de la provincia de Zamora. Memoria del Instituto de Estudios Zamoranos "Florian de Ocampo".
- ; (1988): Las mineralizaciones de variscita de la provincia de Zamora. Boletín Informativo, 34, Diputación de Zamora, 4 pp.
- ; Cembranos, M.L. & Pérez del Villar, L. (1991a): Genetic significance of variscite oncoids in Paleozoic aluminophosphatites of Zamora (western Spain). Source, Transport and Deposition of Metals. Pagel & Lerroy (eds). Balke-ma, Rotherdam, 569-572.
- ; Pérez del Villar, L. & Cembranos, M.L. (1991b): Características metalogénicas de las mineralizaciones de variscita del sector N.E. del Sinforme de Alcañices (Provincia de Zamora, España). Contribuciones al conocimiento geológico del

- Macizo Ibérico. C. Quesada, J.T. Oliveira, P. Fonseca, A. Castro (eds) (en prensa)
- , —, & —; (in prep): Presencia de estrengita en las mineralizaciones de variscita de la provincia de Zamora.
- Nriagu, J.O. & Moore, P.B. (1983): Phosphate Minerals. Ed. by Nriagu, J.O. and Moore, P.B. Springer-Verlag, Berlin. 442 pp.
- Ruiz, J.L.; Fernández, J.; Coullaut, J.L. & Apalategui, O. (1980): Memoria del Mapa Geológico de España. Escala 1: 50.000. De la hoja N° 896 "Higuera la Real" IGME. 47 pp.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Mayo 1992

Estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España)

Ascensión MURCIEGO MURCIEGO (1); José M^a MARTIN POZAS (1); Antonio GARCIA SANCHEZ (2); Francisco GONZALO CORRAL (3) & Yves DUSAUSOY (4)

- (1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n. 37008 SALAMANCA
- (2) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. CSIC. c/Cordel de Merinas, 40, 37008 SALAMANCA.
- (3) MYTA.c/ Independencia, 21, 3^o. 50001 ZARAGOZA.
- (4) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie. Faculté des Sciences. Université de Nancy I. Boite Postale n^o 239. 54.506 VANDOEUVRE-LES NANCY CEDEX (FRANCIA).

Abstract: The mineralogical and crystallochemical characteristics of cassiterite from the Barquilla deposit (Salamanca, Spain) are described in this paper. The analytical procedures have been microscopy, electron microprobe and electron paramagnetic resonance.

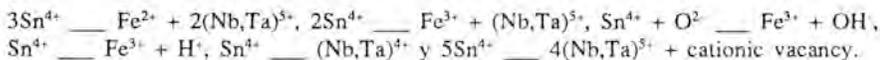
Two generations of this mineral have been recognized:

*Cassiterite I, corresponding to a pegmatitic episode, characterized by a high content of Fe (maximum 5% cationic), Nb and Ta (maximum 6% cationic) and lower of Ti (maximum 2% cationic). The analysis of zones and patches of different shades show the possible existence of coupling chemical-optical zoning.

*And cassiterite II, disseminated at sericite, mineral that corrodes the other minerals, in which Fe, Nb and Ta contents undergo an important decreased (maximum 1.8%, 3.6% and 0.88%, respectively) about cassiterite I.

Colour and morphology of both cassiterite crystals indicate high temperature environments (>500°C), probably lower for cassiterite II because its lesser content in rare elements.

The interpretation of interelement relationships, the cationic ratio Fe+Mn/Nb+Ta and the spectrometric results allow to propose and discuss the following substitutions for the incorporation of these elements at the cassiterite structure:



Key words: cassiterite, microanalysis, electron paramagnetic resonance, minor elements, coupled substitution.

Resumen: En este trabajo se realiza el estudio mineralógico y cristalquímico de la casiterita (SnO₂) del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España) mediante microscopía óptica, microsonda electrónica y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica. Se han distinguido dos generaciones de este mineral:

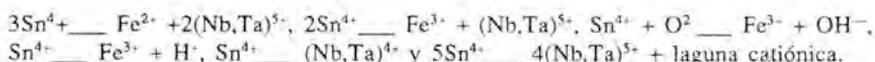
*Casiterita I, correspondiente a un episodio pegmatítico y caracterizada por un elevado contenido

en Fe (hasta el 5% catiónico), Nb y Ta (máximos 6%) y más bajo en Ti (máximo 2%). El análisis de zonas y parches de diferentes tonalidades revela la posible existencia del acoplamiento zonación química-zonación óptica.

*Y casiterita II, diseminada en la sericita, cuyos contenidos de Fe, Nb y Ta experimentan una importante disminución (máximos 1.8%, 3.6% y 0.88%, respectivamente) con respecto a la casiterita I.

El color y la morfología de los cristales de ambas casiteritas son indicativos de ambientes de alta T^* ($\geq 500^\circ\text{C}$), posiblemente más baja para la casiterita II debido a su menor contenido en elementos extraños.

Se proponen y discuten, en base al valor de la razón Fe+Mn/Nb+Ta, al coeficiente de correlación entre estos pares de elementos y a los espectros RPE del Fe^{3+} , las siguientes sustituciones homovalentes y heterovalentes para la incorporación de estos elementos en la estructura de la casiterita:



Palabras clave: casiterita, microanálisis, resonancia paramagnética electrónica, elementos menores, sustitución acoplada.

Introducción

La casiterita (SnO_2), principal mena del Sn, es isoestructural del rutilo. Numerosos trabajos se han dedicado a su caracterización mineralógica y cristaloquímica, tratando de correlacionar, en algunos de ellos (Stevenson & Taylor, 1973; Taylor, 1979), las propiedades físicas y la composición química con el tipo de yacimiento en el que aparece (de diseminación en granitos, pegmatítico, filoniano, etc...). Los análisis químicos de este mineral muestran que rara vez es puro, detectándose elementos menores y en trazas como el Ti, Fe, Mn, Nb, Ta, Zr, Hf, W, Sc, In, ... (Bahezre et al., 1961; Hall & Ribbe, 1971; Clark et al., 1976; Voronina et al., 1979; Moore & Howie, 1979; Izoret et al., 1985; Giuliani, 1987; Wang, 1988; Moller et al., 1988; Murciego, 1990) que pueden localizarse, ya sea en sustitución del Sn en la estructura de la casiterita o en inclusiones minerales del tipo columbo-tantalita, ilmenorutilo-estruverita, rutilo, tapiolita, microlita (Murciego et al., 1987; Wang et al., 1987; Cerny et al., 1985), wolframita (Moore & Howie, op. cit.), óxidos de Fe (Calas & Cottant, 1982) e hidroxiestannatos de Fe (Voronina et al., op. cit.). Diferentes tipos de sustituciones, unas homovalentes y otras

heterovalentes, se han propuesto para la incorporación de estos elementos en la estructura del citado mineral.

En este contexto se sitúa el presente trabajo, dedicado a la caracterización mineralógica y cristaloquímica de la casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca), de la que se han identificado dos generaciones. Tal caracterización incluye la descripción macroscópica y microscópica (en luz transmitida y reflejada), el análisis químico con microsonda electrónica y el estudio mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica del Fe^{3+} . A partir de estos dos últimos se discuten las diferentes sustituciones mediante las que podrían ser incorporados los distintos elementos menores en la estructura de la casiterita.

Situación geográfica y contexto geológico

El área minera de Barquilla está situada al SW de la provincia de Salamanca (hoja topográfica nº 525 de Ciudad Rodrigo y nº 500 de Villar de Ciervo), cerca de la frontera con Portugal. El principal acceso a ella es la carretera local de Ciudad Rodrigo a Barquilla y de aquí a las minas Aurora, Fuentes Villanas y La Inesperada (La Graciana), que constituyen la citada área minera.

Tres grupos de materiales geológicos afloran en la zona (Corretgé y López Plaza, 1976) (Fig.1): materiales detríticos recientes, rocas metasedimentarias infraordovícicas del denominado Complejo Esquisto-Grauváquico (grauvacas, conglomerados subarcósicos, calizas, cuarcitas, esquistos hornbléndicos, moscovíticos, biotíticos, sericíticos y cloríticos), afectadas por la tectónica hercínica, y rocas graníticas que constituyen la parte oriental del batolito de Guarda (Portugal), considerado como granito hercínico "Younger". En estas últimas se han reconocido ocho facies (Corretgé y López Plaza, 1977), parte de las cuales corresponden a la secuencia de diferenciación: granodioritas-granitos monzoníticos-leucogranitos.

El metamorfismo regional es de bajo grado, alcanzándose la isograda de la clorita (paragénesis cuarzo-albita-clorita). Coincidiendo con las zonas de deformación más intensa, donde ha actuado la fase II, aparece, de forma esporádica, la biotita. En las rocas calcosilicatadas la paragénesis es: cuarzo-tremolita/actinolita-clinozoisita-clorita.

Campo filoniano de Barquilla

El haz filoniano de Barquilla está encajado en los materiales anteriormente descritos del Complejo Esquisto-Grauváquico si-

guiendo una dirección que oscila entre N-S y N70°E (más rara casi E-W) y buzando entre 5° y 80° al SE. El máximo de frecuencias corresponde a direcciones y buzamientos comprendidos entre N10°-50°E y 15 y 50° al SE, respectivamente. Estos filones, cuya corrida es superior a 2 Km, están relacionados espacialmente con una fractura tardihercínica de dirección NE-SW que atraviesa la zona. Su potencia es muy variable, desde algunos milímetros a superior a 1 metro. Los acuífamientos y las bifurcaciones son frecuentes en ellos, así como la presencia de trozos de la roca encajante englobados en los bordes y centro de los filones. El límite filón-encajante es tanto neto como difuso. La intensa sericitización que afecta a los minerales de los filones y del encajante no permite distinguir, en muchas ocasiones, el límite entre ambos.

Esta red filoniana está desplazada a diferentes escalas (milimétrica a métrica) por fracturas que presentan una amplia dispersión en su dirección (N-S a N170°E) y menor en su buzamiento, siendo la mayor parte subverticales a verticales. Se han podido distinguir cuatro sistemas de fracturas: NNE-SSW, NE-SW, E-W y NW-SE. De ellos, los mejor representados son los dos primeros, con máximos entre N10-30°E y N40-50°E, respectivamente.

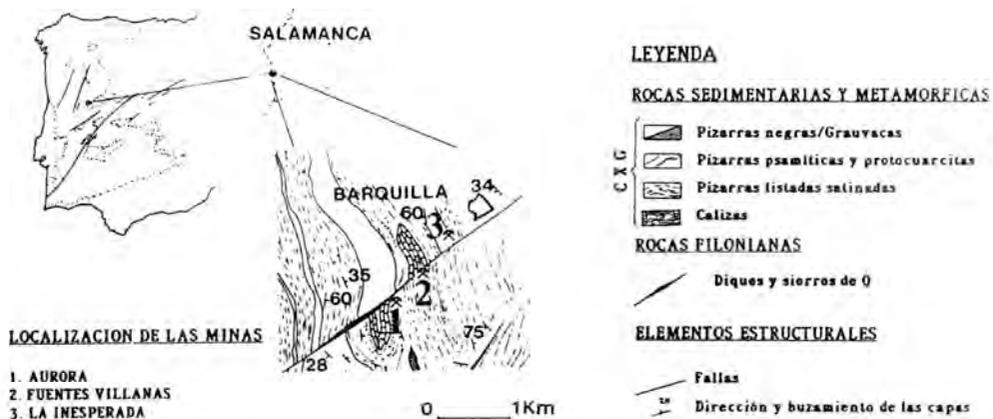


Figura 1. Situación geográfica y contexto geológico del área minera de Barquilla.

Asociación mineral

La observación macroscópica y microscópica de diferentes muestras de la red filoniana ha permitido reconocer la siguiente asociación mineral, en la que se distingue, por un lado, la ganga, formada por columbotantalita, microlita, apatito, albita, cuarzo, sericita y fluorita, y la mena, cuyos principales constituyentes son montebrasita y casiterita de la que se han identificado dos generaciones. La sericita corroe y reemplaza a los minerales de los filones, incluida la primera generación de casiterita (I), y a los del encajante próximo a ellos, apareciendo diseminada en ella la casiterita II, en ocasiones en las proximidades de la casiterita I.

En este yacimiento, de forma muy localizada, tanto en el filón como en el encajante próximo a él, y en pequeña cantidad, existe, también, una asociación de sulfuros del sistema S-(Cd,Fe,Zn)-(Sn,Ge) que bordean y rellenan fracturas en la casiterita I (Murciego et al., 1992c); éstos son el objeto de trabajos en curso, dado que algunos de ellos o son poco frecuentes o constituyen una rareza mineralógica.

Metodología

Los análisis químicos se han efectuado con una microsonda electrónica CAMECA SX-50 del Servicio Común de Microanálisis de la Universidad de Nancy I (Francia). La corriente sobre la muestra era de 20 nA y la tensión de aceleración de 20 Kv. Se han analizado los siguientes elementos, todos ellos susceptibles de entrar en la estructura de la casiterita: Sn, Ti, Fe, Mn, Nb, Ta, W y Zr. Los patrones utilizados así como las líneas de excitación, el tiempo de conteo y el límite de detección de cada uno de ellos han sido:

Sn (SnO_2 , L α , 20 s), Ti (FeTiO_3 , L α , 60 s, 125 ppm), Fe (Fe_2O_3 , L α , 40 s, 250 ppm), Mn (MnTiO_3 , K α , 60 s, 150 ppm), Nb (LiNbO_3 , L α , 80 s, 170 ppm), Ta (LiTaO_3 , L α , 100 s,

285 ppm), W (CaWO_4 , L α , 120 s, 380 ppm) y Zr (ZrSiO_4 , K α , 80 s, 270 ppm).

Los espectros RPE del Fe^{3+} presentados en este trabajo se han obtenido en un espectrómetro Bruker, con cavidad Te102, y se han registrado las curvas derivadas de las líneas de absorción en banda X, entre 0 y 4000 Gauss, a temperatura ambiente, y con una frecuencia de modulación del campo magnético de 100kHz.

Estos espectros corresponden a muestras pulverizadas de la casiterita I, de la que se ha tomado la misma cantidad de muestra, 100 mg, con objeto de que los resultados sean comparativos. De la casiterita II, debido a su tamaño inframilimétrico y, sobre todo, a estar inmersa en masas muy compactas de sericita, no ha sido posible obtener muestra.

Resultados y discusión

Descripción macroscópica y microscópica de la casiterita

La observación macroscópica de más de un centenar de muestras de mano del haz filoniano, tomadas en galerías, calicatas y sondeos, ha permitido distinguir la existencia de dos generaciones de casiterita:

Casiterita I, la más temprana, presenta la morfología característica de la casiterita de alta T^ ($\geq 500^\circ\text{C}$), de acuerdo con las clasificaciones morfogenéticas de Schneider (1937), Ahlfeld (1954), Kukarenko (1961) y Cook (1977), entre otros: cristales bipiramidales, en los que sólo aparece la forma (111). Estos son de color negro, con brillo submetálico, y su tamaño varía desde algunos milímetros a 2 o 3 cm. Se encuentran tanto aislados como formando agregados cristalinos en las salbandas e interior de los filones, rodeados por apatito, montebrasita, albita y cuarzo; todos ellos, incluida la casiterita, están corroídos por la sericita.

*Y casiterita II, de subidiomórfica a idiomórfica (en cristales bipiramidales, como la casiterita I), de tamaño inframilimétrico,

que se encuentra finamente diseminada en la sericita, tanto dentro de los filones como en el encajante próximo y en el englobado en ellos, ambos sericitizados. A veces, esta casiterita aparece en bandas, definiendo el límite filón-encajante, enmascarado, frecuentemente, por el proceso de sericitización.

En luz transmitida, la casiterita I (Fig.2.A) presenta un parcheado de porciones muy pleocroicas, de marrón a marrón rojizo intenso, junto a otras de tonalidades claras (amarilla, naranja), débilmente pleocroicas, localizadas, sobre todo, en los bordes de los cristales. La zonación, cuando aparece, está poco definida; constituyen una excepción sobrecrecimientos zonados obser-

vados en algunos cristales. Las maclas son raras.

La casiterita II (Fig.2.B) es, en general, de tonalidad homogénea (marrón oscura rojiza), salvo algunos cristales que presentan o bien un núcleo de este color y un borde de tonalidades claras (amarilla, marrón clara) o bien parches de estas tonalidades.

En luz reflejada se observa que la casiterita I contiene numerosas inclusiones de columbo-tantalita (Fig.2.C y D):

—Unas son de tamaño variable, entre 50 y 300 μm , de subidiomórficas a xenomórficas, y están distribuidas al azar; podría tratarse de inclusiones primarias, es decir, columbo-tantalita que ha

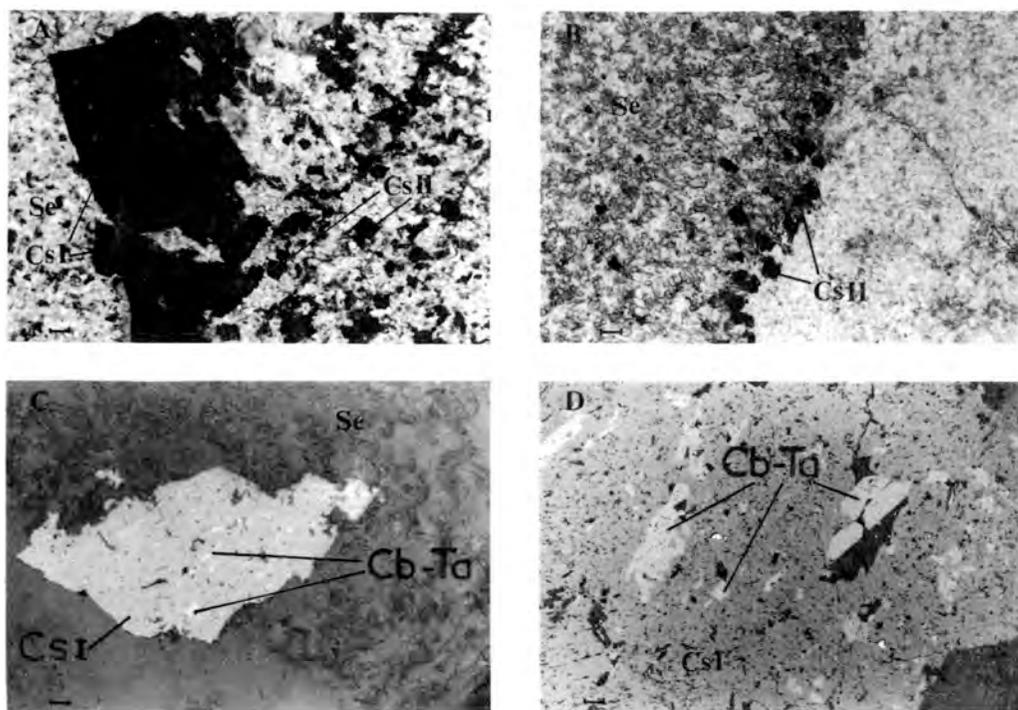


Figura 2. Fotomicrografías en luz transmitida (LT) o reflejada (LR). Escala gráfica (barra negra=100 μm). A) Cristales de casiterita I (CsI) (LT) corroídos por la sericita; en sus proximidades cristales de menor tamaño de casiterita II (CsII). B) Cristales de casiterita II dispuestos en el límite filón-encajante, ambos sericitizados. C) Cristal de casiterita I (LR) corroído por la sericita (Se), con inclusiones de columbo-tantalita (Cb-Ta) orientadas a lo largo de los planos de crecimiento (exsoluciones). D) Cristal de casiterita I (LR) con inclusiones ¿primarias o exsoluciones? de columbo-tantalita. Minerales de la misma naturaleza, idiomórficos, enraizados y adosados a la casiterita I.

cristalizado con anterioridad a la casiterita I y que ésta, posteriormente, englobó. No se descarta, por ello, que algunas puedan ser exsoluciones.

- Y otras son de menor tamaño (1-10 μm), de forma tanto irregular como alargada, y se disponen a lo largo de los planos de crecimiento; estos criterios indican que se trata de exsoluciones. La presencia de estas microinclusiones está ligada, a veces, a la decoloración de la casiterita.

Minerales de la serie columbo-tantalita se encuentran, también, en los bordes de la casiterita, enraizados en ella y adosados, así como en las fracturas que la recorren, siendo en estos dos últimos casos idiomórficas. Existe, además, otro tipo de microinclusiones, difíciles de distinguir de la casiterita, menos numerosas que las de columbo-tantalita y de tamaño inframilimétrico (10-100 μm), que se encuentran tanto aisladas, con formas irregulares, como bordeando a la columbo-tantalita; éstas se identificaron como minerales del grupo del pirocloro.

La casiterita II, a diferencia de la casiterita I, suele estar desprovista de microinclusiones, y, si se observan, son, además de muy escasas, muy pequeñas (<10 μm), de ahí que no se hayan podido analizar; por sus propiedades ópticas parecen corresponder a minerales de la serie columbo-tantalita.

Composición química

Casiteritas I y II

Se han efectuado 143 análisis sobre 14 muestras de casiterita I y 28 análisis sobre 3 muestras de casiterita II. La razón tanto del mayor número de análisis como de muestras analizadas de la casiterita I reside en el mayor tamaño de los cristales y en la presencia de parches y zonas de distinta coloración, mejor definidos que en la casiterita II. En la Tabla I se indican los contenidos máximos y mínimos de cada uno de los elementos analizados, así como la media y la desviación estándar en ambas casiteritas.

La casiterita I presenta una amplia variación en el contenido de Sn, desde el 99.9% catiónico en las partes más claras (tonalidad amarillenta) hasta el 83.5 % catiónico en las más oscuras (marrón-rojizo intenso). Los principales elementos implicados en la disminución del Sn son: Fe, Nb, Ta y Ti, cuyos contenidos oscilan entre el límite de detección y 5.26%, 6.58%, 6% y 2%, respectivamente. Otros elementos, como Mn, W y Zr, están en concentraciones mucho más bajas, inferiores al 0.2% catiónico. Los contenidos en Nb_2O_5 y Ta_2O_5 (% en peso) son los más elevados de los citados hasta ahora en la bibliografía, correspondientes a casiteritas de disseminación en granitos y pegmatíticas (Fig.3).

Tabla I. Contenidos mínimos y máximos (% catiónico), media y desviación estándar de los elementos detectados en las dos generaciones de casiterita.

	CASITERITA I				CASITERITA II			
	Mín.	Máx.	\bar{X}	σ	Mín.	Máx.	\bar{X}	σ
W	l.d.	0.20	0.01	0.04	l.d.	0.18	0.05	0.06
Ti	l.d.	2.00	0.36	0.37	l.d.	1.60	0.68	0.52
Ta	l.d.	6.00	1.44	1.33	l.d.	0.88	0.10	0.22
Sn	99.90	83.50	94.12	4.25	99.70	92.95	96.99	1.96
Fe	l.d.	5.26	1.72	1.33	l.d.	1.80	0.63	0.52
Nb	l.d.	6.58	2.28	1.77	l.d.	3.60	1.48	1.07
Mn	l.d.	0.20	0.02	0.04	l.d.	0.10	0.02	0.03
Zr	l.d.	0.20	0.01	0.04	l.d.	0.26	0.03	0.05

El análisis químico de parches y zonas de diferentes tonalidades (amarilla, naranja, marrón rojiza clara, marrón rojiza oscura) pone de manifiesto que el contenido en Fe, Nb y Ta se incrementa, de forma notable, de las zonas claras a las oscuras (Fig.4), evidenciando la posible existencia del acoplamiento zonación óptica-zonación química.

La casiterita II muestra, también, una gran variación en el contenido de Sn, desde el 99.7% hasta el 92.95%, menor, sin embargo, que en la casiterita I. La concentración de los elementos anteriormente citados oscila entre el límite de detección y 1.6% de Ti, 1.8% de Fe y 3.6% de Nb. Un elemento que experimenta una importante disminución es el Ta, cuya concentración en la mayor parte de los análisis es inferior al límite de detección, salvo en un grupo de ellos en los que alcanza un máximo del 0.88% catiónico. Elementos como el Mn, Zr y W, al igual que en la casiterita I, se encuentran en trazas, con contenidos inferiores al 0.1%, 0.26% y 0.18%, respectivamente.

El valor de la razón $Ti/Fe+Mn+Nb+Ta$ en ambas casiteritas (Fig.5 A y B) es, por lo general, inferior a la unidad, al igual que en

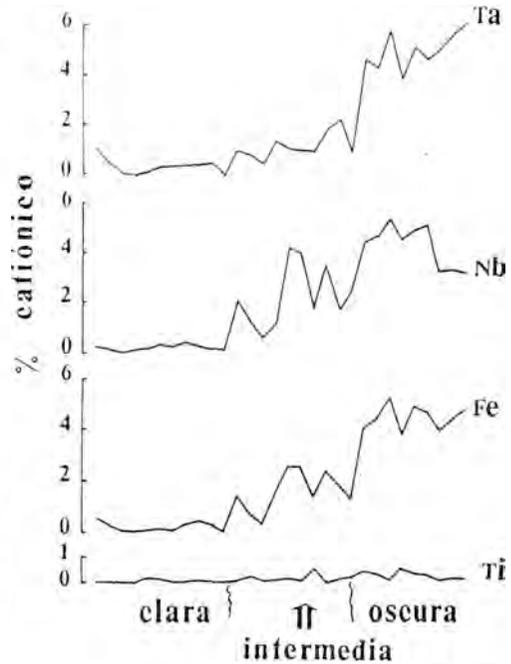


Figura 4. Variación del contenido en Ti, Fe, Nb y Ta con el color en la casiterita I.

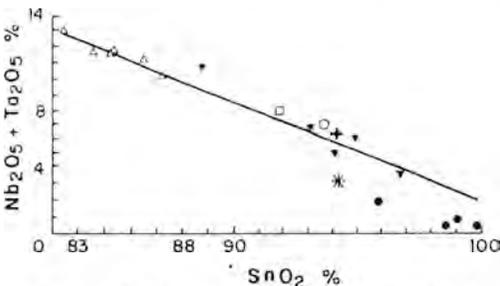


Figura 3. Contenidos máximos de $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ (% en peso) de la casiterita I del yacimiento de Barquilla (Δ) comparados con los de otras casiteritas pegmatíticas y de diseminación en granitos del mundo: casiterita del granito de Beauvoir (\circ facies B1, \square facies B2 y $+$ facies B3), * casiterita de granito con Nb y Ta (Peng, 1986), \bullet casiterita de granitos (Izoret et al., 1985; Giuliani, 1987), \blacktriangledown casiterita de pegmatitas (Wise & Cerny, 1984; Cerny et al., 1985b; Ranoroosa, 1986).

otras casiteritas de origen pegmatítico (Stevenson & Taylor, op. cit.; Wang, op. cit.). El valor de esta razón se invierte en algunas casiteritas de origen hidrotermal, caracterizadas por un marcado carácter titanífero (Stevenson & Taylor, op. cit.; Murciego et al., op. cit.; Murciego et al. 1992(a) y (b)).

En el diagrama binario Ta/Nb (Fig.6) se constata el carácter niobífero ($Ta/Nb < 1$) de la casiterita II y tanto niobífero como tantaífero de la casiterita I.

Minerales de la serie columbo-tantalita y del grupo del pirocloro

La proyección de los análisis de las microinclusiones de columbo-tantalita (ζ primarias+exsoluciones? y exsoluciones) y de los minerales de la misma naturaleza (Tabla 2) que bordean y rellenan fracturas en la casiterita I en el diagrama $Mn/Fe+Mn-Ta/Nb+Ta$ (Fig.7) muestra que la mayor parte se sitúan en el dominio de las ferrocolumbitas,

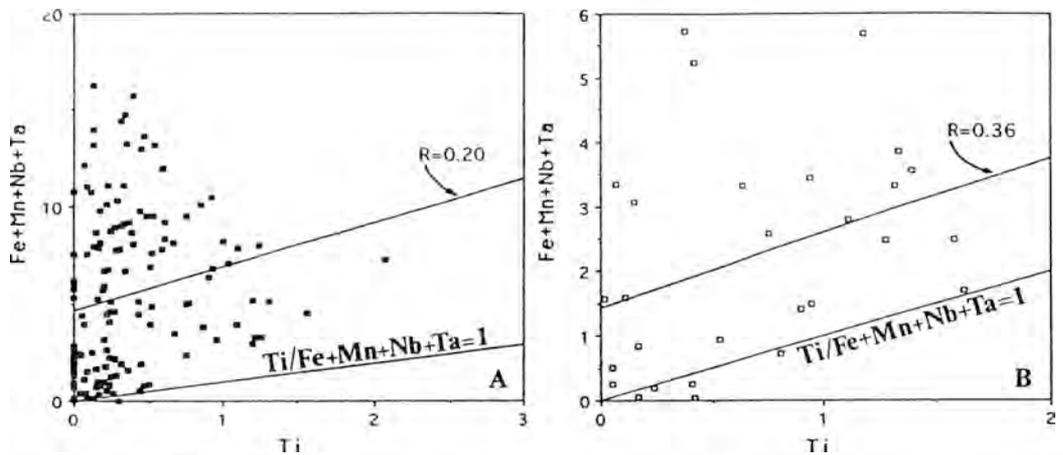


Figura 5. Proyección de los análisis de las casiteritas I (A) y II (B) en el diagrama binario $Ti/\Sigma Fe, Mn, Nb, Ta$.

