

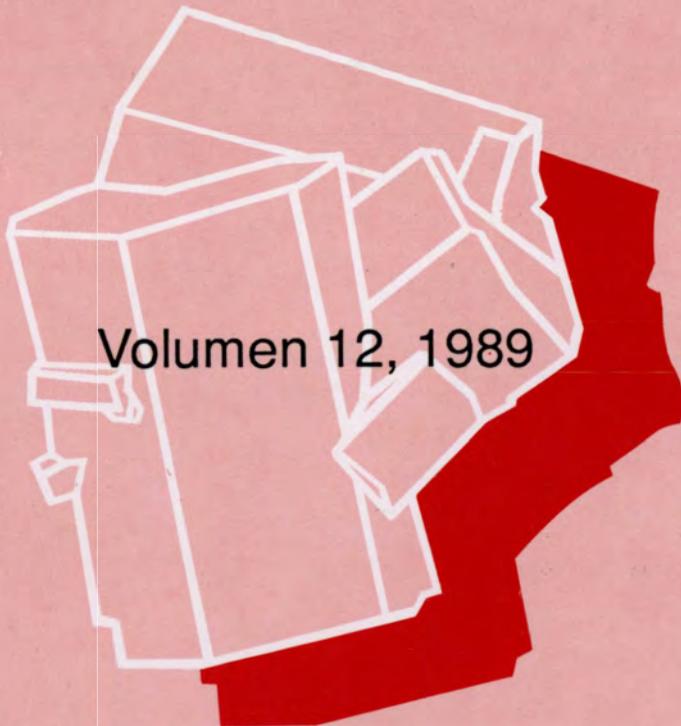
# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 12, 1989

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-Alf (Universidad de Granada)

## **Comité Editorial 1988-89:**

C. Ayora (Univ. Barcelona)  
C. Casquet (Univ. Compl. Madrid)  
J.M. García Ruiz (Univ. Cádiz)  
I. Gil Ibarra (Univ. País Vasco)  
J.M. Herrero (Univ. País Vasco)  
F. López Aguayo (Univ. Zaragoza)  
J. López Ruiz (C.S.I.C. Madrid)  
E. Martínez (Univ. Oviedo)  
M. Ortega (Univ. Granada)  
A. Pesquera (Univ. País Vasco)  
M. Rodríguez Gallego (Univ. Granada)  
F. Velasco Roldán (Univ. País Vasco)  
N. Velilla (Univ. Granada)

## **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 2.500 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 cumplimentar 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 Mineralogía. Todo cambio de dirección deberá ser notificado al Secretario de la sociedad, para evitar la devolución de correspondencia.

Para otra información dirigirse a: Sociedad Española de Mineralogía, C/. Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID (Horario Secretaría: L-X-V de 17 a 20 horas). Tfno. 91/4417138

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

---

Vol. 12

Periodicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

---

**Volumen 12, 1989**

**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**

# **Sociedad Española de Mineralogía**

## **Junta Directiva para el bienio 1988-1989:**

Presidente: Emilio del Valle Menéndez  
Vicepresidente: Purificación Fenoll Hach-Alí  
Secretario: Javier García Guinea  
Vicesecretario: Rogelio de la Vega Panizo  
Tesorero: Gonzalo Cortiñas Bravo  
Vocales: Jesús Miñana Saiz  
Francisco Velasco Roldán  
Manuel Caramés Lorite  
Fernando Villegas Herrero  
Rafael Arana Castillo  
Francisco López Aguayo  
Miguel Ortega Huertas  
Jesús Martínez Frías

Todos los trabajos presentados en este volumen han sido supervisados por dos especialistas seleccionados de entre el grupo de evaluadores con que cuenta el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Parte de los trabajos que se publican en este número han sido presentados en la VIII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía y II Congreso Geológico de España, que se celebraron durante los días 27 de junio al 1 de julio de 1988.

BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA  
Volumen 12, 1989

INDICE

*Pág.*

E.H. NICKEL, J.A. MANDARINO. (Traducido por P. FENOLL HACH-ALI, M. RODRIGUEZ GALLEGO). - Normas requeridas por la Comisión de la I.M.A. sobre nombres de minerales y minerales nuevos .....	1
N. MORIMOTO, J. FABRIES, A.K. FERGUSON, I.V. GINZBURG, M. ROSS, F.A. SEIFERT, J. ZUSSMAN, K. AOKI, G. GOTTARDI. (Traducido por P. Fenoll Hach-Alí, N. Velilla). - Nomenclatura de piroxenos .....	31
C. MARCOS PASCUAL, J.M. VIRGOS ROVIRA. - Determinación de las constantes ópticas de un mineral uniáxico absorbente, calcopirita, a partir de las reflectancias medidas sobre secciones al azar .....	49
M. SANTADER, F. RULL, F. GALLARDO. - Clasificación de grupos de color a partir de sistemas generadores .....	59
L. FERNANDEZ-DIAZ, C. PINA, M. PRIETO. - Estudio comparativo de las morfologías de crecimiento teórica y experimental de cristales de cotunita .....	69
M. PRIETO, L. FERNANDEZ-DIAZ, S. LOPEZ-ANDRES. - Transferencia de masa y criterios de cristalización en el crecimiento en geles de cristales de estroncianita .....	77
M. GONZALEZ MAÑAS, M.A. CABALLERO. - Surface defects and microstructure in natural quartz crystals from Sierra Nevada (Spain).....	91
J.D. MARTIN - RAMOS, M.A. HIDALGO, M. RODRIGUEZ - GALLEGO, F.OTALORA. - Estudio cristalográfico de micas de Sierra Nevada. Cordillera Bética..	101
A. SANCHEZ NAVAS, J.D. MARTIN-RAMOS. - Estudio de tamaños medios absolutos de grano por difracción de rayos X: Una primera aproximación .....	113
M. RODRIGUEZ - GALLEGO, J.D. MARTIN - RAMOS. - Quantitative analyses of minerals by XRD with a textural attachment.....	119
E. MORILLO, J.L. PEREZ RODRIGUEZ. - Influencia de la carga laminar de minerales de la arcilla en el desplazamiento de alquilamonio interlaminar por cationes orgánicos..	123
P.J. SANCHEZ SOTO, J.L. PEREZ RODRIGUEZ. - Cambios mineralógicos y microestructurales producidos en una pirofilita mediante tratamientos térmicos.....	131
R. ORTIZ SILLA, M.T. FERNANDEZ TAPIA, M. LATORRE TORA. - Mineralogía de suelos desarrollados a partir de anfíbolitas de la Sierra de Almenara (Murcia) .....	141
A. DE ANDRES GOMEZ DE BARREDA, J.M. PALACIOS LATASA, P. MENENDEZ APARICIO. - Estudio tecnológico de cerámicas grafitadas de la provincia de Guadalajara (periodo de transición de la Edad del Bronce a la Edad del Hierro) .....	151

F. RULL, A. ACOSTA, J.M. ALIA. - Estudio de la deshidratación del yeso mediante espectroscopía infrarroja .....	161
F. RULL, F. LOPEZ AGUAYO, R. ARANA, J.M. ALIA, A. PRIETO, A. ACOSTA. - Caracterización de algunas celestinas españolas por espectroscopía Raman e IR .....	169
S. DOMINGUEZ BELLA, M. FORTEZA, J. CORNEJO, M.A. ALVAREZ. - Estudio mineralógico de diferentes prehnitas asociadas a rocas ofíticas de la provincia de Cádiz..	179
E. PUGA, E. FEDIUKOVA, L. MORTEN, A. DIAZ DE FEDERICO. - The mineral parageneses and mineralogical evolution of the ophiolitic eclogites and related rocks from the Sierra Nevada (Betic Cordillera, Southeastern Spain) .....	189
M.P. MATA, A. PEREZ, F. LOPEZ AGUAYO. - Mineralogía de los depósitos lacustres del Terciario de Borja- La Muela (Borde Sur de la Depresión del Ebro) .....	213
C. FERNANDEZ-NIETO, A. GONZALEZ, J.M. GONZALEZ LOPEZ, J. GONZALEZ MARTINEZ, F. LOPEZ AGUAYO. - El análisis mineralógico aplicado a la evolución paleogeográfica del Terciario en el sector SE de la Depresión del Ebro .....	221
S. MONTERRUBIO, R. LUNAR, R. OYARZUN. - Aspectos químico - mineralógicos de la mineralización de cromo de Herbeira (Complejo de Cabo Ortegal, NW de España)..	229
J. MANGAS VIÑUELA, A. ARRIBAS MORENO. - Estudio de las inclusiones fluidas atrapadas en cristales de casiterita del yacimiento de San Finx (La Coruña, España) ..	241
J. MARTINEZ FRIAS, J. GARCIA GUINEA, J. LOPEZ RUIZ, J.A. LOPEZ GARCIA, R. BENITO GARCIA. - Las mineralizaciones epitermales de Sierra Almagrera y de la cuenca de Herrerías, Cordilleras Béticas .....	261
N. MAYOR, R. LUNAR, R. OYARZUN. - Fenómenos de alteración - mineralización en los yacimientos de Ba-F-(Pb-Zn-Cu-(Ag)) de la Sierra de Guadarrama .....	273
A. CANALS i SABATE. - Físico-química de los fluidos del filón Rigrós (Girona): Datos de inclusiones fluidas y tierras raras .....	283
J.I. BRAVO FERNANDEZ, J. GARCIA IGLESIAS, J. LOREDO PEREZ. - Estudio geoquímico de formaciones carbonatadas con yacimientos estratoligados Zn-Pb del Cretácico inferior de Cantabria (España) .....	295
L.F. TURRION PELAEZ, M.C. MORO BENITO. - Las mineralizaciones de Mn volcánico-sedimentarias de San Vicente de la Cabeza (Zamora) .....	303
I. SUBIAS, C. FERNANDEZ-NIETO, J.M. GONZALEZ LOPEZ. - Mineralogía de las areniscas cupríferas de Biel (Zaragoza) .....	315
M. ARAUZO PEREZ, J.M. GONZALEZ LOPEZ, F. LOPEZ AGUAYO. - Primeros datos sobre la mineralogía y génesis del yacimiento de sepiolita de Mara (Provincia de Zaragoza) .....	329

R. FORT GONZALEZ, M. BUSTILLO REVUELTA. - Geoquímica de casiteritas como indicadores de procedencia: Aplicación a la zona de Golpejas (Salamanca) .....	341
C. AYORA, M. LIESA, A. SOLER. - El filón de cuarzo con As-Bi-Au de Sant Pere, La Jonquera, Pirineo Oriental: Parámetros físico-químicos de formación .....	351
F. TORNOS, J. LOCUTURA. - Mineralizaciones epitermales de Hg en Ossa Morena (Usagre, Badajoz) .....	363
A. LOPEZ GALINDO, A. SANCHEZ NAVAS. - Criterios morfológicos, cristalográficos y geoquímicos de diferenciación entre sepiolitas de origen sedimentario e hidrotermal .....	375
B. ABALOS, L. EGUILUZ, I. GIL IBARGUCHI, J. VIA CHICOTE. - Topacios en greisenes milonitizados asociados al ortogneis de Ribera del Fresno (Badajoz, Zona de Ossa Morena). Características mineralógicas e implicaciones metalogenéticas .....	385
Instrucciones a los Autores para la presentación de manuscritos .....	393



## NORMAS REQUERIDAS POR LA COMISION DE LA I.M.A. SOBRE NOMBRES DE MINERALES Y MINERALES NUEVOS Y DIRECTRICES SOBRE NOMENCLATURA

Ernest H. NICKEL(\*) & Joseph A. MANDARINO (\*\*)

(\*) Division of Minerals and Geochemistry, CSIRO, Private Bag, P.O., Wembley, W.A., Australia 6014(Vicepresidente de la CNMMN, IMA)

(\*\*) Department of Mineralogy and Geology, Royal Ontario Museum, 100 Queen's Park, Toronto, Ontario M5S 2C6(Presidente de la CNMMN, IMA).

Traducción realizada con permiso de la Comisión, por Purificación FENOLL HACH-ALI y Manuel RODRIGUEZ GALLEGO  
Departamento de Mineralogía-Petrología. Universidad de Granada, 28002 Granada

**Introducción.**— La comisión sobre nuevos minerales y nombres de minerales (a partir de aquí se abreviará como CNMMN) de la "International Mineralogical Association" fué creada en 1959 con el propósito de controlar la nomenclatura mineral. Todas las propuestas para la presentación de nuevos minerales, cambios en la nomenclatura mineralógica y el rechazo, redefinición de los minerales existentes y de los nombres de minerales deberán enviarse a la CNMMN para aprobarlos antes de la publicación. Si la propuesta no está aprobada no debe publicarse.

Este informe incorpora el contenido de otros previos sobre nomenclatura mineral y la normativa de la CNMMN (Fleischer, 1970; Dannay y Fleischer, 1970; Embrey y Hey, 1984; Hey y Gottardi, 1980; Mandarino et al., 1984), y representa un intento de consolidar esta información y exponer un amplio resumen del tema. Cuando haya diferencias entre este informe y los previos, esta versión debe ser considerada como la correcta.

### Presentación de propuestas

a) Si la propuesta trata de un mineral nuevo, se

deberá enviar al presidente de la CNMMN. En los países en que se requiere una revisión previa por su comité nacional, la propuesta deberá enviarse primero al comité nacional y después a la CNMMN.

b) Todas las propuestas para redefinir o rechazar minerales existentes o nombres de minerales o revalidar nombres en desuso, deberán enviarse al vice-presidente de la CNMMN, con una copia al presidente.

c) Si la propuesta trata de grupos de minerales, deberá enviarse al secretario de la CNMMN, con una copia al presidente (el actual secretario es Dr. C.E.S. Arps. National Museum of Geology and Mineralogy, Haaglandse Kerkgracht 17, 2312 HS Leiden, Holanda).

### Naturaleza de la propuesta

Una propuesta debe incluir tantos datos como sea posible para que la CNMMN pueda juzgar adecuadamente la validez de la misma. Una propuesta sobre un mineral nuevo deberá contener, idealmente, la siguiente información:

-Nombre propuesto y razón para su selección.

-Descripción del lugar en que se encontró (localización geográfica y geológica, paragénesis y una lista de los minerales asociados, especialmente aquellos que se encuentran en equilibrio aparente con el nuevo mineral).

-Composición química y método de análisis.

-Fórmula química: empírica y simplificada.

-Cristalografía: sistema cristalino, clase cristalina, grupo espacial, parámetros de la celdilla unidad, volumen de la celdilla unidad, número de pesos fórmula por celdilla unidad, datos de diagrama de polvo de difracción de rayos X, morfología y estructuras del cristal.

-Aspecto general y propiedades físicas: tamaño de grano o cristal, tipo de agregado, color, raya, brillo, transparencia, dureza, tenacidad, exfoliación, partición, fractura, densidad (calculada y medida).

-Propiedades ópticas:

a) Minerales no metálicos: características ópticas (isótropo o anisótropo; uniaxial o biaxial), signo óptico, índice de refracción,  $2V$ , dispersión, pleocroísmo y absorción.

b) Minerales metálicos: color con luz reflejada, reflexiones internas, anisotropía, bireflectancia, pleocroísmo y reflectividad.

-Material tipo (Museo donde se ha depositado).

-Relación con otras especies.

-Cualquier otro dato que clarifique las partes difíciles de la descripción. Se comprende que no siempre es posible obtener todos los datos indicados anteriormente; en tal caso, el autor debe dar las razones de la omisión. Para ayudar a futuros autores de propuestas de nuevos minerales, debe enviarse una lista de verificación como parte de la propuesta. Copia de la lista de comprobación oficial puede obtenerse del presidente de la CNMMN o de uno de los representantes nacionales. A continuación se dan las directrices a seguir sobre algunos aspectos de las propuestas de minerales.

### **Criterios para dar nombre a un nuevo mineral**

#### *Consideraciones generales.*

Generalmente, se acepta como mineral una sustancia cristalina con límites composicionales definidos y que se ha formado como consecuencia de un proceso geológico. Las partes esenciales en la definición de un mineral son su composición química y sus propiedades cristalográficas. Si se encuentra un mineral cuya composición o propiedades cristalográficas (o ambas) son sustancialmente diferentes de las de cualquier otro mineral existente, deberá proponerse a la CNMMN un nuevo nombre, si fuese necesario. Probablemente no es deseable formular reglas rígidas para definir si una diferencia cristalográfica o composicional es o no suficientemente grande para requerir el nombre de un nuevo mineral y cada propuesta de nuevo mineral debe considerarse por sus propios méritos. Sin embargo, una guía general para los criterios composicionales es que al menos una posición (hueco) estructural importante debe estar ocupado por un componente químico distinto del que se encuentra en la posición equivalente en el mineral existente. Pero si la presencia de un elemento que se encuentra en una cantidad relativamente pequeña estabiliza la estructura, o si su presencia en una posición ocupada produce un cambio estructural debido a la diferencia de carga o tamaño, entonces debe considerarse la propuesta de creación de un nuevo nombre para tal mineral. Hablando en general, una diferencia estructural suficientemente grande para justificar la creación de un nuevo nombre es que la estructura del mineral sea topológicamente diferente de una ya existente.

Ejemplo: El hidroxiapatito y el fluorapatito, cristalizan en el sistema hexagonal con el mismo grupo espacial y tienen parámetros de la celdilla unidad similares. Ambos se consideran como minerales diferentes a causa de que la posición estructural en cuestión está predominantemente ocupada por OH en el hidroxiapatito y por F en el fluorapatito.

Ejemplo: La esfalerita (ZnS) y la "marmatita" ([Zn,Fe]S) ambas son cúbicas, con el mismo

grupo espacial y parámetros de la celdilla unidad similares, pero no se consideran como minerales diferentes debido a que las posiciones estructurales de los metales están ocupadas predominantemente por Zn en ambos casos. La marmatita se reconoce como una variedad férrica de la esfalerita.

Ejemplo: El grafito y el diamante tienen ambos la misma composición, pero sus estructuras son topológicamente diferentes y por consiguiente dichos minerales se consideran con nombres separados.

#### *Polimorfos.*

Los minerales polimorfos son aquellos que tienen esencialmente la misma composición química, pero diferente estructura cristalina. Los polimorfos se registran como especies distintas y se precisan nombres minerales diferentes. Si las estructuras de los polimorfos son topológicamente similares, es preferible dar al nuevo polimorfo un nombre que este relacionado con el del polimorfo existente (véase "Selección de un nombre mineral" más adelante) más que darle un nombre trivial.

#### *Politipos.*

Los politipos se han definido como sustancias que aparecen con varias modificaciones estructurales diferentes, cada una de las cuales puede considerarse como un edificio de capas superpuestas de (casi) idéntica estructura y composición, y en las que la modificación consiste solo en la secuencia de superposición (Guinier et al., 1984). Los politipos no merecen tener nuevos nombres, pero pueden distinguirse por sufijos apropiados. La notación de Gard modificada, recomendada por la Unión Internacional de Cristalografía (Guinier et al., 1984), es probablemente más detallada que lo que se necesita para la nomenclatura mineral ya que, en general, basta distinguir entre politipos, sin especificar con rigor cual de ellos es. En consecuencia, comúnmente se usa la

nomenclatura simplificada, propuesta por primera vez por Ramsdell (1947), que consta de un sufijo itálico que comprende un carácter alfabético para indicar el sistema cristalino, y un símbolo numérico para indicar la multiplicidad de la unidad estructural. Los caracteres alfabéticos recomendados por la I.U.C. (Guinier et al., 1984) y ahora por la CNMMN, son como sigue:

cúbico	=	C
hexagonal	=	H
romboédrico	=	R
trigonal	=	T
tetragonal	=	Q (cuadrático)
ortorrómbico	=	O
monoclínico	=	M
triclínico	=	A (anórtico)

Ejemplo: Wurtzita-4H es un politipo hexagonal con una periodicidad de 4 veces la dimensión c de la wurtzita patrón: la wurtzita-15R es un politipo romboédrico con una periodicidad de 15 veces.

Aunque los politipos no se consideran como especies minerales, los autores deben consultar con los miembros de la CNMMN antes de introducir un nuevo nombre de politipo en la literatura.

#### *Interestratificados regulares.*

Deben asignarse nuevos nombres a los interestratificados regulares en los que las clases de láminas, sus proporciones relativas, composiciones químicas y regularidad de los interestratificados ha sido bien documentada. Para saber los criterios detallados que determinan si la interestratificación es suficientemente regular como para merecer un nombre de especie, el lector debe consultar a Bailey (1981). Sin embargo, cualquier nuevo nombre propuesto debe enviarse a la CNMMN. Ejemplo: se ha dado el nombre aliettita a un interestratificado regular de talco y esmectita trioctaédrica.

### **Especies Tipo.**

Cuando se descubre un nuevo mineral, o se redefine uno existente, el autor debe tener cuidado en la definición de su denominación tipo y debe asegurarse de que una especie tipo, se archive como material de referencia permanente, en al menos un museo importante o una colección mineral reconocida nacionalmente.

### **Tratamiento de una propuesta de nuevo mineral.**

Cuando el presidente de la CNMMN recibe una propuesta de nuevo mineral, está autorizado para escribir al autor preguntándole más datos si lo considera deseable, o puede plantear posibles objeciones bien al mineral o al nombre. Si el autor así lo desea, puede exigir al presidente que envíe una propuesta a la CNMMN con o sin su aprobación. En tales casos el presidente informará al autor que él explicará sus razones de porqué consideró inapropiada la propuesta como "comentarios del Chairman". El resumen de la propuesta del presidente se envía por correo aéreo a cada miembro de la CNMMN y aproximadamente se dejan 60 días para recibir las papeletas de votación.