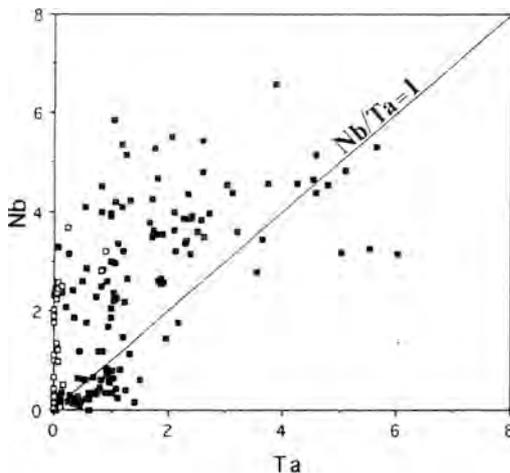


Figura 6. Proyección de los análisis de las casiteritas I y II en el diagrama binario Ta/Nb .

salvo algunos análisis que quedan proyectados en el de las mangano-columbitas. Destacar que los valores más bajos de la razón $Ta/Nb+Ta$ corresponden a las exsoluciones. En estos minerales el Ti, Sn, W y Zr presentan concentraciones variables (ver Tabla 2).

Los análisis de las microinclusiones del grupo del pirocloro, que no se ajustan al

100% por no haber incluido elementos como Pb, Ba, Bi, Na, U, F y OH^- (Tabla 3), se han proyectado en el diagrama ternario $Ti/Nb/Ta$ (Fig.8), observándose que corresponden al subgrupo de la microlita ($A_{(2-m)} B_2O_6 (O, OH, F)_{1-n} \cdot pH_2O$; $A=Na, Ca, K, Sn, Ba, TR, Pb, Bi, U$ y $B=Nb, Ta, Ti$), en el que $Nb + Ta > 2Ti$ y $Ta \geq Nb$.

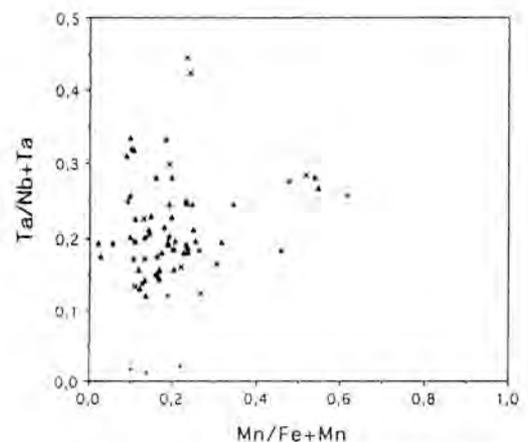


Figura 7. Proyección de los análisis de los minerales de la serie columbo-tantalita (\blacktriangle ¿primarias+exsoluciones?, $+$ exsoluciones y \times adosadas a la casiterita y en fracturas) en el diagrama $Mn/Fe+Mn-Ta/Nb+Ta$.

Tabla.2. Análisis químicos puntuales (% catiónico) representativos de los minerales de la serie columbo-tantalita que aparecen tanto en el interior de la casiterita I (¿inclusiones primarias + exsoluciones? y exsoluciones) como adosadas a sus bordes o en fracturas.

W	Ti	Ta	Sn	Fe	Nb	Mn	Zr
1.25	2.17	1.22	0.37	25.46	62.30	7.13	0.08
2.51	2.93	0.77	0.27	29.47	60.58	3.27	0.16
1.75	0.64	0.60	0.15	27.74	64.41	4.40	0.30
0.61	5.10	6.76	1.06	25.07	55.20	5.73	0.44
EXSOLUCIONES							
L.d.	2.03	8.04	0.32	23.80	56.95	8.57	0.20
0.11	2.72	11.70	0.72	24.31	52.66	7.60	0.15
0.01	3.11	12.30	0.65	24.60	51.65	7.38	0.27
0.05	2.78	11.84	0.56	23.52	52.67	8.43	0.14
EN FRACTURA							
0.54	3.47	16.17	0.57	12.13	47.32	19.18	0.60
0.18	5.24	10.37	0.83	21.25	52.48	9.32	0.30
0.36	3.86	17.58	0.76	16.04	46.33	14.58	0.47
ADOSADAS A LA CASITERITA							
0.09	1.80	13.10	0.53	28.96	52.10	3.07	0.34
L.d.	2.50	12.67	0.37	21.70	52.20	9.97	0.55
L.d.	2.50	18.17	0.46	27.00	46.40	5.03	0.45
0.02	2.06	12.03	0.62	17.40	53.30	14.30	0.20
L.d.	2.37	13.70	0.46	23.98	51.08	7.93	0.45
0.38	2.17	18.17	0.92	14.56	46.79	16.98	L.d.
0.38	2.40	17.21	0.75	14.38	47.45	17.40	L.d.
L.d.	3.72	21.30	1.24	25.31	42.83	5.59	L.d.
0.04	2.42	15.98	0.93	23.40	49.56	7.65	L.d.
L.d.	10.30	15.09	1.48	26.50	43.80	2.80	L.d.
0.18	6.84	11.45	1.15	24.24	50.13	6.00	L.d.
0.27	9.02	10.60	1.22	23.56	48.44	6.86	L.d.
0.10	9.00	10.56	1.52	23.50	48.08	7.23	L.d.
0.30	5.53	11.83	0.91	30.18	49.44	1.80	L.d.
L.d.	8.07	12.61	1.53	26.42	47.03	4.32	L.d.
L.d.	8.45	12.13	1.68	25.93	47.86	3.93	L.d.
L.d.	7.21	11.78	1.05	30.37	48.92	0.65	L.d.
0.13	6.10	10.86	0.59	30.52	50.97	0.82	L.d.
0.14	2.65	16.09	0.87	20.19	49.47	10.56	L.d.
INCLUSIONES							

Sustitución del Sn por Ti, Zr, Fe, Mn, Nb y Ta en la casiterita

Los diferentes elementos analizados, por sus características cristaloquímicas afines a las del Sn⁴⁺, pueden ser incorporados en la estructura de la casiterita mediante dos tipos de sustituciones: homovalentes y heterovalentes.

Así, sería factible la sustitución homovalente del Sn⁴⁺ por Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺ (radios iónicos 0.69, 0.60 y 0.72 Å, respectivamente, según Shannon (1976)).

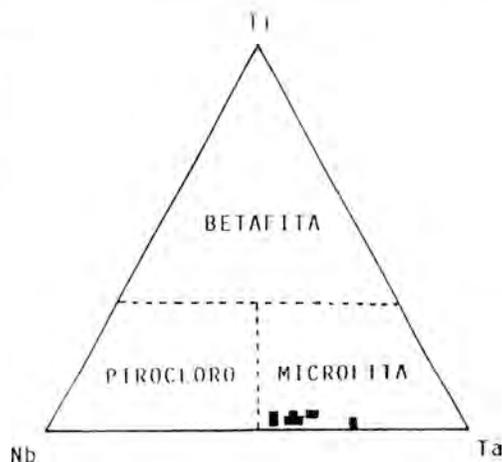


Figura 8. Proyección de los análisis (% atómico) de los minerales del grupo del pirocloro en el diagrama Ti/Nb-Ta.

La entrada en la estructura del citado mineral de elementos como Fe, Mn, Nb y Ta, dados sus estados de oxidación, puede llevarse a cabo mediante diferentes mecanismos de compensación de cargas. El alto coeficiente de correlación observado entre los pares de elementos (Fe,Mn) y (Nb,Ta) (Fig.9 A y B) ($R = 0.99$ en la casiterita I y $R = 0.94$ en la casiterita II) indica que su incorporación se realizaría, principalmente, de forma acoplada. Por el contrario, el bajo coeficiente de correlación (ver Fig.5 A y B) entre el Ti y \sum Fe,Mn,Nb,Ta ($R = 0.20$ y 0.36 en las casiteritas I y II, respectivamente) mostraría que la incorporación de uno y otros es independiente.

En base al valor de la razón Fe+Mn/Nb+Ta (α) se proponen algunos de los posibles acoplamientos entre estos pares de elementos, así como otras sustituciones según las cuales éstos entrarían en la estructura de la casiterita de forma independiente.

En la casiterita I (Fig. 9.A) una gran parte de los análisis están proyectados a lo largo de la línea $\alpha = 1/2$, valor compatible con una sustitución del tipo:



Tabla.3. Análisis químico a la microsonda electrónica (% en peso óxidos) de los minerales del grupo del pirocloro, subgrupo de la microlita, que se encuentran como inclusiones en la casiterita I.

WO ₃	SnO ₂	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	MnO	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	Total
0.71	1.60	1.23	49.76	0.02	23.22	0.01	0.09	16.05	92.70
0.08	1.32	0.96	48.28	--	22.67	0.03	0.14	14.87	88.97
--	0.58	0.39	65.36	--	13.10	--	--	14.48	93.92
--	1.88	1.08	56.38	0.01	18.02	0.03	0.07	15.86	93.34
--	1.84	1.14	54.99	--	20.87	0.02	0.09	15.91	94.87
0.11	1.59	1.08	58.22	--	18.13	0.03	0.12	14.89	94.18
0.01	1.99	1.10	55.61	--	20.74	0.03	0.12	15.50	95.10
0.04	0.87	0.81	55.75	--	21.66	0.02	0.01	14.80	93.96
--	2.17	1.03	55.99	--	20.93	0.02	0.13	15.13	95.41

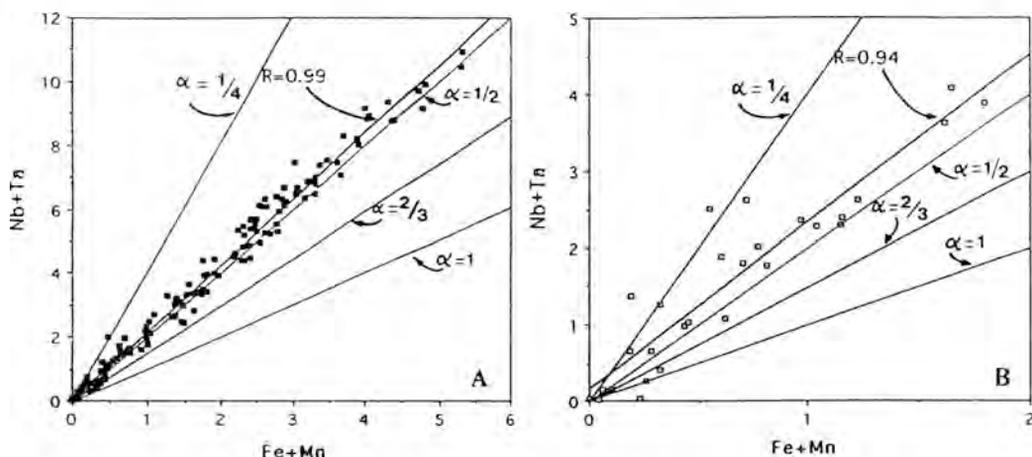
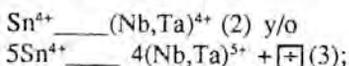


Figura 9. Variación de la razón Fe+Mn/Nb+Ta en las casiteritas I (A) y II (B).

que, de acuerdo con Moller et al., op. cit. representaría la sustitución isomórfica de Sn_3O_6 por $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$, compuesto que existe en la naturaleza y se conoce con el nombre de minerales de la serie columbantalita. Otra parte se sitúa a ambos lados de la línea $\alpha = 1/2$:

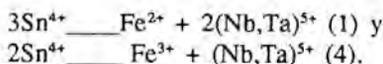
—Unos entre $\alpha = 1/2$ y $\alpha = 1/4$, lo que supone la existencia de un exceso de (Nb,Ta); para ellos se propone la sustitución (1) y la entrada del (Nb,Ta) no compensado por el $(\text{Fe},\text{Mn})^{2+}$ de acuerdo con las sustituciones:



esta última implicaría la existencia de vacan-

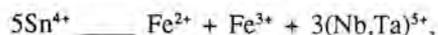
tes catiónicas. La ecuación (2) representa un mecanismo de sustitución homovalente, la solución sólida del $(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_2$ en SnO_2 . La presencia de TaO_2 y NbO_2 , con la estructura del rutilo, en la casiterita ya ha sido preconizada por varios autores, entre ellos, Moreau & Tramasure (1965) y Schrocke (1966).

—Y otros entre las líneas $\alpha = 1/2$ y $\alpha = 2/3$, compatibles con la entrada de Fe, tanto divalente como trivalente, de forma acoplada con $(\text{Nb},\text{Ta})^{5+}$, según las sustituciones:

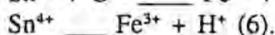
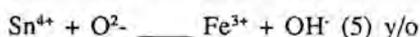


La suma de estos dos mecanismos de

compensación de cargas da como resultante:



que correspondería al valor de $\alpha = 2/3$ y que implicaría la entrada de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la misma proporción. Que a se aproxime más a $1/2$ que a $2/3$, hecho que sucede en los análisis con los contenidos más elevados en (Fe,Mn) y (Nb,Ta), indicaría que la proporción $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aumenta, es decir, que en las zonas más oscuras el Fe está, sobre todo, como Fe^{2+} , tal y como ha sido constatado por otros autores (Grubb & Hannaford, 1966; Ivanov et al., 1979). A medida que los contenidos en Fe, Mn, Nb y Ta disminuyen, el valor de α se aproxima más a $2/3$ y en las zonas más claras, donde el contenido de estos elementos desciende considerablemente, existe una mayor dispersión de los análisis, quedando proyectados algunos de ellos sobre la línea $\alpha=1$, valor compatible con la sustitución $2\text{Sn}^{4+} \text{ --- } \text{Fe}^{3+} + (\text{Nb,Ta})^{5+}$ (4), y otros en el dominio $\alpha > 1$, lo que supondría la existencia de un exceso de Fe sobre (Nb,Ta) que podría ser incorporado en la estructura mediante sustituciones del tipo:



La sustitución (4) describiría el reemplazamiento isomórfico de Sn_2O_4 por $\text{Fe}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$, compuesto que en la naturaleza se conoce con el nombre de minerales de la serie ilmenorutilo-estruverita ($\text{Ti,Nb,Ta,Fe}^{3+}\text{O}_2$) (Moller et al., op. cit.), no encontrados como microinclusiones en las casiteritas de Barquilla.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica del Fe^{3+} correspondientes a zonas y parches de tonalidades claras y oscuras de la casiterita I (Fig.10) ponen de manifiesto la presencia de este ión en la estructura del mineral ocupando cinco centros paramagnéticos: cuatro de ellos, SN, I1, Sd1 y Sd2, ya han sido encontrados en muestras de SnO_2 dopado con diferentes elementos, y el quinto, Sd3, sólo se ha observado en los espectros de casiteritas naturales (Ruck et al., 1989).

Cada uno de estos centros se creen debidos a la entrada del Fe^{3+} acoplado a diferentes iones, habiéndose propuesto para ellos los siguientes mecanismos de compensación de cargas (Ruck et al., op. cit.):



Para SN y Sd1 aún no han sido dilucidados.

Estas sustituciones heterovalentes ya se han propuesto anteriormente a partir de la razón Fe+Mn/Nb+Ta.

La comparación de los espectros de la Fig. 10 muestra que:

—La intensidad de los centros Sd1 e I1 es mayor en los espectros de las zonas claras, llegando I1 casi a desaparecer en los de las oscuras; esto indicaría que el Fe^{3+} en estas últimas estaría acoplado en muy pequeña proporción a grupos OH^- y en mayor proporción al Nb^{5+} y al Ta^{5+} , como muestra la

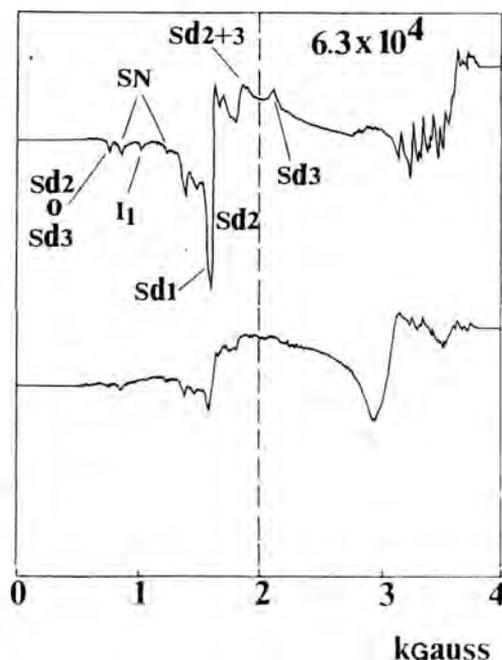


Figura 10. Espectros RPE del Fe^{3+} de zonas claras y oscuras de la casiterita I.

presencia de los centros Sd2 y Sd3; esta deducción es acorde con la obtenida a partir de la interpretación de la razón Fe+Mn/Nb+Ta en ellas.

—La intensidad del espectro de las zonas oscuras es mucho menor que la del correspondiente a las zonas claras, sin embargo, como hemos podido comprobar, son las zonas oscuras las que presentan los contenidos más elevados en Fe, Nb y Ta, lo que corroboraría la conclusión obtenida a partir de la interpretación de los datos analíticos: la mayor parte del Fe en las zonas o parches de tonalidades más oscuras estaría como Fe²⁺, en cambio, en los de tonalidades más claras el valor de la razón Fe³⁺/Fe²⁺ se incrementa.

Fe, Mn, Nb y Ta: ¿en solución sólida o como inclusiones de fases discretas?

Si asumimos que el contenido en elementos como Fe, Mn, Nb y Ta se debe a la contaminación por inclusiones minerales del tipo (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆, entonces, es de esperar una correlación a lo largo de la línea $\alpha = 1/2$. Algunos análisis, como hemos visto, están proyectados en esta línea pero otros presentan un exceso de (Nb, Ta) o de (Fe, Mn), con lo que no todo el contenido de éstos estaría controlado por inclusiones; así lo indican, además, los espectros RPE. Moller et al. (op. cit.) señalaron que la sustitución $3\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2(\text{Nb, Ta})^{5+}$ (1) representaría el reemplazamiento isomórfico de Sn₃O₆ por (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆, compuesto que existe en la naturaleza como columbo-tantalita. Desafortunadamente, ni el Fe²⁺ en posiciones octaédricas, que observaron por espectroscopía Mossbauer, ni el valor de α se pueden utilizar para refutar la presencia de columbo-tantalita como inclusiones inframicroscópicas en la casiterita. Sin embargo, la distribución de estos elementos parece ser homogénea, de acuerdo con algunas imágenes X obtenidas, lo que podría estar a favor de un mecanismo de solución sólida más que de una exclusiva presencia de inclusiones sólidas discretas. Wise et al. (1988) ya han mostrado que la sustitución $\text{Fe}^{2+} + 2(\text{Nb, Ta})^{5+} \rightarrow 3\text{Ti}^{4+}$ exis-

te en la estructura del rutilo y de la columbo-tantalita sintética. El problema del límite de incorporación de estos elementos en la estructura de la casiterita queda aún por resolver. Los datos experimentales de Zhao et al. (1977) muestran una influencia muy neta del descenso de la temperatura sobre los contenidos de Nb y Ta en las casiteritas sintéticas: 0.48% de Ta₂O₅ para las casiteritas obtenidas a 350°C y 5.49% para las conseguidas a 450°C. Maximiyuk & Lebedeva (1968) (in Foord, 1982) consideran que el límite en (Nb₂O₅+Ta₂O₅) susceptible de entrar en la casiterita es del 4.1%, sin embargo, en muchas de ellas este límite es sobrepasado: Cerny et al. (1985) citan una casiterita proveniente de la pegmatita granítica de Peerless (USA) que contiene 12.4% de (Nb, Ta)₂O₅, Wang (1988) encontró contenidos máximos de estos elementos en las casiteritas del granito de Beauvoir (Francia) del orden del 7% y en una de las casiteritas (casiterita I) objeto de estudio el máximo se sitúa en torno al 14%, el más elevado de los hasta ahora citados en la bibliografía.

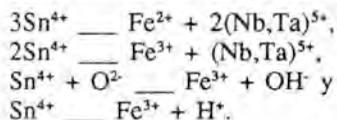
Finalmente, términos como ainalita, casiterita excepcional con casi un 9% en peso de Ta₂O₅ (Quensel, 1941)), y estaringita, correspondiente a una solución sólida casiterita (0.75)-tapiolita (0.25) (Burke et al., 1969), son considerados por Cerny & Ercit (1985) confusos, siendo conveniente revisarlos.

Conclusiones

La morfología (cristales bipiramidales) y el color de las dos generaciones de casiterita del yacimiento de Barquilla (Salamanca) así como su elevado contenido en Fe, Nb y Ta, sobre todo en la primera generación, implicarían un ambiente de formación de alta temperatura ($\geq 500^\circ\text{C}$).

El mayor tamaño de los cristales y la abundancia de microinclusiones (exsoluciones) en la casiterita I supondrían una velocidad de enfriamiento más lenta en su cristalización que la correspondiente a la casiterita II.

La razón interelemental Fe+Mn/Nb+Ta y la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica del Fe³⁺ indican diferentes estados de oxidación del Fe en la casiterita, implicando la existencia de mecanismos de compensación de cargas tales como:



Aunque en función del valor de la razón Fe+Mn/Nb+Ta y de los espectros RPE del Fe³⁺ se pueden proponer diferentes mecanismos de compensación de cargas para la incorporación de estos elementos en la estructura de la casiterita, no se ha establecido aún el límite de solubilidad de éstos en ella, con lo que no se puede descartar la presencia de fases discretas inframicroscópicas de columbotantalita, no visibles a la microsonda, hasta que no se disponga de estudios experimentales que prueben definitivamente la solución sólida Sn₃O₆-(Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆. No obstante, la elevada temperatura de formación de la casiterita, que permitiría una mayor tasa de incorporación de elementos extraños en su estructura y la distribución homogénea de estos elementos, de acuerdo con las imágenes X, abogarían por la posible existencia de tal solución sólida.

Referencias

- Ahlfeld, F. (1954): Los yacimientos minerales de Bolivia. Bilbao. Imprenta Industrial, 227 p.
- Bahezre, C., Capitant, M. & Phan Kieu Duong (1961): Analyse ponctuelle d'une cassitérite zonnée. *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, **84**, 321-322.
- Calas, G. & Cottrant, J.F. (1982): Cristallochimie du fer dans les cassitérites bretonnes. *Bull. Minéral.*, **105**, 598-605.
- Cerny, P., Roberts, W.L., Ercit, T.S. & Chapman, R. (1985): Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennington County, South Dakota. *Amer. Mineral.*, **70**, 1044-1049.
- Cerny, P. & Ercit, T.S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-elements granitic pegmatites. *Bull. Minéral.*, **108**, 499-532.
- Cook, R.B. (1977): Morphology and occurrence of Bolivian cassiterite. *The Mineralogical Record*, **Jan-Fe**, 52-57.
- Corretgé, L.G. & López Plaza, M. (1976): Geología del área granítica y metamórfica al oeste de Ciudad Rodrigo (Salamanca): I. El Complejo Esquisto-Grauváquico: Su estratigrafía, metamorfismo y deformación. *Stvd. Geol.*, **11**, 121-149.
- _____ & _____ (1977): Geología del área granítica y metamórfica al oeste de Ciudad Rodrigo (Salamanca): II. Las rocas graníticas. *Stvd. Geol.*, **12**, 47-73.
- Foord, E.E. (1982): Minerals of Sn, Ti, Nb and Ta in granitic pegmatites. In *Mineral. Assoc. Canadá. Short Course Handbook*, **8**, 187-238.
- Grubb, P.L.C. & Hannaford, P. (1966): Magnetism in cassiterite. Its source and paragenetic significance as exemplified by prominent Malayan tin deposit. *Min. Depos.*, **2**, 148-172.
- Hall, M.M. & Ribbe, P.H. (1971): An electron microprobe study of luminescence centers in cassiterite. *Am. Mineral.*, **56**, 31-46.
- Giuliani, G. (1987): La cassitérite zonnée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaer, Maroc Central): composition chimique et phases fluides associées. *Min. Depos.*, **22**, 251-253.
- Ivanov, O.P., Vorob'yev, Yu.K., Yefremenko, L.Ya, Suknev, U.S. & Shcherbakova, M.Ya. (1979): Variation in composition and properties of a natural cassiterite crystal during growth. *Geochemistry. Dokaldy Akad. Nauk., SSSR*, **251**, 153-159.
- Izoret, L. Marnier, G. & Dusausoy, Y. (1985): Caractérisation cristallographique de la cassitérite de Galice, Espagne. *Can. Mineral.*, **23**, 221-231.

- Kukarenko, A.A. (1961): *Minéralogie des gisements alluvionnaires*. 2T. Gosgeoltekhizdat, Moscou. Traductions BRGM, nº 4453 y 5149.
- Maximiyuk, I.Ye. & Lebedeva, S.I. (1968): A study of the physical properties of cassiterites to elucidate the forms taken by tantalum and niobium in them. In physical properties of rare metal minerals and methods of examining them. *Izd-vo Nauka, Moscow*, 31-43.
- Moller, P., Dulski, P. Szacki, W, Malow, G & Riedel, E. (1988): Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1497-1503.
- Moore, F. & Howie, R.A. (1979): Geochemistry of some cornubian cassiterites. *Mineral. Depos.*, **14**, 103-107.
- Moreau, J. & Tramasure, G. (1965): Contribution a l'étude des séries columbite-tantalite et tapiolite-mossite. *Amer. Soc. Geol. Belg.*, **88B**, 303-392.
- Murciego, A., García Sánchez, A. & Martín Pozas, J.M. (1987): Microinclusiones en casiteritas en distintos tipos de yacimientos del centro-oeste de España. *Cuad. Lab. Laxe*, **12**, 273-287.
- Murciego, A. (1990): Estudio mineralógico y cristalográfico de la casiterita. Relación con su génesis. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca, 613 p.
- Murciego, A., Martín Pozas, J.M. & García Sánchez, A. (1992a): Etude minéralogique et cristalochimique comparée des cassiterites pegmatitique et filonienne du gisement "El Cubito" (Salamanca, Espagne). *14e Réunion des Sciences de la Terre*. Toulouse, 11.
- Murciego, A.; Martín Pozas, J.M.; García Sánchez, A. & Gonzalo Corral, F.J. (1992b): Estudio mineralógico y cristalográfico de la casiterita del yacimiento de Lumbrales (Salamanca, España). *Actas de las Sesiones Científicas del III Congreso Geológico de España. XII Reunión de la SEM*, **3**, 228-232.
- Murciego, A.; Pascua, I.; Pellitero, E.; Babkine, J.; Dusrusoy, Y. y Gonzalo, F. (1992): Estudio mineralógico y químico de la asociación de mefuros del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España). *Actas III Congreso Geológico de España. XII Reunión de la SEM*, tomo 3, 238-242.
- Peng, M.S. (1986): Study of vibrational spectroscopy and geneses of cassiterite. *Spectr. Ana.*, **6**, 3, 10-17.
- Ranoroosa, N. (1986): Etude minéralogique et microthermométrie des pegmatites du champ de la Sahatany (Madagascar). Thèse Doct., UPS, Toulouse, 222 p.
- Ruck, R., Dusaosoy, Y., Nguyen Trung, C., Gaite, J.M. & Murciego (1989): Powder EPR study of natural cassiterites and synthetic SnO₂ doped with Fe, Ti, Na and Nb. *Eur. Journ. Mineral.*, **1**, 343-352.
- Schneider, Yu.A. (1937): Morphological and genetic scheme of the habits of cassiterite. *Problems of Soviet Geology*, **7**, 187-199.
- Schrocke, A. (1966): Uber Festkorpergleichgewichte innerhalb der Columbit-Tapiolitgruppe, sowie der Columbit-Tapiolitgruppe mit YTi(Nb,Ta)O₆, Euxenit, und mit FeNbO₄. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, **106**, 1-54.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-767.
- Stevenson, B.G. & Taylor, R.G. (1973): Trace element content of some cassiterites from Eastern Australia. *Proc. R. Soc. Queensland*, **84(3)**, 43-54.
- Taylor, R.G. (1979): *Geology of tin deposits*. Elsevier Scientific Publishing Company, 544 p.
- Voronina, L.B., Gaydukova, V.S., Dobrovol'skaya, N.V. & Korovushkin, V.V. (1979): Forms of occurrence of iron in cassiterite. *Geochem. Intern.*, **15**, 5, 128-143.
- Wang, R.C., Fontan, F & Monchoux, P. (1987): Interrelations et évolution

comparée de la cassitérite et des niobotantalates dans les différents faciès du granite de Beauvoir (Massif d'Echassières). *Géologie de la France*, 2-3, 237-245.

_____ (1988): Etude minéralogique et cristallographique de cassitérite, niobotantalates et minéraux disséminés du granite de Beauvoir (Allier): Implications métallogéniques. Thèse Univ. P. Sabatier, Toulouse (France), 204 p.

Wise, M.A. & Cerny, P. (1984): First U.S. occurrence of wadginitite from Powhatan country, Virginia. *Amer. Mineral.*, 69, 807-809.

Wise, M.A., Leroux, M. Cerny, P. & Turnock, A.C. (1988): The FeNb₂O₆-TiO₂ and Fe-FeTa₂O₆-TiO₂ systems: phase relationships at 1 atm. pressure. Joint Annual Meeting GAC, MAC, CSPG (Canada), A136.

Zhao, B., Li, W.X. & Cai, Y.J. (1977): Conditions of formation of wolframite, cassitérite, columbite, microlite and tapiolite and experimental studies on the variation of Nb and Ta in wolframite and cassitérite. *Geochimica*, 2, 123-135.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

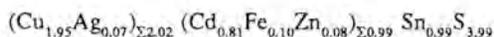
Aceptado: Junio 1992

Primera aparición de cernyita ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$), un análogo cadmífero de la estannita, en España

Ascensión MURCIEGO MURCIEGO (1); Francisco J. GONZALO CORRAL (2); Jean BABKINE (3) y Yres DUSAUSOY (3)

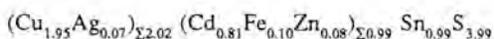
- (1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n. 37008 Salamanca.
- (2) MYTA. Sociedad Anónima de Minería y Tecnología de Arcillas. C/Independencia, 21, 3º. 50001 Zaragoza.
- (3) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie. Faculté des Sciences. Université de Nancy I. B.P. n° 239. 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex. (Francia).

Abstract: Cernyite ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$), belonging to the group of minerals with structures similar to that of stannite and represented by the general formula A_2BCS_4 ($\text{A}=\text{Cu}^+, \text{Ag}^+$; $\text{B}=\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ and $\text{C}=\text{Sn}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$) has been found for the first time in Spain, in the Barquilla deposit (Salamanca), thus being its third finding in the world after Tanco (Canada) and Hugo (USA) mines. It is found both inside pegmatite veins, forming part of a sulphide assemblage constituted by greenockite, tetrahedrite, herzbergite, molybdenite and chalcopyrite, among others, and in the wall rock close to the veins, accompanied by molybdenite, tetrahedrite, dominant chalcopyrite, stannoidite, mawsonite and a new compound related to briartite ($\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Zn})\text{GeS}_4$) in which the Fe and Zn are substituted by Cd. Chemical analyses by electron microprobe points to a compositional variety. Its structural formula is:



Key words: Cernyite, chemical composition, S-Sn-Cd-Ge assemblage, Salamanca (Spain)

Resumen: La cernyita ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$), perteneciente al grupo de minerales con estructuras similares a la de la estannita y representados por la fórmula general A_2BCS_4 ($\text{A}=\text{Cu}^+, \text{Ag}^+$; $\text{B}=\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ y $\text{C}=\text{Sn}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$), se ha reconocido por vez primera en España, en el yacimiento de Barquilla (Salamanca) constituyendo, así, su tercera aparición en el mundo después de las de las minas Tanco (Canada) y Hugo (USA). Se encuentra tanto en el interior de filones pegmatíticos, formando parte de una asociación de sulfuros constituida por greenockita, tetrahedrita, herzbergita, molybdenita y calcopirita, entre otros, como en el encajante próximo al filón acompañada de calcopirita dominante, molybdenita, tetrahedrita, estannoidita, mawsonita, estannita y un nuevo compuesto de la familia de la briartita ($\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Zn})\text{GeS}_4$) en el que el Fe y el Zn están sustituidos por Cd. Su análisis químico con microsonda electrónica muestra una cierta variación composicional. Su fórmula estructural es:



Palabras clave: Cernyita, composición química, asociación S-Sn-Cd-Ge, Salamanca, (España).

Introducción

Existe un grupo de minerales con estructuras similares a la de la estannita, representados por la fórmula general A_2BCS_4 , en la que $A=(Cu,Ag)^{+1}$, $B=(Fe,Zn,Cd)^{2+}$ y $C=(Sn,Ge)^{4+} \cdot In^{3+}$. Este grupo está constituido por :

- Estannita (Cu_2FeSnS_4)
- Kesterita (Cu_2ZnSnS_4)
- Sakuraiíta ($(Cu,Ag)_2(Zn,Fe)(In,Sn)S_4$)
- Hocartita (Ag_2FeSnS_4)
- Briartita ($Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$)
- Cernyita (Cu_2CdSnS_4)

Este último mineral, así llamado en honor al Dr. Petr Cerny, ha sido encontrado hasta la fecha en las pegmatitas zonadas y complejas de mina Tanco, Bernic Lake, Manitoba (Canadá) y mina Hugo, Keystone Pennington County, Dakota del Sur (EE.UU.). A ellas se añade la encontrada en las pegmatitas ricas en elementos raros del yacimiento de Barquilla (Salamanca), constituyendo, así, su primera aparición en España.

Las razones mineralógicas para considerar este mineral como una especie mineral aislada en el grupo de la estannita han sido discutidas por Kissin et al. (1978).

En los tres yacimientos en los que aparece la cernyita los sulfuros son constituyentes minoritarios o, incluso, raros; sin embargo, la concentración local de elementos como el Sn y el Cd dentro de las pegmatitas parece dar lugar a la presencia de cernyita en tales ambientes pobres en sulfuros.

Los resultados aquí presentados forman parte de un estudio completo de la asociación de sulfuros del yacimiento de Barquilla (Murciego et al., en preparación).

El yacimiento de Barquilla

El yacimiento de Barquilla, situado al SW de la provincia de Salamanca, cerca de la frontera con Portugal, está formado por una extensa red filoniana cuya dirección oscila

entre N-S y N 70° E (más rara, casi E-W) y con buzamientos al SE, comprendidos entre 5 y 80°, encajado en materiales del Complejo Esquisto-Grauváquico. El haz filoniano principal tiene una dirección que varía entre N 10° E y N 50° E y un buzamiento entre 15° y 50° al SE. Su corrida es superior a 2 Km y la potencia varía de algunos milímetros a más de un metro. Son frecuentes en él los acuañamientos y las bifurcaciones.

La asociación mineral de este yacimiento está constituida por:

casiterita I - columbotantalita - microlita - apatito - montebrasita - albita - cuarzo - sericita - casiterita II - fluorita.

Corroyendo y reemplazando a la casiterita I a lo largo de los bordes y de las fracturas que la recorren, así como de forma aislada, se encuentra una asociación de sulfuros de pequeña extensión, localizada, principalmente, en los filones de una de las minas que forman el yacimiento (Fuentes Villanas), donde el encajante son calcoesquitos. Esta asociación está compuesta por cernyita (Cu_2CdSnS_4), greenockita (CdS), tetraedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), herzembergita (SnS), calcopirita ($CuFeS_2$) y mohita (Cu_2SnS_3).

En el encajante próximo al filón, transformado en sericita (\pm fluorita, apatito), se encuentran diseminados, además de cernyita, mohita, tetraedrita y calcopirita, que es muy abundante, mawsonita ($Cu_6Fe_2SnS_8$), estannoidita ($Cu_8Fe_2(Fe,Zn)Sn_2S_{12}$), estannita ($Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$) y un nuevo compuesto de la familia de la briartita ($Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$) en el que el Fe y el Zn están reemplazados por Cadmio (Babkine et al., 1990).

Características mineralógicas y relaciones texturales de la cernyita con otros sulfuros en el filón

La cernyita pertenece al sistema tetragonal, grupo espacial I42m, Z=2 y posee la estructura de la estannita (2a > c). Macroscópicamente es de color gris acero, con brillo metálico; su raya es negra y la dureza de

Mohs es de aproximadamente 4. No se aprecian ni formas cristalinas ni exfoliación. Microscópicamente, en luz reflejada, es de color gris claro con tinte "beige" en contacto con la casiterita, presenta una anisotropía moderada de tonos grisáceos a marrones y está maclada. Es el mineral más abundante de esta asociación de sulfuros junto con la greenockita y la tetraedrita, a los que se encuentra, frecuentemente, asociada. La greenockita aparece tanto bordeándola como en su interior y la tetraedrita está, comúnmente, en su interior. Estos minerales bordean a la casiterita I y rellenan las fracturas que la recorren. De igual modo, aunque en menores cantidades, se encuentra la herzembergita. La calcopirita, muy escasa en el filón, se localiza dentro de la cernyita y en pequeñas fracturas que atraviesan tanto esta última como la greenockita.

La casiterita I, formada tempranamente, parece haber reaccionado con calcopirita tardía (de la que se observan restos en la cernyita) y greenockita para formar cernyita.

Composición química

Los análisis químicos se han efectuado con una microsonda CAMECA SX-50 del Servicio Común de Microanálisis de la Universidad de Nancy I (Francia) utilizando una tensión de aceleración de 20 KV, una intensidad de corriente de 20 nA y un tiempo de conteo de 10 s. Los patrones y las líneas de Rayos X usados han sido los siguientes:

$\text{Cd}\alpha$, $\text{Bi}\alpha$ y $\text{Ag}\alpha$ de los metales puros, $\text{SK}\alpha$ y $\text{FeK}\alpha$ del compuesto FeS_2 y $\text{CuK}\alpha$, $\text{SnL}\alpha$ y $\text{ZnK}\alpha$ de los compuestos Cu-FeS_2 , SnO_2 y ZnS , respectivamente.

Los resultados de los análisis de la cernyita del yacimiento de Barquilla junto a los de las cernyitas de las minas Tanco y Hugo se muestran en la Tabla 1, así como las fórmulas estructurales, que han sido calculadas sobre la base de ocho átomos, dada la similitud con la fórmula de la estannita.

La fórmula general de la cernyita de

Barquilla es :

$(\text{Cu,Ag,Bi})_2(\text{Cd,Fe,Zn})\text{SnS}_4$, donde: $\text{Cu} \gg \text{Ag} > \text{Bi}$ y $\text{Cd} \gg \text{Zn} \leq \text{Fe}$, y la de las cernyitas de las minas Tanco y Hugo $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Cd,Zn,Fe,Mn})\text{SnS}_4$, donde: $\text{Cu} \gg \text{Ag}$ y $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Fe} \gg \text{Mn}$.

Los análisis ilustran que, solamente sobre una base composicional, la cernyita es una especie distinta de una estannita o kesterita con Cd. El contenido en Cd de la cernyita objeto de estudio oscila entre 16.45 y 18.92% en peso; dentro de este rango se sitúa el de la cernyita de la mina Tanco (18.2% en peso), siendo mucho más inferior en la de la mina Hugo (9.3%), en la que la suma (Fe+Zn) alcanza un 8.5%, mientras que en Tanco y Barquilla está en torno a un 3% en la primera y entre un 2.28 y 4.11% en peso en la segunda.

En el diagrama $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Sn}-\text{Cd}/\text{Cd}+\text{Fe}+\text{Zn}$ (Fig.1) se pone de relieve que los términos más puros de cernyita son los correspondientes a las de las minas Tanco y Barquilla, observándose una extensa variación composicional en esta última; sin embargo, la cernyita de la mina Hugo tiene una composición que se aparta sensiblemente de la fórmula ideal $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$. En él, también se observa que la razón $\text{Cd}/\text{Cd}+\text{Fe}+\text{Zn}$ oscila entre 0.8 y 0.9 en la cernyita de Barquilla, situándose dentro de este rango el valor correspondiente

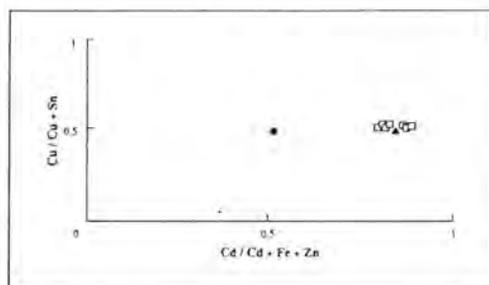


Fig.1.-Representación en el diagrama binario $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Sn}-\text{Cd}/\text{Cd}+\text{Fe}+\text{Zn}$ de las cernyitas del yacimiento de Barquilla (\square) y de las minas Tanco (\blacktriangle) y Hugo (\bullet).

Tabla 1.-Análisis químicos expresados en % en peso y fórmulas estructurales de la cernyita del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España) (análisis del nº 1 al nº 12) y de las cernyitas de las minas Hugo (USA) y Tanco (análisis nº 13 y 14, respectivamente; Kissin et al., 1978).

Nº	S	Fe	Cd	Zn	Cu	Ag	Bi	Sn	Fe+Zn	Total
1	27.30	1.63	17.42	1.69	26.58	0.94	0.26	24.18	3.32	100.00
2	27.29	1.71	17.28	1.62	26.65	1.01	0.00	23.98	3.33	99.54
3	26.89	1.64	17.46	1.50	25.91	1.02	0.00	24.27	3.14	98.69
4	26.85	1.24	18.43	1.45	25.66	1.55	0.15	24.23	2.69	99.56
5	26.98	1.19	18.50	1.52	25.95	1.59	0.11	24.21	2.71	100.05
6	26.72	1.18	18.92	1.10	25.83	1.63	0.03	24.43	2.28	99.84
7	26.89	1.12	18.83	1.36	26.06	1.57	0.09	24.14	2.48	100.06
8	27.09	2.76	16.71	0.87	27.57	0.00	0.05	24.45	2.63	99.53
9	27.85	2.99	16.45	1.12	27.59	0.00	0.00	24.77	4.11	100.77
10	27.67	2.42	17.39	0.75	27.67	0.00	0.00	24.30	3.17	100.20
11	27.54	2.78	16.46	0.76	27.57	0.01	0.00	24.56	3.54	99.68
12	27.45	2.26	17.94	0.38	26.86	0.08	0.12	24.12	2.64	99.21
13	28.5	3.6	9.3	4.9	28.1	0.02	n.a.	26.3	8.5	100.8
14	26.9	1.1	18.2	2.0	26.5	0.20	n.a.	24.9	3.1	99.8
n.a. no analizado										

FORMULA ESTRUCTURAL (sobre la base de ocho átomos de S)

1	$(Cu_{1.98}Ag_{0.04})_{\Sigma 0.02}(Cd_{0.71}Fe_{0.14}Zn_{0.12})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.96}S_{4.02}$
2	$(Cu_{1.98}Ag_{0.04})_{\Sigma 0.02}(Cd_{0.71}Fe_{0.14}Zn_{0.12})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.96}S_{4.03}$
3	$(Cu_{1.96}Ag_{0.03})_{\Sigma 0.00}(Cd_{0.74}Fe_{0.14}Zn_{0.11})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.98}S_{4.02}$
4	$(Cu_{1.81}Ag_{0.07})_{\Sigma 0.02}(Cd_{0.75}Fe_{0.13}Zn_{0.12})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.98}S_{4.01}$
5	$(Cu_{1.95}Ag_{0.07})_{\Sigma 0.02}(Cd_{0.78}Fe_{0.10}Zn_{0.11})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.97}S_{4.01}$
6	$(Cu_{1.91}Ag_{0.07})_{\Sigma 0.02}(Cd_{0.81}Fe_{0.10}Zn_{0.08})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.99}S_{3.99}$
7	$(Cu_{1.96}Ag_{0.07})_{\Sigma 0.03}(Cd_{0.80}Fe_{0.10}Zn_{0.10})_{\Sigma 1.00}Sn_{0.97}S_{4.00}$
8	$Cu_{2.04}(Cd_{0.70}Fe_{0.23}Zn_{0.06})_{\Sigma 0.99}Sn_{0.93}S_{3.99}$
9	$Cu_{2.01}(Cd_{0.68}Fe_{0.23}Zn_{0.08})_{\Sigma 1.01}Sn_{0.98}S_{4.02}$
10	$Cu_{2.03}(Cd_{0.72}Fe_{0.20}Zn_{0.06})_{\Sigma 0.98}Sn_{0.95}S_{4.03}$
11	$Cu_{2.03}(Cd_{0.68}Fe_{0.23}Zn_{0.07})_{\Sigma 0.97}Sn_{0.97}S_{4.02}$
12	$Cu_{2.00}(Cd_{0.75}Fe_{0.13}Zn_{0.03})_{\Sigma 0.98}Sn_{0.96}S_{4.05}$
13	$Cu_{1.95}(Cd_{0.37}Fe_{0.29}Zn_{0.34})_{\Sigma 1.01}Sn_{1.00}S_{4.00}$
14	$(Cu_{1.98}Ag_{0.01})_{\Sigma 2.00}(Cd_{0.77}Fe_{0.10}Zn_{0.14})_{\Sigma 1.01}Sn_{1.01}S_{3.99}$

a la cernyita de la mina Tanco (0.85); en la de la mina Hugo tan sólo es de 0.5. En todas ellas la razón Cu/Cu+Sn es, prácticamente, constante (≈ 0.5).

La completa solución sólida entre cernyita y estannita puede ser esperada, ya que el análisis químico de esta última, diseminada en el encajante próximo a los filones, muestra que su contenido en Cd oscila entre 1.01 y 8.86% en peso (Murciego et al., 1992).

Conclusiones

Un mineral perteneciente al grupo de la estannita, la cernyita (Cu_2CdSnS_4), ha aparecido por vez primera en España y por tercera vez en el mundo, después de las de las minas Tanco (Canadá) y Hugo (USA). Su análisis químico muestra que se trata de uno de los términos más puros de este mineral encontrados hasta el momento. Actualmente

se está trabajando en el refinamiento de su estructura así como en el estudio de la asociación de sulfuros raros en la que se halla.

Referencias

- Babkine, J., Dusausoy, Y., Murciego, A. et Gonzalo Corral, F.J. (1990): Un nouveau sulfure cadmifère, $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$, apparente à la briartite, de la mine de Barquilla (Espagne). *C.R. de la Sté Fr. Minér. Cristallogr.*, vol. **2/1**, 47
- Kissin, S.A., Owens, D.R. & Roberts, W.L. (1978): Cernyite, a Copper-Cadmium-Tin sulfide with the stannite structure. *Canadian Mineralogist*, **16**, 139-146.
- Murciego Murciego, A. (1990): Estudio mineralógico y cristalquímico de la cäserita. Relación con su génesis. Tesis

Doctoral. Univ. de Salamanca, 613 pp.

Murciego, A., Pascua, I., Pellitero, E., Babkine, J., Dusausoy, Y y Gonzalo, F. (1992): Estudio mineralógico y químico de la asociación de sulfuros del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España). *Actas II Congreso Geológico de España, VIII Congreso Latinoamericano de Geología y XII Reunión de la SEM*, tomo 3, 238-242.

Szymanski, J.T. (1978): The crystal structure of Cernyite, $\text{Cu}_2\text{CsSnS}_4$, a Cadmium analogue of stannite. *Canadian Mineralogist*, **16**, 147-151.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Abril 1992

Mineralogía de arcillas y diagénesis en la sección tipo de la formación de Gordexola (Albiense inferior a medio, flanco sur del anticlinorio de Bilbao)

M^a Cruz ZULUAGA, Javier AROSTEGUI, Francisco GARCIA-GARMILLA y Francisco VELASCO.

Dept. Mineralogía-Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Ap. 644. 48080 Bilbao.

Abstract.- The Gordexola Formation (Gordexola Fm), maximum thickness 2400 m in the type-section, lower to middle Albian, widely outcrops at the south limb of the Bilbao anticlinorium whose structural trend is NW-SE.

The bulk rock, the < 2 μm and the 2-20 μm fractions of 165 samples of pelitic rocks were analysed by X-Ray Diffraction method. The bulk mineralogy is very homogeneous, with clay minerals and quartz as major phases (both constitute 75% as an average). The <2 μm and the 2-20 μm fractions are qualitatively very similar and composed of illite, chlorite and illite/smectite mixed layers ($R=1$ and $R>3$).

The Kübler's index has been measured and the values obtained for the finer fraction are considerably higher: $1.5^\circ 2\theta$ and $0.65^\circ 2\theta$ as an average for the < 2 μm and 2-20 μm fractions, respectively.

The illite/smectite mixed layer distribution observed in both fractions and the Kübler's index values permits to attribute the Gordexola Fm. to the middle diagenesis zone. In the general scheme of the continuous evolution of the diagenesis in the south limb of the Bilbao anticlinorium, the Gordexola Fm. presents a delay in the diagenetic evolution.

Key Words: Clay minerals, Illite/smectite mixed layers, Kübler's index, diagenesis and diagenetic "delay".

Resumen.- La Formación de Gordexola (Fm. Gordexola), de edad Albiense inferior a medio, aflora en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao, y adquiere su máximo desarrollo (2.400 m. de potencia) en la transversal de Gordexola donde se ha levantado la sección tipo.

Se han analizado mediante difracción de Rayos X, la muestra total y las fracciones 2-20 μm y <2 μm . correspondientes a 165 muestras pelíticas recogidas a intervalos aproximadamente constantes. La mineralogía total es muy homogénea, siendo los minerales de la arcilla y el cuarzo mayoritarios (75% como media, en conjunto). Las fracciones 2-20 μm y < 2 μm son cualitativamente muy similares y están compuestas por illita, clorita e interestratificados I/S ($R=1$ y $R>3$).

Se ha medido el índice de Kübler obteniendo valores sustancialmente más elevados en la fracción fina, $1.5^\circ 2\theta$ como media, frente a $0.65^\circ 2\theta$ en la fracción 2-20 μm .

La distribución de interestratificados I/S observada en ambas fracciones así como los valores del índice de Kübler permiten encuadrar a la Fm. Gordexola dentro del ámbito de la diagénesis media. Dentro de un esquema general de evolución continua de la diagénesis en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao, la Fm. Gordexola presenta un "retardo" en la evolución diagénética.

Palabras Clave: Minerales de la arcilla. Interestratificados I/S. Índice de Kübler. Diagénesis. "Retardo" diagenético.

Introducción

La Formación de Gordexola (potencia máxima 2.400 m en la sección tipo, Complejo Urganiano, Albiense inferior-medio) aflora en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao, que presenta una dirección estructural NW-SE. Su área de exposición se sitúa, por tanto, en el dominio tectosedimentario conocido como "Arco Vasco", según Feuillée y Rat (1971). Presenta una notable variedad faciológica. Si bien la sedimentación de fondo consiste en lutitas y margas de colores negros y grises, existen intercalaciones de brechas carbonatadas, areniscas turbidíticas,

slumps, "debris-flows" y nivelillos arenosos de tipo contourita. La unidad, además, está sujeta a variaciones significativas de espesor. Así los 2.400 m citados para el corte tipo (Gordexola) se reducen tanto hacia el W (2.000 m en el sector de Arcentales) como hacia el E (1.700 m en Orozko) (Fig. 1).

Sus límites superior e inferior están caracterizados por cambios relevantes en el estilo de sedimentación. En concreto, la base de la unidad está marcada por la primera aparición de brechas carbonatadas urgonianas que sugieren el desarrollo de rupturas ("gaps") sedimentarias de cierta consideración hacia el Albiense inferior. El techo de la

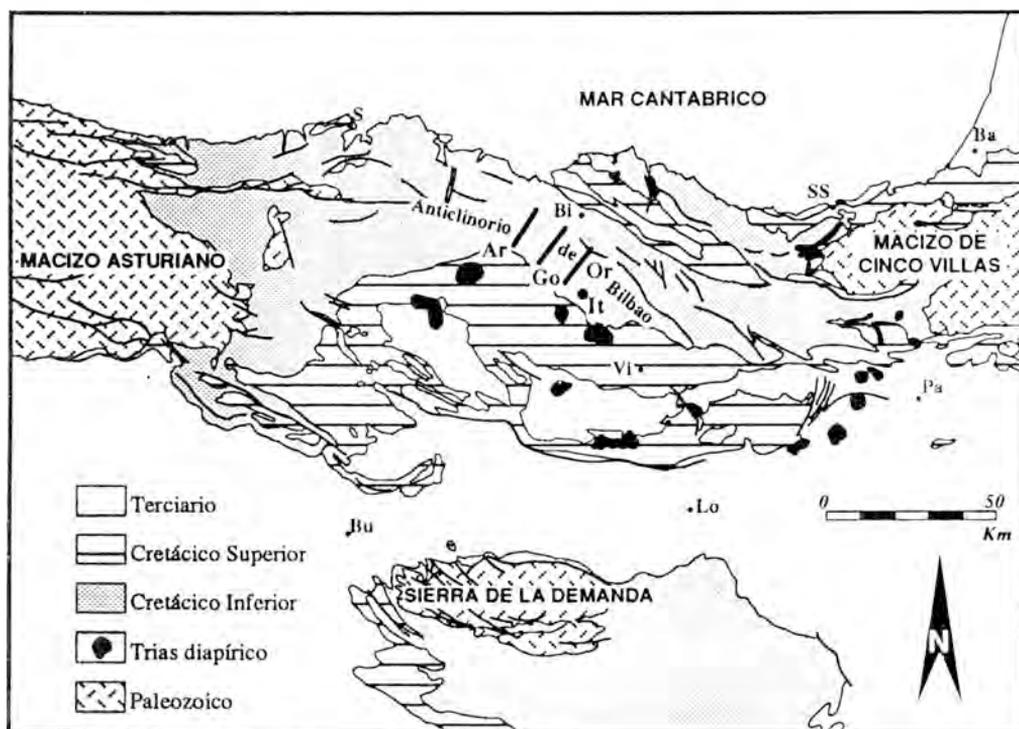


Figura 1. Mapa geológico esquemático de la cuenca Vasco-Cantábrica con indicación de las principales estructuras y zona de estudio.: Ar, Serie de Arcentales, Go, Serie de Gordexola, Or, Serie de Orozko. It, Ixina.

Fm. de Gordexola presenta rasgos de diacronía, pero viene invariablemente delimitado por las primeras apariciones de secuencias de lóbulos areniscos deltaicos de carácter progradante hacia el N, que se corresponden con la base de la suprayacente Fm. de Balmaseda (Complejo Supraurgoniano), de edad Albiense sup.-Cenomaniense inf. (García Mondejar, 1982).

En este trabajo se recogen los datos estratigráficos, sedimentológicos y mineralógicos de la serie tipo de la Fm. de Gordexola. Los objetivos generales del estudio de dicha unidad son: definición estratigráfica, caracterización sedimentológica y determinación del grado y distribución de la diagénesis en relación a las unidades confinantes.

Aspectos sedimentológicos de la Fm. de Gordexola

La Fm. de Gordexola está compuesta fundamentalmente por lutitas y margas con un elevado contenido en materia orgánica. Este hecho sugiere que el depósito de la unidad tuvo lugar en un ambiente restringido y en condiciones fuertemente reductoras, que parecieron acentuarse en el sector tipo (Gordexola). La presencia de orbitolínidos y fragmentos de equinodermos indica aguas marinas de salinidad normal, si bien hay que constatar que los restos fósiles no son especialmente abundantes en el conjunto de la unidad.

Se han diferenciado cinco asociaciones de facies:

1) Asociación de lutitas negras/brechas carbonatadas (Black Shale/Carbonate Breccia Facies Association), con cantos calizos de hasta 15 cm de diámetro, que contienen típicas microfacies urgonianas (grainstones y packstones con *Mesorbitolina texana* y abundantes miliólidos total o parcialmente silicificados).