A los miembros de la CNMMN se les urge no solo a votar sino también a dar comentarios detallados. El presidente está autorizado para suspender la propuesta de una votación para poder obtener más información o requerir una segunda votación sobre una propuesta, si en su opinión los importantes comentarios de un miembro deben ser conocidos por todos los miembros. La segunda votación debe tener lugar en el mismo periodo ( $\approx 60$  días) y requiere las mismas mayorías que las de la propuesta original (véase más adelante). Cualquier miembro de la CNMMN que objete una propuesta puede pedir al presidente que suspenda la votación o pedir una nueva votación, pero la decisión final para hacerlo así es competencia del presidente.

Los resúmenes de las propuestas que traten de menas deben enviarse a algunos miembros de la Comisión de Mineralogía de Menas (C.O.M.) de la IMA, a discreción del presidente. Igualmente, el presidente puede enviar los resúmenes de cualquier propuesta a otros especialistas para recibir opiniones calificadas. Tales consejeros no votan, pero sus comentarios son considerados por el presidente. Las objeciones serias hechas por cualquier consejero serán tratadas por el presidente como se ha dicho anteriormente.

Las propuestas que tratan de minerales pertenecientes a grupos de minerales para los cuales se han organizado subcomités por la CNMMN deberán enviarse al presidente apropiado del subcomité para que lo circule entre los miembros del subcomité si el presidente de la CNMMN piensa que tal acción es aconsejable. Los miembros del subcomité son invitados a enviar opiniones y las objeciones graves hechas por ellos serán tratadas como se ha especificado anteriormente.

Si el presidente recibe dos o más propuestas para el mismo nuevo mineral, tendrá prioridad la propuesta que se reciba primero en la oficina del presidente.

La propuesta sobre un mineral nuevo se considerará aprobada, si más de la mitad ( $1/2$ ) de los miembros de la CNMMN votan la propuesta y si más de los dos tercios ( $2/3$ ) de estos miembros han votado "sí". El nombre propuesto se considerará aprobado si más de la mitad ( $1/2$ ) de los miembros que votaron la propuesta votaron "sí". En el recuento de los resultados de la votación, una abstención se valora como un voto negativo. Una vez completada la votación de la propuesta, el presidente envía los resultados a los miembros de la CNMMN y al autor de la propuesta. Incluirá los comentarios de los miembros votantes, pero el voto individual de los miembros permanecerá secreto. La reconsideración de los votos adversos puede ser pedida en cualquier momento por un autor, si se obtienen nuevos

datos significativos o nuevas interpretaciones. Si un mineral es aprobado, pero no el nombre, un nuevo nombre será pedido por el presidente cuando notifique al autor el resultado de la votación. En caso de repetir la votación, la aprobación del mineral y el nombre requiere las mismas mayorías que en la votación original.

Los autores que han descrito nuevos minerales sin nombrarlos, no tienen ningún derecho de prioridad sobre el subsiguiente nombre de tales minerales. Cualquier nombre propuesto subsiguientemente deberá aprobarse por la CNMMN, así como los minerales para los que se han propuesto los nombres.

Se desaconseja la publicación de nombres no aprobados o de nombres de minerales no aprobados. Los minerales no aprobados, pero de los cuales se han publicado las descripciones, deberán tratarse como minerales sin nombre y entran dentro de las previsiones del párrafo precedente.

#### **Redefinición, rechazo o revalidación de minerales.**

En tanto sea posible, la redefinición o el rechazo de un mineral estará basada en el estudio del material tipo. Si existe una muestra tipo y si la descripción original, aunque imprecisa, representa una aproximación razonable al material de la muestra, el mineral será definido por referencia al material tipo más que a la descripción original. Esto significa que los errores en la descripción original no pueden considerarse para desacreditar un mineral a menos que la descripción original fuera tan groseramente imprecisa que, en palabras de J.D. Dana (1868), "un reconocimiento del mineral por medio de ella sea imposible". Si el material tipo no puede obtenerse para el estudio, el investigador puede proponer un neotipo a la CNMMN, poniendo claramente de manifiesto los esfuerzos realizados para encontrar la muestra tipo original. Ambas, la aceptación del nuevo tipo y la aprobación de

la propuesta, son potestativas de la CNMMN.

Si un mineral se demuestra que es una mezcla y uno de los componentes es, por otra parte, nuevo, el nombre deberá, normalmente, aplicarse a la nueva fase; una propuesta para hacer esto también debe ser aprobada por la CNMMN antes de su publicación.

Si los autores originales de la descripción y definición del mineral que va a ser eliminado o redefinido viven aún, el autor de la propuesta de rechazo o redefinición deberá escribir a los autores originales solicitándoles comentarios a la propuesta; estos comentarios deberán acompañarse al envío a la CNMMN. El vicepresidente puede también optar por contactar, de forma independiente, con los autores de la descripción original.

Las modificaciones menores a la definición de un mineral particular no necesitan ser transferidas a la CNMMN, pero las substanciales sí. En general, una redefinición que requiera la aprobación de la CNMMN es a) una que añade o suprime uno o más componentes químicos esenciales en la definición del mineral, b) que proponga un nuevo límite composicional a un miembro de una serie de solución sólida o c) que proponga cambios importantes en la estructura del mineral. En caso de darse la redefinición propuesta se enviará al vicepresidente de la CNMMN para su dictamen.

Un nombre de mineral puede ser rechazado si puede demostrarse que el mineral es idéntico a otro que tiene prioridad o si el nombre es confuso. Todos estos casos deben enviarse al vicepresidente de la CNMMN para su aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la johachidolita (Amer. Mineral., 62, 327) en el que los elementos H, Na y F se encontró que no eran esenciales para el mineral, requiere la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la sarcolita

(Mineral. Mag., 48, 107) en el que se demostró que el Fe es esencial para el mineral, requiere la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la haucherconita (Mineral. Mag., 43, 873) en el que se demostró que la ordenación de Bi, As, Sb y Te sobre las dos posiciones de la estructura precisaba redefinición del nombre original y la introducción de tres nuevos nombres de minerales para los miembros extremos, requiere la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de los minerales del grupo de los anfíboles, en el que fueron propuestos los límites composicionales para los miembros de la serie de solución sólida (Amer. Mineral., 63, 1023), requiere la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la pierrotita (Z. Krist., 165, 209) en el que un átomo de S fué eliminado de la fórmula, no requiere aprobación, porque no se añadieron ni se eliminaron elementos esenciales, solamente se cambió su proporción. Sin embargo, si este cambio estuviese acompañado por un cambio en la simetría del mineral, entonces se tendría que requerir la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la onoratoita, originalmente descrita como triclinica, pero que después se encontró que era monoclinica (Acta Cryst C40, 1506) requiere la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la mohsita, que fué rechazada (Can. Mineral., 17, 635) porque el reexamen de una muestra tipo demostró que era esencialmente similar a la crichtonita, que tenía prioridad sobre la moshita, requiere la aprobación.

Ejemplo: Un caso similar al de la ferroschallerita que fué desechada porque el reexamen de material tipo demostró que no era análogo al Fe de la schallerita y que no tenía la estructura de la schallerita (Mineral. Mag., 48, 271)

requiere la aprobación.

En la literatura no debe usarse un nombre rechazado (se ofrece una lista en el Apéndice I) exceptuando el informe en que se rechaza. Sin embargo, si hay evidencia de que un mineral previamente desacreditado es válido, deberá enviarse una propuesta a la CNMMN para la consideración de revalidar el nombre.

El tratamiento de propuestas para redefinición, desacreditación o revalidación es análogo al de la introducción del nombre de un nuevo mineral y se requiere más de los dos tercios de la mayoría para aprobar tal propuesta.

### Selección del nombre de un mineral

#### *Adjetivos modificativos.*

En la nomenclatura mineralógica es importante distinguir el nombre propio de los adjetivos modificativos que pueden seguir al nombre y que no están unidos a él. Un adjetivo modificativo no se considera parte del nombre del mineral y normalmente se usa para indicar una variación composicional, ej. mangantantalita ferrosa, donde el término ferrosa es el adjetivo modificativo que indica la presencia algo de ion ferroso y la manganotantalita es el nombre propio. El adjetivo modificativo recomendado por Schaller (1930) se ha usado generalmente en los artículos publicados en lengua inglesa, pero con el aumento creciente de la información acerca del estado de valencia que ha comenzado a utilizarse desde esa fecha, parece apropiado confeccionar una nueva lista.

No se ha podido alcanzar un consenso completo entre los miembros de la CNMMN sobre los diversos adjetivos modificativos. Aunque la CNMMN recomienda que los prefijos derivados del latín deberían usarse siempre que sea posible (Hey y Gottardi, 1980), un número sustancial de miembros se sienten más cómodos con prefijos derivados de los nombres del

inglés común de los elementos químicos, ej. sodio frente a natrium y potasio frente a kalium. En tales casos cualquier versión se puede

considerar como aceptable. La lista siguiente es la correspondiente a los adjetivos modificativos aprobados por la CNMMN.

Ag	argentian	argéntico						
Al	aluminian	aluminico						
As <sup>+</sup>	arsenian	arsenioso	As <sup>+</sup> (AsO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	arsenian arsenatian	arsénico arsenítico	(AsO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	arsenitian	arsenítico
Au	aurian	aurico						
B	borian	bórico	(BO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	boratoan	boratoico	(BO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	boratian	borático
Ba	barian	bárico						
Be	beryllian	berílico						
Bi <sup>+</sup>	bismuthian	bismutoso	Bi <sup>+</sup> (BiO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	bismuthian	bismútico	(BiO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	bismutbatian	bismutítico
Br	bromian	brómico						
C	carbonian	carbónico	(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	bromatian	bromático			
Ca	calcian	cálcico		carbonatian	carbonático			
Cd	cadmian	cadmico						
Ce <sup>+</sup>	cerian	ceroso	Ce <sup>+</sup> (CeO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	cerian	cérico			
Cl	chlorian	cloroso		chloratian	clorático			
Co <sup>+</sup>	cobaltian	cobaltoso	Co <sup>+</sup>	cobaltian	cobáltico			
Cr	chromian	crómico	(CrO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	chromatian	cromático			
Cs	caesian or cesian	césico						
Cu	cuproan	cuproso	Cu <sup>+</sup>	cuprian	cuprico			
Dy	dysproslan	disprósico						
Er	erbian	érbico						
Eu <sup>+</sup>	europan	europoso	Eu <sup>+</sup>	europan	europico			
F	fluorican	fluoroso						
Fe <sup>+</sup>	ferroan	ferroso	Fe <sup>+</sup>	ferrian	férico			
Fr	francian	francico						
Ga	gallian	gálico						
Gd	gadolinian	gadolinico						
Ge	germanian	germánico	(GeO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	germanian	germanítico			
H	hydrogenian	hidrogenado	(OH) (H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	hydroxylian hydronian or oxonian hydrated or hydrous	hidroxilado hidrónico u oxínico hidratado			
Hf	hafnian	háfnico						
Hg <sup>+</sup>	mercurioan	mercurioso	Hg <sup>+</sup>	mercurian	mercúrico			
Ho	holmian	hólmico						
I	iodian	iódico	(IO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	iodatian	iodático			
In	indian	indianico						
Ir	iridian	irídico						
K	kalian or potassium	potásico						
La	lanthanian	lantánico						
Li	lithian	lítico						
Lu	lutecian	lutécico						
Mg	magnesian	magnésico						
Mn	manganian	manganeso	Mn <sup>++</sup> or Mn <sup>+</sup> (MnO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	manganian	mangánico			
Mo	molybdian	molibdico	(MoO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	molybdatian	molibdático			
N	nitrican	nitrogenado	(NO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	nitratian	nitrativo			
NH <sub>4</sub>	ammonian	amónico						
Na	natrian or sodian	sódico						
Nb	niobian	nióbico	(NbO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	niobatian	niobático			
Nd	neodymian	neodimico						
Ni <sup>+</sup>	nickelcan	níqueloso	Ni <sup>+</sup>	nickelian	níquelico			
O	oxygenian	oxigenado						
Os	osmian	ósmico						
P	phosphorian	fosforoso	(PO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	phosphatian	fosfático			
Pb <sup>+</sup>	plumbian	plumboso	Pb <sup>+</sup>	plumbian	plúmbico			
Pd <sup>+</sup>	palladian	paladioso	Pd <sup>+</sup>	palladian	paládico			
Pr	praseodymian	praseodimico						
Pt <sup>+</sup>	platinoan	platinoso	Pt <sup>+</sup>	platinian	platinico			
Ra	radian	rádico						
Rb	rubidian	rubídico						
Re	rhenian	rhénico						
Rh	rhodian	rhódico						
Ru	ruthenian	ruténico						
S	sulphurian	sulfurado	(SO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	sulphatian or sulfatian	sulfático	(SO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	sulphitian or sulfitian	sulfítico sulfítico
Sb <sup>+</sup>	antimonian or stibian	antimonioso	Sb <sup>+</sup>	antimonian or stibian	antimónico	(SbO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> or	antimonatian stibatian	antimoniático antimoniático
Sc	scandian	escándico						
Se	selenian	selenico	(SeO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	selenatian	seleniático	(SeO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	selenitian	selenítico
Si	silician	silícico	(SiO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	silician	silicático			
Sm	samarian	samárico						
Sn <sup>+</sup>	stannian	estannoso	Sn <sup>+</sup>	stannian	estánico			
Sn <sup>++</sup>	stannian	estannoso	Sn <sup>++</sup>	stannian	estánico			
Sr	strontian	estrónico						
Ta	tantalian	tantálico						
Tb	terbian	térbico						

Te	tellurian	tellúrico	(TeO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	telluratian	telurático	(TeO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	telluritian	telurítico
Th	thorian	thoriánico						
Ti <sup>4+</sup>	titanian	titanoso	Ti <sup>4+</sup>	titanian	titánico			
Tl <sup>3+</sup>	thalloan	talioso	Tl <sup>3+</sup>	thallian	taliánico			
Tm	thulian	túlico						
U <sup>4+</sup>	uranian	uranoso	U <sup>4+</sup>	uranian	uránico	(UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	uranylian	uranílico
V <sup>5+</sup>	vanadoan	vanadoso	(VO) <sup>2+</sup>	vanadian	vanádico	(VO) <sup>2+</sup>	vanadatian	vanadático
			(WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	wolframian or tungstenian	wolfrámico			
W	wolframian or tungstenian	wolfrámico		tungstian	wolfrámico			
Y	yttrian	ytrico						
Yb	ytterbian	ytérbico						
Zn	zincian	zincico						
Zr	zirconian	zircónico						

En la construcción de un adjetivo modificativo que no está en la lista anterior, la terminación ("oan")-oso se usa para el ion de valencia más baja y ("ian")-ico para el más alto. Si la valencia de un elemento en un mineral particular no se conoce, el adjetivo modificativo que debe usarse es el derivado del estado de valencia más probable, o más común, del elemento.

Un adjetivo modificativo es un adjetivo que dé alguna información sobre el quimismo del mineral y no se considera que forma parte del nombre del mineral. Los adjetivos modificativos deberán, pues, ignorarse a la hora de preparar un índice alfabético. En algunos artículos, un adjetivo modificativo se da en forma de un prefijo químico con un guión, ej. Li-tosudita, más que tosudita lítica o tosudita portadora de Li. Tal uso es incorrecto y debe evitarse.

#### *Nombres de grupo y variedades.*

Un nombre mineral puede usarse para un grupo de minerales, ej. mica o para una de las especies minerales, ej. moscovita. A veces, el nombre de la especie se usa también como nombre del grupo, ej. la pirita es un nombre del grupo de la pirita. En el pasado, a las variedades de minerales se les han dado nombres especiales (ej. kunzita, una variedad de espódumena), pero esta práctica no se aprueba.

#### *Selección de un nombre.*

El nombre de un nuevo mineral es una prerrogativa y responsabilidad del autor con más prestigio de la propuesta enviada a la CNMMN

para su aprobación, pero la elección de un nombre está regida por los siguientes recomendaciones:

El nombre debe ser lo suficientemente diferente de los existentes como para evitar confusión en la lengua del autor y en las otras. La nomenclatura mineral existente ya ofrece un buen número de ejemplos de nombres desafortunados que son fácilmente confundibles, nombres tales como celadonita y caledonita, o mallardita y malladrita, pueden fácilmente confundirse; nombres tales como rhodesita, rhodizita y rhodusita son muy similares fonéticamente. Debe evitarse la introducción de nuevos minerales que puedan acarrear problemas similares.

Si el nuevo mineral está relacionado con otro ya existente, es deseable que esta relación esté indicada en el nuevo nombre, ej. clinoenstatita para la variedad monoclinica de la enstatita, o magnesiocopiapita para la variedad magnésica de la copiapita. Un nombre como ese debería constar de una sola palabra (ej. magnesiocopiapita y no copiapita magnésica).

No deben regatearse esfuerzos para elegir un nombre sencillo en vez de uno excesivamente complicado que puede ser difícil de leer o pronunciar.

Debe evitarse el uso de nombres excesivamente largos, pues puede causar dificultades en la pronunciación, tabulación e inclusión en una base de datos.

El nombre de un mineral con elementos esenciales de las Tierras raras (o los elementos quí-

micamente relacionados con el Y o el Sc) debe tener un sufijo que indique el elemento de la Tierra rara dominante, ej. bastrásita-(Ce) y si se descubre un nuevo mineral con la misma estructura y composición análoga, pero con diferente elemento de T.R. dominante, se le dará un nombre que sea análogo al del mineral existente, ej. bastrásita-(Y). Un sufijo de este tipo se le conoce como un "modificativo de Levinson" por el autor que introdujo este procedimiento (Levinson, 1966). La CNMMN decidió recientemente que los nombres de todos los minerales que contienen elementos de T.R. esenciales, incluyendo los introducidos en la literatura antes de la publicación del artículo de Levinson, deberán combinarse de acuerdo con el formato aprobado. Una lista de estos minerales se da en el Apéndice 2.

En unos pocos casos se ha usado un procedimiento similar para los minerales que no contienen elementos de T.R. y que pueden contener diferentes elementos que se sustituyen en una o más posiciones estructurales, ej. jahnsita-(Ca Mn Mg). En general, este tipo de nomenclatura es aceptable en casos en donde sólo uno de los elementos sustituyentes es el del sufijo, pero sufijos que constan de múltiples elementos son aceptables condicionalmente en casos en donde la estructura es compleja y el uso de los sufijos simplifica la nomenclatura.

Los sufijos pueden usarse también para indicar las relaciones cristalográficas. Este uso ya ha sido decrito en el caso de los politipos, pero también se ha ampliado recientemente a los minerales que no son politipos de acuerdo con la definición rigurosa, ej. hilgardita - 3Tc (Ghose, 1985).

La relación con otros minerales también puede indicarse mediante el uso de prefijos, ej. clinoenstatita, el dimorfo monoclinico de la enstatita, o magnesiocromita, la análoga magnésica de la cromita. El uso de un guión para distinguir el prefijo de la raíz del nombre debe desaconsejarse, pero puede usarse cuando el

nombre sin guión resulta incomodo y un guión ayuda a entender el nombre, ej. hidroxil-bastnäsita-(Ce).

Cuando se usa un prefijo químico, los prefijos derivados del latín deben usarse siempre que sea posible, ej. "ferro" en vez de "hierro", "plumbo" en vez de "plomo", etc (Hey y Gottardi, 1980).

El prefijo es una parte integral del nombre del mineral y podrá tratarse generalmente como tal en la preparación de los índices alfabéticos; sin embargo, puede hacerse una excepción en el caso de prefijos con símbolos con letras griegas o su equivalente latina deletreada. Una reciente decisión de la CNMMN autoriza su posición después del nombre principal: ej.  $\beta$ -roselita puede escribirse como roselita- $\beta$  o roselita-beta.

Si se nombra el mineral con el nombre de una persona que tiene un espacio o una letra mayúscula en el nombre, el nombre deberá modificarse para eliminarla (ej. mcNearite no mcNearite, joesmithita y no joe Smithita). Por otro lado, debe mantenerse las letras originales del nombre de la persona. Si el mineral se le denomina en honor a una persona viva, el autor, debe tener el permiso personal y ello debe ser antes de enviar la propuesta a la CNMMN. Cuando se decide nombrar un mineral por una persona es bueno recordar el precepto de J.D. Dana (1854): "Debería recordarse que el uso de nombres de personas eminentes en otras ciencias o de tales que son ignorantes en todas las ciencias, está completamente en contra con el buen uso y propiedad; además, un intento de adular a los políticos distinguidos es degradante para la ciencia y nunca será suficientemente rechazado".

Aunque la CNMMN no tiene un criterio fijo en el uso de nombres compuestos de varias personas, algunos miembros consideran muy intensamente que deberían ser rechazados, particularmente cuando comienza a ser difíciles de usar o son cacofónicos, o si distorsionan innecesariamente los nombres verdade-

ros del individuo al que se desea honrar.

Si el mineral se nombra por un lugar geográfico, hay que asegurarse de que la ortografía concuerda con la que se usa en la localidad; no deberá tomarse la de las traducciones.

Los nombres propuestos en lenguas que no usan el alfabeto latino deberán traducirse al alfabeto latino de acuerdo con el sistema operativo prevalente en el país de origen. En el caso de nombres cirílicos, la traducción será según el sistema standard británico, que ha sido adoptado por la CNMMN.

Las marcas diacríticas (diéresis, cedilla, etc.) deben mantenerse si es posible, pero se reconoce que no todas las imprentas tienen las mismas facilidades para imprimir todo tipo de marcas diacríticas; en tales casos deben evitarse.