2) Asociación de lutitas negras/areniscas de lóbulo/flujo de derrubios (Black Shale/Sandy Lobe/Debris-Flow Facies Association). Está caracterizada por intercalaciones de

areniscas de hasta 3 m de espesor, que presentan bases erosivas con cantos lutíticos atrapados (Fig. 2a), estructuras de carga ("load cast"), inyecciones de arcilla en la base ("flame structures"), y estructuras de muro ("grooves" y "flutes") que marcan una procedencia de los aportes netamente meridional. En ocasiones, se pueden observar nive-

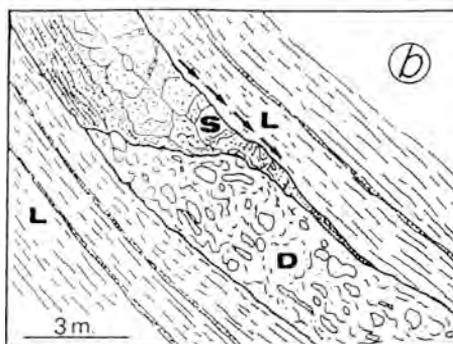
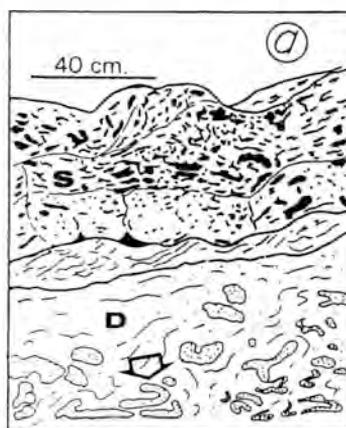


Figura 2. a) Detalle de la asociación de facies 2. Un nivel de areniscas (S) con abundantes cantos de lutitas negras se dispone sobre un "debris-flow/slump" de carácter mixto (D) con un contacto claramente erosivo. Note la existencia de cantos areniscos plegados (señalado con la flecha). Gordexola. b) Un afloramiento de la asociación de facies 2. Un episodio de areniscas de grano grueso (S) se disponen en "onlap" sobre un cuerpo irregular constituido por un flujo de derrubios (D). Las flechas marcan el sentido del "onlap". Las facies lutíticas (L) de la asociación de facies 4 constituyen la sedimentación de fondo de la Fm. Gordexola (corte tipo).

les de areniscas que se superponen ("onlap") a cuerpos irregulares producidos por flujo de derrubios (Fig. 2b).

3) Asociación de lutitas negras/"slumps" (Black Shale/Slump Facies Association). Distintos episodios deposicionales ligados a la creación de pendientes inestables locales en la cuenca de depósito de la Fm. de Gordexola pueden ser detectados en diversas áreas de afloramiento de la unidad. En concreto, dos episodios de "slumps" lutíticos y/o arenoso-lutíticos aparecen en la sección de Gordexola (Fig. 3a). Las estructuras de deformación penecontemporánea/ hidroplástica del sedimento son frecuentes: "boudinage" sedimentario, charnelas de "slump" con planos axiales subhorizontales, estructuras "ball and pillow", etc.

4) Asociación de lutitas negras/contouritas/estructuras lenticulares (Black Shale/Contourite/ Linsen Facies Association). Esta asociación faciológica constituye la sedimentación de fondo ("background") de la unidad. Está constituida por arcillas y margas negras en las que se intercalan láminas milimétricas o de 1 cm de espesor máximo de areniscas y limolitas finamente laminadas. Esta asociación representa los subambientes más distales, pero no necesariamente más profundos, de la Fm. de Gordexola. De hecho, algunos cantos blandos de arcillas negras parecen sugerir retrabajamiento del sustrato fangoso por corrientes de fondo.

5) Asociación de lutitas negras/concentraciones de orbitolínidos (Llanura de mareas) (Black Shale/Orbitolinid Lag (Tidal-Flat) Facies Association). Esta asociación de facies es exclusiva de la parte más alta de la Fm. de Gordexola. Está caracterizada por ciclos de somerización ("shallowing-upwards cycles") lutita/arenisca/"lag" de orbitolínidos, que sugieren mecanismos de progradación de pequeñas barras de arena dentro de una llanura fangosa, muy somera e intensamente afectada por bioturbación.

Considerada en el sector estudiado, la Fm. de Gordexola debió depositarse en un ambiente marino relativamente restringido,

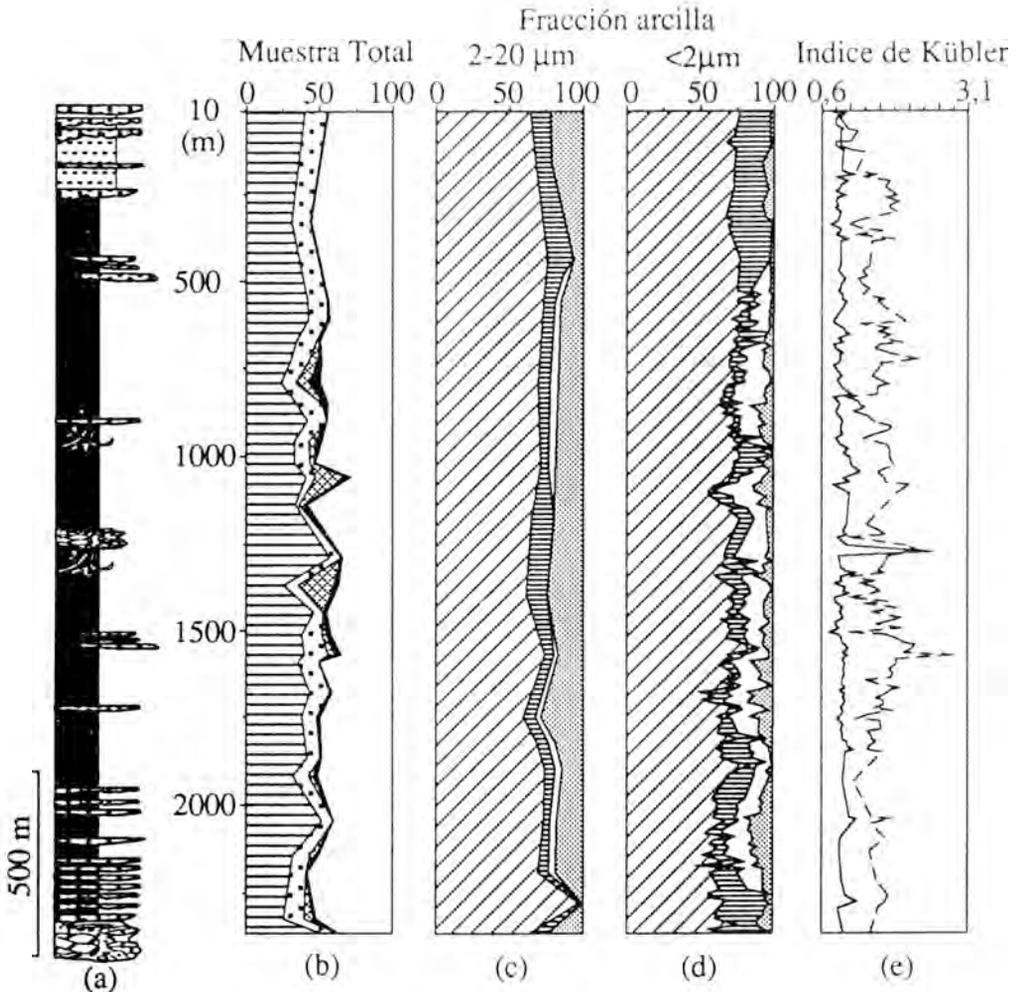
ligado en un principio a un amplio complejo arrecifal bien representado en el sector sudoriental. El marco tectosedimentario debió de ser particularmente subsidente hacia el tránsito Albiense inferior a medio, para, con posterioridad, atenuarse en cierta medida el hundimiento hacia el final del tiempo de depósito de la unidad, con el subsiguiente desarrollo de facies indicativas de ambientes más someros (complejo marcal).

Materiales y métodos

Se han recogido 165 muestras pelíticas representativas y no alteradas a intervalos aproximadamente constantes distinguiéndose lutitas y margas mayoritariamente, areniscas y brechas. Se ha evitado el ataque ácido a aquellas muestras que contenían carbonatos para no afectar a los posibles componentes esmectíticos o cloríticos de las mismas.

Todas las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X usando un difractoro Phillips PW1710 equipado con monocromador de grafito y unidad de control. La radiación utilizada ha sido Cu K α .

Previamente las muestras fueron lavadas y molidas mediante una machacadora de mandíbulas, con objeto de evitar la posible destrucción parcial de las micas. Se prepararon especímenes orientados al azar de muestra total para el análisis mineralógico mediante el método de polvo. La estimación semicuantitativa se efectuó por el método de Schultz (1964), observándose que la mineralogía total es muy homogénea siendo los minerales de la arcilla y el cuarzo mayoritarios (75% como media, en conjunto). También se detectan, feldespatos, pirita y carbonatos, estos últimos más abundantes en la parte media de la columna (Fig. 3b). Por centrifugación y sedimentación libre se obtuvieron las fracciones < 2 μ m y 2-20 μ m, posteriormente se prepararon agregados orientados, sin tratamiento (AOst) y tratados con etilenglycol (AO+EG) durante 24 horas a temperatura ambiente (Arostegui et al. 1987) al objeto de identificar los minerales hincha-



LEYENDA

Columna (a)

- Lutitas Negras
- Brechas Carbonatadas
- Areniscas
- Limolitas
- Slumps

Columna (b)

- % Cuarzo
- % Feldespato
- % Filosilicatos
- % Pirita
- % Carbonatos

Columnas (c, d)

- % Clorita
- % R=1
- % R>3
- % Illita

Columna (e)

- IK-EG
- IK-st

Figura 3. Serie de Gordexola. (a) Columna estratigráfica esquemática; (b, c, d) variación de la mineralogía; (e) Índice de Kübler (I.K) a lo largo de la misma.

bles. La abundancia relativa de los minerales de la arcilla en fracción fina se obtuvo según el método de Biscaye (1965) y Schultz (1964). Se han determinado interestratificados I/S, ordenados R=1 y R \geq 3 (Reynolds, 1980). Los perfiles tipo de R=1 y R \geq 3 (Fig. 4) tienen contenidos en capas hinchables del 15% al 50% (R=1) y <15% (R \geq 3) según los métodos de Reynolds y Hower (1970) y Srodon (1984). La cuantificación de los mismos se efectuó según el método de Arostegui et al. (1990).

La cristalinidad de la illita se ha medido a partir del índice de Kübler (I.K). Se ha efectuado por tanto la medida de la anchura a media altura de la reflexión a 10Å en AOST y se ha expresado en $^{\circ}2\theta$. Dado que esta medida es muy dependiente de las condiciones instrumentales es necesario efectuar su standardización si se quiere comparar los datos con valores referenciales para las distintas zonas diagenéticas. En este sentido se midieron muestras en el Laboratorio de Mineralogía de Neuchâtel y posteriormente en nuestro difractómetro obteniéndose, una correlación en ambos grupos de medidas superior a 0.90.

Con el fin de obtener una idea sobre la composición de las micas se han medido las intensidades relativas en las reflexiones (001), (002), (005) en los difractogramas de muestras sin tratamiento y tratadas con etilenglicol, siguiendo el método de Rey and Kübler (1983).

Mineralogía de arcillas

La mineralogía de arcillas es muy similar en las fracciones 2-20 μm y < 2 μm . Está compuesta por illita, clorita e interestratificados I/S, del tipo R=1 y R \geq 3. Desde un punto de vista comparativo, únicamente se aprecia un incremento de los interestratificados en la fracción <2 μm , fundamentalmente del tipo R=1.

En relación a la profundidad, la fracción 2-20 μm no muestra correlación apreciable para ningún mineral ($r < 0.3$). Sin embargo en la fracción < 2 μm se puede constatar una

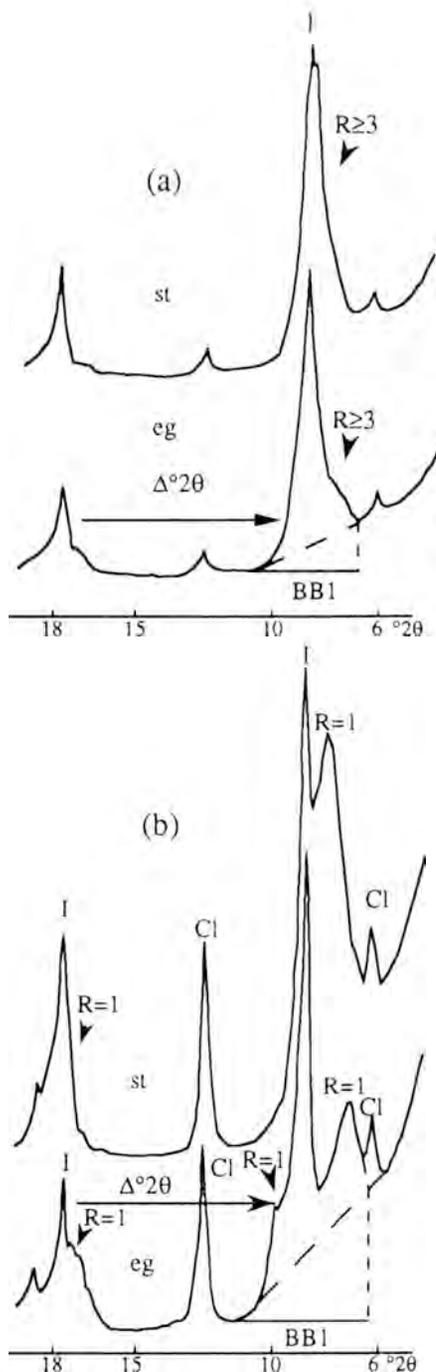


Figura 4. Difractogramas tipo. (a) Interestratificado I/S tipo R \geq 3. (b) Interestratificado I/S tipo R=1.

disminución de la illita a medida que aumenta la profundidad ($r=0.6$) con el consiguiente aumento de $R \geq 3$ lo cual parece estar en relación con el posible carácter diagenético de los interestratificados, más abundantes en la fracción fina, y el detrítico de la illita. Una característica constatable tanto hacia el techo de la Formación como hacia el muro es la práctica desaparición de los interestratificados $R=1$, cuyas posibles causas serán comentadas posteriormente. Los diagramas de intensidades de las reflexiones (001) de la mica, en la fracción $< 2 \mu\text{m}$ no muestran sensibles diferencias entre los ensayos sin tratamiento y los tratados con etilenglicol. En ambos casos, todas las muestras se sitúan en el límite composicional entre la illita y fengita (Fig. 5). No obstante con posterioridad al tratamiento con etilenglicol, aparecen mejores agrupamientos, en base a la disminución relativa de las intensidades (001) y (002) como consecuencia del desplazamiento de los I/S hacia la región de bajos ángulos.

La distribución del índice de Kübler en la fracción $< 2 \mu\text{m}$ no muestra prácticamente ninguna variación, en relación a la profundidad. En las muestras tratadas con etilenglicol, su valor medio es de $0.86^\circ 2\theta$ mientras que los valores correspondientes a las muestras sin tratamiento son mucho más elevados $\sim 1.5^\circ 2\theta$, con una disminución tanto hacia techo como hacia muro de la Formación. En la fracción 2-20 μm tanto las diferencias entre ambos ensayos (st y EG) así como los valores medios son inferiores a la fracción $< 2 \mu\text{m}$ (0.65° y 0.55° respectivamente).

Discusión

Al analizar el grado de diagénesis de una determinada formación a partir de los minerales de la arcilla, el primer aspecto que se debe plantear es la definición del origen de tales minerales: heredado, diagenético o mixto. En el estado actual de conocimiento de la Formación de Gordexola, solamente se pueden apuntar una serie de consideraciones a tal respecto, las cuales son objeto hoy día

de nuestra investigación sobre la citada unidad.

Así la presencia más abundante de interestratificados I/S y el mayor contenido en capas hinchables (esmeclita) de los mismos ($R=1$) en la fracción $< 2 \mu\text{m}$ parece indicar el origen diagenético de los mismos. Su presencia, unida al valor del índice de Kübler, indicaría un nivel de diagénesis medio para la citada Formación. Por otra parte la clorita, ligeramente más abundante en la fracción 2-20 μm parece reflejar un carácter globalmente heredado. No obstante mientras en la frac-

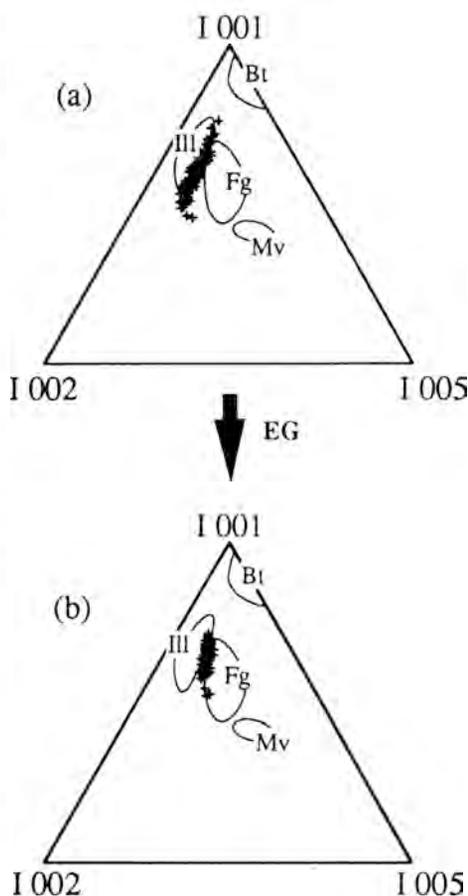


Figura 5. Diagramas de intensidades (001) mostrando la tendencia composicional de las micas. (a) Ensayos sin tratamiento. (b) Ensayos con etilenglicol.

ción 2-20 μm no presenta correlación con la profundidad, en la $< 2\mu\text{m}$ sí muestra tendencia al aumento con la misma ($r=0.4$) lo cual podría representar una cierta contribución de la diagénesis.

A partir de las anteriores consideraciones se propone un origen mixto para los minerales de la arcilla de la Formación de Gordexola, según el cual el carácter heredado vendría fundamentalmente representado por la illita y en parte por la clorita posiblemente. El origen diagenético estaría representado por los interestratificados I/S.

Respecto al área fuente de los minerales, en el momento actual de nuestras investigaciones, sólo podemos apuntar la posible existencia de una única área, si tenemos en cuenta la homogeneidad mineralógica a lo largo de toda la serie y la similar tendencia composicional de las micas en el diagrama de intensidades (001). Así mismo las direcciones de paleocorrientes indican una única polaridad S-SW.

Desde el punto de vista diagenético y dentro del contexto general del Anticlinorio de Bilbao, la Formación de Gordexola presenta un "retardo" diagenético (Fig. 6) en relación a las unidades supra e infrayacentes (Arostegui, 1989). Esta anomalía viene representada por la presencia de R=1 y la disminución del I.K hacia techo y muro (Fig. 3c, e) y no puede atribuirse a la ausencia de K^+ para el proceso de illitización (Hower et al., 1976; Boles and Franks, 1979) dado que tanto la mica como el feldespato potásico, están presentes de forma sistemática y en cantidad suficiente como para completar la illitización. Un sencillo balance mineralógico indica que la total transformación de R=1 en $R \geq 3$ exige unas necesidades de K_2O próximas al 2%. Teniendo en cuenta que el contenido en R=1 de las muestras es del 10% como máximo un 0.2% de K_2O en el total de las muestras sería suficiente para la transformación. Ya que el contenido en K_2O de la roca, estimado sólo en base al Fdk existente,

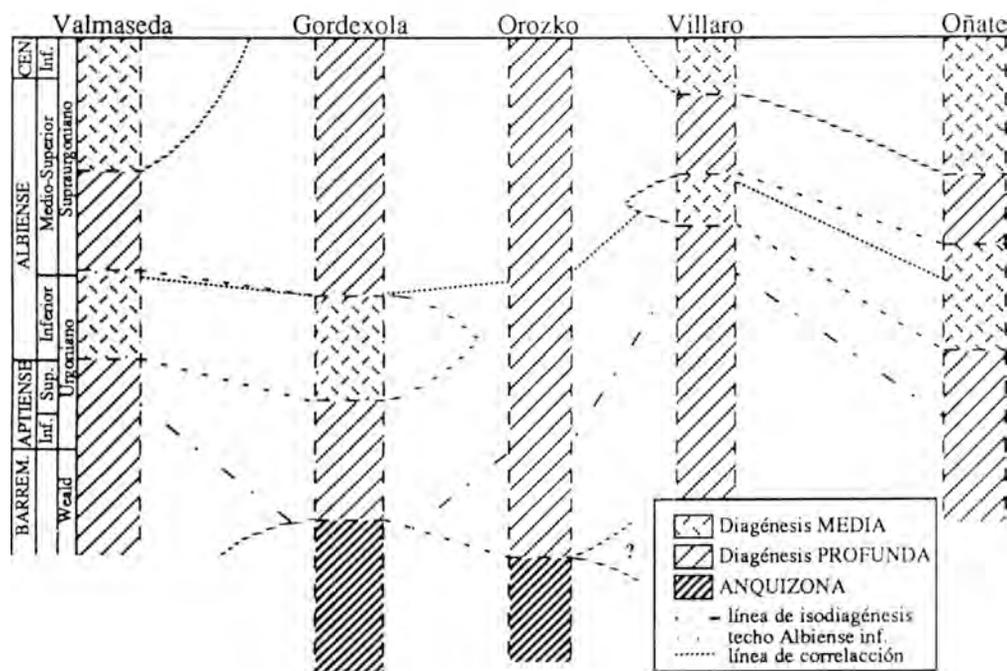


Figura 6. Distribución de la diagénesis en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao. (Arostegui, 1989).

es como media el 1,7% la no transformación de $R=1$ hacia $R\geq 3$ no puede ser atribuida a la no disponibilidad de K^+ para la illitización.

Conclusiones

A partir de los datos hasta aquí presentados en relación con la composición litológica de la Fm. de Gordexola y las características de subsidencia de la cuenca albiense del sur de Bilbao, pueden extraerse diversas conclusiones referentes a las causas del retardo diagenético, bien entendido que no son necesariamente excluyentes:

1) Las elevadas razones de subsidencia/sedimentación obtenidas durante el depósito de la unidad: 0.34 mm/año implican cortos tiempos de residencia en los diferentes intervalos de temperatura. Algunos autores (Ramseyer y Boles, 1986) muestran importantes diferencias entre series sedimentarias en cuanto al grado de transformación de la esmectita hacia illita a través de fases interstratificadas. Dichos autores atribuyen tales diferencias de evolución en base a los tiempos de residencia en los intervalos de temperatura adecuados para la illitización.

2) Las características litológicas de la serie, con razones areniscas/lutitas muy reducidas ($<1/50$) y la rápida subsidencia implican pérdida de volúmenes de agua muy importantes lo que normalmente conduce a cementaciones, relativamente precoces, en las series confinantes dando un carácter subcompactado a la Serie de Gordexola. Ello determina presiones de fluido anormalmente elevadas y, en consecuencia, una falta de renovación de las soluciones intersticiales lo cual causaría un retardo en la evolución diagenética de los minerales de la arcilla (Rumeau y Sourisse, 1972). En este sentido se han observado fenómenos de cementación aloquímica (Bjørlykke, 1988) en la parte alta de la serie (Fig. 7) los cuales pueden justificarse mediante el mecanismo descrito.

3) Otra razón que podría explicar el "salto" observado en la mineralogía de arcillas y el Índice de Kübler entre la Formación

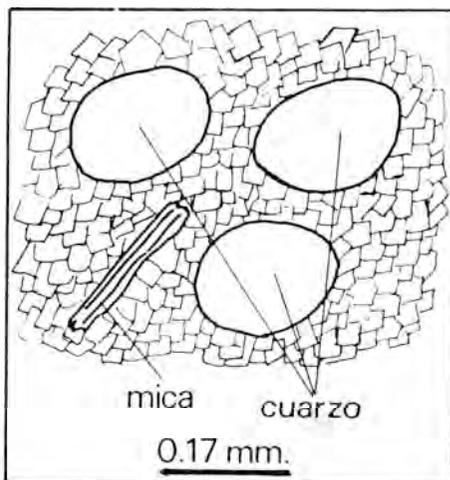


Figura 7. Esquema de una típica microfacies de las areniscas más altas (asociación de facies 5) de la Fm. de Gordexola. El cemento de calcita en mosaico ("blocky") sugiere un ambiente diagenético freático de agua dulce. Verosímilmente éste cemento pudo ser relativamente precoz, e incluso producirse a partir de las aguas intersticiales expulsadas desde los niveles argilíticos inferiores por compactación (véase texto).

de Gordexola y la unidad suprayacente (Complejo Supraurgoniano) sería el carácter detrítico más elevado de la última. Según esto, la mineralogía de arcillas del Complejo Supraurgoniano sería fundamentalmente heredada y posiblemente originada en el área fuente a partir de una meteorización de tipo físico predominantemente. Su posible influencia vendría definida a partir de consideraciones climáticas en el área fuente y mediante la datación radiogénica de las fracciones finas, actualmente objeto de nuestra investigación.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación PB-870228 (CICYT) y por el Grupo de Investigación 4065 de la Junta de Andalucía.

Bibliografía

Arostegui, J. (1989): La diagénesis en los

- materiales pelíticos de la zona central de la cuenca Vasco-Cantábrica y Anticlinorio de Bilbao. Tesis D. Univ. País Vasco, SPAIN.
- Arostegui, J., Velasco, F. y Zuluaga, M.C. (1987): Dispositivo para el tratamiento de muestras con vapores de disolventes orgánicos a temperatura ambiente. *Bol. Soc. Esp. Min.* **10-1**, 127-128.
- Arostegui, J., Zuluaga, M.C. y Velasco, F. (1990): Estimación semicuantitativa de interestratificados I/S del tipo IS e ISII, en mezclas con illita discreta. *Bol. Soc. Esp. Min.* **13-1**, 19-20.
- Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **76**, 803-832.
- Bjørlykke, K. (1988): Sandstone diagenesis in relation to preservation, destruction and creation of porosity. in: "Diagenesis I". G.V. Chilingarian & K.H. Wolf (Eds.). Elsevier. Development in Sedimentology. No **41**, 555-588.
- Boles J.R. y Franks S.G. (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Jour. Sedim. Petrol.*, **49**, 55-70.
- Feuillée, P. et Rat, P (1971): Structures et paléogéographies Pyrénéo-Cantabriques. in: *Histoire Structurale du Golfe de Gascogne*. Technip. Paris, V.1-V.48.
- García Mondejar, J. (1982): Aptiense y Albiense. in: "El Cretácico de España". Univ. Complutense de Madrid, 63-84.
- Hower J., Eslinger E., Hower M.E. y Perry E.A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 725737.
- Ramseyer, K. y Boles, J.R. (1986): Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin basin, California. *Clays Clay Miner.* **34**, 115-124.
- Rey, J. Ph. y Kübler (1983): Identification des micas des séries sédimentaires par diffraction à partir de la serie harmonique (001) des préparations orientées. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **63**, 25-36.
- Reynolds, R.C. y Hower, J. (1970): The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **18**, 25-36.
- Reynolds, R.C. (1980): Interstratified clay minerals. Pp. 249-304 in. "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification" (G.W. Brindley & G. Brown, editors). Mineralogical Society, London.
- Rumeau, J.L. y Sourisse, C. (1972): Compaction, diagenèse et migration dans les sédiments argileux. *Bul. Centre Rech. Pau-SNAP.*, **6**, 313-345.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*. 391-C.
- Srodon, J. (1984): X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays Clay Miner.* **32**, 337-349.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Marzo 1992

Cálculo de la distribución mineralógica del uranio y torio en el granito sano del plutón de El Berrocal (Sierra de Gredos, Provincia de Toledo)

Luis PEREZ DEL VILLAR, Berta de la CRUZ, Julio PARDILLO Y Juan S. COZAR.

División de Técnicas Geológicas del C.I.E.M.A.T. Avda. Complutense, 22. 28040-Madrid.

Abstract: The mineralogical distribution of U and Th in the unaltered granite of El Berrocal has been determined, using Rittmann's norm, the average chemical composition of the granite, the chemical characteristics of the essential and accessory minerals, and the proportion of labile U determined by sequential leaching.

Using this methodology it has been estimated that, 17% of the total U is readily leached. Around 6% is found in the quartz-feldspathic fraction, approximately 15% saturates the accessory refractory minerals and the remaining 62% is held in uraninite.

Approximately 10% of the Th in the rock is in the quartz-feldspar fraction, between 60 to 65% distributed among monazite, zircon and apatite, and 25 to 30% held in thorite-auerlite.

Key words: Granite, U-Th Mineralogy, Distribution U, Th, El Berrocal, Sierra de Gredos.

Resumen: En este trabajo se ha determinado la distribución mineralógica del U y Th en el granito de El Berrocal, teniendo en cuenta la norma de Rittmann, la composición química media del granito, las características químicas de los minerales esenciales y accesorios y la proporción de U lábil, determinada por lixiviación secuencial.

De acuerdo con esta metodología, se ha estimado que aproximadamente el 17% del U total de la roca está en forma fácilmente lixiviable o lábil. El 6% se encuentra en la fracción cuarzo-feldespática, alrededor del 15% satura los minerales accesorios refractarios y el 62% restante está en forma de uraninita.

En relación al Th, aproximadamente el 10% del total está en la fracción cuarzo-feldespática de la roca, entre el 60 y el 65% distribuido entre la monacita, el circón y el apatito, y del 25 al 30% en forma de torita-auerlita.

Palabras clave: Granito, Mineralogía U-Th, Distribución U, Th, El Berrocal, Sierra de Gredos.

Introducción

El plutón granítico de El Berrocal está situado en la parte central de la Zona Centro-Ibérica del Macizo Hespérico (Julivert et al., 1972), en las proximidades del contacto en-

tre la Sierra de Gredos y la cuenca terciaria del río Tajo.

Desde el punto de vista geológico, el plutón de El Berrocal pertenece al grupo de granitoides emplazados durante el episodio dúctil transcurrente tardihercínico, y está

intruído en los granitos biotíticos porfídicos del tipo San Vicente. Estos últimos fueron emplazados durante la fase compresiva hercínica F-3 y/o a principios del episodio extensional dúctil tardihercínico (Doblas, 1990). Asu vez, el plutón de El Berrocal parece cortar al dique aplítico "Paredes de Escalona-Navamorcuende" que, según Varea & Iglesias (1981), sería anterior al plutón de El Berrocal; y según Ubanell (1976), Ubanell & Doblas (1988) y Doblas (1990), sería coetáneo a dicho plutón, emplazado bajo el mismo régimen tectónico y procedente del mismo magma. (Fig. 1A).

Desde el punto de vista petrográfico, el plutón de El Berrocal está constituido esencialmente por una facies de granito equigranular de grano grueso, a veces porfídico, con dos micas, siendo la moscovita dominante. Esta facies está afectada por un proceso deutérico de alteración poco intenso que se manifiesta por la cloritización constante de la biotita, la sericitización incipiente de la albita y una albitización intersticial débil (Varea & Iglesias, 1981). Dichos autores diferenciaron también una facies constituida por leucogranitos aplíticos (Fig. 1A) y Pérez del Villar & Pardillo (1992) han diferenciado y cartografiado una facies pegmatítica bien desarrollada en el contacto SO y, sobretodo, en la parte NO del plutón. Esta facies no está representada en la Fig. 1A.

Desde el punto de vista geoquímico, la facies mayoritaria del plutón corresponde a un granito de feldespato alcalino, muy evolucionado, rico en SiO_2 , peraluminico, hipocálcico, con una tendencia evolutiva desde un polo potásico a otro más sódico y enriquecido en elementos incompatibles del grupo del Li, F y Sn. El contenido alto en U, el valor de la relación $\text{U/Th} > 2$ y la presencia constante de cristales de uraninita, como mineral accesorio, han permitido clasificar dicha facies como fértil en U (Pérez del Villar & de la Cruz, 1991 y Pérez del villar et al., 1990).

Por otra parte, dicho granito es la roca encajante de un dique importante de cuarzo

que, con dirección N 100-110 E, está mineralizado por esfalerita, pirita, galena, calcopirita; y pirita, pechblenda y barita (Arribas, 1.965). Esta mineralización de U, denominada mina de El Berrocal, fue explotada por la J.E.N. en la década de los años 60 (Fig. 1B).

En este trabajo se ha estudiado la distribución mineralógica del contenido en U de la facies mayoritaria del plutón de El Berrocal, al objeto de determinar la proporción que está en forma lábil (U L.), la que está en forma de uraninita (UO_2) y la que está fija en los minerales accesorios refractarios (U F.). Con ello se ha pretendido establecer, además, el carácter fértil del granito como fuente actual de radionucleidos naturales, y como roca madre del U concentrado en la mina de El Berrocal. Paralelamente se ha estudiado la distribución mineralógica del Th y se han caracterizado algunos de los minerales esenciales y accesorios de dicha facies granítica.

Materiales y métodos

Las siete muestras analizadas proceden del granito sano atravesado por la galería de la mina de El Berrocal. Estas muestras se tomaron cada 2 m aproximadamente, en el tramo representado en la Fig. 1B. El peso medio de ellas fue de 1 Kg, excepto el de las dos muestras empleadas para la separación de los minerales (B-17 y B-21), que pesaron entre 10 y 15 Kg.

La metodología seguida para el análisis de las muestras y la distribución mineralógica del U y Th ha sido la siguiente:

a) Los minerales fundamentales y accidentales del granito se han identificado por microscopía en luz transmitida (MLT) y su semicuantificación por difracción de rayos X (DRX). Para esta última determinación se han utilizado difractogramas de polvo, obtenidos sobre portamuestra plano giratorio, y las reflexiones y poderes reflectantes recogidos en la Tabla 1. La ecuación utilizada ha sido:

$$(I/PR)_1 + (I/PR)_2 + (I/PR)_3 + \dots + (I/PR)_n = 100$$

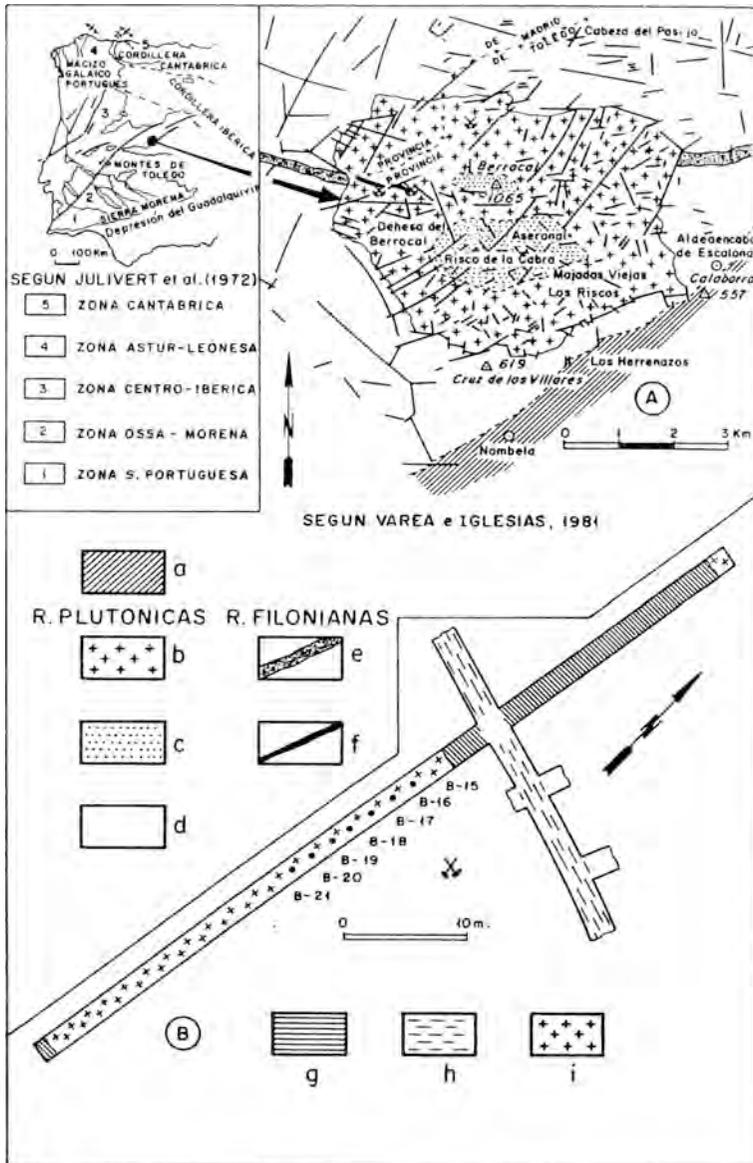


Figura 1.

A: Situación y esquema geológico del plutón de El Berrocal. a: Terciario indiferenciado (arenas, arcillas y conglomerados). b: Granito porfídico de dos micas. c: Leucogranito de dos micas, fundamentalmente moscovítico. d: Granito biotítico porfídico del tipo San Vicente. e: Dique aplítico de Escalona-Navamorcuende. f: Filón de cuarzo mineralizado con B.P.G.C.; y pirita, pechblenda y barita.

B: Planta de la galería de la mina de U de El Berrocal y situación de las muestras estudiadas. g: Granito intensamente fracturado, alterado hidrotermalmente y atravesado por diques de cuarzo. h: Filón de cuarzo encajante de la mineralización de U. i: Granito sano (granito porfídico de dos micas).

donde: I = intensidad de la reflexión utilizada para cuantificar cada fase mineral; PR = poder reflectante de cada mineral, para la reflexión utilizada. 1,2,3,...,n = fases minerales identificadas y cuantificadas en la muestra.

La mineralogía del granito ha aconsejado introducir los factores de corrección siguientes:

- La intensidad de la reflexión a 3,34 Å del cuarzo se ha obtenido después de restarle la intensidad de la reflexión a 10 Å de las micas ya que $10\text{Å}^{\text{M}} \approx 3,33\text{Å}^{\text{M}}$ (Bradley & Grim, 1961).
- Dado que la moscovita y la sericita deutérica son las micas predominantes en el granito analizado, y que la biotita es escasa y está muy cloritizada, el % estimado de micas totales podría considerarse como representativo sólo de las micas blancas. No obstante, el % aproximado de biotita se ha calculado mediante un difractograma de la biotita cloritizada del mismo granito y en el que se determinó que la relación clorita/biotita es 1,4. Este factor fue aplicado al % de clorita estimado, y el resultado se restó del % de micas totales.

Por otra parte, los resultados obtenidos por este método difractométrico han sido contrastados con los conseguidos por el método óptico de análisis modal. Igualmente, los resultados anteriores se han contrastado con la norma de Rittmann (1973), observándose que los valores obtenidos por los tres métodos son semejantes entre sí. No obstante, la composición mineralógica normativa, expresada en peso, ha sido la empleada para

Tabla 1. Reflexiones y poderes reflectantes utilizados para la semicuantificación de los minerales del granito por DRX.

MINERAL	2 θ	d(Å)	P.R.	AUTOR
CUARZO	26,6	3,34	1,5	BARAHONA (1.974)
FELDSPATO K	27,5	3,24	1	SCHULTZ (1.964)
PLAGIOCLASA	28	3,18	1	SCHULTZ (1.964)
CLORITA	12,5	7,07	1	BARAHONA (1.974)
MICAS TOTALES	19,9	4,45	0,1	SCHULTZ (1.964)

distribuir el U y Th, ya que ésta considera los minerales accesorios del granito.

Los minerales accesorios se han identificado y caracterizado combinando las técnicas de microscopía en luz transmitida (MLT) y reflejada (MLR), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis puntual por energías dispersivas de rayos X (EDX) y análisis químico (AQ).

b) La separación de las distintas fases minerales se realizó combinando las técnicas electromagnética, densimétrica y el estriado manual, con la ayuda de una lupa binocular. De esta manera se obtuvieron la fracción, concentrados y fases minerales siguientes:

- Fracción leucocrática constituida por cuarzo, feldespato potásico y albita.
- Concentrados de biotita cloritizada, moscovita, anatasa, circón, apatito, monacita, uraninita, pirita, esfalerita y andalucita.
- Cristales aislados de corindón, ilmenita, torita-auerlita, casiterita y fluorita.

c) El análisis químico de la muestra total y de los minerales aislados se ha realizado combinando las técnicas de espectroscopía de ICP (Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, MgO, MnO, TiO_2 , CaO, P_2O_5 , Ag, As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, La, Mo, Ni, Sr, V, W, Y y Zn), de fluorescencia de rayos X (SiO_2 , Zr, Rb, Th y U) y de emisión en llama (Na, K y Li). El C y S se han determinado mediante el analizador elemental Leco C.S.-244. El FeO por el método propuesto por Sánchez-Ledesma et al. (1990). El F⁻ mediante electrodo de ion selectivo. El P_2O_5 y CaO, en el apatito, por espectrofotometría y por el método propuesto por Munuera et al. (1990), respectivamente. El U, en la uraninita y la monacita, por espectroscopía de ICP; y en la anatasa, el circón, el apatito y la fracción cuarzo-feldespática, por fluorimetría. El Th y las tierras raras ligeras de la monacita se han determinado también por espectroscopía de ICP.

d) La extracción del U lábil se ha realizado siguiendo el método de lixiviación secuencial propuesto por Airey et al. (1983 y 1987), que está resumido en el diagrama de

flujo de la Fig. 2. El U de las soluciones resultantes se ha determinado por fluorimetría.

e) La distribución mineralógica del U y Th del granito de El Berrocal se ha realizado teniendo en cuenta la composición mineralógica normativa media de las muestras anali-

zadas, el contenido medio en U y Th de la roca total, el contenido en U y Th de los minerales esenciales y accesorios, y el U lábil. El U y Th restantes, después de saturar los minerales anteriormente citados, se han considerado formando uraninita y torita-aucrilita, respectivamente.

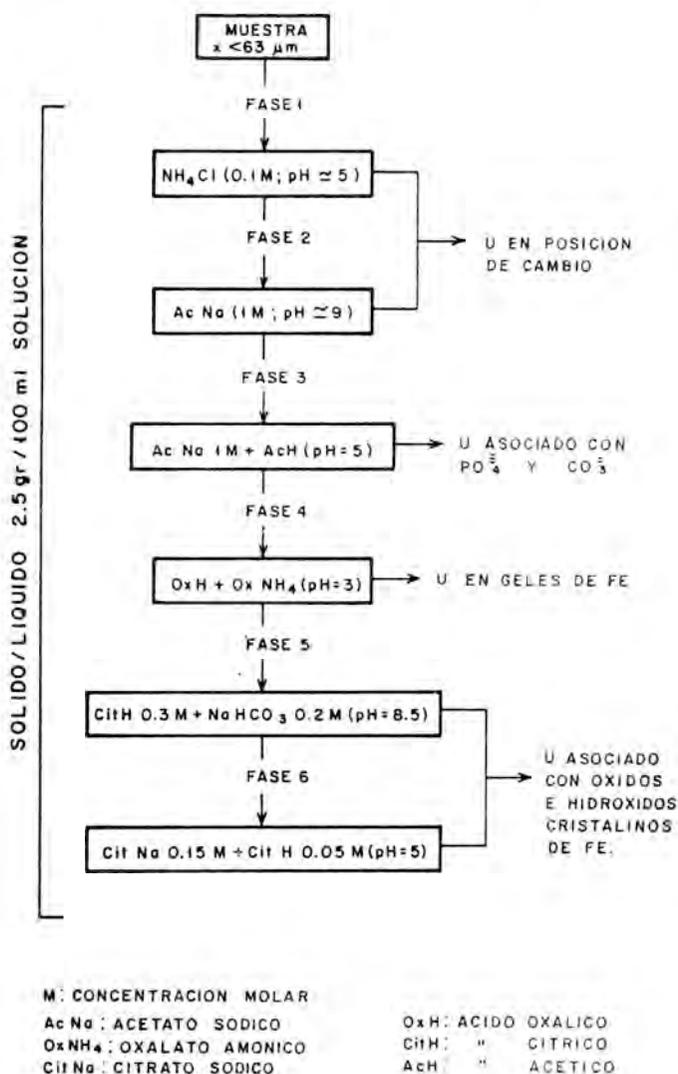


Figura 2. Diagrama de flujo correspondiente a la lixiviación secuencial del U lábil, según Airey et al. (1983 y 1987), aplicado al granito de El Berrocal.

Resultados

Composición química y mineralógica del granito

En la Tabla 2 está recogida la composición química de la muestra media del granito estudiado, así como su composición mineralógica determinada por los métodos difractor-métrico, óptico y químico. Los resultados obtenidos requieren los comentarios siguientes:

- Los tres métodos utilizados proporcionaron resultados semejantes.
- El % de moscovita y sericita normativas es superior al determinado por DRX. Esta diferencia se explica, en parte, considerando que todo el Al_2O_3 sobrante, después de formar los feldespatos normativos, se ha empleado en la formación de dichos filosilicatos, sin tener en cuenta que el granito contiene corindón y andalucita como minerales accesorios.
- Dado que el % de biotita se había determinado por DRX (1,4%), este

valor se utilizó para deducir las cantidades de ilmenita e hiperstena normativas consumidas para formar dicho % de biotita. De esta manera, la hiperstena y la ilmenita sobrantes representan, aproximadamente, el contenido en clorita e ilmenita normativas del granito. Además, el hecho de que la ilmenita esté transformada, casi en su totalidad, en anatasa, el % teórico de la primera se ha expresado en óxidos de Ti y Fe.

- La fracción cuarzo-feldespática normativa del granito, expresada en peso, representa el 82,76% del total de la roca. Los valores de las relaciones entre sus tres componentes son: $Q/(Ab+An) = 1,49$; $Q/FdK = 2,32$; y $(Ab+An)/FdK = 1,56$.
- Por último, la densidad del granito estudiado, calculada a partir de la norma de Rittmann, es 2,672 g/cm³, valor muy aproximado al obtenido experimentalmente, 2,637 g/cm³, mediante picnómetro de He. Esta coincidencia avala, en principio, la com-

Tabla 2. Composición química y mineralógica del granito de El Berrocal (7 m).

ÓXIDOS	%		TRAZAS	ppm		MINERALES	D.R.X.		AN. MODAL		NORMA DE RITTMANN		
	\bar{x}	σ		\bar{x}	σ		\bar{x} vol.	σ	\bar{x} vol.	σ	\bar{x} vol.	$\rho(6)$	\bar{x} peso
SiO ₂	75,25	0,19	Ba	28,8	9,9	CIRCÓN	N.D.	-	N.D.	-	0,007	4,8	0,0126
Al ₂ O ₃	13,56	0,17	Sr	5,6	1,0	APATITO	N.D.	-	N.D.	-	0,56	3,2	0,67
Fe ₂ O ₃	0,41	0,05	Rb	489,0	92,5	MONACITA	N.D.	-	N.D.	-	0,003(4)	5,15	0,0058
FeO	0,75	0,10	Li	219,0	30,5	ANATASA	N.D.	-	N.D.	-	0,004	3,9	0,0058
MgO	0,16	0,04	Zn	88,5	8,6	HEMATITES	N.D.	-	N.D.	-	0,003	4,5	0,005
MnO	<0,03	-	V	5,5	0,4	BIOTITA	1,4	-	3(2)	1,5	1,4	3,3	1,73
TiO ₂	0,09	0,02	Sn	16,8	3,4	CLORITA	2,0	0,3	N.D.	-	0,89(5)	3,5	1,16
CaO	0,47	0,04	Y	6,3	0,9	ANORTITA	N.D.	-	N.D.	-	0,43	2,76	0,44
K ₂ O	4,36	0,18	Zr	63,3	2,9	ALBITA	29,0	4,0	27,0	6,0	26,5	2,62	25,98
Na ₂ O	3,21	0,23	Ce	22,5	6,1	FD. POTÁSICO	17,0	1,0	16,0	6,0	17,48	2,59	16,94
P ₂ O ₅	0,29	0,03	La	5,9	1,0	MOSC+SER (1)	7,6	-	9(3)	1,0	12,99	2,81	13,66
H ₂ O ⁻	0,26	0,01	Th	7,8	1,3	MICAS TOTALES	9,0	2,0	12,0	-	14,39	-	15,39
H ₂ O ⁺	0,86	0,10	U	14,5	2,4	CUARZO	43,0	5,0	43,0	7,0	39,71	2,65	39,40
CO ₂ T	0,12	0,02											
F ⁻	0,22	0,01											

(7 m): número de muestras. (1): moscovita + sericita deutérica. (2): biotita cloritizada = biotita + clorita. (3): moscovita sin tener en cuenta la sericita. (4): porcentaje calculado a partir del Ce restante después de formar el apatito. (5): hiperstena \equiv clorita. (6): densidad media de los minerales, según Deer et al. (1963) y Parfenoff et al. (1970).

posición mineralógica normativa calculada.

Caracterización química de los minerales del granito

La fracción cuarzo-feldespática

La dificultad de separar el cuarzo, el feldespato potásico y la plagioclasa, con la pureza necesaria para el objetivo de este trabajo, ha obligado a analizar dichos minerales conjuntamente. Los resultados obtenidos, incluida la composición mineralógica normativa de la fracción, están recogidos en la Tabla 3, y merecen los comentarios siguientes:

- La presencia de P_2O_5 , TiO_2 y Zr se explica por la existencia de inclusiones de apatito, anatasa y circón, respectivamente, en los minerales del concentrado.
- El no detectarse Ce y La en la fracción analizada es indicativo de que la monacita no está presente en cantidades apreciables.
- Aunque los feldespatos y la sericita suelen contener Fe, éste se ha considerado en forma de hematites, para facilitar el cálculo normativo.
- El F, aunque en parte se encuentra en la estructura del apatito, se ha considerado en forma de fluorita, por conveniencia.

Tabla 3. Composición química y mineralógica de la fracción cuarzo-feldespática (2 m).

COMPOSICIÓN QUÍMICA (2M)				COMPOSICIÓN MINERALÓGICA NORMATIVA			
ÓXIDOS	%	E. TR.	E. ppm	MINERALES	% vol.	E. ppm	
SiO_2	78,68	Zr	29,5	CIRCÓN	0,0034	0,006	
Al_2O_3	11,55	La	<5	ANATASA	0,013	0,02	
Fe_2O_3	0,07	Ce	<5	APATITO	0,49	0,60	
FeO	0,03	U	2,5	FLUORITA	0,124	0,15	
MgO	0,05	Th	1,2	HEMATITES	0,057	0,10	
MnO	<0,03			FD. POTÁSICO	21,54	21,21	16,30*
CaO	0,42			ALBITA	35,25	35,11	30,29*
K_2O	3,85			CUARZO	39,47	39,61	34,17*
Na_2O	4,15			SERICITA	2,18	2,31	
TiO_2	0,02						
P_2O_5	0,26						
H_2O^+	0,84						
F^-	0,08						

(2 m): número de muestras. *: porcentajes referidos a la muestra total.

—La sericita estimada se encuentra incluida en los feldespatos, fundamentalmente en la albita, como producto de la alteración deutérica de éstos.

—Las relaciones entre los componentes fundamentales de la fracción analizada ($Q/Ab = 1,12$; $Q/FdK = 1,86$ y $Ab/FdK = 1,65$) son indicativas de que la fracción cuarzo-feldespática está enriquecida en feldespatos, fundamentalmente albita, en relación con la muestra total.

La biotita cloritizada

La imposibilidad de separar la clorita procedente de la alteración deutérica de la biotita ha obligado a analizar un concentrado de biotita cloritizada y los resultados están recogidos en la Tabla 4. Los contenidos

Tabla 4. Composición química de la biotita cloritizada.

ÓXIDOS (%)	E. TRAZA (ppm)
SiO_2 32,00	Rb 964
Al_2O_3 20,70	Sr <5
Fe_2O_3 1,05	Ba 49
FeO 28,30	Ce* 195
MgO 3,40	Co 70
MnO 0,50	Cr 68
CaO 0,36	La* 95
Na_2O 0,51	Cu <5
K_2O 4,20	Ni 33
P_2O_5 0,21	V 57
TiO_2 2,10	Y 19
H_2O^+ 5,21	Zn 980
F^- 0,64	Zr* 241
$F \equiv O$ -0,27	Th* 81,7
	U* 31,4
	Li 1394

*: elementos en forma de minerales accesorios incluidos en la biotita.

elevados en P_2O_5 , CaO, Ce, La, Zr, Th y U se explican por la existencia de inclusiones de apatito, circón, monacita e incluso uraninita en la biotita cloritizada, y que no fueron separadas totalmente de ella dada la granulometría empleada (63-125 μ m).

La moscovita

El tamaño medio de los cristales ha facilitado su separación, purificación y estudio difractométrico y químico. Así, el diagrama de DRX ha permitido clasificarla como el politipo 2M₁; y la composición química y la fórmula estructural, (Tabla 5) indican que dicho filosilicato tiene una tasa de sustitución fengítica muy baja, un grado alto de paragonitización, contenido alto en Fe³⁺, una relación Fe³⁺/Fe²⁺ también alta y un contenido moderado en Ti (Pérez del Villar et al., 1990).

Por otra parte, el contenido alto en Zr, Th y U se explica, al igual que para la biotita, por las inclusiones de circón y uraninita.

Los minerales accesorios

De todos los minerales accesorios identi-

Tabla 5. Composición química y fórmula estructural de la moscovita anhidra.

ÓXIDOS %	E. TRAZA (ppm)	FÓRMULA ESTRUCTURAL(11 O)
SiO ₂ 46,69	Sc 6	Si ⁴⁺ 3,064
Al ₂ O ₃ 14,43	Ba 35	Al ³⁺ 0,936
Fe ₂ O ₃ 2,83	Ce 45	Al ³⁺ 1,727
MgO 0,91	Co 45	Fe ³⁺ 0,139
MnO <0,03	Cr 20	Mg ²⁺ 0,089
CaO 0,05	La 45	Ti ⁴⁺ 0,017
Na ₂ O 0,98	Cu 120	Li ⁺ 0,004
H ₂ O 9,03	Ni 45	K ⁺ 0,756
Pb ₂ O 0,18	V 14	Na ⁺ 0,124
Li ₂ O 0,15	Y 45	Rb ⁺ 0,007
TiO ₂ 0,36	Zn 150	Ca ²⁺ 0,003
F 0,71	Zr* 35	F ⁻ 0,149
PbO 0,30	Th* 6,24	
Total 96,02	U* 14,42	

*: elementos en forma de minerales accesorios incluidos en la moscovita.

ficados, sólo se recogen aquí las características químicas de los portadores de U y Th (Tabla 6), por ser los que tienen mayor interés para este trabajo.

Además, los datos analíticos de la uraninita nos han permitido calcular, mediante la fórmula de Camerón-Schimann (1978), que la edad química de dicho mineral es de 252

Tabla 6. Composición química de los minerales accesorios portadores de U y Th.

ANATASA	CIRCÓN	FLÚOR-APATITO	MONACITA	TORITA-AUERLITA*	UFANINITA
ÓXIDOS %	ÓXIDOS %	ÓXIDOS %	ÓXIDOS %	ÓXIDOS %	ÓXIDOS %
TiO ₂ 90,50	SiO ₂ * 39,70	P ₂ O ₅ 40,23	P ₂ O ₅ 24,99	SiO ₂ 7,80	U ₃ O ₈ 95,12
Al ₂ O ₃ 1,00	ZrO ₂ * 59,70	CaO 54,72	Ce ₂ O ₃ 33,78	P ₂ O ₅ 9,40	ThO ₂ 0,96
CaO 2,10	CaO* 0,50	MnO 1,43	La ₂ O ₃ 14,19	CaO 3,70	PbO 3,54
Fe ₂ O ₃ 2,40	U 0,24	FeO 0,60	Nd ₂ O ₃ 14,86	V ₂ O ₃ 2,30	Ce ₂ O ₃ 0,18
MgO 0,38	Th 0,50	MgO 0,33	ThO ₂ 8,11	FeO 4,30	Y ₂ O ₃ 0,19
Na ₂ O 0,85		Na ₂ O 0,36	UO ₂ 2,25	PbO 1,80	
ZnO 0,36		TiO ₂ <0,02	Y ₂ O ₃ 1,80	ThO ₂ 70,80	
U ₃ O ₈ 0,59		H ₂ O ⁺ 0,90			
P ₂ O ₅ <1,00		F ⁻ 2,32			
MnO <0,10					
Y ₂ O ₃ <200ppm		Ce 640ppm			
SnO ₂ <300ppm		La 347ppm			
		Y 1112ppm			
		Th <50ppm			
		U 61ppm			

*: análisis semicuantitativos.

M.a. Este dato, junto con el contenido en Th, hace que esta uraninita sea muy semejante a las descritas por Ranchin (1971) y Friedrich (1984) en el granito de San Silvestre (Macizo Central, Francia).

Por otra parte, el alto contenido en U de la anatasa se explica al considerar que los óxidos de Ti, liberados durante la alteración deutérica de la biotita y de la ilmenita incluida en ella, pueden adsorber e incluso acomplejar al U. El U de la anatasa, procedente de cualquier tipo de mineral uranífero incluido en la biotita y susceptible de desestabilizarse durante la alteración deutérica, se ha considerado, en el cálculo final, como procedente de la propia ilmenita, mineral que puede contener también U. La asociación U-anatasa y/o rutilo, en granitos, ha sido descrita, por numerosos autores, entre ellos Larsen et al. (1956), Ranchin (1968 y 1971), Basham et al. (1982 b), Friedrich (1984) y Pérez del Villar (1988).

Distribución mineralógica del U y Th

El U y Th en la fracción cuarzo-feldespática

Teniendo en cuenta el contenido en U y Th del circón, anatasa y apatito, accesorios normativos de la fracción analizada, así como el resto de las consideraciones realizadas a los datos de la Tabla 3, la distribución mineralógica del U y Th en la citada fracción es la resumida en la Tabla 7. En ella se deduce que la cantidad de U y Th necesaria para saturar los feldespatos y el cuarzo del granito de El Berrocal es 0,85 ppm y 0,75 ppm, respectivamente.