Debe desaconsejarse la rehabilitación de un nombre obsoleto o desechado para un mineral nuevo o redefinido, excepto cuando el nuevo mineral es un componente de una mezcla originalmente descrita como un mineral único; en tal caso, el nombre original puede adjudicarse a la nueva fase. La reutilización de un nombre rechazado puede permitirse también si hay una buena razón por la que el nombre desechado sea particularmente apropiado para el mineral en cuestión y el rechazado o el obsoleto no aparezca en la literatura activa (excepto en el informe de su eliminación) durante quince años. Una propuesta de rehabilitación de un nombre en desuso debe estar acompañada o precedida de una propuesta de eliminación del nombre obsoleto. Si la CNMMN no aprueba una propuesta de reutilización de un nombre rechazado, el autor de la propuesta no tiene prioridad para usar el nombre rechazado, aunque es libre de proponer de nuevo el nombre en el futuro.

No debe permitirse la rehabilitación de un nombre obsoleto o desechado si el nombre se ha usado fuera del campo de la mineralogía

(ej. en petrografía, metalurgia, paleontología, etc) o para indicar dos o más minerales.

Si a una sustancia artificial se le ha dado nombre y un mineral correspondiente a esa sustancia se descubre después, el nombre dado a la sustancia artificial no tiene por qué aplicarse al mineral.

### **Publicación de la descripción de los minerales aprobados.**

Los autores de propuestas aprobadas publicarán las descripciones de los minerales incluidos en estas propuestas dentro de los dos años de ser notificada la aprobación por el presidente o vice-presidente. Si la descripción del nuevo mineral, el rechazo, redefinición o revalidación no son publicados dentro de ese tiempo, las propuestas no serán consideradas por más tiempo como aprobadas. Cualquier ampliación de esta última fecha deberá ser aprobada por el presidente o vice-presidente y calificada como apropiada.

### **Aviso a los editores.**

Los editores de revistas mineralógicas y geológicas darán un servicio a las Ciencias de la Tierra si cooperan plenamente con la CNMMN. Todos los aspectos de nomenclatura en los manuscritos enviados deberán ser evaluados de acuerdo con las recomendaciones dadas aquí y debe conseguirse de los autores que cumplan todos los requisitos concernientes con la nomenclatura mineral a la CNMMN y que su propuesta haya sido aprobada. A menos que ellos tengan una prueba definitiva de la aprobación, los editores pueden consultar con sus representantes nacionales o con miembros del ejecutivo de la CNMMN. Los editores deberán ser particularmente precavidos en la aceptación final de un artículo que lleven frases como "ha sido enviado" o "será enviado" a la CNMMN. La aceptación de tales manuscritos deberá posponerse hasta tener evidencia de que la nomenclatura ha sido aprobada por la CNMMN.

En el caso de nuevos minerales, los editores deberán insistir en la seguridad de que una muestra tipo del nuevo mineral ha sido depositado en al menos un museo principal o una colección mineral reconocida nacionalmente.

Seria muy de agradecer el que todas las revistas que publican artículos mineralógicos incluyeran la siguiente información en las instrucciones a los autores: "Esta revista sigue las reglas de la CNMMN de la I.M.A. en todas las materias concernientes al nombre y nomenclatura de los minerales".

**Agradecimientos:** Los representantes nacionales en la CNMMN realizaron contribuciones sustanciales a este documento, mediante comentarios y sugerencias durante su preparación. Los autores agradecen también las útiles sugerencias realizadas por el Dr. P. Bayliss, editor del "JCPDS Mineral Powder Diffraction File".

#### Referencias

- BAILEY, S.W. (1981). A system of nomenclature for regular interstratifications. *Can. Mineral.* 19, 651-655.
- DANA, J.D. (1854). A system of Mineralogy (4th ed.). John Wiley & Sons, New York.
- \_\_\_ (1868). A system of Mineralogy (5th ed.). John Wiley & Sons, New York.
- DONNAY, G. y FLEISCHER, M. (1970). Suggested outline for new mineral descriptions. *Amer. Mineral.* 55, 1017-1019.
- EMBREY, P.G. y HEY, M.H. (1970). 'Type' specimens in mineralogy. *Mineral Record* 1, 102-104.
- FLEISCHER, M. (1970). Procedure of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Amer. Mineral.* 55, 1016-1017.
- GHOSE, S. (1985). A new nomenclature for the borate minerals in the hilgardite ( $\text{Ca}_2\text{B}_3\text{O}_9\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) -tyretskite ( $\text{Ca}_2\text{B}_3\text{O}_9\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) group. *Amer. Mineral.* 70, 636-637.
- GUINIER, A. et al. (1984). Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Cryst.* A40, 399-404.
- HEY, M.H. y GOTTARDI, C. (1980). On the use of names, prefixes and suffixes, and adjectival modifiers in the mineralogical nomenclature. *Can. Mineral.* 18, 261-262.
- LEVINSON, A.A. (1966). A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Mineral.* 51, 152-158.
- MANDARINO, J.A., NICKEL, E.H. y CEBRON, F. (1984). Rules of procedure of the Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association. *Amer. Mineral.* 69, 563-564; *Can. Mineral.* 22, 367-368; *Mineral Mag.* 48, 567-568.
- RAMSDELL, L.S. (1947). Studies on silicon carbide. *Amer. Mineral.* 32, 64-82.
- SCHALLER, W.T. (1930). Adjectival ending of chemical elements used as modifiers to mineral names. *Amer. Mineral.* 15, 567-574.



NORMAS REQUERIDAS POR LA COMISION DE LA I.M.A. SOBRE NOMBRES... 13

Amosite	<u>Asbestiform grunerite or anthophyllite pre 1948</u> <u>Grunerita asbestiforme o antofilita pre 1948</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ampangabeite	<u>Samarskite-(Y)</u> <u>Samarskita-(Y)</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Amphibole-anthophyllite	<u>Cumingtonite</u> <u>Cummingtonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Amphibolite	<u>Hornblende</u> <u>Hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Analcite	<u>Analcime</u> <u>Analcima</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Anarakite	<u>Kaolinite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Anauxite	<u>Caolinita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 54 (1969), 206
Anophorite	<u>Titanian calcian magnesio-arfvedsonite</u> <u>Arfvedsonita magnesica</u> <u>titano calcica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Anthogrammatite	<u>Anthophyllite</u> <u>Antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Anthogrammite	<u>Anthophyllite</u> <u>Antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Antholite	<u>Anthophyllite and cumingtonite</u> <u>Antofilita y cumingtonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Antholith	<u>Anthophyllite</u> <u>Antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Anthophylline	<u>Anthophyllite</u> <u>Antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Anthophyllite rayonné	<u>Anthophyllite</u> <u>Antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Antiglaucophane	<u>Glaucophane or crossite</u> <u>Glaucófana o crossita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Arfvedsonite	<u>Arfvedsonite</u> <u>Arfvedsonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Argentocuproaurite	<u>Talmessite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Arsenate-belovite	<u>Talmessita</u>	<i>this paper</i>
Arsenodialytite		<i>Bull. Mineral.</i> 97 (1974), 520
Asbeferrite	<u>Asbestos</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Asbestinite	<u>Asbesto</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Asbestoide	<u>Asbestos</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Asbestus	<u>Asbesto</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Asbarite	<u>Asbestos</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ashtonite	<u>Szajbelyite</u> <u>Szajbelyita</u>	<i>this paper</i>
Astochite	<u>Strontian mordenite</u> <u>Mordenita estroncica</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 383
Astorit(e)	<u>Manganooan richterite</u> <u>Richterita manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Astrakanite	<u>Richterite</u> <u>Richterita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Astrolite	<u>Blödite</u> <u>Blödita</u>	<i>this paper</i>
Aurocuprite	<u>Muscovite</u> <u>Moscovita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 57 (1972), 993
Azopyrrhite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Bababudanite		<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Badenite	<u>Magnesio-riebeckite</u> <u>Riebeckita magnésica</u> <u>Mixture</u> <u>Mezcla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Balavinkite		<i>Mineral. Mag.</i> 47 (1983), 411
Bärcenite	<u>Cinnabar + romeite</u> <u>Cinabrio + romeita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103 <i>Can. Mineral.</i> 24 (1986), 591
Barium alumopharmacosiderite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Barium pharmacosiderite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Barkevicite	<u>Ferroan or ferro-pargasitic hornblende</u> <u>Hornblenda ferrosa o ferro-pargasitica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Barkevikite	<u>Ferroan or ferro-pargasitic hornblende</u> <u>Hornblenda ferrosa o ferro-pargasitica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023

Barsanovite	<u>Eucolite</u>	Amer. Mineral. 54 (1969), 1499
Basaltic hornblende	<u>Eucolita</u> An oxyhornblende, often ferri- or ferrian titanian (magnesian or magnesian hastingsite) <u>Oxihornblenda a menudo ferri-</u> <u>o ferrica-titánica</u> ( <u>magnesio hastingsita o</u> <u>hastingsita magnésica</u> )	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Basaltine	<u>Oxyhornblende + augite</u> <u>Oxihornblenda + augita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Basillite	<u>Hausmannite + feitknechite</u> <u>Hausmannita + feitknechita</u>	Amer. Mineral. 58 (1973), 562
Bedenite	<u>Ferrian actinolitic hornblende</u> <u>Hornblenda actinolítica</u> <u>férrica</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Belovite (of Nefedov)	<u>Talmessite</u>	this paper
Bergamaschite	<u>Talmessita</u> <u>Hastingsite</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergamaskite	<u>Hastingsita</u> <u>Hastingsite</u> <u>Hastingsita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergflachs	<u>Asbestos</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergfleisch	<u>Asbesto</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Berghaar	<u>Asbesto</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Berghaut	<u>Asbestos</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergholz	<u>Asbesto</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergkork	<u>Asbestos</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergpapier	<u>Asbesto</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bergwolle	<u>Asbestos</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Beryllium sodalite	<u>Asbesto</u> <u>Tugtupite</u>	Amer. Mineral. 48 (1963), 1178
Berylliosodalite	<u>Tugtupita</u> <u>Tugtupite</u> <u>Tugtupita</u>	Amer. Mineral. 46 (1961), 241
Beta-alumohydrocalcite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Beta-brocenite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Beta-lomonosovite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Bialite	<u>Wavellite</u>	Mineral. Mag. 37 (1969), 123
Bidalotite	<u>Wavellita</u> <u>Gedrite</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Bisbeeite	<u>Gedrita</u> <u>Chrysocolla</u> <u>Crisocolla</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1054
Biteplapalladite	<u>Merenskyite</u>	this paper
Biteplatinité	<u>Merenskyita</u> <u>Moncheite</u>	this paper
Blanchardite	<u>Moncheita</u> <u>Brochantite</u>	Amer. Mineral. 58 (1973), 562
Blende	<u>Brochantita</u> <u>Sphalerite</u> <u>Esfalerita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Blöedite	<u>Blödite</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 263
Blomstrandite	<u>Blödita</u> <u>Uranpyrochlore</u> <u>Uranpirocloro</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Boleslavite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Boodtite	<u>Heterogenite</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 253
Borgniezite	<u>Heterogenita</u> <u>Sodian amphibole</u> <u>Anfibol sodico</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Borickyite		this paper
Breadalbanite	<u>Hornblende</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Brocenite	<u>Hornblenda</u> <u>Fergusonite-beta-(Ce)</u> <u>Fergusonita-beta-(Ce)</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Bromyrite	<u>Bromargyrite</u> <u>Bromargirita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Brostenite	<u>Birnessite + todorokite</u> <u>Birnesita + todorokita</u>	Mineral. Abstr. 74 -3408
Buryktalskite		Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Byssolite	<u>Asbestos</u> <u>Asbesto</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023

Cacoclasite	Mixture	Amer. Mineral. 52 (1967), 929
Calafatite	<u>Mezcla</u> Alunite	Amer. Mineral. 48 (1963), 1184
Calamine	<u>Alunite</u> Hemimorphite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Calamite	<u>Hemimorfita</u> Tremolite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Calciosamaraskite	<u>Tremolita</u> Uranian yttropyrochlore	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Calciotantalite	<u>Yttriopirocloro uránico</u> Mixture	Mineral. Mag. 38 (1972), 765
Calcium-larsenite	<u>Mezcla</u> Esperite	Amer. Mineral. 50 (1965), 1170
Calcium-rinkite	<u>Esperita</u> Gotzenite	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Calciumhilgardite-2M(Cc)	<u>Gotzenita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Calciumhilgardite-3Tc		Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Carinthine	Hornblende	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Carnevallite	<u>Hornblenda</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Carphosiderite	Hydronium jarosite	this paper
Carystine	<u>Jarosita de hidronio</u> Asbestos	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Castaingite	<u>Asbesto</u>	Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Cataforite	Katophorite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Cataphorite	<u>Catoforita</u> Katophorite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Catophorite	<u>Catoforita</u> Katophorite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Celestite	<u>Catoforita</u> Celestine	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Cerargyrite	<u>Celestina</u> Chlorargyrite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Cerolite	<u>Clorargirita</u> Serpentine + stevensite	Amer. Mineral. 50 (1965), 2111
Cerphosphorhuttonite	<u>Serpentina + stevensita</u>	Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Ceruranopyrochlore	Cerian pyrochlore	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Chalcolamprite	<u>Pirocloro cérico</u> Impure pyrochlore	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Chalcolite	<u>Pirocloro impuro</u> Torbernite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Challantite	<u>Torbernita</u> Ferricopiapite	Can. Mineral. 23 (1985), 53
Chalybite	<u>Ferricopiapita</u> Siderite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Chengbolite	<u>Siderita</u> Moncheite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Chernyshevite	<u>Moncheita</u> Sodium amphibole	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Chessylite	<u>Amfibol sódico</u> Azurite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Chiklite	<u>Azurita</u> Manganous ferri-ferro-richterite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Chile-loewite	<u>Ferri-ferrorichterita</u> manganosa	Mineral. Abstr. 70-1634
Chlorarsenian	<u>Humberstonite</u> Humbertstonite	Amer. Mineral. 58 (1973), 562
Chlorhastingsite	<u>Allactite</u> Allactite	Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Chloropal	<u>Allactita</u> Nontronite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Chlorotile	<u>Nontronita</u> Agardite-(Y)	Mineral. Mag. 37 (1970), 954
Chromdisthene	<u>Agardita</u>	Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Chrome-tremolite	<u>Tremolite or actinolite</u> Tremolite o actinolita	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Chromophlogopite	<u>Phlogopite</u> Flogopita	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Chrominium	<u>Phoenicochroite</u> Fenicocroita	Bull. Mineral. 95 (1972), 427
Chromsteigerite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
CI-Tyretskite	Hilgardite-1Tc	Amer. Mineral. 70 (1985), 636
Clino-anthophyllite	<u>Hilgardita-1Tc</u> Magnesio-cummingtonite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Magnesio-cummingtonita</u>	

Clinoeulite	<u>Clinoferrosilita</u>	this paper
Clinokupfferite	<u>Clinoferrosilita</u> <u>Cumingtonite</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Clinostrenquite	<u>Cumingtonite</u> <u>Phosphosiderite</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Clinovariiscite	<u>Fosfosiderita</u> <u>Metavariiscite</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Cobalt-frohbergite	<u>Metavariiscite</u> <u>Frohbergite</u>	this paper
Cobaltocalcite	<u>Frohbergita</u> <u>Sferocobaltita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Cobaltomelane	<u>Esferocobaltita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Cocinerite	Mixture	Amer. Mineral. 52 (1967), 1214
Columbomicrolite	<u>Mezcla</u> <u>Pyrochlore</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Cossyrite	<u>Pirocloro</u> <u>Aenigmatite</u>	Amer. Mineral. 49 (1964), 821
Craigite	<u>Enigmatita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Crocidolite	Asbestiform riebeckite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Cryptonickelmelane	<u>Riebeckita asbestiforme</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Cuproartinite		Amer. Mineral. 67 (1982), 156
Cuprohydromagnesite		Amer. Mineral. 67 (1982), 156
Cuprouranite	<u>Torbernite</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Cyclo wollastonite	<u>Torbernita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Daschkeanite	Chlor potassian hastingsite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Dashke (s) sanite	<u>Hastingsita cloro potásica</u> Chlor potassian hastingsite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Dayingite	<u>Hastingsita cloro potásica</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Dehrnite	Carbonatian fluorapatite	Mineral. Mag. 42 (1978), 282
Delatorreite	<u>Fluorapatito carbonatado</u> <u>Todorokite</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Delorenzite	<u>Todorokita</u> <u>Tanteuxenite</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Deltaite	<u>Tanteuxenita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Deasmine	Mixture	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Devillite	<u>Mezcla</u> <u>Stilbite</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Deweylite	<u>Estilbita</u> <u>Devilline</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Dhanrasite	<u>Devillina</u>	Amer. Mineral. 47 (1962), 811
Dialogite	Mixture	Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Diastatite	<u>Mezcla</u> <u>Rhodochrosite</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Didymolite	<u>Rodocrocita</u> <u>Hornblende</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Dillnite	<u>Hornblenda</u> <u>Plagioclase</u>	Amer. Mineral. 50 (1965), 2111
Disthene	<u>Plagioclasa</u> <u>Zunyite</u>	Amer. Mineral. 46 (1961), 1519
Dixeyite	<u>Zunyita</u> <u>Cyanite/kyanite</u>	this paper
Djalmaite	<u>Cianita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Dosulite	<u>Uranmicrolite</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Doverite	<u>Uranmicrolita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Doverite	Synchysite-(Y)	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Droogmansite	<u>Sinchisita</u> <u>Kasolite</u>	Amer. Mineral. 51 (1966), 152
Dzhezkazganite	<u>Kasolita</u>	Bull. Minéral. 101 (1978), 56
Eardleyite	<u>Kasolita</u> <u>Takovite</u>	Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Ebelmenite	<u>Takovita</u> <u>Cryptomelane</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 458
Eckrite	<u>Criptomelana</u> <u>Winchite</u>	Mineral. Mag. 46 (1982), 513
Eggonite	<u>Winchita</u> <u>Kolbeckite</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Eisenrichterite	<u>Kolbeckita</u> <u>Ferro-richterite</u>	this paper
Ektropite	<u>Ferro-richterita</u> <u>Caryopillite</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Cariopillita</u>	Amer. Mineral. 49 (1964), 446

NORMAS REQUERIDAS POR LA COMISION DE LA I.M.A. SOBRE NOMBRES... 17

Ellsworthite	<u>Uranpyrochlore</u> <u>Uranpirocloro</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Ellweilerite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Elroquite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1421
Endeolite	Impure pyrochlore <u>Pirocloro impuro</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Epidamine	Stilbite <u>Estilbita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 53 (1968), 1066
Epigenite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 47 (1983), 411
Epianthinite	Schoepite <u>Schoepita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Erubescite	Bornite <u>Bornita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Exitéle	Valentinite <u>Valentinita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Fahlerr	Tetrahedrite <u>Tetraedrita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Fairbanksite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Fasciculite	Hornblende <u>Hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Feldspath	Feldspar <u>Feldespato</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Felspar	Feldspar <u>Feldespato</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Femaghastingsite	Magnesian hastingsite <u>Hastingsita magnésica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Femolite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Fenghuangite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Fengluanite	Isomertieite <u>Isomertieita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 65 (1980), 408
Feranthophyllite	Ferro-anthophyllite <u>Ferro-antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferri-edenite	Ferro-edenite <u>Ferroedenita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferri-tremolite	Ferri-ferro-actinolite <u>Ferri-ferro-actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferrian pargasite	Sodian manganooan magnésio-hastingsite <u>Magnésio-hastingsita</u> <u>sódico manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferriglaucophane	Magnésio-riebeckite <u>Magnésio-riebeckita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferrihedrite	Ferri-gedrite <u>Ferri-gedrita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferripumpellyite	Julgoldite-(Mg) <u>Julgoldita-(Mg)</u>	<i>Can. Mineral.</i> 12 (1973), 219
Ferririchterite	Manganooan magnésio- arfvedsonite <u>Magnésio-arfvedsonita</u> <u>manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferro-tremolite	Ferro-actinolite <u>Ferro-actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferroalunite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Ferrobabingtonite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Ferrofillowite	Johnsomervilleite <u>Johnsomervilleita</u>	this paper
Ferrohalotrichite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Ferrohastingsite	Hastingsite <u>Hastingsita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Ferrolizardite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Ferroplatinum	Pt-Fe alloy <u>Aleación Pt-Fe</u>	<i>Can. Mineral.</i> 13 (1975), 117
Ferropumpellyite	Pumpellyite-(Fe'') <u>Pumpellyita-(Fe'')</u>	<i>Can. Mineral.</i> 12 (1973), 219
Ferrostibian	Langbanite <u>Langbanita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 53 (1968), 1179
Ferutite	Davidite-(La) <u>Davidita-(La)</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 447
Feuermineral		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Fluochlore	Pyrochlore <u>Pirocloro</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Forbesite	Cobaltoan annabergite + arsenolite <u>Annabergita cobaltosa</u> + arsenolita	<i>Can. Mineral.</i> 14 (1976), 414
Foresite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Foucherite		this paper