El U y Th en las micas

El análisis químico de la biotita cloritizada y el de la moscovita (Tablas 4 y 5) muestran contenidos anómalos en U y Th, elementos que no suelen entrar en la estructura de dichos minerales (Ranchin, 1971). Por lo tanto, de acuerdo con las observaciones microscópicas realizadas, el U y Th detectados, así como el Zr, Ce y La, han sido con-

siderados como debidos a la presencia de inclusiones de circón, monacita, anatasa y uraninita en ambos filosilicatos. (Pérez del Villar & de la Cruz, 1989).

Tabla 7. Distribución del U y Th en la fracción cuarzo-feldespática.

MINERALES	NORMATIVOS CON U Y/O TH	CONTENIDOS EN MINERALES PUROS (ppm)		U Y TH CONSUMIDO POR ACCESORIOS (ppm)		CONTENIDO EN FRACCIÓN ANALIZADA (ppm)	
		U	Th	U	Th	U	Th
CIRCÓN	0,006	2400	<5000	0,144	0,3		
ANATASA	0,000	5000	—	1,000	—		
APATITO	0,60	61	<50	0,366	<0,03		
TOTAL (1)				1,51	0,3		
FRACCIÓN ANALIZADA*	100					2,5	1,17
Fde+Ab+Q	95,93	FRACCIÓN ANALIZADA - TOTAL(1)		0,99	0,87		
Fde+Ab+Q	82,76	REFERIDO A LA MUESTRA TOTAL		0,85	0,75		

*: comprende los minerales normativos de la Tabla 3.

El U y Th en los minerales accesorios

De acuerdo con la composición química del apatito, anatasa, monacita y circón, y el contenido en dichos minerales normativos de la roca total, la distribución del U y Th entre dichos accesorios es la resumida en la Tabla 8. En dicha tabla se deduce que los minerales refractarios del granito de El Berrocal se saturan con 2,14 ppm de U, y con un valor comprendido entre 4,73 y 5,06 ppm de Th, según se considere que el apatito no contiene Th o que su contenido máximo es 0,33 ppm, respectivamente.

Tabla 8. Distribución del U y Th en los minerales accesorios.

MINERALES ACCESORIOS	ESPESO NORMATIVO	CONTENIDO EN MINERALES PUROS (ppm)		CONSUMO MINERALES NORMATIVOS (ppm)	
		U	Th	U	Th
APATITO	0,67	61	<50	0,4	<0,33
ANATASA	0,0058	5000	—	0,29	—
MONACITA	0,0058	19800	71300	1,15	4,1
CIRCÓN	0,0126	2400	5000	0,3	0,63
total				2,14	4,73-5,06

Tabla 9. Resultados analíticos de la lixiviación secuencial del U lábil.

M U E S T R A	U _T F.R.X. ppm	U ⁶⁺ EN POSICION DE CAMBIO				PO ₄ ³⁻ y CO ₃ ²⁻ U ⁶⁺				U ⁶⁺ GELES Fe				U ⁶⁺ Fe ₂ O ₃ CRISTALINOS				Σ U ⁶⁺		U _T - Σ U ⁶⁺ =UO ₂ + U F.	
		FASE 1		FASE 2		FASE 3		FASE 4		FASE 5		FASE 6		U L.		ppm	%				
		ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%						
		ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%				
B-15	17,44	0,04	0,23	0,28	1,61	0,56	3,21	0,64	3,67	0,44	2,53	0,08	0,46	2,04	11,71	15,40	88,29				
B-16	17,60	0,04	0,23	0,80	4,54	1,20	6,82	1,32	7,50	0,64	3,64	0,12	0,68	4,12	23,41	13,48	76,59				
B-17	15,90	0,04	0,25	0,28	1,76	0,64	4,02	0,32	2,01	0,12	0,75	0,12	0,75	1,52	9,54	14,38	90,46				
B-18	12,71	0,04	0,31	0,44	3,46	0,68	5,35	0,36	2,83	0,64	5,04	0,04	0,31	2,2	17,3	10,51	82,7				
B-19	12,80	0,04	0,31	0,64	5,00	1,04	8,12	0,40	3,12	0,64	5,00	0,08	0,62	2,84	22,17	9,96	77,83				
B-20	12,10	0,04	0,33	0,68	5,62	1,12	9,26	0,36	2,97	0,12	0,99	0,12	0,99	2,44	20,16	9,66	79,84				
B-21	13,16	0,04	0,30	0,36	2,73	0,60	4,56	0,32	2,43	0,40	3,04	0,12	0,91	1,84	13,97	11,32	86,03				
\bar{x}	14,53	0,04	0,28	0,50	3,53	0,83	5,90	0,53	3,50	0,43	3,00	0,10	0,67	2,43	16,89	12,1	83,11				
σ	2,37	-	0,04	0,21	1,58	0,27	2,93	0,36	1,84	0,23	1,73	0,03	0,24	0,85	5,33	2,30	5,33				

U_T: uranio total. U⁶⁺: suma del U lixiviado en todas las fases = UL. (uranio lábil). UO₂: uranio en forma de uraninita. UF.: uranio fijo en los minerales accesorios refractarios. %: porcentaje de U referido al U_T.

El U lábil

En la Tabla 9 están recogidos los resultados de U obtenidos por lixiviación secuencial, desglosados por fases y como U total labil (UL.). Igualmente, se recoge el U total (UT.) de las muestras analizadas, así como la diferencia entre éste (UT.) y aquél (UL.), la cual se ha interpretado como la suma entre el U en forma de uraninita (UO₂) y el U fijo (UF.). En esta Tabla se llega a la conclusión que 2,43 ppm de U, es decir el 16,89% del U total, están en forma fácilmente lixiviable o lábil.

Discusión de resultados y conclusiones

De acuerdo con la distribución mineralógica realizada en el apartado anterior, el contenido total de U y Th del granito de El Berrocal queda repartido como se resume en la Tabla 10. En ella se deduce que aproximadamente el 63% del U y entre el 25 y el 30% del Th de la roca quedaría, en principio, sin distribuir. No obstante, la presencia generalizada en el granito de cristales de uraninita y

de torita-auerlita explicaría esos porcentajes tan elevados de U y Th sin distribuir.

Por otra parte, los resultados obtenidos para la distribución del U, aunque afectados por los errores derivados de la pureza de las fases minerales aisladas (p. ej. la moscovita y la biotita) y de los métodos analíticos empleados, están en general de acuerdo con las estimaciones parciales y globales realizadas por otros autores, en granitos semejantes.

El % de U fácilmente lixiviable o lábil del granito sano de El Berrocal (≈17%) está en el margen admitido por Larsen et al. (1956), quienes han demostrado que algunos

Tabla 10. Distribución mineralógica del U y Th.

EN ROCA TOTAL	U ppm	Th ppm	U %	Th %
EN O+Pd+Ab	0,85	0,75	5,85	9,61
EN MICAS	—	—	—	—
EN MIN. ACCESORIOS	2,14	4,72-5,06	14,73	60,64-64,87
LÁBIL	2,43(0,85)	—	16,72	—
TOTAL	5,42	5,48-5,81	37,30	70,25-74,48
RESTO	9,11	2,32-1,99	62,70	29,75-25,52

(): desviación típica.

tipos de granito tienen hasta el 25% del U total en dicha forma. Igualmente, dicho valor es próximo al estimado por Ranchin (1968 y 1971), quien considera que el 20% del U total del granito de San Silvestre (Macizo Central, Francia) es lábil.

El % de U fijo en los minerales accesorios refractarios ($\approx 15\%$) es la mitad del estimado por Ranchin (1968 y 1971) para el granito de San Silvestre, por Pagel (1981 y 1982) para varios granitos hercínicos y por Basham et al. (1982 a) para el granito de Sao Pedro do Sul (Portugal). No obstante, de acuerdo con Friedrich & Cuney (1989), en granitos muy evolucionados y con relación U/Th ≥ 1 , la proporción de U atribuible a la uraninita puede llegar a ser hasta del 80%, por lo que el 20% restante habría que repartirlo entre los minerales esenciales y los accesorios refractarios, fundamentalmente la monacita. En consecuencia, el % de U fijo estimado para el granito de El Berrocal, muy evolucionado y con relación U/Th > 2 , está también dentro del margen admitido para los granitos con dichas características geoquímicas.

La biotita y la moscovita del granito de El Berrocal se han considerado exentas de U ya que este elemento no suele entrar en la estructura de dichos minerales (Ranchin, 1968 y 1971). Por ello, el U determinado en estos filosilicatos ha sido atribuido a los minerales accesorios incluidos en ellos o al redistribuido durante los procesos deutéricos de alteración, y asociado fundamentalmente a los óxidos de Ti procedentes de la cloritización de la biotita y la oxidación de la ilmenita.

El % de U atribuido a la fracción cuarzo-feldespática, a pesar del error que puede afectarlo por la presencia de uraninita incluida en los feldespatos (Pérez del Villar & de la Cruz, 1989), está de acuerdo con las estimaciones realizadas por Berzina et al. (1974). Estos autores consideraron que el contenido en U de los componentes fundamentales del granito está por debajo de 1 ppm, y que si es superior a dicho valor se debe a la presencia de inclusiones o al U redistribuido a través

de microfisuras y superficies de exfoliación del cuarzo y feldespatos, respectivamente.

En conclusión, la suma entre el U contenido en los minerales accesorios refractarios y en los esenciales (2,99 ppm $\approx 20,5\%$) se corresponde con el valor del Clarke del U en granitos, variable entre 3 y 4 ppm (Rogers & Adams, 1969); y granitos con contenidos en U por encima de este valor, como el de El Berrocal (14,53 ppm), pueden contener uraninita ortomagmática (Pagel, 1981 y Cuney & Friedrich, 1987). En consecuencia, la diferencia entre el U total del granito de El Berrocal y el consumido por los minerales anteriormente citados (11,51 ppm $\approx 79,5\%$) estaría repartido entre el U lábil (2,43 ppm $\approx 16,5\%$) y la uraninita (9,11 ppm $\approx 63\%$). El U lábil procedería de la oxidación y removilización parcial del U de la uraninita (Pérez del Villar & de la Cruz, 1989). Estos resultados están de acuerdo con las estimaciones realizadas por Ranchin (1969 y 1971), Basham et al. (1982) y Pagel (1981 y 1982), quienes consideraron el U lábil en la distribución mineralógica de dicho elemento en granitos, así como con las estimaciones de Friedrich & Cuney (1989) para los granitos con U/Th ≥ 1 . En consecuencia, el hecho de que aproximadamente el 80 % del U total de la facies granítica estudiada esté repartido entre el U lábil y la uraninita hace que esta facies pueda considerarse como una fuente actual de radionucleidos naturales, y que fuese la roca madre del U concentrado en la mineralización de El Berrocal.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del convenio 18/91 entre CIEMAT y ENRESA, y el contrato n° FI2W-CT91-0080 con la CEE titulado: "Characterization and validation of natural radionuclide processes under real conditions on a fissural granitic environment". Agradecemos a los Drs. M.L. Munuera, A. Quejido, A. Bayon, F. Floriano y M. Sánchez, de la División de Química Analítica del C.I.E.M.A.T., su interés en la

realización de los análisis químicos. Igualmente nuestro agradecimiento a F. Sánchez, J. Navea y J. Moral, de la División de Técnicas Geológicas, por la preparación de las muestras y la delineación de las figuras y tablas. Especialmente queremos expresar nuestro agradecimiento al Prof. Dr. G. Corretge y a otro "referee" anónimo por sus comentarios y sugerencias al manuscrito.

Referencias

- Airey, P.L.; Roman, D.; Golian, C.; Short, S.; Nightingale, T.; Lowson, R.T. & Calf, G.E. (1983).- Radionuclide Migration Around Uranium Ore Bodies - Analogues of Radioactive Waste Repositories. USNRC Contract NRC-04-81-172. Annual Report, 1981-1982, AAEC Report C-29, 198 pp.
- ; Duerden, P.; Roman, D.; Golian, C.; Nightingale, T.; Davey, B.G.; Gray, D.; Fabryka-Martin, J.; Curtis, D.B.; Snelling, A.; Lever, D.A. & Shirvington, P.J. (1987).- Radionuclide Migration Around Uranium Ore Bodies - Analogues of Radioactive Waste Repositories. USNRC Contract NRC-04-81-172. Annual Report, 1984-1985, AAEC Report C-55, 140 pp.
- Arribas, A. (1965).- Mineralogía y Metalogénia de los yacimientos de uranio. "El Berrocal", Escalona (Toledo). *Not. Com. Inst. Geol. Min. España*, **77**, 67-92.
- Barahona, E. (1974).- Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Basham, I.R.; Vairinho, M.M.B. & Bowles, J.F.W. (1982 a). Uranium-bearing accessory minerals in the Sao Pedro do Sul granite, Portugal. in "Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic". Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting. Lisbon. 279-298.
- ; Bowles, J.F.W.; Atkin, D. & Bland, D.J. (1982b). Mineralogy of uranium distribution in samples of unaltered and sericitized granite from Urgeiriça, Portugal, in relation to mineralization processes. (A preliminary study). in "Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic". Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting. Lisbon. 299-309.
- Berzina, I.G.; Yeliseyeva, O.P. & Popenko, D.P. (1974).- Distribution relationship of uranium in intrusive rocks of Northern Kazakhstan. *Internat. Geol. Rev.*, **16**, 1191-1204.
- Bradley, W.F. & Grim, R.E. (1961).- Mica clay minerals. in "The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals". Ed. Brown, G. Mineralogical Society London. 208-241.
- Cameron-Schimann, M. (1978).- Electron microprobe study of uranium minerals and its application to some Canadian deposits. Ph. Dr. Thesis, Edmonton, 343 pp.
- Cuney, M. & Friedrich, M.H. (1987).- Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids: implications for uranium metallogenesis. *Bull. Mineral.*, **110**, 235-247.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. & Zussman, I. (1963).- Rock-Forming Minerals. Vol. 3 and 4. Sheet and Framework Silicates. Longmans, Green and Co Ltd. London. 270 and 435 pp.
- Doblas, M. (1990).- Estudio de las deformaciones tardihercínicas de los granitoides de un sector del Sistema Central Español (Zona Central de Gredos y Areas Adyacentes). Tesis Doctoral. Ed. Universidad Complutense de Madrid. 465 pp.
- Friedrich, M. H. (1984).- Le complexe granitique hyperalumineux de Saint Sylvestre. Nord-Ouest du Massif Central Français. *Geol. et Geoch. de l'uranium.* Mem. n° 5, Le Cregu. 361 pp.

- & Cuney, M. (1989).- Uranium enrichment processes in peraluminous magmatism. in "Uranium deposits in magmatic and metamorphic rocks". Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting. Salamanca, 11-35.
- Julivert, M.; Fontboté, J.M.; Ribero, D. & Conde, L. (1972). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E:1:1.000.000. Serv. Publ. del I.G.M.E.
- Larsen, E.S.; Phair, G.; Gottfried, D. & Smith, W.S. (1956). Peaceful User of Atomic Energy. Proc. Int. Conf. Genova. 6 U.N., New York, pp. 240.
- Munuera, M.L.; Morante, R.; Martín, R. & Sánchez-Ledesma, D.M. (1990).- Determinación potenciométrica del contenido en Ca en minerales fosfatados. 23 Reunión Bial de R.S.E.Q. (Salamanca), 15-C-68, 273 (Resumen).
- Pagel, M. (1981).- Facteurs de distribution et de concentration de l'uranium et du thorium dans quelque granites de la chaîne hercynienne d'Europe. Thèse I.N.L.P. Nancy, 566 PP -
- (1982).- Successions paragénétiques et teneurs en uranium des minéraux accessoires dans les roches granitiques: guides pour la recherche des granites favorable à la présence de gisements d'uranium. C.R. Symposium "Méthodes de prospection de l'uranium" A.E.N./A.I.E.A. París. 445-456.
- Parfenoff, A.; Pomerol, C. & Tourenq, J. (1970).- Les Minéraux en Grains. Méthodes d'étude et détermination. Ed. Masson et Cie, París. 571 pp.
- Pérez del Villar, L. (1988).- El uranio en el batolito de Cabeza de Araya y en el C.E.G. del borde septentrional (Prov. de Caceres). Prospección, Geoquímica, Mineralogía y Metalogenia. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 470 pp.
- de la Cruz, B. (1989).- Caracterización mineralógica y geoquímica del granito sano y alterado del macizo de El Berrocal (Sierra de Gredos, Provincia de Toledo). *Stvd. Geol. Salmanticensis*, 26, 47-80.
- & Cozar, J.S. (1990).- Estudio mineralógico, petrográfico y geoquímico del granito de El Berrocal (Sierra de Gredos, Provincia de Toledo). Informe Interno. División de Técnicas Geológicas, C.I.E.M.A.T. Madrid. 72 pp.
- & J. Pardillo (1992).- Lithological Map of El Berrocal Site (Sierra de Grados, Provincia de Toledo). EB-CIEMAT-(92)-46(I) Topical Report, Madrid. 23 pp.
- Ranchin, G. (1968).- Contribution à l'étude de la repartition de l'uranium à l'état de traces dans les roches granitiques saines. Les granites à teneur élevée du massif de St. Sylvestre. *Sci. Terre* 13, 159-205.
- (1971).- La géochimie de l'uranium et la differentiation granitique dans la province uranifère du Nord Limousin. *Sci. Terre*, Mem. n° 19, 394 pp.
- Rittmann, A. (1973).- Stable mineral assemblages of igneous rocks. Minerals, Rocks and Inorganic Materials. Monograph Series of Theoretical and Experimental Studies n° 7. Ed. Springer-Verlag, Berlin. 263 pp.
- Rogers, J.J.W. & Adams, J.A.S. (1969).- Uranium. in "Handbook of Geochemistry", K.H. Wedepohl Edit, Springer-Verlag, II, 3, section 92.
- Sánchez-Ledesma, D.M.; Marín, J.; Sevillano, M.L. & Munuera M.L. (1990).- La aplicación I-IO-Fenantrolina como reactivo cromogénico y solubilizante a la determinación espectrofotométrica de Fe(II) en granitos. 23 Reunión Bial de la R.S.E.Q. Salamanca 15-0-19, 239 (Resumen).
- Schultz, L.C. (1964).- Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. Geological Survey of USA. Professional Paper, 591c, C1-C 31.
- Ubanell, A.G. (1976).- Los diques aplíticos

de Almorox-Navamorcuende (Sistema Central Español) en relación con los "decrochements" dextrales tardihercínicos. *Com. Serv. Geol. Portugal* **60**, 53-68.

— & Doblas, M. (1988).- Los diques aplícos deformados de Paredes de Escalona-Navamorcuende (S.W. del Sistema Central Español): Su relación con la intrusión. en "Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico". Libro homenaje a L.C. García

de Figuerola, Ed. Rueda Madrid, 393-403.

Varea, R. & Iglesias, A. (1981).- Proyecto "Río Alberche". Investigación de U en los materiales graníticos de un sector del Sistema Central. Informe Previo 281/6. 2 tomos, 131 y 252 pp. ADARO-JEN.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Mayo 1992

Rietveld refinement in quantitative mineralogy: halite/anhydrite analysis

Salvador GALÍ MEDINA (*), Carles DE LAS CUEVAS MULLER (**) and Xavier ALCOBÉ OLLÉ(***)

(*) Departament de Cristal·lografia i Mineralogia.

(**) L.I.F.S. Departament de Geoquímica, Petrologia i Prosp. Geològica.

(***) Serveis Científic-Tècnics Universitat de Barcelona, Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona, Spain.

Abstract: Quantitative phase analyses of natural (lithological) mixtures of halite and anhydrite were carried out using a standard version of the Rietveld analysis computer program of Wiles and Young (1981), modified by J. Rodríguez Carvajal, M. Anne and J. Pannetier (I.L.L., Grenoble, France).

The scanned region was accurately investigated in order to optimize the total measuring time. Distortion effects on the intensities produced by preferred orientation of crystallites were compensated for by choosing several suitable peaks for each phase. Samples were powdered and specimens were prepared using the same procedures as in routine identification work. The calculated relative concentrations of both phases were calibrated against two groups of standards covering the composition range of interest (between 0.5 and 10 % weight of anhydrite).

Key Words: X-ray diffraction, halite, anhydrite, Rietveld refinement method.

Resumen: Se realizaron análisis cuantitativos de mezclas de fases naturales (litológicas) de halita y anhídrita utilizando una versión standard del programa de ajuste de perfil de difracción por el método de Rietveld de Wiles y Young (1981), modificada por J. Rodríguez Carvajal, M. Anne y J. Pannetier (I.L.L. Grenoble, Francia).

La región de barrido fue investigada en detalle para optimizar el tiempo total de medida. Los efectos de distorsión en las intensidades debidas a la orientación preferencial de los cristallitos fueron compensadas escogiendo picos característicos para cada fase mineral. Las mezclas fueron pulverizadas y las muestras fueron posteriormente preparadas utilizando procedimientos rutinarios de difracción convencional. Las concentraciones relativas estimadas para cada una de las fases fueron calibradas posteriormente con dos grupos de patrones cuyas composiciones cubrían el rango entre 0.5 y 10 % en peso de anhídrita.

Palabras Clave: Difracción de rayos x, halita, anhídrita, método de Rietveld.

Introduction

The determination of the mineralogical composition in rock salt formations involves mineralogical and chemical analyses of several hundreds of rock samples containing

usually two major phases (halite and anhydrite) as well as some minor phases such as the insoluble fraction (basically clay minerals) and other sulphates (polyhalite and/or kieserite).

Quantitative phase analyses of these

rocks can be performed by chemical analysis combined with diffraction identification of the present minerals.

At this stage, it was anticipated that powder diffraction data might yield additional quantitative results as well, only by processing the intensity raw data with an appropriate computer program.

The Rietveld pattern fitting procedure can be used in quantitative X-ray powder diffraction as an alternative to classical methods based on integrated intensities of resolved peaks. This has been pointed out by several authors (Bish and Howard, 1988; O'Connor and Raven, 1988) who have driven the attention to the utility of the Rietveld method in quantitative analysis.

In the Rietveld method, the observed pattern is fitted with calculated profile and background. For a complex sample composed by two or more phases, the scale factor $S\alpha$ independently refined for each phase α , is related to the effective diffracting volume $V\alpha$ through the expression

$$S\alpha = K \times \frac{V\alpha}{V^2 c\alpha}$$

where K is a constant involving all physical and experimental factors and $V\alpha$ is the cell volume of phase α . $V\alpha$ depends, in turn, on the volume fraction $v\alpha$ in the mixture, the area A of the cross section of the beam and the linear absorption coefficient μ of the mixture (Klug and Alexander, 1974) then,

$$V\alpha = v\alpha \times \frac{A}{2\mu}$$

$$S\alpha = K \times \frac{A}{2\mu} \times \frac{v\alpha}{V^2 c\alpha}$$

The ratio between weight fractions of phases α and β is then,

$$\frac{S\alpha}{S\beta} = \frac{v\alpha V^2 c\beta}{v\beta V^2 c\alpha} = \frac{W\alpha Z\beta M\beta Vc\beta}{W\beta Z\alpha M\alpha Vc\alpha} \quad (1)$$

where $W\alpha$ is the weight fraction of phase α , Z is the number of molecules per unit cell and M the molecular weight.

Rearranging (1) we obtain the weight ratio of any two phases α and β :

$$\frac{W\alpha}{W\beta} = \frac{S\alpha Z\alpha M\alpha Vc\alpha}{S\beta Z\beta M\beta Vc\beta} \quad (2)$$

Provided that no amorphous phase is present in the mixture, $(n-1)$ ratios of type (2) can be calculated, and the equation

$$W\alpha + W\beta + \dots + Wn = 1$$

completes a set of n equations for a mixture of n phases.

In our problem we were only interested in the ratio $W_{\text{anhydrite}} / W_{\text{halite}}$, neglecting the minor phases (less than 1 % in weight).

Experimental and Calculations

The first group of standard mixtures of halite and anhydrite were prepared in the range of compositions shown in table 1. Anhydrite used in standards was extracted from crystalline nodules included in massive rock salt, and was checked by powder diffraction, in order to get sure of its reasonable purity. Halite was a pure (99.5 %) chemical NaCl.

The powder specimen preparation itself was performed by the technical staff of the diffraction laboratory, who prepared the samples according to their usual routines. The authors did not interfere in these operations. Each powder mixture was front-loaded in the holder and measured thrice. Other three measurements were obtained from each mixture, but loading the holder through the back side.

X-Ray diffraction data were collected on a Siemens D-500 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation and a graphite monochromator, at 40 kV and 30 mA. In a first Rietveld refinement the complete angular range between $24-47^\circ$ (2θ) was included, but the residuals obtained were very high due, as it was seen

Table 1: Anhydrite content in weight %, and standard and calculated weight ratios for front loaded (F.) and back loaded (B.) mixtures.

Samp.	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7
A(F.)	0.59	.0059	.0044 (9)	.0011	.0085	.105	17.8
B(F.)	1.10	.0111	.011 (1)	.0033	.0109	.319	29.1
C(F.)	2.75	.0283	.034 (2)	.0058	.0210	.594	21.6
D(F.)	5.00	.0526	.090 (3)	.0100	.0569	.891	17.8
E(F.)	11.2	.1261	.161 (5)	.2130	.1247	1.646	14.7
A(B.)	0.59	.0059	.004 (1)	.0020	.0048	.259	43.85
B(B.)	1.10	.0111	.009 (3)	.0019	.0111	.245	22.22
C(B.)	2.75	.0283	.022 (3)	.0034	.0288	.475	17.26
D(B.)	5.00	.0526	.041 (4)	.0048	.0536	.567	11.40
E(B.)	11.2	.1261	.095 (6)	.0115	.1256	1.188	10.61

*1: % weight anhydrite.

*2: $(W_A/W_H)_{STD}$.

*3: $(W_A/W_H)_{CAL}$.

*4: $\sigma(W_A/W_H)_{CAL}$.

*5: $(W_A/W_H)_{EST}$.

*6: absolute error % weight anhydrite

*7: relative error % weight anhydrite

later, to the distorting effect of the huge 200 peak of halite, which could not be corrected by any preferential orientation model implemented in the code. This peak was excluded in the refinements. The step width was 0.025° (2θ) and the measuring time 5 seconds. The total time employed in each spectrum was about 60 minutes. The peaks of halite and anhydrite included in the refinement are shown in figure 1.

The refined parameters included unit cell, scale factors, two background coefficients, U,V,W, FWMH parameters, profile (pseudo-Voigt), asymmetry ($2\theta < 35^\circ$) and preferential orientation (March model, Dollase, 1986).

Thermal global isotropic parameters were fixed by trial to $B=0.3 \text{ \AA}^2$ for halite and $B=0.4 \text{ \AA}^2$ for anhydrite. Atomic coordinates for anhydrite were taken from single crystal refinement data given by Cheng and Zussman (1963) and were fixed in the powder refinement. In all, twenty parameters were

refined (table 2). Convergence of the refinements was usually achieved after five to eight cycles.

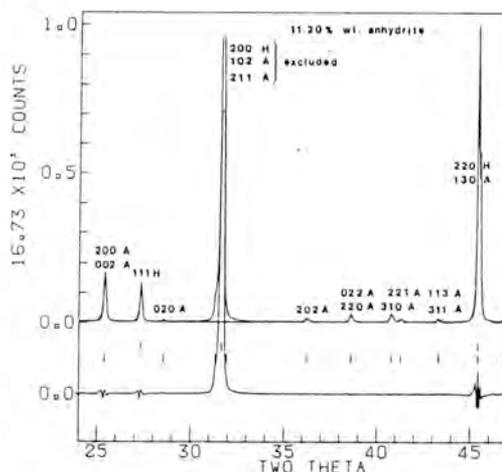


Figure 1: Experimental and calculated powder diffraction profiles for a mixture of halite 88.8 wt %, anhydrite 11.2 wt %.

Table 2: Experimental conditions for X-ray powder Diffraction spectra. Refined parameters and obtained residuals.

<u>Experimental conditions</u>				
Radiation Cu K α , graphite monochromator, 40 KV, 30 mA.				
Angular range 2 θ to 47 $^\circ$ (2 θ), step 0.025 $^\circ$ (2 θ), time 5 seconds.				
<u>Refined parameters</u>				
Global: Zero, background (B $_0$, B $_1$) and profile (η).				
For each phase: Scale factor, halfwidth (U,V,W), cell parameters, assymetry and preferred orientation.				
<u>Mean residuals</u>				
<u>Sample</u>	<u><R$_w$></u>	<u><R$_{wp}$></u>	<u><R$_{p2H}$></u>	<u><R$_{p2A}$></u>
Front loaded				
A	13.68	5.98	1.93	48.07
B	13.76	5.88	1.67	25.24
C	13.98	6.03	1.27	10.24
D	13.58	5.70	1.22	9.18
E	14.43	5.54	1.50	8.18
Back loaded				
A	13.18	5.78	2.15	41.30
B	13.84	5.66	2.58	22.20
C	12.93	5.53	2.42	14.50
D	14.32	5.54	1.98	13.00
E	14.57	5.43	2.51	6.90

A second group of standard mixtures was prepared from rock salt. 23 specimens coming from the Lower Salt Member of the Catalonian Potash Basin, at the Sallent Mine (Barcelona) were analyzed. To determine the composition, every specimen was powdered and homogenized, and two aliquots were extracted. With one of them, an X-Ray diffraction quantitative analysis was performed, as described above, while the second was chemically analyzed. Chlorine was determined by the Mohr method, SO $_4^{2-}$ was obtained by ICP (Jobin Yvon) and Ca $^{2+}$ by AAS (Perkin Elmer). The composition of the standards are given in the two first columns of table 3.

Results and Discussion

In table 1, we give the real anhydrite content in the first group of standards compared with the weight ratio (W_A/W_H) $_{CAL}$ calculated through expression (2), and the estimated weight ratio (W_A/H) $_{EST}$ after applying a correction function. For back loaded samples

this function is simply a straight line passing through the origin in the [(W_A/W_H) $_{CAL}$, (W_A/W_H) $_{EST}$] space, with slope 1.33. For front loaded samples, a second degree polynomial function is needed with $b_0 = 0.007$, $b_1 = 0.3263$ and $b_2 = 2.5313$ (Figure 2).

Reproducibility has been checked by the standard deviations of (W_A/W_H) $_{CAL}$. These are greater than the deviations based on the statistics of the refinement (given in parentheses in table 1).

The absolute and relative maximum errors in weight percent anhydrite are listed in table 1. The mean values of residuals obtained in the refinement are given in table 2. The results obtained from the second group of standards are summarized in table 3. The ratios (W_A/W_H) $_{CAL}$ were calculated for back-loaded samples. The estimated values (W_A/W_H) $_{EST}$ were obtained by applying a correction factor of 0.907, which is the slope of the regression straight line defined by the values (W_A/W_H) $_{CIEM}$ and (W_A/W_H) $_{CAL}$ given in table 3 and depicted in Figure 3. Absolute and relative errors of these estimates in percent

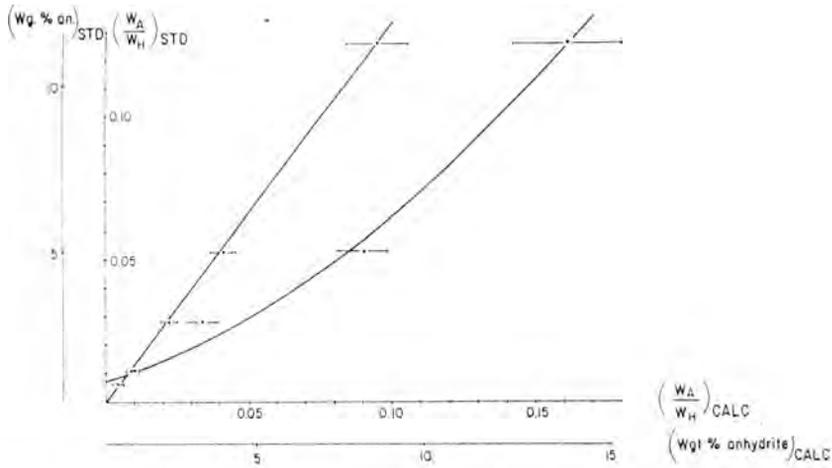


Figure 2: Calculated versus standard weight ratios for front loaded (stars) and back loaded (circles) mixtures.

Table 3: Chemical an powder diffraction quantitative analyses for natural rock salt samples.

Samp.	*1	*2	*3	*4	*5	*6
1	1.08	0.011	0.014	0.0125	0.158	14.65
2	1.13	0.011	0.012	0.0106	0.077	6.84
3	1.17	0.012	0.012	0.0110	0.080	6.92
4	1.18	0.012	0.013	0.0122	0.025	2.11
5	1.39	0.014	0.018	0.0165	0.234	16.80
6	1.46	0.015	0.018	0.0167	0.183	12.56
7	1.46	0.015	0.017	0.0151	0.015	1.04
8	1.77	0.018	0.025	0.0232	0.501	1.04
9	1.89	0.019	0.019	0.0170	0.225	11.91
10	2.32	0.024	0.028	0.0251	0.126	5.43
11	2.55	0.026	0.021	0.0189	0.701	27.47
12	2.70	0.028	0.029	0.0268	0.099	3.65
13	2.74	0.028	0.028	0.0259	0.233	8.12
14	2.84	0.029	0.034	0.0338	0.435	15.34
15	2.89	0.030	0.029	0.0262	0.339	11.73
16	4.17	0.043	0.058	0.0528	0.845	20.28
17	4.25	0.044	0.052	0.0474	0.278	6.53
18	4.30	0.045	0.045	0.0410	0.359	8.35
19	4.31	0.045	0.049	0.0444	0.051	1.18
20	4.69	0.050	0.041	0.0369	1.129	24.08
21	4.79	0.050	0.048	0.0436	0.609	12.71
22	5.55	0.059	0.074	0.0675	0.768	13.83
23	7.95	0.086	0.091	0.0825	0.328	4.13

*1: % weight anhydrite.

*2: $(W_A/W_H)_{CHEM}$

*3: $(W_A/W_H)_{CAL}$

*4: $(W_A/W_H)_{EST}$

*5: absolute error % weight anhydrite

*6: relative error % weight anhydrite

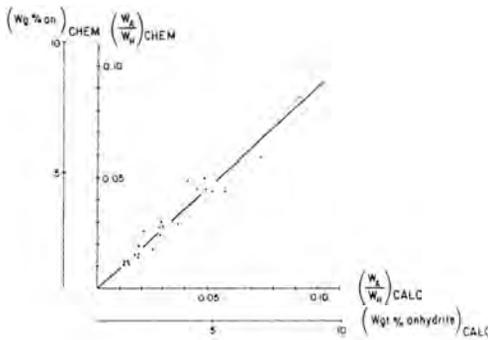


Figure 3: Chemical and powder diffraction analyses for natural rock salt samples.

anhydrite are given in columns 5 and 6 of Table 3.

The main source of error in quantifying the weight percent of anhydrite in rock salt arises from the specimen preparation. When the sample is front loaded and pressed, reproductibility is not very satisfactory, due to incontrollable orientation of crystallites. On account of shear motions applied on the surface of the sample, the preferential orientation of 200 halite plans is much enhanced. Since the 200 peak is excluded in the calculations, the values $(W_A/W_H)_{CAL}$ obtained from the front-loaded samples are far from the correct ones. For the back loading technique, reproductibility improves, and $(W_A/W_H)_{CAL}$ values are more realistic.

Another important point is the great discrepancy between the correction factors, 1.33 and 0.9 for pure crystalline and natural standards, respectively. We attribute this discrepancy to a different preferential orientation of crystallites arising from slightly different exfoliation of crystals with diverse origin. Clearly, the standards used to calculate the correction factor should have the same origin

as the samples to be quantified.

Compared with classical quantitative methods, the profile analysis is less dependent on the preferential orientation of the crystallites, since more than one peak for each phase is considered.

The dispersion of the results sometimes gives rise to a rather high relative errors. However, these should be evaluated taking into account the small amount of anhydrite phase being quantified. Absolute errors are low, and allow this method to be used with advantage whenever a quick quantitative approach is needed.

References

- Bish, D.L. & Howard, S.A. (1988): Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl. Cryst.* **21**, 86-91.
- Cheng, G.C.H. & Zussman, J. (1963) The crystal structure of anhydrite (CaSO_4). *Acta Cryst.* **16**, 767-769.
- Dollase, W.A. (1986): Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model. *J. Appl. Cryst.* **19**, 267-277.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974): X-Ray diffraction procedures, J.Wiley and Sons Inc. New York, 996 pp.
- O'connor, B.H. & Raven, M.D. (1988): Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures. *Powder Diffraction*, **3**, No 1, 2-6.
- Wiles, D.B. & Young, R.A. (1981): A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* **14**, 149-151.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991.

Aceptado: Julio 1992.

Uso potencial de la termoluminiscencia en la datación absoluta de suelos desarrollados sobre sedimentos de origen fluvial: Terrazas del río Henares (Madrid)

Tomás CALDERÓN (1); Helén RENDEL (2); Pedro BENITEZ (3); Raimundo JIMÉNEZ BALLESTA (1); Peter TOWNSEND (2).

- (1) Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. 28049-Cantoblanco. Madrid.
- (2) University of Sussex. School of Mathematic and Physics. Brighton. England.
- (3) Departamento de Química-Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid. 28049-Cantoblanco. Madrid.

Abstract: We discuss in this paper the results for the application of thermoluminescence dating techniques to soil samples from some terrazas of Henares river valley (Madrid). The samples were collected from T1, T3 and T5 levels of terrazas. Mean TL ages estimates by regeneration and additive dosis techniques are: T1 = $6,69 \pm 0,7$ (Ka); T3 = $39,67 \pm 4,0$ (Ka) and T5 = $102,2 \pm 10,2$ (Ka). These results presents a new cronological evidences in relation to terrace secuencias and the soils evolution developed in mentioned materials.

Key Words: thermoluminescence, absolute dating, terrazas.

Resumen: Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos en la aplicación de la técnica de datación absoluta por termoluminiscencia a suelos desarrollados en algunas terrazas del río Henares (Madrid). Se han muestreado un total de tres niveles pertenecientes a las terrazas T1, T3 y T5. Las edades obtenidas mediante esta técnica arrojan los siguientes resultados: T1 = $6,69 \pm 0,7$ (Ka), T3 = $39,67 \pm 4,0$ (Ka) y T5 = $102,2 \pm 10,2$ (Ka). Estos resultados presentan nuevas evidencias cronológicas relativas a la edad de las secuencias de las terrazas y a la evolución de los suelos desarrollados en las mismas.

Palabras clave: termoluminiscencia, datación absoluta, terrazas.

Introducción

Una de las aplicaciones más interesantes de la termoluminiscencia (TL) al campo de la Geología es quizás la datación de materiales geológicos de diferentes orígenes tales como: sedimentos diversos (p.e. loess, depósitos fluviales ... etc), plutones graníticos, meteoritos, coladas volcánicas ... etc. Aunque históricamente esta aplicación fue suge-

rida a raíz de los primeros estudios de Daniels y col. (1953), no fue hasta la década de los ochenta, en la que dicha posibilidad comenzó a tomar una forma concreta (Wintle, 1980; Wintle & Catt 1985).

El fundamento de esta aplicación de la TL es sencillo. Se parte de la base de que todos los minerales tienen un gran número de defectos (trampas) en sus estructuras, capaces de almacenar de forma estable elec-

trones, cuyo origen está relacionado con la exposición de dichos materiales a flujos de radiaciones ionizantes, procedentes en su inmensa mayoría de impurezas radiactivas (U, Th, K, Cs) existentes en los mismos o en sus proximidades. Un posterior calentamiento de estos materiales hace que estos electrones pasen de las trampas a centros de recombinación ($e + h$) para producir fotones de luz (luminiscencia). Dicho de otra forma, la intensidad de luminiscencia debe ser proporcional a la dosis de radiación ionizante recibida por el material. El problema fundamental de este punto reside en la fijación del momento en el cual el material objeto de estudio comienza a ser irradiado y además en tener la certeza que el mismo en este momento haya sido puesto a cero (es decir, que toda la información previa al fenómeno a medir haya sido borrada). En el caso de una cerámica, la puesta a cero tiene lugar por un proceso térmico (cocción), tal y como puede verse en la Figura 1a. Para sedimentos, dicho efecto es conseguido mediante la exposición de las partículas que constituyen el mismo a la luz solar (este proceso se conoce con el nombre de blanqueamiento óptico), a lo largo del proceso de diagénesis (Fig. 1b).

En ambos casos los electrones acumulados desde su puesta a cero son liberados mediante tratamientos térmicos (TL). Sin embargo, mientras que todas las trampas son vaciadas en una cerámica (siempre que la temperatura de cocción supere los 400°C, en los sedimentos una pequeña proporción de electrones atrapados permanece, dando lugar a una termoluminiscencia que se conoce con el nombre de TL residual (TLR). Esta última representaría parte de la información geológica que no ha podido ser borrada durante el proceso de diagénesis. No obstante, esto no suele representar un gran problema a la hora de calcular la edad de un material ya que esta información puede ser discriminada del resto de la TL.

Las técnicas para datar sedimentos por TL han sido especialmente desarrolladas y aplicadas a muestras suficientemente blan-

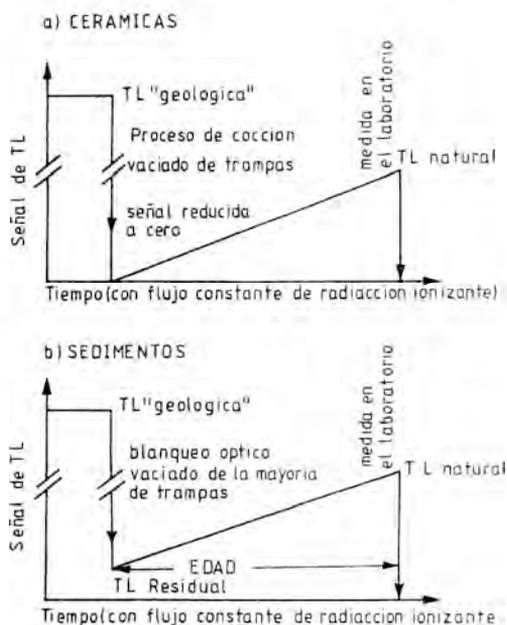


Figura 1. Diferentes procesos en la datación por TL: a) representa el blanqueamiento clásico mediante tratamiento térmico (cocción) de una cerámica, siempre que la misma supere los 400°C. b) modelo aplicado para una muestra de origen geológico sedimentario. El blanqueamiento en este caso tiene lugar mediante exposición del material a la luz solar. La edad viene representada como el tiempo transcurrido desde su último blanqueamiento óptico hasta la medida de TL en el laboratorio.

queadas procedentes de depósitos de origen eólico. Recientemente, varios autores (Vares, 1982; Huntley et al., 1983; Wintle et al., 1985; Forman et al., 1988) han puesto de manifiesto la utilidad de esta técnica en la datación de horizontes edáficos desarrollados en sedimentos de origen fluvial.

En la región central española existen dos dominios morfoestructurales fundamentales: la Sierra y la Depresión. Esta última es una cuenca rellenada con materiales diversos, predominantemente detríticos (p.e. arcosas), que en el interior de la misma sufre un cambio lateral hacia facies de tipo químico. Tras la colmatación de esta cuenca, coincidente con los depósitos lacustres de las "calizas del

páramo" tienen lugar diversos procesos morfogénéticos, en particular la instalación de la raña y posteriormente sobre esta la incisión de los cursos fluviales. Así se forman valles, cuya característica es la de ser asimétricos en función, entre otras causas, de los distintos márgenes que la constituyen. Se produce de este modo el encajamiento de los ríos formándose diversas plataformas. En concreto para el sistema Jarama-Henares, Vaudour (1979) considera la existencia de ocho niveles de terraza desde el nivel actual de base local hasta los + 210 m. En relación a su cronología, se considera que aún no está bien establecida, aunque se estima que los dos o tres primeros niveles pudieran corresponder al pleistoceno superior, y los restantes al pleistoceno medio. Recientemente Pérez González et al. (1989) cartografiaron en el valle del río Henares un total de ventidos terrazas, situándose la más elevada a + 215 m sobre el cauce actual, señalando una edad pleistoceno superior para las terrazas comprendidas entre la llanura aluvial (Holoceno) y la de + 10-12 m; pleistoceno medio entre la terraza de + 18-20 m y la de + 74 m y pleistoceno inferior hasta la de + 210-215 m. Es importante señalar aquí el hecho de que dichas secuencias cronoestratigráficas están realizadas en base a criterios geomorfológicos, y aunque no es objeto de este trabajo juzgar la validez o no de las edades supuestas, es evidente que este tipo de trabajos conlleva un cierto grado de subjetivismo difícil de valorar. Es aquí, en la resolución de este tipo de problemas, donde la aplicación de técnicas de datación absoluta adquiere su verdadero sentido e importancia.

En el presente trabajo se presentan las propiedades de TL y edades calculadas, de suelos desarrollados sobre algunas terrazas del río Henares, en el entorno de Azuqueca (Madrid). A nuestro entender, los datos aquí presentados representan el primer intento de datación absoluta en estos materiales del valle del Henares. La importancia de los resultados obtenidos radica fundamentalmente en la posibilidad de contar con una cronología

absoluta de una secuencia tipo (y por lo tanto extrapolable a secuencias parecidas) muy útil para situar en su verdadero contexto los diversos procesos geológicos que han tenido lugar en la formación de este tipo de valles, en la región central española, así como la de presentar nuevas expectativas que mediante el uso de la técnica de TL, se abren en el campo de la Geología.

Experimental

Como ha sido comentado anteriormente, la secuencia del valle del Henares ha sido objeto de recientes estudios por parte de Vaudour (1979) y Pérez González et al. (1989), el primero de los cuales identifica un total de ocho niveles de terrazas, cuya cronosecuencia, parcial, se muestra en la Tabla 1.

Para la realización del presente trabajo se han muestreado un total de tres niveles (de los ocho citados por Vaudour, 1979) pertenecientes a las terrazas T1, T3 y T5 del valle del Henares (entorno de Azuqueca, Madrid) en los lugares señalados en la figura 2. La muestra ALC.-1 fue recogida en la llanura aluvial T1 (+3 m), que presenta un suelo tipo Xerochrept bien desarrollado sin redistribución de carbonato cálcico; la muestra ALC.-2 corresponde a la terraza T3 (+30

Tabla I. Secuencia de Alcalá (Vaudour, 1979).

Terraza	Cronología	Muestra
T1 (+ 3 m)	Holoceno	ALC-1
T2 (+ 15 m)	WURM	
T3 (+ 30 m)	RISS	ALC-2
T4 (+ 50 m)	MINDEL	
T5 (+ 80 m)	MINDEL	ALC-3
T6 (+ 105 m)	GUNZ-MINDEL	
T7 (+ 130 m)	GUNZ-MINDEL	
T8 (+ 160 m)	GUNZ	

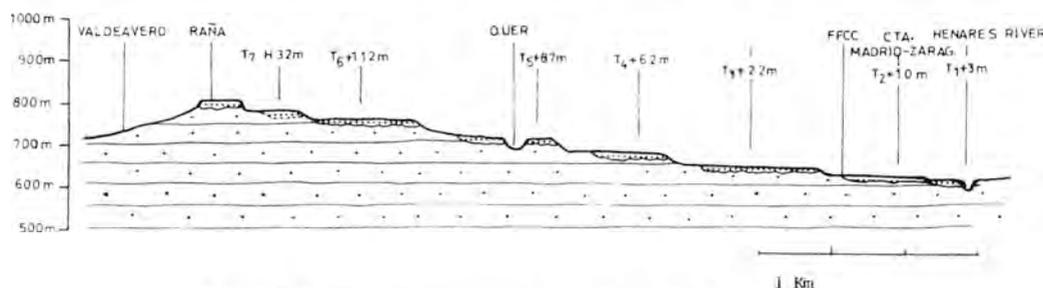


Figura 2. Perfil de Valdeavero-Quer (según González Martín, 1991).

m) conteniendo un Xerochrept con horizonte cálcico; y la muestra ALC.-3 fue recogida de la terraza T5 (+75 m) con un suelo rojo, Rhodoxeralf, bien desarrollado y con horizonte petrocálcico. En todos los niveles la toma de muestras se realizó sobre el horizonte B.

Las medidas de TL se realizaron por calentamiento de partes alicuotas de muestra en una atmósfera inerte de argón, a una velocidad constante de 15 C/min. La emisión de TL fue medida con un tubo fotomultiplicador EMI 9635Q, a través de sendos filtros ultravioleta (Chance Pilkington HA3 y Schott UG11).

Para las irradiaciones en laboratorio se utilizaron fuentes calibradas, beta (^{90}Sr - ^{90}Y) y alfa ^{241}Am .

Las exposiciones a la luz fueron llevadas a cabo en el laboratorio mediante el uso de una lámpara solar 300W Wotan.

Las medidas de dosimetría se realizaron mediante el conteo de partículas alfa (AEDI-AL02), para el conteo de U, Th, y el contenido en potasio fue determinado por dos métodos: fotometría de llama (ELD) y conteo de partículas beta (Geiger-Muller, JEN.E-16).

Para el cálculo de la Dosis Equivalente (DE) se eligieron los dos métodos más fiables y utilizados, de los diferentes existentes (Aitken, 1985): i) método de las Dosis Aditivas, y ii) método de Regeneración. En ambos supuestos, y en aquellos casos donde fue posible, se separaron muestras de dos fracciones de tamaños diferentes para el

análisis de TL, estando las mismas en el rango de 125-250 micras o en el de 2-10 micras. Las Dosis equivalentes fueron también calculadas para cada fracción de tamaño de grano seleccionado.

Resultados y discusión

La edad de una muestra viene definida de acuerdo a la expresión (1):

$$\text{Edad} = \frac{\text{Número de fotones emitidos}}{\text{N}^\circ \text{ de fotones almacenados por año}} \quad (1)$$

esto es, el fechado de una muestra de origen geológico tiene como objetivo el cálculo del tiempo transcurrido desde su último blanqueamiento (exposición a la luz solar) hasta la medida de la TL en el laboratorio. Si se acepta que la intensidad de la luz emitida por la muestra es equivalente al daño producido en la misma en forma de electrones (e) estables, la ecuación (1) puede expresarse de la forma siguiente:

$$\text{Edad} = \frac{N(e) \text{ totales}}{n(e)/\text{año}} \quad (2)$$

donde; $N(e)$ = al número de recombinaciones electrón - hueco = fotones de luz.

$n(e)$ = número de electrones almacenados en trampas estables, por año.

En la práctica, el número de fotones

totales viene determinado mediante TL y al valor del mismo (en Gy) se le conoce con el nombre de D.E.; esto es, la dosis beta equivalente capaz de producir la misma intensidad de TL que la almacenada por la muestra desde su último blanqueo. Para el cálculo de DE pueden utilizarse distintas estrategias, algunas de las cuales aparecen en la Fig. 3.

El número de electrones almacenados por año depende de la dosis de energía radiante (fundamentalmente alfa, beta y gamma) que

incide en la muestra, cuyo origen viene determinado por la presencia de elementos radiactivos U, Th y K. De todo lo mencionado hasta el momento podemos escribir la ecuación (2) de la forma siguiente:

$$\text{Edad} = \frac{\text{D. E.} + I}{a \cdot D\alpha + D\beta + D\gamma + RC} \quad (3)$$

donde, D.E. = Dosis beta equivalente.

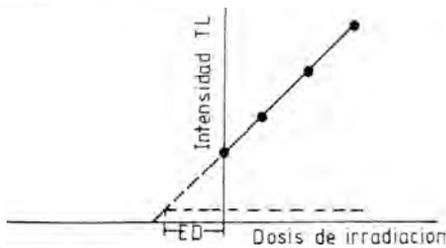
I = Corrección por supralinealidad.

a = Corrección de eficiencia de la radiación alfa respecto a la beta para producir ionización.

$D\alpha, D\beta, D\gamma$ = Dosis efectivas (alfa, beta y gamma), corregidas por el contenido en agua del sedimento y calculadas para la muestra.

R. C. = contribución de la radiación cósmica a la dosis anual.

1) DOSIS ADITIVA



2) REGENERACION

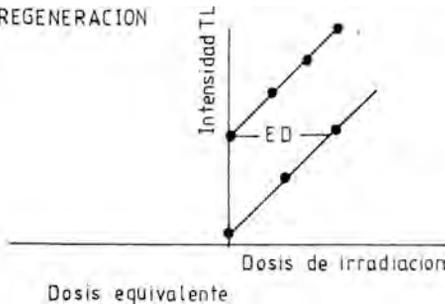


Figura 3. Los métodos más importantes utilizados en el cálculo de la DE en la datación absoluta por TL. a) El método de las dosis aditivas supone una extrapolación de la curva de crecimiento (N + beta) hasta su intersección con la señal de TL residual. El método de regeneración implica la simulación de la historia de TL de la muestra.

Uno de los principales problemas en la datación absoluta de terrazas y suelos desarrollados en las mismas, es el grado de blanqueamiento al cual han estado sometidos los granos minerales antes de su enterramiento. En general y en condiciones normales de sedimentación este será uniforme y "casi" total en los minerales dosimétricos más importantes (cuarzo y feldespato), por lo que la datación efectuada en este supuesto dará como resultado el tiempo transcurrido desde que grano mineral fue enterrado hasta su posterior lectura de TL en el laboratorio; esto es, la edad del sedimento. Además de este proceso simple y general, algunos autores (Vares, 1982; Huntley et al., 1983; Wintle & Catt, 1985) han puesto de manifiesto la posibilidad de que procesos físico-químicos, tales como por ejemplo la bioturbación podrían, durante la formación de un suelo desarrollado en una terraza, dar lugar a posteriores blanqueamientos o puestas a cero parciales de la TL. No obstante, es importante

recalcar aquí que este fenómeno ha sido solamente detectado en muestras tomadas en la parte inmediatamente superior de un perfil edáfico (horizontes A). Así, en la datación de una muestra situada en un horizonte A correspondiente a un suelo, el tiempo obtenido estaría relacionado más con el propio de proceso de formación del mismo que con el tiempo en el cual los granos de sedimento fueron depositados.

Los resultados obtenidos en la determinación de las edades para las muestras ALC-1, ALC-2 y ALC-3, se muestran en la Tabla 2.

En relación al cálculo de la D.E. para nuestro caso particular, tal y como ha sido puesto de manifiesto anteriormente, se utilizaron dos métodos: i) dosis aditivas, ii) regeneración. La Figura 4, muestra el espectro de TL y un ejemplo de aplicación con el método de regeneración utilizado para la muestra ALC-2. Similares espectros han sido obtenidos para las muestras ALC-3 y ALC-1.

La utilización de ambas estrategias utilizadas en el cálculo de la D.E. tuvo como objetivo la eliminación del elevado grado de dispersión obtenido en las intensidades de TL para el método de las dosis aditivas y así, la incertidumbre en la extrapolación de una recta

a partir de estos resultados. Así, dicho método pudo aplicarse con éxito en el caso de muestras geológicamente jóvenes (ALC-1) pero tuvo que aplicarse el correspondiente de regeneración en el resto de las muestras estudiadas (ALC.2 y ALC.3). Experiencias similares han sido puestas de manifiesto también con el método de regeneración en muestras de origen eólico en el N-W de Europa y con edades superiores a los 50.000 años (Rendell, 1991).

En el presente trabajo todas las muestras seleccionadas fueron tomadas a profundidades superiores a 30 cm y sobre horizontes B, razón por la cual las edades calculadas deberían relacionarse más con el propio de deposición/formación de la terraza que con el de procesos de formación del suelo correspondiente. En este sentido hemos de decir, que resultados posteriores elaborados en nuestro laboratorio para muestras pertenecientes al Valle del Tajo (Toledo) vendrían a apoyar esta hipótesis. Es decir, en aquellos casos y para muestras en similares condiciones donde existió la posibilidad de contrastación de nuestros resultados con otros obtenidos mediante criterios paleontológicos, tal y como sería la presencia del "Equus caballus aff. Galicus" en el denominado por Alferéz

Tabla II. Resultados de Dosis Equivalente (D.E.), Dosis Anual y edades calculadas por TL para las muestras procedentes del valle del Henares (secuencia de Alcalá).

MUESTRA	Tipo de muestra	"a"	D.E. (Gy)	Dosis anual (mGy/año)	Edad (ka)
ALC-1	Q	0,144	34,3±1,9	0,00363	6,69±0,7
ALC-2	FG	-	133,6±13,0	0,00336	39,67±4,0
ALC-3	F	-	260,7±11,6	0,00255	102,20±10,2

Nota: tipo de muestra (Q), se refiere a granos de cuarzo de tamaño comprendido entre 125-250 micras; (FG) muestra de grano fino (fracción polimineral) de 2-10 micras; (F) granos de feldespato de 125-250 micras; "a" representa la corrección de eficiencia de la radiación alfa respecto a la beta para producir ionización en la muestra.