Freyalite	Mixture	Amer. Mineral. 70 (1985), 1059
Frigidite	<u>Mezcla</u> Mixture	Mineral. Mag. 43 (1979), 99
Gajite	<u>Mezcla</u> Calcite + brucite	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Galenobornite	<u>Calcita + brucita</u>	Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Gamsigradite	Manganosan (magnesio-hornblende or edenite) <u>(Magnesio-hornblenda o edenita) manganosa</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Gastaldite	Glaucophane	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Gearksite	Glaucofana Gearksutite	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Gelzircon	<u>Gearksutita</u>	Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Gentnerite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Gersbyite	Lazulite	Amer. Mineral. 49 (1964), 1178
Giobertite	<u>Lazulita</u> Magnesite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Girnarite	<u>Magnesita</u> Subsilicic titanian sodian magnesian hastingsite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Glockerite	<u>Hastingsita magnésica</u> <u>sódica titánica subsilicica</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 599
Glottalite	Lepidocrocite	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Goongarrite	<u>Lepidocrocita</u> Chabazite	Amer. Mineral. 49 (1964), 1501
Gouréite	<u>Chabasita</u> Cosalite + galena	Amer. Mineral. 46 (1961), 1520
Grammatit-strahlstein	<u>Cosalita + galena</u> Narsarsukite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Grammatite	<u>Narsarsukita</u> Tremolite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Griqualandite	<u>Tremolita</u> Tremolite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Grossularite	<u>Tremolita</u> Crocidolite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Grothine	<u>Crocidolita</u> Grossular	Mineral. Record 12 (1981), 377
Grünerite	<u>Grossular</u> Norbergite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Grünlingite	<u>Norbergita</u> Grünerite	Amer. Mineral. 67 (1982), 855
Guanglinite	<u>Grünerita</u> Joseite A / Bismuthinite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Gutaevichite	<u>Joseita A / Bismutinita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Haddamite	Microlite	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Haematite	<u>Microlita</u> Hematite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Hanleite	<u>Hematites</u> Uvarovite	Mineral. Mag. 33 (1963), 508
Hatchettolite	<u>Uvarovita</u> Uranpyrochlore	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Heikkolite	<u>Uranpirocloro</u> Crossite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Heikolite	<u>Crossita</u> Crossite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Benwoodite	<u>Crossita</u> Turquoise	Amer. Mineral. 46 (1961), 1520
Herregrundite	<u>Turquesa</u> Devilline	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Heterotype	<u>Devillina</u> Amphibole + pyroxene	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Heubachite	<u>Anfibol + piroxeno</u> Nickelian heterogenite	Mineral. Mag. 33 (1962), 253
Hexabolit	<u>Nickelian heterogenite</u> <u>Heterogenita níquelica</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Hexagonite	<u>Oxyhornblende</u> <u>Oxihornblenda</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Hexastibiopalladite	Manganosan tremolite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Hillangsite	<u>Tremolita manganosa</u> Sudburyite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Hoferite	<u>Sudburyita</u> Dannemorite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
	<u>Dannemortita</u> Chapmanite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Chapmanita</u>	Amer. Mineral. 50 (1965), 2110

NORMAS REQUERIDAS POR LA COMISION DE LA I.M.A. SOBRE NOMBRES... 19

Hoepfnerite	Tremolite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Hogtveitite	<u>Tremolita</u>	Mineral. Mag. 38 (1971), 102
Holsasbeest	Thalenite-(Y)	
Hongquite	<u>Thalenita-(Y)</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Hornites	Asbestos	this paper
Hudsonite	<u>Asbesto</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Hydrargillite	Hastingsite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Hydroamiesite	<u>Hastingsita</u>	
Hydrocalcite (of Marschner)	Gibbsite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Hydrocaesterite	<u>Gibbeita</u>	
Hydrocatapleite	Mixture	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Hydrocerite	<u>Mezcla</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Hydrochlore	Pyrochlore	Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Hydrocyanite	<u>Pirocloro</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Hydrohalloysite	Chalcocyanite	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Hydrokassite	<u>Calcoocianita</u>	this paper
Hydromolysite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Hydronaujakasite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Hydropyrochlore	Altered pyrochlore	Mineral. Mag. 36 (1967), 133
	<u>Pirocloro alterado</u>	Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Hydrorinkite		Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Hydrosericite		Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Hydrosodalite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Hydrougrandite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Hydroxyl-ascharite		Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Hydroxyl-szajbelyite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Idocrase	Vesuvianite	Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
	<u>Vesubianita</u>	this paper
Igalikite	Analcime + muscovite	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
	<u>Analcima + moscovita</u>	
Igdloite	Lueshite	Mineral. Mag. 33 (1962), 261
	<u>Lueshita</u>	
Imserinite	Magnesio-arfvedsonite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Magnesio-arfvedsonita</u>	
Imgreite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Iodyrite	Iodargyrite	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
	<u>Iodargirita</u>	
Iron-anthophyllite	Ferro-anthophyllite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Ferro-antofilita</u>	
Iron-hornblende	Oxy-manganian potassian	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	ferrian ferro-hornblende	
	<u>Ferro-hornblenda ferrica</u>	
	<u>potásica oxo-manganosa</u>	
Iron-richterite	Ferro-richterite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Ferro-richterita</u>	
Isabellite	Richterite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Richterita</u>	
Isbiganeite	Cryptomelane + birnessite	Amer. Mineral. 49 (1964), 448
	<u>Criptomelana + birnessita</u>	
Isoplatinocopper		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Isowolframite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Jenkinsite	Ferroan antigorite	Amer. Mineral. 47 (1962), 783
	<u>Antigorita ferrosa</u>	
Jezekite	Morinite	Amer. Mineral. 47 (1962), 398
	<u>Morinita</u>	
Jiningite		Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Johnstonotite	Spessartine	Amer. Mineral. 53 (1968), 1065
	<u>Spessartina</u>	
Juddite	Manganian magnesio-	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	arfvedsonite	
	<u>Magnesio-arfvedsonita</u>	
	<u>manganosa</u>	
Julgoldite	Julgoldite-(Fe')	Can. Mineral. 12 (1973), 219
	<u>Julgoldita-(Fe')</u>	
Kalamite	Tremolite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Tremolita</u>	
Kalio-magnesio-katophorit	Titanian potassian richterite	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
	<u>Richterita potásica titanica</u>	
Kamarezite	Brochantite	Amer. Mineral. 50 (1965), 1450
	<u>Brocantita</u>	
Kanaekanite		Mineral. Mag. 46 (1982), 514

Karintin	Hornblende, often pargasitic hornblende Hornblenda, a menudo <u>hornblenda pargasitica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Karpinskyite	Mixture <u>Merzla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 57 (1972), 1006
Khlopinite	Samarakite-(Y) <u>Samarakita-(Y)</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 57 (1972), 329
Khunite	Iranite <u>Iranita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 61 (1976), 186
Kidney stone	Actinolite <u>Actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kievite	Cumingtonite <u>Cumingtonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Killinite	Hydromuscovite <u>Hidromoscovita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 48 (1984), 566
Kirwanite	Impure altered hornblende <u>Hornblenda impura alterada</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kivuite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Kleberite		this paper
Klipsteinite	Neotocite <u>Neotocita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 42 (1978), 279
Knaite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Knipovichite	Alumohydrocalcite <u>Alumohidrocalcita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 61 (1976), 341
Kokcharovite	Edenitic amphibole <u>Anfibol edenítico</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kokcharowit	Edenitic amphibole <u>Anfibol edenítico</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kolskite	Lizardite + sepiolite <u>Lizardita + sepiolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 59 (1974), 212
Koppite	Pyrochlore <u>Pirocloro</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Kozhanovite	Karnasurtite <u>Karnasurtita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Krokidolite	Crocidolite <u>Crocidolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Krokidolith	Crocidolite <u>Crocidolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kupfferite (Allen & Clement)	Magnesian-anthophyllite <u>Magnesio-antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kupfferite (Herman)	Chromian anthophyllite <u>Antofilita crómica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kupfferite (Kokcharov)	Chromian anthophyllitic amphibole <u>Anfibol antofilitico</u> <u>crómico</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Kurgantaitite	Strontian tyretskite + celestine <u>Tyretskita estroncica +</u> <u>celestina</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 514
Kusuite	Wakefieldite-(Ce) <u>Wakefieldita-(Ce)</u>	<i>Bull. Mineral.</i> 109 (1986), 30
Kyanophyllite	Paragonite + muscovite <u>Paragonita + moscovita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 58 (1973), 807
Kymatite	Asbestos <u>Asbesto</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Labrador hornblende	Orthopyroxene <u>Ortopiroxeno</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Lamprobolite	Oxyhornblende <u>Oxihornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Lamprostibian	Melanostibian <u>Melanoestibianita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 53 (1968), 1779
Lansite	Ferroan or ferro- pargasitic hornblende <u>Ferro-hornblenda</u> <u>pargasitica o hornblenda</u> <u>pargasitica ferrosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Lavrovite	Chromian diopside <u>Diopside crómico</u>	<i>Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.</i> (1979), 189
Lazarevichite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Leonhardtite	Starkeyite <u>Starkeyita</u>	<i>Mineral. Record</i> 6 (1975), 144
Lesserite	Inderite <u>Inderita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Lewinstonite	Carbonatian fluorapatite <u>Fluorapatito carbonatado</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 42 (1978), 282
Linosite	Ferri- or ferrian oxy-kaersutite <u>Oxi-kaersutita ferrica o</u> <u>ferri-oxi-kaersutita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023

Lithionglaukophan	<u>Holmquistite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Lithium-amphibole	<u>Holmquistita</u> Lithian amphibole, holmquistite and clino-holmquistite <u>Anfibol lítico.</u> <u>holmquistita y</u> <u>clino-holmquistita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Liujinyinite	<u>Dytenbogaardite</u> <u>Uytenbogaardita</u>	this paper
Lodochnikite	<u>Brannerite</u> <u>Brannerita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1419
Lorettoite		<i>Amer. Mineral.</i> 64 (1979), 1303
Makrokaolinite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Maganthophyllite	<u>Magnesio-anthophyllite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Magnesia-arfvedsonite	<u>Magnesio-antofilita</u> <u>Magnesio-arfvedsonite</u> <u>Magnesio-arfvedsonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Magnesian glaucophane	<u>Glaucophane</u> <u>Glaucofana</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Magnesiolaumontite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Magnesium antophyllite	<u>Magnesio-anthophyllite</u> <u>Magnesio-antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Magnesiumzomolnokite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Magnetostibian	<u>Jacobsite</u> <u>Jacobsita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 58 (1973), 562
Magnioborite	<u>Suanite</u> <u>Suanita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 915
Magnodravite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Magnophorite	<u>Titanian potassian richterite</u> <u>richterita potásica titánica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Maigruen		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Mangan amphibole	<u>Rhodonite</u> <u>Rodonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Manganandalusite	<u>Manganooan andalusite</u> <u>Andalucita manganosa</u>	this paper
Mangan crocidolite	<u>Manganooan riebeckite</u> <u>Riebeckita manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Mangan krokidolith	<u>Manganooan riebeckite</u> <u>Riebeckita manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Mangan-actinolite	<u>Manganooan actinolite</u> <u>Actinolita manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Mangan-tremolite	<u>Manganooan tremolite</u> <u>Tremolita manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Mangan-anthophyllite	<u>Tirodite</u> <u>Tirodita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Manganomelane	<u>Psilomelane</u> <u>Psilomelana</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 513
Manganomossite	<u>Manganocolumbite</u> <u>Manganocolumbita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Manganosteenatrupine		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Manganeeverginite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Mangantapiolite	<u>Manganotapiolite</u> <u>Manganotapiolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 70 (1985), 217
Manganuralite	<u>Manganooan magnesio-</u> <u>arfvedsonite</u> <u>Magnesio-arfvedsonita</u> <u>manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Margnacite	<u>Cerriopyrochlore-(Ce)</u> <u>Cerriopirocloro-(Ce)</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Marmairolite	<u>Manganooan richterite</u> <u>Richterita manganosa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Matorolite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Mboziite	<u>Potassian taramite</u> <u>Taramita potásica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Medmontite	<u>Chrysocolla + mica</u> <u>Crisocolla + mica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 54 (1969), 994
Melaconite	<u>Tenorite</u> <u>Tenorita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Melnokovite	<u>Greigite</u> <u>Greigita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 513
Mendelejevite	<u>Betafite</u> <u>Betafita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Mendelyevite	<u>Betafite</u> <u>Betafita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Metajennite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Metaliebigite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Metalomonosovite	<u>Beta-lomonosovite</u> <u>lomonosovita-beta</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1413
Metamurmanite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133

Metasimonsite	Microlite	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Metastrengite	<u>microlita</u> Phosphosiderite Fosfosiderita	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Mindigite	Heterogenite	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 253
Minguettite	<u>Heterogenita</u> <u>Stilpnomelana</u> <u>Estilpnomelana</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 54 (1969), 1223
Miomirite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Miropolskite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Mispickel	Arsenopyrite <u>Arsenopirita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Miyashiroit		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Mohsita	Crichtonite <u>Crichtonita</u>	<i>Can. Mineral.</i> 17 (1979), 635
Montasite	<u>Asbestiform grunerite</u> <u>Grunerita asbestiforme</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Montdorite		this paper
Mosaita	Tantalian ferrocolumbite <u>Ferrocolumbita tantalica</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1979), 553
Mountain wood	<u>Asbestos</u> <u>Asbeato</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Mozambikite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Mrazekite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Mumbite	Plumbomicrolite <u>Plumbomicrolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Munkforsite	Manganiferous apatite <u>Apatito manganesifero</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 1778
Munkrudite	Cyanite/Xyanite <u>Cianita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 1778
Murgocite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Nakaséite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Namaqualite	Cyanotrichite <u>Cianotricquita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 32 (1961), 737
Natrongrammatit	Richterite	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Natronrichterite	<u>Richterita</u> Manganooan richterite <u>Richterita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Naurodite	Alkali amphibole <u>Anfibol alcalino</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Nenadkevite	Mixture	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 1261
Neodigenite	<u>Mezcla</u> Digenite	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Neotantalite	Digenita Microlite <u>Microlita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Nephrite	Actinolite <u>Actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Niccolite	Nickeline <u>Niquelina</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Nickelmelane		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Nickelite	Nickeline <u>Niquelina</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Niobozirconolite	Zirkelite <u>Zirkelita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Niobpyrochlore	Pyrochlore <u>Pirocloro</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Niobtantalpyrochlore	Pyrochlore/microlite <u>Pirocloro/microlita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Nitroglauberite	Darapakite <u>Darapakita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 55 (1970), 776
Noonkanbahite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Noralite	Ferro-hornblende <u>Ferro-hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Nordenskiöldite	Tremolite <u>Tremolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Nuolaite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Obruchevite	Yttrypyrochlore <u>Yttriopirocloro</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Octahedrite	Anatase <u>Anatasa</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Oligiste	Hematite <u>Hematites</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Olovotantalite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Ondřejite	Huntite + magnesite <u>Huntita + magnesita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 1502
Opsimose	Neotocite <u>Neotocita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 42 (1978), 279

Orizite	<u>Epistilbite</u>	Amer. Mineral. 57 (1972), 592
Ornblende	<u>Epistilbita</u> <u>Hornblende</u> <u>Hornblenda</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Orthite	<u>Allanite</u> <u>Allanita</u>	this paper
Ortho-armacolite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Ortholomonosovite	<u>Lomonosovite</u> <u>Lomonosovita</u>	Amer. Mineral. 48 (1963), 1413
Orthorhombic lamprophyllite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Orthorhombic lavenite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Orthoriebeckite	<u>Riebeckite</u> <u>Riebeckita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Orthose	<u>Orthoclase</u> <u>Ortoclase</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Orthoisoite		Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Oryzite	<u>Epistilbite</u> <u>Epistilbita</u>	Amer. Mineral. 57 (1972), 592
Ossanite	<u>Riebeckite</u> <u>Riebeckita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Osumilite-(K, Mg)		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Oxyferropumpellyite	<u>Pumpellyite-(Fe''')</u> <u>Pumpellyita-(Fe''')</u>	Can. Mineral. 12 (1973), 219
Oxyjulgoldite	<u>Julgoldite-(Fe''')</u> <u>Julgoldita-(Fe''')</u>	Can. Mineral. 12 (1973), 219
Palladiumarsenostannide		This paper
Panabase	<u>Tetrahedrite</u> <u>Tetraedrita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Pandaite	<u>Bariopyrochlore</u> <u>Bariopirocloro</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Para-armacolite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Para-boleite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Parahilgardite	<u>Hilgardite-3Tc</u> <u>Hilgardita-3Tc</u>	Amer. Mineral. 70 (1985), 636
Parapectolite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Paraphane		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Parastrengite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Paravariscite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Parawollastonite		Mineral. Mag. 33 (1962), 263
Paulite		Mineral. Mag. 33 (1962), 261
Pandlatonite	<u>Carpathite</u> <u>Carpatita</u>	Amer. Mineral. 54 (1969), 329
Penwithite	<u>Neotocite</u> <u>Neotocita</u>	Mineral. Mag. 42 (1978), 279
Pharsonite	<u>Davyne</u> <u>Davyna</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Philipstadite	<u>Ferrian ferro-hornblende</u> <u>Ferro-hornblenda ferrica</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Phosphochromite	<u>Ferrian variscite</u> <u>Variscita ferrica</u>	Amer. Mineral. 48 (1963), 1421
Phosphothorogummite		Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Pianlinite		this paper
Picroamosite	<u>Ferrian anthophyllite</u> <u>Antofilita ferrica</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Piedmontite	<u>Piemontite</u> <u>Piemontita</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Pilinite	<u>Bavenite</u> <u>Bavenita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Pilite	<u>Actinolite pseudomorph</u> <u>Actinolita pseudomorfa</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Pleonectite	<u>Hedyphane</u> <u>Hedifana</u>	Amer. Mineral. 58 (1973), 562
Pleuraasite	<u>Mixture</u> <u>Mezcla</u>	Amer. Mineral. 58 (1973), 562
Plinthite	<u>Mixture</u> <u>Mezcla</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 262
Plumalsite		Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Plumangite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Plumboallophane		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Plumborincocalcite		Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Polianite	<u>Pyrolusite</u> <u>Pirolusita</u>	Mineral. Mag. 46 (1982), 513
Polyxene		Can. Mineral. 13 (1975), 117
Pravdite	<u>Altered britholite</u> <u>Britolita alterada</u>	Amer. Mineral. 49 (1964), 1501
Priorite	<u>Aeschynite-(Y)</u> <u>Eschinita-(Y)</u>	Amer. Mineral. 51 (1966), 152
Prismatic schillerspar	<u>Anthophyllite</u> <u>Antofilita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Proarizonite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133

Protopartzite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Pseudo-aenigmatite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Pseudocautunite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Pseudoglaucophane	<u>Glaucophane or crossite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>Glaucofana o crossita</u>	
Pseudoixiolite	<u>Ixiolite</u>	<i>Can. Mineral.</i> 14 (1976), 540
	<u>Ixiolita</u>	
Pseudomesolite	<u>Mesolite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 49 (1985), 103
	<u>Mesolita</u>	
Paedonatrolite	<u>Mordenite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
	<u>Mordenita</u>	
Pailomelane	<u>Romanechite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 513
	<u>Romanechita</u>	
Pumpellyite	<u>Pumpellyite-(Mg)</u>	<i>Can. Mineral.</i> 12 (1973), 219
	<u>Pumpellyita-(Mg)</u>	
Pyrochlore-microlite	<u>Pyrochlore or microlite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
	<u>Pirocloro o microlita</u>	
Pyrochlore-wiikite	<u>Mixture</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
	<u>Mezcla</u>	
Pyrrhite		<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Pyrrhoarsenite	<u>Berzeliite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 58 (1973), 562
	<u>Berzeliita</u>	
Raphillite	<u>Tremolite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>Tremolita</u>	
Raphisiderite	<u>Hematite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 53 (1968), 1060
	<u>Hematites</u>	
Retinostibian		<i>Bull. Mineral.</i> 97 (1974), 520
Revoredite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Rezhikite	<u>Magnesio-riebeckite or magnesio-arfvedsonite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
	<u>Magnesio-riebeckita o magnesio-arfvedsonita</u>	
Rhenium		<i>this paper</i>
Rhodoarsenian	<u>Rhodonite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 58 (1973), 562
	<u>Rodonita</u>	
Rhodusite	<u>Magnesio-riebeckite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>Magnesio-riebeckita</u>	
Rhombomagnojacobsite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Rijkeboerite	<u>Bariomicrolite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
	<u>Bariomicrolita</u>	
Rimpillite	<u>Hornblende</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>hornblenda</u>	
Rogersite	<u>Churchite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1168
	<u>Churchita</u>	
Roseite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Royite	<u>Alfa-quartz</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 47 (1962), 1223
	<u>Cuarzo-alfa</u>	
Rutherfordite	<u>Rutherfordine</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
	<u>Rutherfordita</u>	
Salmonsite	<u>Bureauite + jahnsite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 42 (1978), 309
	<u>Bureauita + jahnsita</u>	
Samiresite	<u>Plumbian uranpyrochlore</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
	<u>Uranpirocloro plumbico</u>	
Sangerite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Scheibeite (or Mücke)	<u>Phoenicochroite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 56 (1971), 359
	<u>Fenicocroita</u>	
Schetaligite		<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Schmiederite	<u>Schmiederite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1054
	<u>Schiederita</u>	
Schoenite	<u>Picromerite</u>	<i>this paper</i>
	<u>Picromerita</u>	
Schönite	<u>Picromerite</u>	<i>this paper</i>
	<u>Picromerita</u>	
Schuchardtite	<u>Vermiculite-chlorite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 64 (1979), 1334
	<u>Vermiculita-clorita</u>	
Schulzenite	<u>Cuprian heterogenite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 253
	<u>Heterogenita cuprica</u>	
Sebesite	<u>Tremolite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>Tremolita</u>	
Selenjoseite	<u>Laitakarite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1421
	<u>Laitakarita</u>	
Septetalc-chlorite	<u>Baumite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 61 (1976), 174
	<u>Baumita</u>	
Schachialite		<i>this paper</i>
Schentulite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Stibolite	<u>Actinolite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>Actinolita</u>	
Silfbergite	<u>Dannemorite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>dannemorita</u>	
Silicate-wiikite	<u>Mixture</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
	<u>Mezcla</u>	

NORMAS REQUERIDAS POR LA COMISION DE LA I.M.A. SOBRE NOMBRES... 25

Silicomanganberrelite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Silicomonazite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Silicornhabdophane		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Sillbölite		<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Simpsonite	<u>Actinolite</u> <u>Actinolita</u>	
Sjögrufvite	Titanian potassian richterite <u>Richterita potásica titanica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Slavyanskite	Caryinite <u>Caryinita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 58 (1973), 562
Smaragdite	Tunisite <u>Tunicita</u>	<i>Zap. Vses. Mineral. Obshchest.</i> 110 (1981), 96
Smaragditic grammatite	Actinolite or hornblende <u>Actinolita o hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Smaragditic tschermakite	Tremolite <u>Tremolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	Tschermakite or tschermakit hornblende <u>Tschermakita o hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
	<u>Tschermakitica</u>	
Sobotkite	Saponite <u>Saponita</u>	this paper
Soda	Natron <u>Natron</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Soda asbestos	Magnesian-arfvedsonite <u>Magnésico-arfvedsonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Soda hornblende	Arfvedsonite <u>Arfvedsonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Soda niter	Nitratine <u>Nitratina</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Soda nitre	Nitratine <u>Nitratina</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Soda richterite	Manganosan richterite <u>Richterita manganesa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Soda tremolite	Richterite <u>Richterita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Sodium phlogopite		this paper
Sokolovite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Soretite	Magnesian hastingsite <u>Hastingsita magnésica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Spencite	Tritomite-(Y) <u>Tritomita-(Y)</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 51 (1966), 152
Spessartite	Speasartine <u>Espezartina</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Speziatite	Hornblende <u>Hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Sphaerocobaltite	Sphaerocobaltite <u>Eferocobaltita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Sphene	Titanite <u>Titanita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 513
Stannoluzonite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Sterretite	Kolbeckite <u>Kolbeckita</u>	this paper
Stibiodufrenoyite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Stibiomicrolite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Stibiopearceite	Antimonpearceite <u>Antimonpearceita</u>	this paper
Stipoverite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Strahlstein	Actinolite <u>Actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Stratopelite	Neotocite <u>Neotocita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 42 (1978), 279
Strelite	Actinolite or anthophyllite <u>Actinolita o antofilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Strontiohilgardite	Strontian tyretskite <u>Tyretskita estróncica</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 514
Strontiohilgardite-1Fc		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Strontium thomsonite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Subglaucophane		<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Sukulaite	Crossite <u>Crossita</u>	
	Stannomicrolite <u>Estannomicrolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Sulphate-monazite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Sulunite		<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 261
Sundinsite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Sungulite	Lizardite + sepiolite <u>Lizardita + sepiolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 59 (1974), 212
Svidneite	Oxy magnesio-riebeckite <u>Oxi magnesio-riebeckita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Svitalskite	Celadonite <u>Celadonita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 796

Syntagmatite (Troger 1952)	Titanian hastingsite <u>Hastingsita titánica</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Szechenyiite	Richterite <u>Richterita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Szechonyit	Richterite <u>Richterita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Taaffeite-9R	Musgravite <u>Musgravita</u>	Amer. Mineral. 69 (1984), 215
Taiyite	Aeschynite-(Y) <u>Eschinita-(Y)</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Tangaite	Redondite <u>Redondita</u>	Amer. Mineral. 49 (1964), 445
Tangenite		Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Tantalbetafite	Betafite <u>Betafita</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Tantalhatchettolite	Uranmicrolite <u>Uranmicrolita</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Tantalo-obruchevite		Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Tantalpyrochlore	Microlite <u>Microlita</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Tantalum		Amer. Mineral. 47 (1962), 786
Tanzanite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Taprobanite	Taaffeite <u>Taaffeita</u>	Mineral. Mag. 46 (1982), 514
Tarasovite		Amer. Mineral. 67 (1982), 394
Tatarkaite	Ripidolite <u>Ripidolita</u>	Amer. Mineral. 50 (1965), 2111
Tavistockite	Apatite <u>Apatito</u>	Mineral. Mag. 37 (1969), 123
Taylorite	Ammonian arcanite <u>Arcanita amónica</u>	Can. Mineral. 23 (1985), 259
Teremkovite		Mineral. Mag. 38 (1971), 103
Ternovskite	Magnesio-riebeckite <u>Magnesio-riebeckita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Tetrakalsilite	Panunzite <u>Panuncita</u>	Neues Jahrb. Mineral. Monatsch. (1985), H7, 322
Texasite		Amer. Mineral. 67 (1982), 156
Thalackerite	Anthophyllite <u>Antofilita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Thierschite	Whewellite <u>Whewellita</u>	Amer. Mineral. 47 (1962), 786
Thorgadolinite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Thoroaeschynite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Tibergite	Manganooan sodian magnesio-hastingsite <u>Magnesio-hastingsita sódico manganoosa</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Tin-tantalite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Titanbetafite	Betafite <u>Betafita</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Titanhornblende	Aenigmatite <u>Aenigmatita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Titanmicrolite		Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Titanoaeschynite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Titano-obruchevite	Yttrobetafite-(Y) <u>Yttriobetafita-(Y)</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Titanopyrochlore	Mixture <u>Mezcla</u>	Amer. Mineral. 62 (1977), 403
Titanorhabdophane		Mineral. Mag. 36 (1967), 133
Toddite	Columbite + samarskite <u>Columbita + samarskita</u>	Amer. Mineral. 47 (1962), 1363
Tonerdehaltiger strahlstein	Tremolite <u>Tremolita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Torendrikite	Magnesio-riebeckite <u>Magnesio-riebeckita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Toxalite		Mineral. Mag. 43 (1980), 1055
Transvaalite	Heterogenite <u>Heterogenita</u>	Mineral. Mag. 33 (1962), 253
Tremolite-glaucophane	Richterite <u>Richterita</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Triphane	Spodumene <u>Espodumena</u>	Mineral. Mag. 43 (1980), 1053
Trudellite	Natroalunite + chloraluminite <u>Natroalunita + cloroalunita</u>	Amer. Mineral. 57 (1972), 1317
Tsavoilite	Grossular <u>Grosularia</u>	this paper
Tscherniaschewit	Sodium amphibole <u>Anfibol sódico</u>	Amer. Mineral. 63 (1978), 1023
Tucanite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Turite		Mineral. Mag. 36 (1968), 1144
Tynite		Mineral. Mag. 36 (1967), 133

Tyretskite	<u>Tyretskite-1Fc</u> <u>Tyretskita-1Fc</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 70 (1985), 636
Udakanite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Uduminelite		<i>Mineral. Mag.</i> 39 (1974), 929
Ufertite	Davidite-(La) <u>Davidita-(La)</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 447
Uigite	Thomsonite + gyrolite <u>Thomsonita + girolita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Uralite	Actinolite pseudomorph <u>Actinolita pseudomorfa</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Uranlimmer	Uranite <u>Uranita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Uranmica	Uranite <u>Uranita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Uranosnatase		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Oreyite	Kosmochlor Cosmocloloro	this paper
Uzbekite	Volborthite <u>Volborthita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 50 (1965), 2111
Vallachite		<i>Mineral. Mag.</i> 38 (1971), 103
Valleite	Calcian manganosan anthophyllite <u>Antofilita manganosa</u> <u>cálcica</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Vamuranylite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1968), 1144
Velikite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Vernadskite	Antlerite <u>Antlerita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 46 (1961), 146
Viridine	Manganosan andalusite <u>Andalucita manganosa</u>	<i>Z. Krist.</i> 155 (1981), 8
Waldheimite	Richterite <u>Richterita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Wallerian	Hornblende <u>Hornblenda</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Warthaite	Cosalite + galena <u>Cosalita + galena</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 1501
Wathlingite	Kieserite <u>Kieserita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 47 (1962), 811
Wehrlite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 69 (1984), 215
Weibyeite	Bastnäsaitite + ancylite <u>Bastnäsita + ancilita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 1154
Weilerite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Weinschenkite (of Laubman)	Churchite-(Y) <u>Churchita-(Y)</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 513
Weinschenkite (of Murgoci)	Ferri-magnesio- hornblende or magnesio-hastingsite <u>Ferri- magnesio-hornblenda o</u> <u>magnesio-hastingsita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Westgrenite	Bismutomicrolite <u>Bismutomicrolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Wiikite	Mixture <u>Mezcla</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Wilkaite	Apatite/fluorellestadite <u>Apatito/fluorellestadita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 46 (1982), 514
Wittingite	Neotocite <u>Neotocita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 42 (1978), 279
Wolframoxiolite		<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Woodfordite	Ettringite <u>Ettringita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 33 (1962), 262
Yamatoite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133
Yanshongite	Kotulskite <u>Kotulskita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Yenshanite	Vysotskite <u>Vysotskita</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1055
Yftsite		this paper
Yokosukaite	Nautite <u>Nautita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 49 (1964), 448
Yttrorhettolite	Ytropyrochlore-(Y) <u>Ytroprirocloro-(Y)</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Yttromicrolite		<i>Amer. Mineral.</i> 67 (1982), 156
Zehringite	Aragonite + aurichalcite <u>Aragonito + auricalcita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1184
Zehringite	Aragonite + aurichalcite <u>Aragonito + auricalcita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 48 (1963), 1184
Zillerite	Actinolite <u>Actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Zillerthite	Actinolite <u>Actinolita</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Zinc-manganese-cumingtonite		<i>Amer. Mineral.</i> 63 (1978), 1023
Zincalunite		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133

Zinblend	<u>Sphalerite</u>	<i>Mineral. Mag.</i> 43 (1980), 1053
Zirconolite	<u>Esfalerita</u>	
Zirlite	<u>Zirkelite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 62 (1977), 403
Zirait	<u>Zirkelita</u>	
	<u>Gibbsite</u>	<i>Amer. Mineral.</i> 47 (1962), 1223
	<u>Gibbsita</u>	
		<i>Mineral. Mag.</i> 36 (1967), 133-

## Apéndice 2. Nomenclatura revisada de minerales de tierras raras

Nombre original	Nombre revisado	Nombre castellano
Aeschynite	Aeschynite-(Ce)	Aeschynita-(Ce)
Aeschynite-(Nd)		Aeschynita-(Nd)
Agardite	Agardite-(Y)	Agardita-(Y)
Agardite-(La)		Agardita-(La)
Allanite	Allanite-(Ce)	Allanita-(Ce)
Allanite	Allanite-(La)	Allanita-(La)
Allanite-(Y)		Allanita-(Y)
Ancylite	Ancylite-(Ce)	Ancylita-(Ce)
Ashcroftite	Ashcroftite-(Y)	Ashcroftina-(Ce)
Bastnäsite	Bastnäsite-(Ce)	Bastnäsita-(Ce)
Bastnäsite-(La)		Bastnäsita-(La)
Bastnäsite-(Y)		Bastnäsita-(Y)
Bijvoetite	Bijvoetite-(Y)	Bijvoetita-(Y)
Braitschite	Braitschite-(Ce)	Braitschita-(Ce)
Britholite	Britholite-(Ce)	Britolita-(Ce)
Britholite-(Y)		Britolita-(Y)
Calcioancylite	Calcioancylite-(Ce)	Calcioancylita-(Ce)
Calkinsite	Calkinsite-(Ce)	Calkinsita-(Ce)
Cappelenite	Cappelenite-(Y)	Cappelenita-(Y)
Caysichite	Caysichite-(Y)	Caysichita-(Y)
Cebaite	Cebaite-(Ce)	Cebaita-(Ce)
Cerianite	Cerianite-(Ce)	Cerianita-(Ce)
Ceropyrochlore	Ceropyrochlore-(Ce)	Ceropirocloro-(Ce)
Cerite	Cerite-(Ce)	Cerita-(Ce)
Cerotungstite	Yttrotungstite-(Ce)	Ytriotungstita-(Ce)
Chernovite	Chernovite-(Y)	Chernovita-(Y)
Chevkinite	Chevkinite-(Ce)	Chevkinita-(Ce)
Chukhrovite	Chukhrovite-(Y)	Chukhrovita-(Y)
Chukhrovite-(Ce)		Chukhrovita-(Ce)
Churchite	Churchite-(Y)	Churchita-(Y)
Cordylite	Cordylite-(Ce)	Cordylita-(Ce)
Daqingshanite	Daqingshanite-(Ce)	Daqingshanita-(Ce)
Davidite	Davidite-(Ce)	Davidita-(Ce)
Davidite	Davidite-(Y)	Davidita-(Y)
Davidite	Davidite-(La)	Davidita-(La)
Donnayite	Donnayite-(Y)	Donnayita-(Y)
Euxenite	Euxenite-(Y)	Euxenita-(Y)
Ewaldite	Ewaldite-(Y)	Ewaldita-(Y)
Fergusonite	Fergusonite-(Y)	Fergusonita-(Y)

Fergusonite-beta	Fergusonite-beta- (Y)	Fergusonita-beta- (Y)
Fergusonite-beta- (Ce)		Fergusonita-beta- (Ce)
Fergusonite-beta- (Nd)		Fergusonita-beta- (Nd)
Florencite	Florencite- (Ce)	Florencita- (Ce)
Florencite- (La)		Florencita- (La)
Florencite- (Nd)		Florencita- (Nd)
Fluocerite	Fluocerite- (Ce)	Fluocerita- (Ce)
Fluocerite- (La)		Fluocerita- (La)
Formanite	Formanite- (Y)	Formanita- (Y)
Gadolinite	Gadolinite- (Y)	Gadolinita- (Y)
Gadolinite- (Ce)		Gadolinita- (Ce)
Gagarinite	Gagarinite- (Y)	Gagarinita- (Y)
Gysinite	Gysinite- (Nd)	Gysinita- (Nd)
Hellandite	Hellandite- (Y)	Hellandita- (Y)
Hingganite	Hingganite- (Y)	Hingganita- (Y)
Hingganite- (Yb)		Hingganita- (Yb)
Huanghoite	Huanghoite- (Ce)	Huanghoita- (Ce)
Hydroxyl-bastnäsitate	Hydroxyl- bastnäsitate- (Ce)	Hidroxil- bastnäsita- (Ce)
Hydroxyl- bastnäsitate- (Nd)		Hidroxil- bastnäsita- (Nd)
Iimoriite	Iimoriite- (Y)	Iimoriita- (Y)
Ilimaussite	Ilimaussite- (Ce)	Ilimausita- (Ce)
Joaquinite	Joaquinite- (Ce)	Joaquinita- (Ce)
Kainosite	Kainosite- (Y)	Kainosita- (Y)
Karnasurtite	Karnasurtite- (Ce)	Karnasurtita- (Ce)
Keivyite	Keivyite- (Yb)	Keivyita- (Yb)
Kimuraite- (Y)		Kimuraita- (Y)
Kobeite	Kobeite- (Y)	Kobeita- (Y)
Kusuite	Kusuite- (Ce)	Kusuita- (Ce)
Lanthanite	Lanthanite- (La)	Lantanita- (La)
Lanthanite- (Ce)		Lantanita- (Ce)
Lanthanite- (Nd)		Lantanita- (Nd)
Laplandite	Laplandite- (Ce)	Laplandita- (Ce)
Lepersonnite	Lepersonnite- (Gd)	Lepersonita- (Gd)
Lokkaite	Lokkaite- (Y)	Lokkaita- (Y)
Loparite	Loparite- (Ce)	Loparita- (Ce)
Loranskite	Loranskite- (Y)	Loranskita- (Y)
Mckelveyite	Mckelveyite- (Y)	Mckelveyita- (Y)
Melanocerite	Melanocerite- (Ce)	Melanocerita- (Ce)
Minasgeraisite	Minasgeraisite- (Y)	Minasgeraisita- (Y)
Monazite	Monazite- (Ce)	Monacita- (Ce)
Monazite- (La)		Monacita- (La)
Monazite- (Nd)		Monacita- (Nd)
Monteregianite	Monteregianite- (Y)	Monteregianita- (Y)
Moydite	Moydite- (Y)	Moydita- (Y)
Neodymium churchite	Churchite- (Nd)	Churchite- (Nd)
Nioboeschynite- (Ce)		Niobioeschynita- (Ce)
Nordite	Nordite- (La)	Nordita- (La)
Nordite- (Ce)		Nordita- (Ce)
Okanaganite	Okanaganite- (Y)	Okanaganita- (Y)

Orthojoaquinite	Orthojoaquinite-(Ce)	Ortojoaquinita-(Ce)
Parisite	Parisite-(Ce)	Parisita-(Ce)
Perrierite	Perrierite-(Ce)	Perrierita-(Ce)
Petersite	Petersite-(Y)	Petersita-(Y)
Polycrase	Polycrase-(Y)	Policrasa-(Y)
Retzian	Retzian-(Ce)	Retzian-(Ce)
Retzian-(La)		Retzian-(La)
Retzian-(Nd)		Retzian-(Nd)
Rhabdophane-(Ce)		Rhabdofana-(Ce)
Rhabdophane-(La)		Rhabdofana-(La)
Rhabdophane	Rhabdophane-(Nd)	Rhabdofana-(Nd)
Rontgenite	Rontgenite-(Ce)	Rontgenita-(Ce)
Rowlandite	Rowlandite-(Y)	Rowlandita-(Y)
Sahamalite	Sahamalite-(Ce)	Sahamalita-(Ce)
Samarskite	Samarskite-(Y)	Samarskita-(Y)
Saryarkite	Saryarkite-(Y)	Saryarkita-(Y)
Sazhinite	Sazhinite-(Ce)	Sazhinita-(Ce)
Schuilingite	Schuilingite-(Nd)	Schuilingita-(Nd)
Steentrupine	Steentrupine-(Ce)	Steentrupina-(Ce)
Stillwellite	Stillwellite-(Ce)	Stillwellita-(Ce)
Synchysite	Synchysite-(Ce)	Synchysita-(Ce)
Synchysite-(Nd)		Synchysita-(Nd)
Synchysite-(Y)		Synchysita-(Y)
Tadzhikite	Tadzhikite-(Ce)	Tadzhikita-(Ce)
Tantalaeschynite-(Y)		Tantalaeschynita-(Y)
Tanteuxenite	Tanteuxenite-(Y)	Tanteuxenita-(Y)
Tengerite	Tengerite-(Y)	Tengerita-(Y)
Thalenite	Thalenite-(Y)	Talenita-(Y)
Tombarthite	Tombarthite-(Y)	Tombartita-(Y)
Törnebohmitite	Törnebohmitite-(Ce)	Törnebohmita-(Ce)
Törnebohmitite	Törnebohmitite-(La)	Törnebohmita-(La)
Tritomite	Tritomite-(Ce)	Tritomita-(Ce)
Tritomite-(Y)		Tritomita-(Y)
Tundrite	Tundrite-(Ce)	Tundrita-(Ce)
Tundrite-(Nd)		Tundrita-(Nd)
Tveitite	Tveitite-(Y)	Tveitita-(Y)
Vitusite	Vitusite-(Ce)	Vitusita-(Ce)
Vyunspakhhkite	Vyunspakhhkite-(Y)	Vyunspakhhkita-(Y)
Wakefieldite	Wakefieldite-(Y)	Wakehieldita-(Y)
Xenotime	Xenotime-(Y)	Xenotima-(Y)
Yttrialite	Yttrialite-(Y)	Yttrialita-(Y)
Yttrocolumbite	Yttrocolumbite-(Y)	Yttriocolumbita-(Y)
Yttrocrasite	Yttrocrasite-(Y)	Yttriocasita-(Y)
Yttrropyrochlore	Yttrropyrochlore-(Y)	Yttriopirocloro-(Y)
Yttrrotantalite	Yttrrotantalite-(Y)	Yttriotantalita-(Y)
Yttrrotungstite	Yttrrotungstite-(Y)	Yttriotungstita-(Y)
Zhonghuacerite	Zhonghuacerite-(Ce)	Zhonghuacerita-(Ce)

## NOMENCLATURA DE PIROXENOS

Subcomité sobre piroxenos

Comisión sobre Nombres de Minerales y Minerales Nuevos

Asociación Internacional de Mineralogía

N. MORIMOTO, Presidente

Department of Geology and Mineralogy, Kyoto University, Kyoto 606, Japan

Miembros del Subcomité

J. FABRIES (Francia), A.K. FERGUSON (Australia), I.V. GINZBURG (USSR), M. ROSS (U.S.A.), F.A. SEIFERT (Alemania), J. ZUSSMAN (U.K.)

Miembros no votantes

K. AOKI (Japón), G. GOTTARDI (Italia)

Traducción realizada, con permiso de la Comisión, por

Purificación FENOLL HACH-ALI y Nicolás VELILLA SANCHEZ

Departamento de Mineralogía- Petrología. Universidad de Granada, 28002 Granada

**Abstract.**- This is the final report on the nomenclature of pyroxenes by the Subcommittee on Pyroxenes established by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association. The recommendations of the Subcommittee as put forward in this report have been formally accepted by the Commission. Accepted and widely used names have been chemically defined, by combining new and conventional methods, to agree as far as possible with the consensus of present use. Twenty names are formally accepted, among which thirteen are used to represent the end members of definite chemical compositions. In common binary solid-solution series, species names are given to the two end members by the "50% rule". Adjectival modifiers for pyroxene mineral names are defined to indicate unusual amounts of chemical constituents. This report includes a list of 105 previously used pyroxene names that have been formally discarded by the Commission.