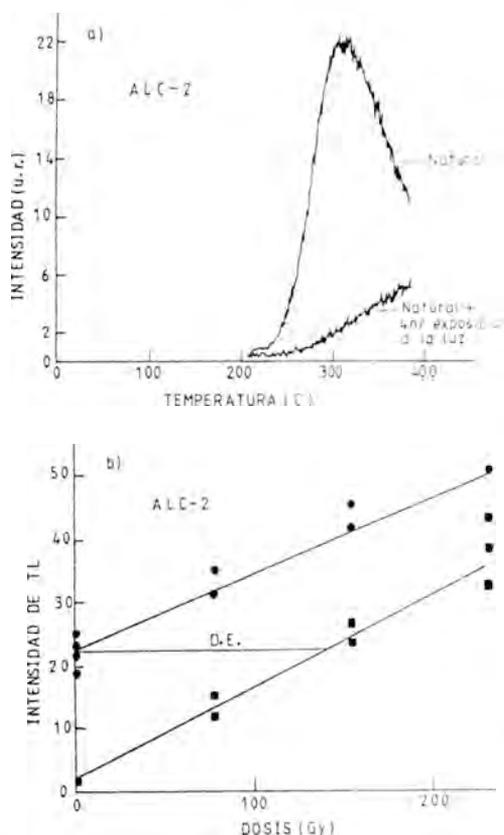


Figura 4. a) Termoluminiscencia natural y después de 4 horas de exposición a la luz. b) Crecimiento de la intensidad de TL en función de la dosis beta de irradiación. (según método de regeneración).

(Alferez, 1977) nivel del Arenero, que asignaría una edad correspondiente al Wurn para esta terraza, los mismo presentan una excelente correlación con aquellos obtenidos por TL, siendo además consistentes con la interpretación geomorfológica existente.

Aunque las fechas calculadas están de acuerdo con la cronología esperada, es decir existe un incremento relativo en edad desde la muestra ALC-1 a la ALC-3, los datos indican una escala de tiempos menor que la supuesta por otros autores (Vaudour, 1979; Pérez González et al., 1989) y confinada al Pleistoceno superior y Holoceno. El proble-

ma que estas fechas ponen de manifiesto pasa a nuestro entender por la revisión de los siguientes puntos: i) criterios estratigráficos que en su día sirvieron para la asignación de las edades previamente estimadas; ii) ampliación de este tipo de trabajos a otras secuencias tipo; iii) contrastación con otros métodos de cronología absoluta (p.e. C-14; ESR) de aquellos resultados obtenidos por TL. En cualquier caso, el presente trabajo viene a cubrir un aspecto importante en temas relativos a la aplicación de nuevas técnicas de cronología absoluta a la Geología, demostrando además el uso potencial de la misma en la datación de sedimentos de origen fluvial en aquellos intervalos de tiempo donde otras técnicas de datación absoluta (p.e. Rb/Sr-87; K-Ar-40) por su propio fundamento, tienen serias dificultades.

Conclusiones

1) Las edades calculadas por TL en este trabajo sobre muestras de suelos recogidos en horizonte B de distintos niveles de terraza del río Henares, están en relación directa con el periodo de formación de dicha terraza más que con el tiempo de relativo a la formación del suelo y están de acuerdo con una secuencia cronoestratigráfica esperada (ALC-1 = 10,5 Ka; ALC-2 = 45,1 Ka; ALC-3 = 131,2 Ka). No obstante, los datos indican una escala de tiempo menor que la previamente supuesta y un periodo de formación confinado al Pleistoceno superior y Holoceno.

2) La secuencia de edades calculadas desde la terraza T1 a la T5 estaría de acuerdo con el grado de evolución de los suelos muestreados. Esto es, la edad menor corresponde al suelo menos evolucionado (Xerochert sin redistribución de carbonato cálcico) y aquella más alta representa la edad "mínima" de un suelo más evolucionado (Rhodoxeralf). Como se ha especificado en el apartado anterior, la edad de formación de suelo representaría un intervalo de tiempo variable, según el tipo de suelo, condiciones físico-químicas, composición, ... etc., que

tiene su comienzo en un tiempo que viene fijado por la deposición/formación de la terraza considerada. Lo que parece evidenciarse de nuestros resultados es que a suelo más evolucionado corresponde terraza más antigua y viceversa.

3) La determinación de la edad por TL para las muestras procedentes del valle del Henares han puesto también de manifiesto algunos problemas relativos al cálculo de la D.E. con el método de las dosis aditivas. Estas dificultades están relacionadas con el alto grado de dispersión observado en algunas muestras (ALC-2, ALC-3) en la medida de TL y puede ser evitado utilizando métodos de cálculo alternativos, tales como el de regeneración.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado mediante la subvención del proyecto de la D.G.I.C.Y.T. número PB87-0091-C02-02 y la Acción Integrada Hispano-Británica HB-145.

Referencias

- Aitken, M.J. (1985): Thermoluminescence Dating. Academic Press. London. 345 p.
- Alferez Delgado, F. (1977): Estudio del sistema de Terrazas del río Tajo al W de Toledo. *Est. Geol.*, **33**, 223-250.
- Daniels, F.; Boyd, C.A.; Saunders, (1953): Thermoluminescence as a research tool. *Science*, **117**, 343-349.
- Forman, S.L.; Jackson, M.E.; McCalpin, J.; Maat, P. (1988): The potential of using thermoluminescence to date buried soils developed on colluvial and fluvial sediments from Utah and Colorado, U.S.A.: preliminary results. *Quaternary Sci. Reviews.*, **7**, 287-293.
- González Martín, M.A. (1991): Comunicación personal.
- Huntley, D.J.; Berger, G.W.; Divigalpitiya, W.M.R.; Brown, T.A. (1983): Thermoluminescence dating of sediments. *P.A.C.T.*, **9**, 607-618.
- Pérez González, A.; Gallardo, J.; Porteró, J.; Aleixandre, T.; Pinilla, A.; Santonja, M.; Soto, E.; Benayas, J. (1989): Excursión C-2. NE de la cuenca de Madrid: Valles del Jarama-Henares. II Reunión del Cuaternario Ibérico. A.E.Q.U.A., 21 pág.
- Rendell, M.H.; Calderón, T.; Jiménez-Ballesta, R.; Benítez, P.; Townsend, P.D. (1991): Thermoluminescence dating of a terrace and soil chronosequence in Central Spain. *Catena*. In press.
- Vaudour, J. (1979): La region de Madrid. Alterations, sols et paleosols. Ed. Ophrys.
- Vares, J. (1983): Application of quartz thermoluminescence to understanding soil processes. *Ancient TL.*, **1**, 5-6.
- Wintle, A.G. (1980): Thermoluminescence dating of loess. Proc. Second Seminar on TL Dating. PACT.127-133.
- Wintle, A.G.; Catt, J. (1985): Thermoluminescence dating of soils developed in late Devensian Loess at Pegwell Bay, Kent. *Journ. Soil Sci.*, **36**, 293-298.

Manuscrito recibido: Septiembre 1991

Aceptado: Mayo 1992

Solid solutions in mineral nomenclature

ERNEST H. NICKEL

(Vice-chairman, Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association)

Division of Mineral Products, CSIRO, Private Bag, Wembley, WA 6014, Australia

Introduction

Guidelines for mineral nomenclature recommended by the Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) of the International Mineralogical Association were summarized by Nickel and Mandarino (1987-1989) and published in most of the international mineralogical journals.

One aspect of mineral nomenclature that was not covered in the guidelines was the question of how members of solid-solution series should be named. This matter was initially discussed by the Nomenclature Subcommittee of the CNMMN, and the recommendations of that body were subsequently considered and modified by the full CNMMN membership. These deliberations culminated in a general consensus that is embodied in this paper. Although similar to brief recommendations published by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the All-Union Mineralogical Society of the USSR Academy of Sciences (*Zap. Vses. Min. Ob.* 106 (1977), 686-687), it is considered appropriate to publish this paper because it covers the subject more comprehensively and because it has the approval of the CNMMN.

Mineralogists wishing to give names to members of known solid-solution series are advised to adhere to the recommendations in this paper. However, to avoid confusion, mineral names or definitions already in the literature that contravene the recommendations should not be changed unless there are compelling reasons to do so, and then only if approved by a formal vote of members of the CNMMN.

Although general guidelines are recommended,

readers will note that a certain degree of flexibility is permitted in the case of partial solid-solution series. Proposals for mineral names in this category will be judged by members of the CNMMN on the merits of each particular case.

Solid solutions can be considered in terms of three categories: complete solid solutions without structural ordering, solid solutions with structural ordering, and partial solid-solutions. Mineral nomenclature in each of these categories is discussed below.

I. Complete solid-solutions without structural ordering

For purposes of nomenclature, a complete solid-solution series without structural ordering of the ions defining the end-members is arbitrarily divided at 50 mole %, and the two portions are given different names, with each name applying to the compositional range from the end-member to the 50 % mark. For the sake of brevity this will be called the '50 % rule'. In Fig. 1, one name applies to the range A-c, and the other to the range c-B. A mineralogical example of this is the forsterite-fayalite series, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, in which the name forsterite applies to the compositional range from Mg_2SiO_4 ,

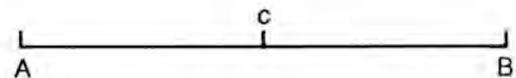


Fig. 1. Diagrammatic representation of a complete binary solid-solution series. A and B represent the two end-members, and c represents the mid-point (50 %).

and the name fayalite applies from Fe_2SiO_4 to MgFeSiO_4 .

Analogously, the 50 % rule applied to members of ternary solid-solution series implies that mineral names should be given only to the three end-members; each name should apply to the compositional range from the end-member to the nearest right bisectors of the sides of the composition triangle, as shown in Fig. 2. For ex-

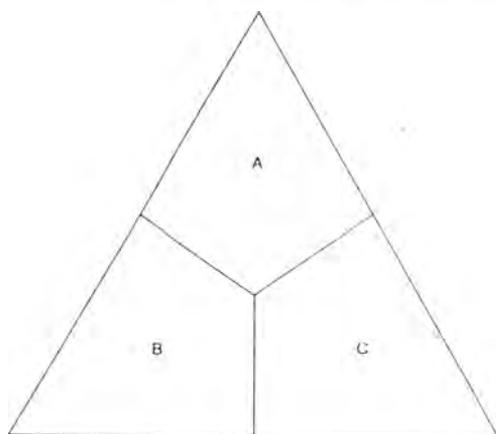


Fig. 2. Diagrammatic representation of a complete ternary solid-solution series. A, B and C represent the three compositional fields, each of which merits a mineral name.

ample, in the apatite series, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$, the apices of the compositional triangle (Fig. 2) can be represented by F, OH and Cl, respectively, making A = fluorapatite, B = hydroxylapatite, and C = chlorapatite.

According to the same principle, in a multi-component solid-solution series different mineral names can be given to isostructural or isotypic phases that have different chemical elements dominant in specified structural sites. An example of this is provided by minerals of the monazite series in which a number of different rare-earth elements can predominate in the cation structural site. The dominant element then specifies the appropriate "Levinson" suffix, *e.g.* monazite.

2. Solid solutions with structural ordering

If there is structural ordering of the ions that define the end-members within an otherwise dis-

ordered solid-solution series, the ordered phase may be given a mineral name different from those of the end-members. An example is provided by dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, in which ordering of the Ca and Mg ions results in a crystal structure distinct from those of calcite and magnesite, the Ca and Mg end-members, respectively, of the $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ series. It is recommended that the name of a newly-described ordered phase discovered in an existing solid-solution series be derived from, or related to, the name of the solid solution or one of the end-members, although the author of the name is not obligated to do so.

3. Partial solid-solution series

If there is limited solid solution at one or more of the end-members, and the solid solution does not extend to the 50 % mark, the 50 % rule is generally applied. Therefore, in Fig. 3, the name

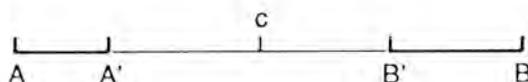


Fig. 3. Diagrammatic representation of a partial binary solid-solution series in which A'-B' represents the miscibility gap.

of end-member A applies to the compositional range A-c and the name of end-member B applies to the range c-B, even if known compositions extend only to A' or B'; this is to allow for the possibility of new chemical data extending compositions toward c. For purposes of nomenclature, it does not matter whether or not A and B are isostructural.

If the miscibility gap is to one side of the 50 % mark, as in Fig. 4, and if the phases represented by A-A' and B-B' are not isostructural, a separate name should not be given for the range B'c if it is very small, but if it is of substantial extent,

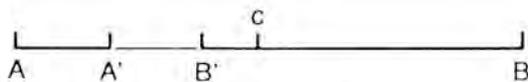


Fig. 4. Diagrammatic representation of a partial binary solid-solution series in which A'-B' represents the miscibility gap, and the range B-B' encompasses the mid-point, c.

then a separate name might be justified. The dividing line between a "small" range and a "substantial" one, in this case and others given below, can be taken as about 10 mole %, although each situation should be regarded on its own merits.

Similar considerations should apply to ternary or higher-order partial solid-solution series. Therefore, in a situation like that depicted in Fig. 5, the field defined by composition FGED

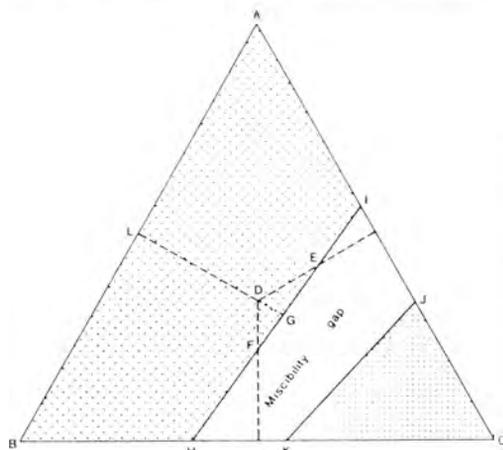


Fig. 5. Diagrammatic representation of a partial ternary solid-solution series in which the area HKJI represents the miscibility gap, and D represents the mid-point of the triangle.

does not warrant a separate name if it is very small, but may be given a separate name if it is of substantial size.

If the known compositions embrace the 50 % mark, but do not appear to extend to either end member (Fig. 6), only one name should apply to

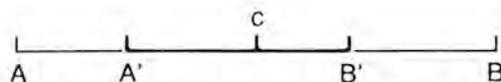


Fig. 6. Diagrammatic representation of a partial binary solid-solution series in which the solid solution is limited to the region A'-B'.

the compositional range. However, here again, the compositional range should be taken into account; if it is very small, then only one name should be given, but if it is large, consideration may be given to two names. An example of a mineral in this category is pentlandite,

(Ni,Fe)₉S₈, the composition of which centres around Ni:Fe = 1:1, and compositions near the Ni and Fe end-members are not known.

The analogous situation in a ternary solid solution can be represented by Fig. 7, in which

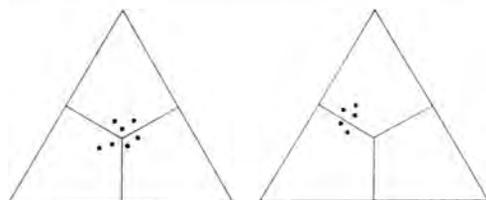


Fig. 7. Diagrammatic representation of ternary solid solution series in which known compositions cluster about geometric boundaries.

known compositions cluster about a geometric boundary or boundaries. If the scatter of compositional points is small, only one name should be given to the cluster, but if the scatter is large, consideration can be given to more than one name.

In cases such as those illustrated by Fig. 6 and 7, one particular composition of a type specimen should be nominated as the type, because later work might well reveal a wider range of compositions justifying two (or more) names. One of these should be the name already in existence.

Reference

- Nickel, E.H. and Mandarino, J.A. (1987-89) Procedures involving the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names, and guidelines on mineral nomenclature. In: *Acta Petrologica et Mineralogica*, 6 (1987), 252-278 (in Chinese); *American Mineralogist*, 72 (1987), 1031-1042; *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12 (1989), 1-30 (in Spanish); *Bulletin de Mineralogie*, 110 (1987), 717-741; *Canadian Mineralogist*, 25 (1987), 353-377; *Fortschritte der Mineralogie*, 65 (1987), 175-196; *Indian Journal of Earth Sciences*, 14 (1987), 152-188; *Mineralogical Journal*, 13 (1987), 505-532;

- Mineralogical Magazine*, 52 (1988), 275-292;
Mineralogy and Petrology, 37 (1987), 157-179;
Mineralogicheskii Zhurnal, 11 (1) (1989), 51-86 (in Russian);
Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia, 4 (1987), 23-53 (in Italian);
Rivista Mineralogica Italiana (1988) Supplemento al N° 1, 5-31 (in Italian);
Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 67 (1987), 185-210.

Received: 23 April 1992.

Nomenclatura mineral de las soluciones sólidas

Ernest H. NICKEL

Vice-Chairman, Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association.

Division of Mineral Products, CSIRO, Private Bag, Wembley, WA 6014, Australia

Traducción realizada a petición de la Comisión por

Purificación FENOLL HACH-ALI y Manuel RODRIGUEZ GALLEGO

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

Introducción

Las directrices sobre nomenclatura mineral recomendadas por la Comisión de Nombres de Minerales y Minerales Nuevos (CNMMN) de la Asociación Internacional de Mineralogía (IMA) han sido resumidas por Nickel y Mandarino (1987-89) y publicadas en la mayoría de las revistas mineralógicas internacionales.

Un aspecto de la nomenclatura mineral que no quedó cubierto en esas normas fue la cuestión de como deberían denominarse a los miembros de las soluciones sólidas. Este aspecto fue discutido inicialmente por el Subcomité de Nomenclatura de la CNMMN y las recomendaciones de éste fueron posteriormente consideradas y modificadas por el pleno de los miembros de la CNMMN. Estas deliberaciones culminaron en un acuerdo general que se recoge en este documento. Aunque es similar a las breves recomendaciones publicadas por la CNMMN de la "All-Union Mineralogical Society" de la Academia de Ciencias de la USSR (Zap. Vses. Min. Ob. 106 (1977), 686-687), se ha considerado conveniente publicar este documento porque cubre este tema más ampliamente y porque ha sido aprobado por la CNMMN.

En este documento se aconseja a los mineralogistas que deseen dar nombre a miembros de series de solución sólida descubiertas que adopten las recomendaciones aquí dadas. No obstante, para evitar confusiones, los nombres de minerales o definiciones que ya existen en la literatura y que contravienen estas recomendaciones no deberán cambiarse a menos que existan razones que obliguen a hacerlo así, y en ese caso solamente si quedan aprobadas mediante el voto formal de los miembros de la CNMMN.

Aunque aquí se recomiendan unas normas generales, los lectores notarán que se permite un cierto grado de flexibilidad en el caso de las series de solución sólida parcial. Las propuestas para dar nombres de minerales de esta categoría tendrán que ser juzgadas por miembros de la CNMMN teniendo en cuenta las características de cada caso particular.

Las soluciones sólidas deben considerarse en términos de tres categorías: soluciones sólidas completas sin ordenamiento estructural, soluciones sólidas con ordenamiento estructural y soluciones sólidas parciales. A continuación se discute la nomenclatura mineral para cada una de estas categorías.

Soluciones sólidas completas sin ordenamiento estructural

Desde la perspectiva de la nomenclatura, una serie de solución sólida completa, sin ordenamiento estructural de los iones que definen los miembros extremos, se divide arbitrariamente en el 50% de moles y las dos porciones reciben nombres diferentes, aplicándole cada nombre al intervalo composicional que va desde el miembro extremo hasta la marca del 50%. Por razones de brevedad ésta se llamará la regla del 50%. En la Fig. 1 se aplica un nombre al intervalo A-c y otro

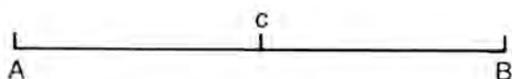


Figura 1. Representación gráfica de una serie de solución sólida binaria completa. A y B representan los dos miembros extremos y C representa el punto medio del 50%.

nombre al intervalo c-B. Un ejemplo mineralógico de esto lo constituye la serie de la forsterita-fayalita, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, en la que el nombre de forsterita se aplica al intervalo composicional que va desde Mg_2SiO_4 hasta MgFeSiO_4 y el nombre de fayalita se aplica desde Fe_2SiO_4 hasta MgFeSiO_4 .

Análogamente, la regla del 50% aplicada a los miembros de las series de solución sólida ternarias implica que se podrán dar nombres de minerales únicamente a los tres miembros extremos. Cada nombre se aplicará al intervalo composicional que va desde el miembro extremo hasta la intersección de las normales a los lados del triángulo, como se ve en la Fig. 2.

Por ej. en la serie de los apatitos, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,OH,Cl})$, los vértices del triángulo composicional (Fig.2) pueden representarse mediante F, OH y Cl marcados respectivamente por A= fluorapatito, B=hidroxiapatito y C= cloroapatito.

De acuerdo con el mismo principio, en una serie de solución sólida multicomponen-

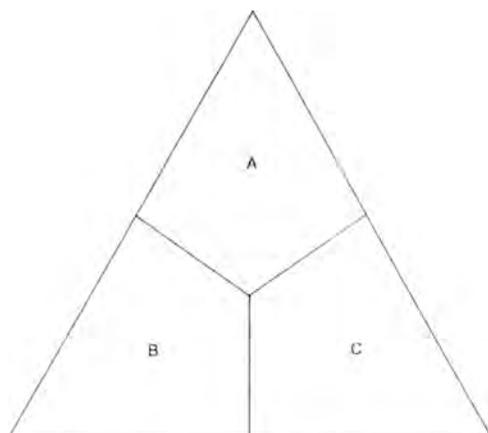


Figura 2. Representación gráfica de una serie de solución sólida ternaria completa. A, B y C representan los tres campos composicionales, a cada uno de los cuales les corresponde un nombre mineral.

te, los nombres de los diferentes minerales pueden darse a las fases isoestructurales o isotópicas que tienen elementos químicos diferentes dominantes en lugares específicos. Un ejemplo de esto lo proporcionan los minerales de la serie de la monacita, en la que un número de diferentes elementos del grupo de las Tierras Raras pueden predominar en el lugar estructural del catión. Entonces el elemento dominante especifica el apropiado sufijo "Levinson", por ej. monacita-(Ca).

Solución sólida con ordenamiento estructural

Si, dentro de una serie de solución sólida desordenada, hay una parte con ordenamiento estructural de los iones que definen los miembros extremos, a la fase ordenada se le puede dar un nombre de mineral diferente del de los miembros extremos. Un ejemplo viene proporcionado por la dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, en la que la ordenación de los iones Ca y Mg da lugar a una estructura de cristal distinta de la calcita y de la magnesita, términos extremos de Ca y de Mg respec-

tivamente, de la serie $(Ca,Mg)CO_3$. Se recomienda que el nombre de la nueva fase ordenada descrita y descubierta en una serie de solución-sólida sea derivado de, o relacionado con, el nombre de la solución sólida o uno de los nombres extremos, aunque el autor del nombre no está obligado a ello.

Series de solución sólida parcial

Si la solución sólida está limitada a uno o más de los miembros extremos y la solución sólida no se extiende hasta la marca del 50%, la regla del 50% es de general aplicación. Por consiguiente, en la Fig. 3 el nom-

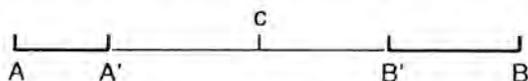


Figura 3. Representación gráfica de una serie de solución sólida binaria parcial en la que A'-B' representa la laguna de miscibilidad.

bre del miembro extremo A se aplica al rango composicional A-c y el nombre de miembro extremo B se aplica al intervalo c-B aunque las composiciones conocidas se extiendan solamente hasta A' o B'. Esto es para permitir la posibilidad de que nuevos datos químicos extiendan su composición hasta c. Desde la perspectiva de la nomenclatura, no importa si A y B son o no isoestructurales.

Si la laguna de miscibilidad está a un lado de la señal del 50%, como en la Fig. 4, y si las fases representadas por A-A' y B-B' no son isoestructurales, no deberá darse un nombre diferente para el rango B'-c si este es muy pequeño, pero si es de extensión importante entonces puede estar justificado un nombre diferente. La línea divisoria entre

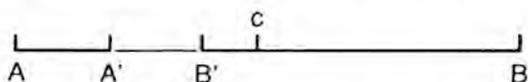


Figura 4. Representación gráfica de una serie de solución sólida binaria parcial en la que A'-B' representa la laguna de miscibilidad y el intervalo B-B' comprende el punto medio c.

un rango "pequeño" y uno "importante", en este caso y en los que se den después, puede tomarse entorno al 10% en moles, aunque cada situación puede considerarse según sus circunstancias particulares.

Consideraciones similares pueden aplicarse a series de solución sólida ternarias o de alto orden parcial. Por consiguiente, en una situación como la descrita en la Fig. 5 el campo definido por la composición FGED

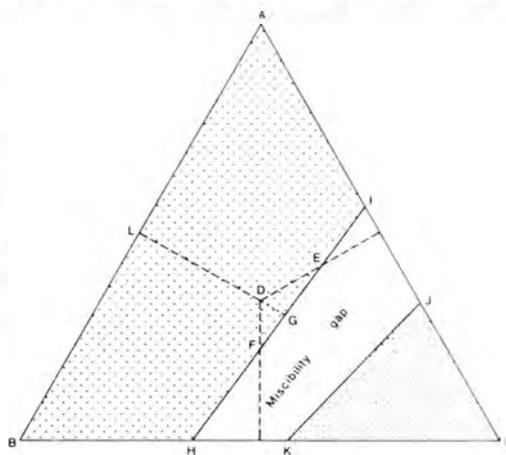


Figura 5. Representación gráfica de una serie de solución sólida ternaria parcial en la que el área HKJI representa la laguna de miscibilidad y D representa el punto medio del triángulo.

no garantiza un nombre diferente si éste es muy pequeño, pero puede dársele un nombre distinto si este campo es substancialmente grande.

Si las composiciones conocidas comprenden la señal del 50% pero no parece extenderse al otro miembro extremo (Fig. 6) solamente podrá aplicarse un nombre al intervalo composicional. No obstante, de nuevo aquí, el rango composicional debe tenerse en cuen-

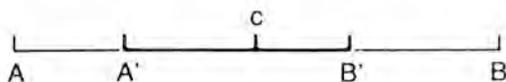


Figura 6. Representación gráfica de una serie de solución sólida binaria parcial en la que la solución sólida está limitada a la región A'-B'.

ta; si este es muy pequeño, entonces solamente se podrá dar un nombre, pero si es grande se puede considerar la posibilidad de darle dos nombres. Un ejemplo de un mineral de esta categoría lo ofrece la pentlandita $(\text{Ni,Fe})_7\text{S}_8$, cuya composición se centra alrededor de $\text{Ni:Fe}=1:1$ y no se conoce la composición cercana a los miembros extremos al Ni y al Fe.

La situación análoga en una solución sólida ternaria puede estar representada por la Fig. 7, en la que se observa un grupo de

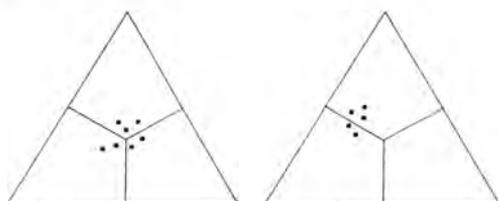


Figura 7. Representación gráfica de series de solución sólida ternaria en las que se representan las posiciones de los grupos alrededor de límites geométricos.

composiciones conocidas alrededor de un límite o límites geométricos. Si la dispersión de los puntos composicionales es pequeña se podrá dar un sólo nombre al grupo, pero si la dispersión es grande, se debe considerar la posibilidad de darle más de un nombre.

En casos tales como los ilustrados en las Fig. 6 y Fig. 7, una composición particular de una especie tipo puede denominarse como la tipo, ya que trabajos posteriores podrían muy bien revelar un rango mas amplio de composiciones que justificaría el darle dos (o más) nombres. Uno de estos nombres podría ser el nombre ya existente.

Referencias

- Nickel, E.H. and Mandarino, J.A. (1987-89) Procedures involving the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names, and guidelines on mineral nomenclature. En: *Acta Petrologica et Mineralogica*, 6 (1987), 252-278 (en chino); *American Mineralogist*, 72 (1987), 1031-1042; *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12 (1989), 1-30 (en español); *Bulletin de Mineralogie*, 110 (1987), 717-741; *Canadian Mineralogist*, 25 (1987), 353-377; *Fortschritte der Mineralogie*, 65 (1987), 175-196; *Indian Journal of Earth Sciences*, 14 (1987), 152-188; *Mineralogical Journal*, 13 (1987), 505-532; *Mineralogical Magazine*, 52 (1988), 275-292; *Mineralogy and Petrology*, 37 (1987), 157-179; *Mineralogicheskiy Zhurnal*, 11 (1) (1989), 51-86 (en ruso); *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 4 (1987), 23-53 (en italiano); *Rivista Mineralogica Italiana* (1988) Supplemento al N° 1, 5-31 (en italiano); *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 67 (1987), 185-210.

Recibido: 23 Abril 1992

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 lapiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delimitados 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.

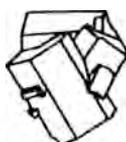
II - Notas cortas

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 1992			
Socio ordinario	5.000 Ptas.	Socio estudiante	2.500 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	25.000 Ptas. (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