**Resumen.**-Este es el informe final sobre nomenclatura de piroxenos elaborado por el Subcomité que para tal fin fue nombrado por la Comisión sobre Nombres de Minerales y Minerales Nuevos perteneciente a la I.M.A. Las recomendaciones del Comité expuestas en este informe han sido aceptadas formalmente por la citada Comisión. Combinando métodos nuevos y convencionales se han definido químicamente nombres ampliamente usados y aceptados, para que concuerden, dentro de lo posible, con el consenso del uso actual. Se han aceptado formalmente veinte nombres, de los cuales 13 se usan para representar los términos extremos de composiciones químicas definidas. En las series de solución sólida binaria comunes, se le da nombre a las especies de los dos términos extremos mediante la regla del 50%. Se definen los adjetivos modificativos para denominar los piroxenos que tengan cantidades de constituyentes químicos poco comunes. Este informe incluye una lista con 105 nombres de piroxenos usados ante-

riormente y que han sido descartados por la Comisión.

### 1. Introducción.

El Subcomité sobre piroxenos después de una minuciosa revisión de los minerales del grupo de los piroxenos ha presentado sus recomendaciones para una nueva clasificación y nomenclatura a la Comisión de Nombres de Minerales y Minerales Nuevos (a partir de aquí abreviado como CNMMN). Estas recomendaciones han sido aprobadas por la Comisión después de una votación oficial (20 de Mayo de 1987).

La clasificación y nomenclatura de los piroxenos se ha basado fundamentalmente en su cristalquímica. Para la clasificación es esencial, en la práctica, dar el contenido químico de la fórmula unidad de un piroxeno ajustando el cálculo para 6 oxígenos o para 4 cationes (Viets y Hamm, 1978). Esta fórmula unidad corresponde a la cuarta parte de la celdilla unidad para los piroxenos monoclinicos y a la octava parte de la celdilla unidad para los piroxenos rómbicos. Para establecer la nomenclatura se ha seguido también, en la medida de lo posible, el principio básico adoptado para la nomenclatura de los anfíboles (Leake y Winchell, 1978), que indica las estequiometrías principales mediante nombres, generalmente bien establecidos, con adjetivos modificativos que ponen de manifiesto la presencia de sustituciones importantes que no son constituyentes esenciales de los términos extremos.

En la nomenclatura propuesta no se ha introducido ningún nombre nuevo. Los nombres más ampliamente usados y aceptados se han definido químicamente, combinando métodos nuevos y convencionales, para que estén de acuerdo, siempre que sea posible, con el consenso del uso actual. Se usan dos clases de adjetivos modificativos: uno para especificar una parte del intervalo composicional mostrado por un mineral que forme una amplia solución sólida (por ej. augita rica en magne-

sio y augita rica en hierro); el otro para especificar las sustituciones de elementos que no son constituyentes esenciales (por ej. augita titanífera). Han sido rechazados formalmente por la CNMMN 105 nombres de piroxenos usados anteriormente, la mayoría sinónimos, obsoletos o casi en desuso.

Entre las publicaciones de carácter general que tratan del grupo de los piroxenos se encuentran: "Rock Forming Minerals" (Deer et al; 1978), Mineralogical Society of America Special Paper 2 (Papike, 1969) y MSA "Reviews in Mineralogy", volumen 7 (Prewitt, 1980), en las que aparecen numerosas referencias bibliográficas.

### 2. Cristalquímica de los piroxenos.

Los piroxenos son silicatos que, en su forma más simple, contienen cadenas sencillas  $\text{SiO}_3$  de tetraédros  $\text{SiO}_4$  enlazados por los vértices. Generalmente pequeñas cantidades de Si están reemplazadas por Al y otros cationes pequeños. La repetición a lo largo de la cadena (eje c) se da cada dos tetraedros y tiene una longitud de 0.52 nm aproximadamente. La fórmula química general (fórmula unidad) para todos los piroxenos (\*1) es  $\text{M}_2\text{M}_1\text{T}_2\text{O}_6$ , en donde M2 se refiere a los cationes situados en una coordinación octaédrica generalmente distorsionada, M1 a los cationes situados en una coordinación octaédrica regular y T a los cationes coordinados tetraédricamente.

Cualquier piroxeno pertenece o al sistema rómbico o al monoclinico. Hay dos tipos de piroxenos rómbicos: los ortopiroxenos (Pbca) y los ortopiroxenos (Pbcn) (\*2). En la naturaleza sólo se han encontrado los del primer

\*1 En onfacita -P2/n, los lugares M1 y M2 están subdivididos en M1a y M1b (para M1) y M2a y M2b (para M2).

\*2 El ortopiroxeno (Pbcn) es estable sólo a elevadas temperaturas para una composición limitada cercana a  $\text{Mg SiO}_3$ .

tipo. Los piroxenos monoclinicos se denominan clinopiroxenos. Sus grupos espaciales son C2/c, P2<sub>1</sub>/c y P2/n, dependiendo de su composición química y de su historia petrográfica.

A lo largo de todo este informe, la fórmula normal de los piroxenos se usará con superíndices (ej. Fe<sup>2+</sup>) para referirse a las cargas, y subíndices (ej. Mg<sub>2</sub>) para referirse al número de átomos.

Para obtener la fórmula de un piroxeno a partir de su análisis químico, el cálculo debe realizarse sobre la base de seis átomos de oxígeno si se han determinado Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. En los análisis con microsonda electrónica sólo se determina el Fe total y debería optarse por el cálculo para cuatro cationes, si bien no es realmente lo más adecuado. Vieten y Hamm (1978) demuestran que los análisis de la mayoría de los piroxenos realizados con microsonda electrónica son más fiables si el cálculo se hace para cuatro cationes. Por lo tanto, en este caso se recomienda que los componentes se totalicen a 6 oxígenos y 4 cationes ajustando las relaciones Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>, etc.

La fórmula estándar de los piroxenos M2M1T<sub>2</sub>O<sub>6</sub> contiene dos huecos tetraédricos. En la localización de los cationes para obtener una fórmula de piroxeno, se recomienda el siguiente procedimiento:

- 1) Completar T hasta 2.000 utilizando Si<sup>4+</sup>, luego Al<sup>3+</sup>, luego Fe<sup>3+</sup>.
- 2) Completar M1 hasta 1.000 usando todo el Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup> que quede después de ocupar los huecos T. Si la suma de Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup> es insuficiente para alcanzar el valor de 1.000, se le añade Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, y finalmente, Mn<sup>2+</sup> hasta que sumen 1.000.
- 3) Para los huecos M2 usar todo el Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> en exceso después de ocupar los huecos M1. Añadir luego Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> hasta que la suma sea 1.000 (o cercana a ella). Si la suma es muy diferente de 1.000 debe de sos-

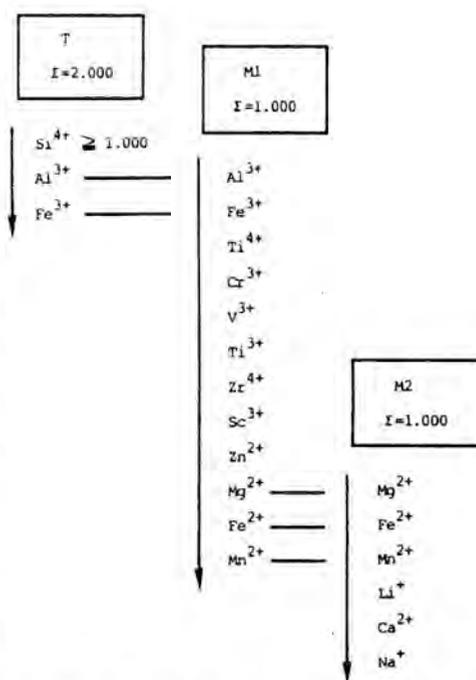


Fig. 1. Diagrama de flujo de la ocupación ideal de los cationes en las posiciones T, M1 y M2 de los piroxenos. Se incluyen solamente los cationes representativos. Las flechas indican el orden de ocupación de los huecos. La ocupación real de las posiciones es, en general, ligeramente diferente de la ocupación ideal de las mismas.

pecharse de los resultados del análisis.

En la Figura 1 se muestra un diagrama de flujo para la localización de los principales cationes en las diferentes posiciones estructurales de los piroxenos. Sin embargo, debido a que la distribución de los cationes entre los huecos M1, M2 y T de un piroxeno dado es, parcialmente, una función de la temperatura, debería comprobarse la correcta ocupación de los huecos mediante una determinación estructural. La ocupación de los huecos indicada en la Figura 1 se denomina ocupación ideal de huecos para distinguirla de la ocupación real. Un método para la clasificación de piroxenos

basado en la ocupación de huecos ideal ha sido propuesto por Bokij y Ginzburg (1985). En la presente clasificación de piroxenos, los huecos M1 y M2 se consideran conjuntamente como un hueco M con objeto de evitar la diferencia entre la ocupación de huecos real e ideal.

A partir de la fórmula de los piroxenos más común  $M2(R^{2+})M1(R^{2+})T_2(2R^{4+})O_6$ , son posibles cuatro sustituciones acopladas si se supone más de un  $R^{4+}$  en el hueco T. Estas sustituciones se presentan en la Tabla 1, en donde los elementos entre paréntesis indican las sustituciones acopladas.

**Tabla 1.** Sustituciones acopladas de piroxenos (señaladas entre paréntesis) en la fórmula química estándar  $R^{2+}R^{2+}R_2^{4+}O_6$ .

Lugar de Sustitución	M2	M1	T	Ejemplos
Ocupación estándar	$R^{2+}$	$R^{2+}$	$2R^{4+}$	
Sustitución (1)	$(R^+)$	$(R^{2+})$	$2R^{4+}$	Na-Al Na-Fe <sup>3+</sup> Na-Cr <sup>3+</sup> Na-Sc <sup>3+</sup>
Sustitución (2)	$(R^+)$	$R^{2+}_{0.5}(R^{4+}_{0.5})$	$2R^{4+}$	Na-(Ti <sup>4+</sup> /2)
Sustitución (3)	$R^{2+}$	$(R^{2+})$	$(R^{2+})R^{4+}$	Al-Al Fe <sup>3+</sup> -Al Cr <sup>3+</sup> -Al
Sustitución (4)	$R^{2+}$	$R^{2+}_{0.5}(R^{4+}_{0.5})$	$(R^{2+})R^{4+}$	Ti <sup>4+</sup> /2)-Al

La sustitución (1) abarca los términos extremos jadeita ( $NaAlSi_2O_6$ ), egirina (\*3) ( $NaFe^{3+}Si_2O_6$ ), cosmocloro (\*4) ( $NaCr^{3+}Si_2O_6$ ) y jervisita ( $NaScSi_2O_6$ ). La sustitución (2) conduce a componentes tales como  $NaFe^{2+}_{0.5}Ti^{4+}_{0.5}Si_2O_6$ , pero es menos importante que las otras sustituciones.

En la sustitución (3) la pareja Al-Al está referida a menudo como el "componente de

Tschermak"; el  $CaAlAlSiO_6$ , en particular, se llama "componente de Tschermak cálcico". La sustitución en la esseneita (\*5),  $CaFe^{3+}AlSiO_6$ , se obtiene por este tipo de sustitución. Esta sustitución también es importante en la "fassaita" (\*6). La sustitución que conduce al  $CaTi^{3+}AlSiO_6$  fue puesta de manifiesto por Dowty y Clark (1973) y Mason (1974) en piroxenos del meteorito Allende (Tabla 3, nº 4). En la sustitución (4) el componente  $CaMg_{0.5}Ti^{4+}_{0.5}AlSiO_6$  se ha encontrado en algunos piroxenos.

Hay unos pocos ejemplos en donde el componente de sustitución (2) ó (4) alcanza, como se

\*3 "Egirina" se usa en este informe con preferencia a "acmita". Es de uso común en la literatura y está de acuerdo con el uso casi universal del término "egirina-augita" para minerales de composiciones intermedias, aunque la "acmita" ha tenido prioridad durante 14 años (Dana, 1892). La práctica común en petrología experimental ha sido usar la abreviatura Ac para  $NaFe^{3+}Si_2O_6$ . Ac debería usarse ahora en su lugar.

\*4 La CNMMN, IMA, ha votado recientemente en favor del nombre cosmocloro en vez de "ureyita" para el piroxeno de composición generalizada  $NaCrSi_2O_6$ .

\*5 La esseneita es un nuevo piroxeno con la composición  $CaFe^{3+}AlSiO_6$  (Tabla 2, Nº 13).

\*6 La "fassaita" tiene la fórmula general  $Ca(Mg,Fe^{3+},Al)(Si,Al)_2O_6$ . Este nombre ha sido rechazado como nombre formal en este informe.

verá más adelante, hasta casi el 50% (Tabla 3). Sin embargo, no se da ningún nombre particular para los componentes de miembros extremos de las sustituciones (2) y (4).

### 3. Nombres de los piroxenos

#### a) Denominación de veinte piroxenos y su agrupación.

Los piroxenos forman extensas soluciones sólidas como consecuencia de varios tipos de sustituciones iónicas, algunas de las cuales se han descrito anteriormente. Para hacer frente al problema de la nomenclatura de los piroxenos, es necesario subdividir las series de solución sólida en intervalos con composiciones y nombres específicos. Cuando existe una serie de solución sólida completa entre dos miembros extremos, es habitual en la nomenclatura mineralógica usar solamente dos nombres y establecer la división entre ellos en  $A_{50}B_{50}$  (la regla del 50%). No obstante, esta regla del 50% no puede ser aplicada rigurosamente a los grandes grupos de piroxenos que muestran amplios intervalos de sustituciones acopladas. Particularmente esto es así cuando los minerales implicados son abundantes, están difundidos y tienen una nomenclatura históricamente establecida en los círculos mineralógicos y petrológicos. Teniendo en cuenta esta situación se han adoptado 20 nombres, ampliamente usados y aceptados (Tabla 2), para denominar las diferentes especies de piroxenos.

La definición de las especies de los piroxenos está basada en los trece términos extremos, o componentes químicos, señalados en negrita, en la Tabla 2, y el componente  $Ca_2Si_2O_6$  (Wo) (\*7). Estos miembros extremos toman el

\*7 El  $Ca_2Si_2O_6$  existe en la naturaleza como wollastonita el cual no pertenece a los piroxenos sino a los piroxenoides. Para representar las composiciones de los piroxenos de Ca-Mg-Fe, se ha usado el sistema ternario  $Ca_2Si_2O_6$  (Wo) -  $Mg_2Si_2O_6$  (En) -  $Fe_2Si_2O_6$  (Fs), ejemplo  $En_{20}Fs_{38}Wo_{42}$ .

nombre de los minerales cuyas composiciones más se les aproximan. Las 20 especies de piroxenos están agrupadas en seis subdivisiones químicas basándose en la ocupación del catión en los huecos M2 y en la similitud cristaloquímica. Esta clasificación es una ligera modificación del esquema ampliamente usado propuesto por Deer et al. (1978).

Sin embargo, para la clasificación precisa de los piroxenos en 20 especies minerales, deben considerarse las siguientes características. En primer lugar, los piroxenos de Mg-Fe y algunos de los piroxenos de Ca son los piroxenos formadores de rocas más comunes y constituyen amplias soluciones sólidas que ocupan el cuadrilátero del sistema ternario de los piroxenos  $Ca_2Si_2O_6$  (Wo) -  $Mg_2Si_2O_6$  (En) -  $Fe_2Si_2O_6$  (Fs). Por lo tanto, estos piroxenos deben considerarse conjuntamente como piroxenos de Ca-Mg-Fe o "cuadrilaterales". En segundo lugar, los piroxenos de Na forman series de solución sólida continua con los piroxenos de Ca-Mg-Fe, constituyendo los piroxenos de Na-Ca. Tercero, la donpeacorita y kanoita en los piroxenos de Mn-Mg, johannsenita, petedunnita y esseneita en los piroxenos de Ca y la espodumena son raros de encontrar en la naturaleza y son únicos por su composición química. Por simplicidad se los considera juntos como "otros piroxenos (\*8)".

Así, todos los piroxenos están divididos en cuatro grupos químicos con el propósito de una amplia clasificación: piroxenos de Ca-Mg-Fe (**Quad**, 8), piroxenos de Ca-Na (**Ca-Na**, 2), piroxenos de Na (**Na**, 2) y "otros" piroxenos (**Otros**, 8). Las abreviaturas de los grupos y el número de las especies aceptadas en cada uno se dan entre paréntesis. **Quad** representa "cuadrilatero" para los piroxenos de Ca-Mg-Fe. Los cuatro grupos químicos están además divididos en 20 especies usando 12 componentes (el componente Wo se utiliza

\*8 La definición de "Otros" piroxenos es diferente de la dada por Cameron y Papike (1981).

Tabla 2. Nombres de minerales aceptados y subdivisiones químicas.

Nombres	Composición como miembros extremos	Composición principal como solución sólida	Grupo espacial
<b>A. Piroxenos de Mg-Fe</b>			
1. <b>enstatita (En)</b>	$Mg_2Si_2O_6$	$(Mg, Fe)_2Si_2O_6$	<i>Pbca</i>
2. <b>ferrosilita (Fs)</b>	$Fe_2^{2+}Si_2O_6$		
3. clinoenstatita			
4. clinoferrosilita			
5. pigeonita			
<b>B. Piroxenos de Mn-Mg</b>			
6. donpeacorita		$(Mn, Mg)MgSi_2O_6$	<i>Pbca</i>
7. <b>kanoita (Ka)</b>	Mn	$(Mn, Mg)MgSi_2O_6$	<i>P2/c</i>
<b>C. Piroxenos de Ca</b>			
8. <b>diópsido (Di)</b>	$CaMg$	$Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$	<i>C2/c</i>
9. <b>hendenbergita (Hd)</b>	$CaFe^{2+}Si_2O_6$		
10. augita		$(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6$	<i>C2/c</i>
11. <b>johannsenita (Jo)</b>	$CaMnSi_2O_6$		<i>C2/c</i>
12. <b>petedunnita (Pe) (a)</b>	$CaZnSi_2O_6$		<i>C2/c</i>
13. <b>essenelta (Es) (b)</b>	$CaFe^{3+}AlSiO_6$		<i>C2/c</i>
<b>D. Piroxenos de Ca-Na</b>			
14. onfacita		$(Ca, Na)(R^{2+}, Al)Si_2O_6$	<i>C2/c, P2/n</i>
15. eginna-augita		$(Ca, Na)(R^{2+}, Fe^{3+})Si_2O_6$	<i>C2/c</i>
<b>E. Piroxenos de Na</b>			
16. <b>jadelita (Jd)</b>	$NaAlSi_2O_6$	$Na(Al, Fe^{3+})Si_2O_6$	<i>C2/c</i>
17. <b>egirina (Ae)</b>	$NaFe^{3+}Si_2O_6$		
18. <b>cosmoclora (Ko)</b>	$NaCr^{3+}Si_2O_6$		
19. <b>jervisita (Je) (c)</b>	$NaSc^{3+}Si_2O_6$		
<b>F. Piroxenos de Li</b>			
20. <b>espodumena (Sp)</b>	$LiAlSi_2O_6$		<i>C2/c</i>

(Nota): Se indican el nombre, la abreviatura y la composición para cualquier piroxeno que se use como un miembro extremo de una solución sólida de piroxeno; tales miembros extremos están escritos en negrita. Las composiciones principales se dan como solución sólida. También se indican los grupos espaciales.

a) La petedunnita ha sido determinada por Essene y Peacor (1987) para la composición  $(Ca_{0.92}Na_{0.06}Mn_{0.02})(Zn_{0.37}Mn_{0.19}Fe_{0.19}^{2+}Fe_{0.12}^{3+}Mg_{0.14})_2(Si_{1.94}Al_{0.06})_2O_6$  mediante microsonda electrónica. Este mineral fue aprobado como una especie válida por la CNMMN, IMA, en 1983.

b) La essenelta ha sido determinado por Cosca y Peacor (1987) con la composición  $(Ca_{1.01}Na_{0.01})(Fe_{0.72}^{3+}Mg_{0.14}Al_{0.04}Ti_{0.03}Fe_{0.02}^{2+})(Si_{1.19}Al_{0.81})_2O_6$  mediante microsonda electrónica. Este mineral fue aprobado como una especie válida por el CNMMN, IMA, en 1985.

c) La jervisita ha sido determinada por M. Mellini et al. (1982) mediante microsonda electrónica dando la composición  $(Na_{0.43}Ca_{0.31}Fe_{0.14}^{2+})(Sc_{0.66}Fe_{0.15}^{2+}Mg_{0.19})_2Si_2O_6$ . Este mineral fue aprobado como especie válida por el CNMMN, IMA, en 1982.

para los componentes Di y Hd). Los intervalos de composición para los nombres aceptados se darán más adelante en éste informe.

Los nombres de los piroxenos pueden ser calificados por uno o más adjetivos modificativos, de acuerdo con unas reglas definidas que se describen más adelante, para especificar importantes (aunque relativamente pequeñas) desviaciones de los intervalos composicionales. Cuando el intervalo composicional de las especies minerales es grande, como en la augita, se usan uno o más adjetivos modificativos para especificar más claramente la composición (ej. augita subcálcica, augita rica en Fe).

#### *b) Aplicación de la regla del 50%*

La regla del 50% ha sido aplicada, siempre que ha sido posible, a series de solución-sólida completa entre dos términos extremos. Son las series de los piroxenos de Mg-Fe (serie enstatita - ferrosilita y serie clinoenstatita - clinoferrosilita), la serie de los piroxenos de Ca (serie diópsido - hedenbergita) y la serie de los piroxenos de Na (serie jadeita - egirina). Los nombres de las subdivisiones correspondientes a los intervalos intermedios de solución sólida, tales como broncita, hiperstena y eulita pertenecientes a la serie enstatita - ferrosilita, y salita y ferrosalita de la serie diópsido - hedenbergita han sido descartados. Sin embargo, la regla del 50% no ha sido aplicada rigurosamente a los piroxenos de Ca-Mg-Fe y a los piroxenos de Na-Ca. Los términos ampliamente aceptados tales como augita, pigeonita, onfacita y egirina - augita (\*9) se han mantenido.

#### *c) Denominación de gemas de la espodumena.*

Dos nombres, "hiddenita" y "kunzita", se usan a menudo para denominar las variedades colo-

readas de la espodumena, calidad gema, verde esmeralda (pálido) y lila respectivamente. Ellos no se aceptan como nombres formales de piroxenos, pero pueden usarse como nombres de las variedades gema.

#### *d) Relaciones con los piroxenoides.*

Los piroxenoides están íntimamente relacionados con los piroxenos por el hecho de que tienen una composición química similar y una estructura que consta también de cadenas sencillas de  $\text{SiO}_3$ . El periodo de repetición en las cadenas, que en el caso de los piroxenos es de dos tetraedros  $\text{SiO}_4$ , en el caso de los piroxenoides es de tres o más tetraedros  $\text{SiO}_4$ . Aunque tanto en los piroxenos como en los piroxenoides los huecos tetraédricos están principalmente ocupados por iones Si, en los piroxenoides los cationes más grandes son principalmente los iones Ca, Mn y  $\text{Fe}^{2+}$ . La clasificación y nomenclatura de los piroxenoides están fuera del ámbito de este informe. No obstante, los dos siguientes puntos deben de tenerse en cuenta. Primero, hay una relación polimórfica con algunos piroxenos tales como ferrosilita, hedenbergita y johannsenita. Estos muestran estructuras de tipo piroxenoides a altas temperaturas o presiones. Segundo, el componente químico wollastonita ( $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) se usa para expresar la composición de los piroxenos de Ca-Mg-Fe, aunque la wollastonita pertenece al grupo estructural de los piroxenoides.

### **4. Clasificación y nomenclatura de los piroxenos**

#### *a) Clasificaciones preliminares. Construcción del diagrama Q-J y aplicación de los datos de piroxenos.*

Antes de clasificar los piroxenos en las 20 especies enumeradas en la Tabla 2, se recomienda el siguiente procedimiento para dividirlos en cuatro grupos químicos: piroxenos de Ca-Mg-Fe (**Quad**), piroxenos de Na-Ca (**Na-Ca**), piroxenos de Na (**Na**) y otros piroxenos (**Otros**)

\*9 El nombre egirina - augita parece ser de uso más común que "augita egirínica" y "acmita - augita".

(Morimoto y Kitamura, 1983).

En este procedimiento los piroxenos se han clasificado usando el número total de cationes especificados en los huecos M (M1 y M2) sobre la base de seis oxígenos. Los huecos M1 y M2 se consideran conjuntamente como huecos M, sin tener en cuenta la preferencia de los átomos entre los dos huecos.

El número de cationes de Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup> y Na en los huecos M se sitúan en el diagrama Q-J (Fig. 2) como  $Q = Ca + Mg + Fe^{2+}$  y  $J = 2Na$ . Para subdividir el diagrama Q-J se utilizan las líneas que están representadas por las ecuaciones siguientes:

- (1)  $Q + J = 2.0$
- (2)  $Q + J = 1.5$
- (3)  $J / (Q + J) = 0.2$
- (4)  $J / (Q + J) = 0.8$

Las áreas correspondientes a los piroxenos de Ca-Mg-Fe, piroxenos de Ca-Na, piroxenos de Na y otros piroxenos están rotuladas (Fig. 2) como **Quad**, **Ca-Na**, **Na** y **Otros**, respectivamente.

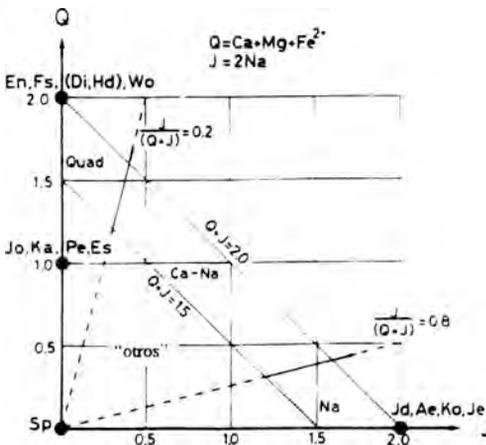


Fig. 2. Diagrama Q-J para los piroxenos, sobre el que se han señalado las posiciones de los 13 miembros extremos. Las abreviaturas y composiciones de los miembros extremos quedan expresadas en la Tabla 2.

En este diagrama, J está pensado para incluir el número total de Na y de R<sup>3+</sup>, (generalmente Al, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Sc<sup>3+</sup>) que se emparejan con el Na en la sustitución (1) mencionada en la Tabla 1. Cuando la sustitución acoplada en el piroxeno no es del Tipo (1) sino del Tipo (2) ó (3), el valor J no representa, evidentemente, los números reales de Na y R<sup>3+</sup> en las posiciones M. Sin embargo, la sustitución (3) (es decir Al-Al) hace aproximar los valores de J y Q hacia el origen del diagrama Q-J, y la sustitución (2) (es decir, Na-Ti<sup>4+</sup>) modifica los valores de J alejándolos cada vez más del eje de ordenadas Q. Por tanto, los efectos de las sustituciones (2) y (3) tienden a cancelarse entre sí dentro y en las cercanías del área del piroxeno de Na. Así, los valores J(=2Na) en los piroxenos ricos en Na representan, en una buena aproximación, el número total de Na y R<sup>3+</sup> (Al, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Sc<sup>3+</sup>) en las posiciones M.

La línea  $Q + J = 2.0$  representa el límite superior de  $Q + J$  en las posiciones M. La línea  $Q + J = 1.5$  representa el límite por debajo del cual más de la mitad de las posiciones M1 ó M2 pueden estar ocupadas por otros iones distintos de los iones Q y J. En este caso, se considera que los piroxenos pertenecen al grupo "Otros", los cuales incluyen los piroxenos de Mn-Mg y de Li, johannsenita, petedunnita y esseneita. Las ecuaciones tercera y cuarta representan las líneas que dividen el área limitada por las dos líneas  $Q + J$  arriba mencionadas en piroxenos de Ca + Mg + Fe (Quad), piroxenos de Ca-Na y piroxenos de Na. Las líneas definidas por  $J / (Q + J) = 0.2$  y  $0.8$  han sido usadas por Deer et al. (1978) y Cameron y Papike (1981).

A causa de que los piroxenos de Mn-Mg y la johannsenita (Tabla 2) tienen iones Mn ocupando más de la mitad de las posiciones M2 y M1, respectivamente, ellos aparecen a lo largo del eje Q entre los valores de Q 1.0 y 1.5 en el diagrama Q-J. Igualmente, la petedunnita y esseneita aparecen a lo largo del eje Q con su valor de Q entre 1.0 y 1.5. La espodumena se localiza en el origen del diagrama Q-J ya que

de que Q y J son cero. Así, los trece miembros extremos (Tabla 2) y la Wo están localizados en el diagrama Q-J (Fig. 2).

La aplicación de este procedimiento de clasificación para 406 análisis de piroxenos presentados en Deer et al. (1978) muestran que la mayoría de los análisis, excepto los de johannsenita y espodumena, están incluidos en el área comprendida entre las líneas  $Q + J = 2.0$  y  $1.5$ . Los 103 piroxenos de Deer et al. (1978) seleccionados por Cameron y Papike (1981), para los cuales los valores de Q son inferiores a 1.90 y el Mn es inferior a 0.08 átomos por fórmula unidad, están representados en el diagrama Q-J de la Fig. 3. El piroxeno 'CaMgTAI' (Cameron y Papike, 1981) está incluido en el área de Quad como se verá más adelante (Tabla 3, N° 1). Sólomente veinte análisis de los 406 representados caen ligeramente por encima de la línea  $Q + J = 2.0$ , y la mayoría de ellos muestran un número no usual de cationes. Los resultados de la clasificación de los piroxenos en los cuatro grupos químicos, obtenidos mediante este procedimiento,

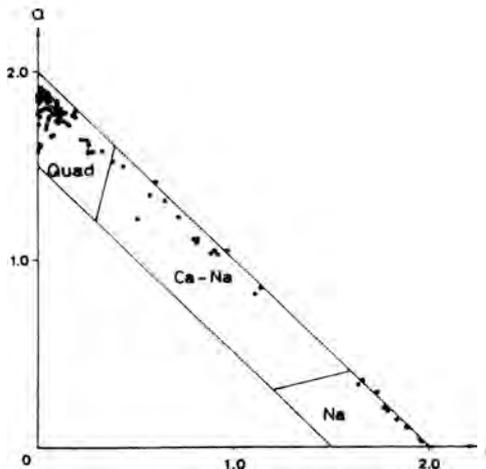


Fig. 3. Los 103 piroxenos de Deer et al. (1978) seleccionados por Cameron y Papike (1981) representados sobre el diagrama Q-J. Para estos piroxenos los valores de Q son menores de 1.90 y el Mn es menor de 0.08 átomos por fórmula unidad.

están casi en completo acuerdo con los resultados obtenidos por Deer et al. (1978) y por Cameron y Papike (1981). Se ha encontrado que unos pocos piroxenos poco frecuentes, con Mn inferior a 0.08 átomos para la fórmula química unidad, caen fuera del área comprendida entre las líneas  $Q + J = 2.0$  y  $Q + J = 1.5$  en el diagrama Q-J. La clasificación de estos piroxenos poco frecuentes se discutirá más adelante.

Los piroxenos que caen en el área entre  $Q + J = 2.0$  y  $Q + J = 1.5$  tienen componentes distintos de los iones Q y J en menos del 25% de las posiciones M. Por consiguiente, podemos clasificar tales piroxenos sobre la base de los componentes normalizados Q y J, despreciando los efectos de los otros componentes. Para la clasificación que se da a continuación se adoptan los siguientes procedimientos:

- 1) Los piroxenos en el área Quad están clasificados, sobre el diagrama Wo-En-Fs, en el cuadrilátero de piroxenos con átomos Ca, Mg y Fe ( $= \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}$ ) normalizados.
- 2) Los piroxenos en el área Na son jadeita, egirina, cosmocloro y jervisita. Puesto que el cosmocloro y la jervisita muestran poca o ninguna solución sólida hacia los otros miembros extremos, no juegan ningún papel en la clasificación. La jadeita y la egirina están clasificados sobre el diagrama Quad-Jd-Ac junto con los piroxenos de Ca-Na, egirina - augita y onfacita.

#### b) Clasificación de los piroxenos de Ca-Mg-Fe "cuadrilaterales".

Los piroxenos formadores de rocas más comunes son los de Ca-Mg-Fe, los cuales forman amplios intervalos de solución sólida y pueden quedar expresados por el sistema de piroxenos cuadrilaterales de  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (En) -  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$  (Fs) -  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (Di) -  $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$  (Hd). Los piroxenos de Ca-Mg-Fe incluyen variedades que tienen simetría rómbica. Estos piroxenos están constituidos esencialmente por una serie química simple  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , en contraste con los clinopiroxenos que tienen

amplios intervalos de composición química. Por consiguiente, los piroxenos de Ca-Mg-Fe están definidos sobre la base de la simetría y de las cantidades relativas de  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (Wo),  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (En) y  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$  (Fs). Los intervalos de composición de los clinopiroxenos y ortopiroxenos están indicados en las Figuras 4 y 5, respectivamente, donde la composición está normalizada para  $\text{Ca} + \text{Mg} + \sum\text{Fe} = 100$  con  $\sum\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$  (\*10).

La distinción entre augita y pigeonita en los

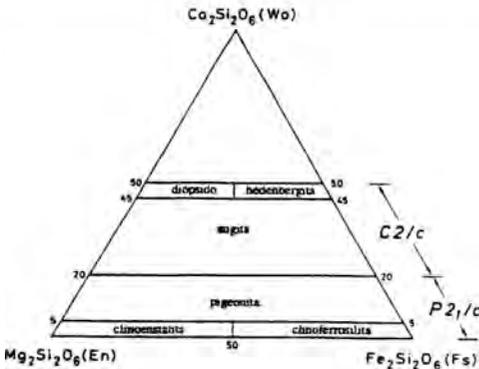


Fig. 4. Intervalos de composición de los clinopiroxenos de Ca-Mg-Fe con los nombres aceptados.

\*10 Para la nomenclatura de los piroxenos de Ca-Mg-Fe, la normalización debe hacerse para  $\text{Ca} + \text{Mg} + \sum\text{Fe} = 100$ , en donde  $\sum\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}$ . De ahora en adelante el porcentaje de moles de los componentes extremos se usa siempre sin remarcar y se representa simplemente por un %. Si el porcentaje de moles de los componentes cuadrilaterales están calculados a partir del porcentaje atómico de Ca respecto de los cationes totales en los lugares M, ningún piroxeno contendría más del 50% de  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ . Sin embargo, si el Ca, Mg y Fe están normalizados, o calculados como  $100 \text{ Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \sum\text{Fe})$ ,  $100 \text{ Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \sum\text{Fe})$  y  $100 \sum\text{Fe}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \sum\text{Fe})$ , respectivamente, entonces algunas augitas podrían estar situadas en el diagrama triangular Wo - En - Fs por encima de la línea del 50% de  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ . Cuando el punto en el diagrama está muy cercano o fuera del límite  $Q + J = 1.5$ , debe considerarse el efecto de los componentes johannsenita y petedunita. Si el efecto es despreciable los piroxenos deben considerarse como que tienen una composición no usual y deben estar referidos en la sección de piroxenos no usuales.

piroxenos de Ca-Mg-Fe es esencialmente estructural, siendo sus grupos espaciales  $\text{C2}/c$  y  $\text{P2}_1/c$  respectivamente. Hay una laguna de miscibilidad entre la augita y la pigeonita, y muchos piroxenos con un 15-25% de Wo han confirmado ser una mezcla de los dos. La augita con menos del 25% de Wo se denomina augita subcálcica. Cuando la pigeonita se calienta sufre una rápida transformación por desplazamiento para dar una estructura  $\text{C2}/c$  la cual no puede mantenerse al ser enfriada rápidamente. La augita no presenta este tipo de transformación.

El ortopiroxeno más rico en Ca contiene aproximadamente un 5% de Wo. La forma de enstatita de alta temperatura tiene grupo espacial  $\text{Pbcn}$  y puede expresarse como "enstatita -  $\text{Pbcn}$ ". Esta forma no es estable al enfriar

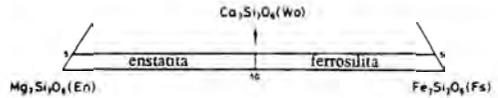


Fig. 5. Intervalos de composición de los ortopiroxenos con los nombres aceptados.

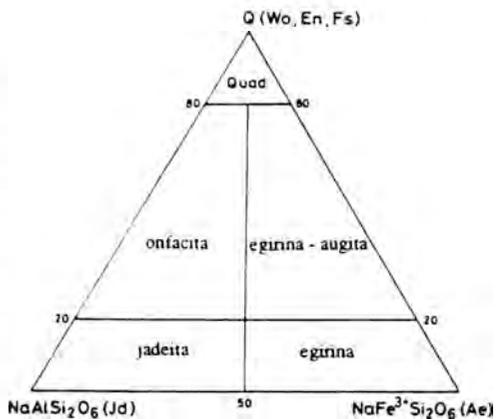


Fig. 6. Piroxenos de Ca-Mg-Fe y piroxenos de Na con los nombres aceptados. Quad representa el área de los piroxenos de Ca-Mg-Fe (véase Fig. 4).

Tabla 3. Composición química y clasificación de ocho piroxenos no usuales.

a) Grupo rico en Ca relacionado con S3 y S4					b) Grupo rico en Na relacionado con S2			
	1) 320-8 (406-16)	2) 403-3	3) D y S(a)	4) T y R(b)	5) 488-9	6) 491-14	7) 492-19 C y G(d)	8) C y G(d)
Si	1.433	1.506	1.434	1.196	1.994	2.024	2.026	2.009
Al	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.02	2.03	2.01
Al	0.577	0.494	0.566	0.804	0.032	0.000	0.000	0.000
Al	0.091	0.171	0.306	0.186	0.000	0.021	0.098	0.348
Ti <sup>4+</sup>	0.165	0.065	0.022	0.111	0.265	0.023	0.227	0.104
Ti <sup>3+</sup>			0.394					
Fe <sup>2+</sup>	0.128	0.158	0.218		0.458	0.728	0.192	0.031
Mg	0.385	0.570	0.408	0.289	0.150	0.070	0.070	0.168
Fe <sup>3+</sup>	0.229	0.063	0.060	2.00	0.107	0.113	2.00	0.420
Mn	0.005	0.007	0.005		0.003	0.006	0.021	0.011
Ca	0.992	0.975	0.979	1.021	0.083	0.155	0.152	0.361
Na	0.006	0.007	0.002		0.933	0.872	0.794	0.610
K	0.000	0.001				0.009		0.006
Q	1.61	1.61	1.45	1.31	0.34	0.34	0.64	0.89
J	0.01	0.01	0.00	0.00	1.87	1.74	1.58	1.22
Nombres	diópsido férico titánico subsilícico	diópsido férico aluminico subsilícico	diópsido férico aluminico subsilícico	piroxeno titánico aluminico subsilícico	egirina ferroso magnésica titánica	egirina ferroso cálcica	augita- egirina titánica	on facta ferroso titánica
Nombres en la literatura	bitanaugita (320-8) fassaita bitanifera (406-16) CaMgTAL (C y P)(c)	fassaita	fassaita	bitanaugita	egirina titánica	augita- egirina	augita- egirina titánica (492-19) egirina titánica (C y G)(d)	on facta ferroso titánica

Relación de los componentes:

- 1)  $(Wo_{22}En_{12}Fs_{10})_{14}S4(Mg)_{11}S4(Fe)_{14}Es_{10}S3(Al)_1$
- 2)  $(Wo_{28}En_{27}Fs_{21})_{31}S3(Al)_{11}Es_{11}S4(Mg)_{12}S4(Fe)_2$
- 3)  $(Wo_{28}En_{27}Fs_{21})_{14}S3(Al)_{11}Es_{11}S4(Mg)_1$
- 4)  $S3(Ti)_{11}S4(Mg)_{22}(Wo_{11}Fs_{10})_{20}S3(Al)_{11}$

Relación de los componentes:

- 5)  $Ae_{10}S2(Mg)_{20}S2(Fe)_{20}A_1$  (\*)
- 6)  $(Ae_{10}Jd_{10}Wo_{10}Fs_{10}En_{10})_{20}S2A_1$
- 7)  $(Ae_{10}Jd_{10}Fs_{10}Wo_{10}En_{10})_{11}S2(Fe)_{11}S2(Mg)A_1$
- 8)  $(Jd_{10}Ae_{10}Wo_{10}Fs_{10}En_{10})_{11}S2(Fe)_{11}S2(Mg)A_1$

(Nota): Los números tales como 320-8, etc., representan páginas y número de análisis en Deer et al. (1978). Otras referencias están en el texto. Con la excepción de 320-8 (= 406-16), todos los análisis de Deer et al. (1978) en esta tabla no están incluidos en los 103 análisis seleccionados de Cameron y Papike (1981). Todos los piroxenos se muestran en la Tabla con sus números en el diagrama Q-J (Fig. 7). S2, S3 y S4 representan los siguientes componentes en las sustituciones (2), (3) y (4) respectivamente: S2 =  $Na R_{0.5}^{2+} Ti_{0.5}^{4+} Si_2O_6$ , S3 =  $Ca R^{3+} Al SiO_6$  y S4 =  $Ca R_{0.5}^{2+} Ti_{0.5}^{4+} Al Si_2O_6$ . Para indicar expresamente los iones R en estos componentes, se usa la notación S(R) tal como S2(Mg) y S3(Al). S3(Fe) es un nuevo piroxeno, esseneita (Es).

(a) Devine y Sigurdsson (1980), Tabla 1 para la fassaita.

(b) Tracy y Robinson (1977), Tabla 3. Análisis I para el piroxeno del meteorito Allende (Mason, 1974).

(c) Cameron y Papike (1981), Tabla A3. Análisis 320-8 y 406-16.

(d) Curtis y Gittins (1979), Tabla 2. Análisis 5 para el N° 7 y Tabla 5, Análisis 5 para el N° 8.

(e) Δ representa los componentes minoritarios, algunos de los cuales tienen relaciones de metales no usuales para la estructura del piroxeno.

rápido y no se ha encontrado en la naturaleza. "Protoenstatita" ha sido usado convencionalmente para describir esta forma, pero este nombre no se ha adoptado como nombre mineral. El valor de Wo de la "enstatita - Pbcn" no excede del 2% y el de En comúnmente sobrepasa el 90%. Así, el campo de composición de la "enstatita - Pbcn" es

diferente del de la enstatita - Pbcn.

c) Clasificación de los piroxenos de Na y de Ca-Na.

Los piroxenos de Na, jadeita y egirina, contienen, por lo común, más del 90% del componente  $NaAlSi_2O_6$  o del  $NaFe^{3+}Si_2O_6$  respecti-

vamente, pero no contienen ni componente Ko ni Je. Puesto que el cosmocloro es un constituyente accesorio raro de algunos meteoritos de hierro, y sólo se conoce una localidad terrestre en la que aparezca el cosmocloro y otra en la que se encuentra la jervisita, estas dos especies están tratadas separadamente en la clasificación de los piroxenos de Na. Sin embargo, jadeita y egrina, muestran una extensa solución sólida con los piroxenos de Ca-Mg-Fe, especialmente con las series diópsido-hedenbergita y augita, dando lugar a los piroxenos de Ca-Na. Los piroxenos de Na y de Ca-Na están clasificados sobre el diagrama Quad-Jd-Ae (Fig. 6) con componentes normalizados (\*11) Q(Wo+En+Fs), Jd y Ae. Las divisiones entre los piroxenos de Ca-Mg-Fe, piroxenos de Na-Ca y piroxenos de Na están definidas de modo arbitrario a 20% y 80% de Q=(Wo+En+Fs). La onfacita muestra una transición polimórfica  $\underline{C2/c} \rightleftharpoons \underline{P2/n}$ , y ambos polimorfos  $\underline{C2/c}$ , de alta temperatura, y  $\underline{P2/n}$ , de baja temperatura, aparecen en la naturaleza. La onfacita puede dividirse así en dos subespecies: onfacita -  $\underline{C2/c}$  y onfacita -  $\underline{P2/n}$ . A causa de que la onfacita -  $\underline{P2/n}$  muestra una estructura de cristal único diferente de la jadeita y de la augita, se acepta como una especie de piroxeno independiente. La egrina - augita también se acepta como una especie independiente para mantener el equilibrio con la onfacita, aunque no se conoce que se presente con la estructura  $\underline{P2/n}$ . La clasificación de los piroxenos de Ca-Na de Essene y Fyfe (1967) no se ha seguido en este informe.

#### d) Clasificación de otros piroxenos

Los piroxenos correspondientes al área de

\*11 Para normalizar los componentes Q, Jd y Ae, la suma de Ca + Mg + Fe<sup>3+</sup> + 2Na en las posiciones M deben estar ajustados al total 100%. Para ello el porcentaje de 2Na normalizado debe dividirse por la relación Al/Fe<sup>3+</sup> para dar la relación Jd/Ae. Así, Q + Jd + Ae deben dar siempre 100%. Cuando el punto en el diagrama Q-J esté significativamente fuera del límite Q + J = 2.0, debe tenerse en cuenta el efecto de sustitución (2), como en la sección de los piroxenos no usuales.

“Otros” y que con más frecuencia se encuentran en la naturaleza son la johannsenita (CaMnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), la petedunnita (CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) y la espodumena (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (Fig. 2). Recientes investigaciones de piroxenos naturales portadores de Mn han dado dos nuevos minerales, la kanoita y su dimorfo la donpeacorita (Mn,Mg)MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, que parece que forman una solución sólida con la En (Peterson et al., 1984). Ellos también se encuentran en el área de “Otros”. Estos resultados sugieren un posible cuadrilátero de piroxenos en el diagrama Mn-Mg-Fe. La esseneita (Ca,Fe<sup>3+</sup>AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) es el primer piroxeno con sustituciones (3) como las descritas en la Tabla 1.

#### e) Clasificación de piroxenos poco frecuentes

Varios piroxenos con composiciones químicas no usuales (Tabla 3) aparecen fuera del área comprendida entre las líneas Q + J = 2.0 y Q + J = 1.5 en el diagrama Q - J, aunque no pertenecen al grupo de “Otros” piroxenos mencionados anteriormente (Fig. 7). Contie-

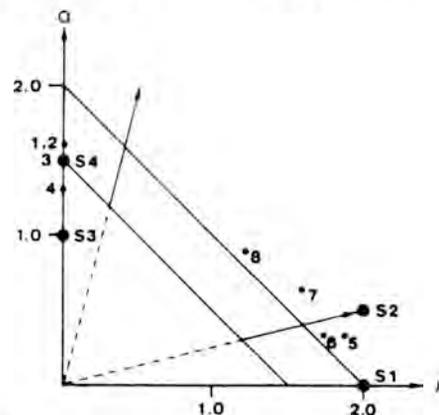


Fig. 7. Diagrama Q-J para ocho piroxenos no usuales con valores de Q menores de 1.52 y de Mn menor de 0.08 átomos por fórmula unidad (Tabla 3). Los componentes formados por las sustituciones (1) a (4), como se indica en la Tabla 1, están situados en el diagrama. Ellos representan las siguientes composiciones: S1 = Na R<sup>3+</sup> Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, S2 = Na R<sub>0.5</sub><sup>2+</sup> Ti<sub>0.5</sub><sup>4+</sup> Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, S3 = Ca R<sup>3+</sup> Al SiO<sub>6</sub> y S4 = Ca R<sub>0.5</sub><sup>2+</sup> Ti<sub>0.5</sub><sup>4+</sup> Al SiO<sub>6</sub>.

nen grandes cantidades de componentes químicos indicados en las sustituciones (2), (3) y (4) mencionadas en la Tabla 1.

Estos piroxenos pueden dividirse en dos grupos: en primer lugar los piroxenos ricos en Ca con los componentes  $\text{Ca R}^{3+} \text{Al SiO}_6$  (S3, Fig. 7) y  $\text{Ca R}_{0.5}^{2+} \text{Ti}_{0.5}^{4+} \text{Al SiO}_6$  (S4, Fig. 7) que representan las sustituciones (3) y (4), respectivamente, y en segundo lugar los piroxenos ricos en Na con el componente  $\text{Na R}_{0.5}^{2+} \text{Ti}_{0.5}^{4+} \text{Si}_2\text{O}_6$  que representa la sustitución (2) (Fig. 7). El primero muestra una importante deficiencia de átomos de Si tal como  $\text{Si} < 1.60$  en la fórmula estándar, dando lugar a que el valor de Q sea próximo o inferior a 1.5 (S4 en la Fig. 7). El último grupo aparece fuera de la línea  $Q+J=2.0$  aproximándose al punto S2 en la Fig. 7. Todos estos piroxenos no usuales están clasificados utilizando los nombres de los piroxenos aceptados y el adjetivo modificativo mencionado anteriormente, excepto para el piroxeno de Allende (Tabla 3, N° 4) que se llamó piroxeno silíceo aluminico titanífero.

El piroxeno de Allende (N° 4) contiene 39% del componente  $\text{CaR}^{3+} \text{AlSiO}_6$  (donde  $\text{R}^{3+} = \text{Ti}$ ) y puede considerarse como un mineral nuevo. No obstante, hemos decidido usar en este informe únicamente los nombres aceptados y si una especie no ha sido aún aprobada, usaremos el nombre piroxeno como en el caso del N° 4 de la Tabla 3. Los nombres usados en la literatura para los piroxenos no usuales se dan en la Tabla 3 comparándolos con los de este informe. El piroxeno "CaMgTAI" (N° 1) es el diópsido de acuerdo con esta clasificación.

### 5. Adjetivos modificativos.

Los adjetivos modificativos del nombre de los minerales se usan para indicar cantidades no usuales de constituyentes químicos. Con objeto de definir cuantitativamente las cantidades no usuales para el grupo de los piroxenos, en la Tabla 4 se dan las composiciones extre-

Tabla 4. Composiciones químicas extremas de piroxenos en Deer et al. (1978).

	Piroxenos de Mg-Fe	Piroxenos de Ca	Piroxenos de Na
Si	1.76 (42-9)	1.44 (320-8) <sup>1</sup>	1.94 (488-9)
Al <sup>3+</sup>	0.24 (42-9)	0.56 (320-8)	0.07 (488-8)
Fe <sup>2+</sup>	0.04 (49-8)	0.09 (320-11)	0.02 (488-9)
Al <sup>3+</sup>	0.15 (49-6)	0.35 (320-11)	0.98 (464-1)
Ti <sup>4+</sup>	0.04 (40-30)	0.17 (320-8) <sup>2</sup>	0.27 (488-9) <sup>1</sup>
Fe <sup>3+</sup>	0.12 (170-8)	0.37 (321-5) <sup>1</sup>	0.97 (487-1)
Mg <sup>2+</sup>	1.96 (41-1)	1.27 (208-4)	0.15 (488-9)
Fe <sup>2+</sup>	1.72 (47-33) <sup>3</sup>	1.09 (220-13)	0.11 (488-9)
Mn <sup>2+</sup>	0.27 (45-21) <sup>4</sup>	0.36 (217-5) <sup>7</sup>	0.03 (487-4)
Cr <sup>2+</sup>	0.02 (36-9)	0.06 (207-11)	
Ni <sup>2+</sup>		0.003 (317-1)	
Zn <sup>2+</sup>		0.21 (216-11) <sup>1</sup>	
Ca <sup>2+</sup>	0.26 (169-2)	1.03 (202-4)	0.16 (466-14)
Na <sup>+</sup>	0.10 (169-2)	0.31 (323-7)	0.98 (464-1)

(Nota): El número de cationes por fórmula unidad, corresponde a valores mínimos para el Si y valores máximos para otros cationes. Los números en negrita corresponden a los elementos constituyentes principales. Los números entre paréntesis tales como 42-9, etc., indican las páginas y número de análisis en Deer et al. (1978). Otras referencias están en el texto.

(1) Tabla 3, No 1. Tabla 3, No 4; Piroxeno del meteorito Allende 1.20 (Mason, 1974; Tracy and Robinson, 1977).

(2) Análisis de microsonda electrónica 0.252 y 0.282, mitad de  $\text{Ca R}_{0.5}^{2+} \text{Ti}_{0.5}^{4+} \text{AlSiO}_6$  (S4) (Tracy and Robinson, 1977; Robinson, 1980).

(3) Tabla 3, No 5. Mitad de  $\text{NaR}_{0.5}^{2+} \text{Ti}_{0.5}^{4+} \text{SiO}_6$  (S2).

(4) 406-15 0.67, omitidos a causa de posibles errores en los análisis químicos.

(5) Análisis por microsonda electrónica 1.880 (Jaffe et al., 1978).

(6) Análisis por microsonda electrónica 0.301 (Robinson, 1980), kanoite 1.04 (Kobayashi, 1977).

(7) Johannsenita 0.963 (417-2).

(8) cosmocloro 0.90 (522-1).

(9) Petedunnita 0.37 (Tabla 2, nota a).

mas de los mismos y se muestran los valores de los cationes principales, así como los de los cationes accesorios. Para la construcción de esta tabla se han utilizado fundamentalmente los datos de Deer et al. (1978) y la tabla de Robinson (1980).

Para que un elemento se considere como modificativo deberá estar presente, como regla general, en una cantidad superior a 0.1 átomos (ó 0.01 átomos para elementos menos abundantes) en la fórmula química estándar de 6 oxígenos ó 4 átomos metálicos (Tabla 5), dependiendo del contenido máximo expresado

en la Tabla 4.

Los sufijos son los propuestos por Schaller (1930) y adaptados por la CNMMN (Nickel y Mandarino, 1987). El sufijo ico se usa para los estados de alta valencia (ej. férrico) o para un elemento de valencia invariable (ej. lítico). El sufijo -oso implica el estado de valencia más bajo (ej. ferroso). Se recomienda que tales modificativos nunca se usen para los cationes principales normalmente contenidos en el mineral nombrado, por ejemplo, augita cálcica, onfacita aluminica, y augita-egirina sódica, en los que los modificativos son obviamente superfluos.

**Tabla 5.** Lista de adjetivos modificativos para ser usados en los nombres de piroxenos.

Catión	Contenido <sup>*1</sup>	Nombre
Al <sup>3+</sup>	>0.10	aluminico
Ca <sup>2+</sup>	>0.10	cálcico
Cr <sup>3+</sup>	>0.01	crómico
Fe <sup>2+</sup>	>0.10	ferroso
Fe <sup>3+</sup>	>0.10	férrico
Li <sup>+</sup>	>0.01	lítico
Mg <sup>2+</sup>	>0.10	magnésico
Mn <sup>2+</sup>	>0.10	manganeso
Mn <sup>3+</sup>	>0.01	mangánico
Na <sup>+</sup>	>0.10	sódico
Ni <sup>2+</sup>	>0.01	níqueloso
Si <sup>4+</sup>	<1.75	subsilícico
Ti <sup>3+</sup>	>0.01	titanoso
Ti <sup>4+</sup>	>0.10	titánico
Zn <sup>2+</sup>	>0.01	cincico

(Nota): El límite del contenido está determinado basándose en los valores listados en la Tabla 4.

\*1 Número de cationes por fórmula unidad M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>T<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Si el nombre del mineral mismo implica la presencia de ciertos cationes, no deberán utilizarse los adjetivos modificativos correspondientes ("subsilícico" es una excepción).

Si de un elemento hay menos cantidad de la requerida como para poder utilizarlo como adjetivo modificativo (ej. se usa "aluminico" si la cantidad presente es >0.10 de Al de acuerdo con la Tabla 5) y, sin embargo interesa resaltar su elevado contenido, se puede utilizar un modificativo tal como "con aluminio". Este segundo tipo de modificativo podría también usarse (1) si se dispone solamente de un análisis incompleto que impida el cálculo de la fórmula química total o (2) para piroxenos en donde el estado de valencia de un catión no

se conozca. En relación con el contenido de Si en los piroxenos, se sugiere que Si < 1.75 es un límite adecuado para usar el término subsilícico aunque debe tenerse en cuenta que el límite Si < 5.75 para subsilícicos en los anfíboles corresponde a Si < 1.5 para los piroxenos.

En algunos casos, particularmente para la serie de la augita, es conveniente usar los siguientes adjetivos modificativos: rica en hierro, rica en magnesio y subcálcica. El uso de prefijos, con o sin guión, para nombrar un mineral es incorrecto y debe evitarse (Nickel y Mandarino, 1987) porque podría dar lugar a que el mineral se clasificara alfabéticamente por el prefijo en vez de por su propio nombre. Por ello términos tales como "ferropigeonita", "ferro-augita", etc., no deben usarse como nombres de minerales.

A menudo es útil dar el grupo espacial del mineral, especialmente cuando puede encontrarse en dos o más formas. Por ejemplo, podríamos distinguir entre las dos formas de la onfacita añadiendo el símbolo del grupo espacial, es decir, onfacita C2/c, onfacita P2/n o añadiendo el símbolo del tipo de red, por ejemplo, onfacita - C, onfacita - P (Bailey, 1977).

## 6. Nombres de piroxenos obsoletos.

En la Tabla 6 se relacionan los nombres de 105 piroxenos o piroxenos alterados que han sido formalmente descartados por la C.N.M.M.N. y son por lo tanto obsoletos. El nombre preferido está en la misma tabla.

**Tabla 6.** Nombres obsoletos de piroxenos.

acmite = *aegirine* = *egirina*  
 aegirite (aegyrite) = *aegirine* = *egirina*  
 aegerine-hedenbergite = *augite* = *augita*  
 agalite = probably *enstatite* partly altered to talc = *probablemente enstatita parcialmente alterada a talco*  
 aglaite = altered *spodumene* = *espodumena alterada*

- adalite = *diopside* = *diópsido*  
 alkali augite = *aegirine-augite* = *augita-egirina*  
 amblystegite = *enstatite* = *enstatita*  
 anthochroite = *augite* = *augita*  
 asteroite = iron-rich *augite* = *augita rica en hierro*  
 baikalite = *diopside* = *diópsido*  
 bastite = *enstatite* which has altered to serpentine, talc, or perhaps anthophyllite = *enstatita* que se ha alterado a serpentina, talco, o quizás anfilita  
 blanfordite = manganian *aegirine-augite* = *augita-egirina* manganesa  
 bronzite = *enstatite* = *enstatita*  
 calc-clinobronzite = *pigeonite* = *pigeonita*  
 calc-clinoenstatite = *pigeonite* = *pigeonita*  
 calc-clinohypersthene = *pigeonite* = *pigeonita*  
 calc-pigeonite = subcalcic *augite* = *augita* subcálcica  
 canaanite = *diopside* = *diópsido*  
 chladnite = *enstatite* = *enstatita*  
 chloromelanite = *omphacite* or *aegirine-augite* = *onfacita* o *augita-egirina*  
 chrome-acmite = chromian *aegirine* = *egirina* crómica  
 chrmejadeite = chromian *jadeite* = *jadeita* crómica  
 clinohypersthene = *clinoenstatite* or *clinoferrosilite* = *clinoenstatita* o *clinoferrosilita*  
 coccolite (kokkolith) = iron-rich *augite* = *augita* rica en hierro  
 cymatolite = altered *spodumene* = *espodumena* alterada  
 diacrasite = altered *enstatite* = *enstatita* alterada  
 diallage = *diopside* which has altered or which has good (100) parting; also used for alteration products of other pyroxenes = *diópsido* que se ha alterada o que tiene una partición (100) buena; también se usa para denominar productos de alteración de otros piroxenos  
 diposidjadeite = *omphacite* = *onfacita*  
 endiopside = magnesium-rich *augite* = *augita* rica en magnesio  
 enstatite-diopside = magnesium-rich *augite* = *augita* rica en magnesio  
 eulite = *ferrosilite* = *ferrosilita*  
 eulyssite = *ferrosilite* = *ferrosilita*  
 fassaite = ferrian aluminian *diopside* or *augite* = *diópsido* aluminico ferrico o *augita*  
 fedorovite = *diopside* = *diópsido*  
 ferroaugite = *augite* = *augita*  
 ferrohedenbergite = *augite* = *augita*  
 ferrohyperssthene = *ferrosilite* = *ferrosilita*  
 ferro-johannsenite = iron-rich *johannsenite* = *johannsenita* rica en hierro  
 ferropigeonite = iron-rich *pigeonite* = *pigeonita* rica en hierro  
 ferrosalite = *hedenbergite* = *hedenbergita*  
 ficinite = *enstatite* = *enstatita*  
 funkite = *hedenbergite* = *hedenbergita*  
 germanite = altered *enstatite* = *enstatita* alterada  
 hiddenite = *spodumene* = *espodumena*  
 hudsonite = *hedenbergite* = *hedenbergita*  
 hypersthene = *enstatite* or *ferrosilite* = *enstatita* o *ferrosilita*  
 jadeite-aegirine (jadeite-aegirite) = *jadeite* or *aegirine* = *jadeita* o *egirina*  
 jeffersonite = zirconian manganian *diopside* or *augite* = *diópsido* zincico manganeso o *augita*  
 killinite = altered *spodumene* = *espodumena* alterada  
 korea-augite = *augite* = *augita*  
 kunzite = *spodumene* = *espodumena*  
 lavroffite = *diopside* = *diópsido*  
 lavrovite = *diopside* = *diópsido*  
 lawrowite = *diopside* = *diópsido*  
 leucaugite = *diopside* = *diópsido*  
 lime-bronzite = probably *pigeonite* or *enstatite plus augite*, ("inverted" *pigeonite*) = probablemente *pigeonita* o *enstatita* más *augita* (*pigeonita* "invertida")  
 loganite = *diopside* + actinolite + talc = *diópsido* + actinolita + talco  
 lotalite = *hedenbergite* = *hedenbergita*  
 malacolite = *diopside* with good (001) parting, also *diopside* from Sala, Sweden = *diópsido* con una partición buena (001), también *diópsido* de Sala, Suecia  
 mansjoite = *augite* or *diopside* or *hedenbergite* = *augita* *odiópsido* o *hedenbergita*  
 mayaite = *omphacite* = *onfacita*  
 mellcrite = *orthopyroxene* = *ortopiroxeno*

mondradite = probably an altered *pyroxene* = probablemente un *piroxeno* alterado  
 mussite = *diopside* = *diópsido*  
 orthobronzite = *enstatite* = *enstatita*  
 orthoenstatite = *enstatite* = *enstatita*  
 orthoerulite = *ferrosilite* = *ferrosilita*  
 orthoferrosilite = *ferrosilite* = *ferrosilita*  
 orthohypersthene = *enstatite* or *ferrosilite* = *enstatita* o *ferrosilita*  
 paulite = *enstatite* = *enstatita*  
 peckhamite = *enstatite* = *enstatita*  
 phastine = altered *enstatite* = *enstatita alterada*  
 picrophyll = altered *pyroxene*? = ¿*piroxeno* alterado?  
 pigeonite-augite = probably subcalcic *augite* = probablemente *augita* subcálcica  
 pitkarantite = *pyroxene*? = ¿*piroxeno*?  
 potash-aegirine = synthetic product, probably not properly characterized = producto sintético, probablemente caracterizado impropriamente  
 protheite = *augite* = *augita*  
 protobastite = *enstatite* = *enstatita*  
 pyralloite = altered *pyroxene*?, talc? = ¿*piroxeno* alterado?, ¿*talco*?  
 pyrgom = *pyroxene* = *piroxeno*  
 sahlite = *diopside* = *diópsido*  
 salite = *diopside* = *diópsido*  
 schefferite = manganoan *diopside* = *diópsido* manganeso  
 schillerspar (schillerspat) = *enstatite* which is altered to serpentine, talc, or anthophyllite = *enstatita* alterada a serpentina, talco o antofilita  
 shepardite = *enstatite* = *enstatita*  
 soda-spodumene = sodian *spodumene* = *espodumena* sódica  
 strakonitzite = altered *pyroxene*, *steatite*? = *piroxeno* alterado, *esteatita*  
 titanaugite = titanian *augite* = *augita* titánica  
 titandiopside = titanian *diopside* = *diópsido* titánico  
 titanpigeonite = titanian *pigeonite* = *pigeonita* titánica  
 trachyaugite = *augite* = *augita*  
 traversellite = *diopside* = *diópsido*  
 triphane = *spodumene* = *espodumena*

tuxtlite = *omphacite* = *onfacita*  
 uralite = pseudomorph of amphibole after pyroxenes = seudomorfo de anfíbol según piroxenos  
 urbanite = iron-rich *augite* or *egirina-augite* = *augita* rica en hierro o *egirina-augita*  
 ureyite = *kosmochlor* = *cosmocloro*  
 vanadinaugite = vanadium-bearing *augite* = *augita* portadora de vanadio  
 vanadinbronzite = vanadium-bearing *enstatite* = *enstatita* portadora de vanadio  
 vargasite = altered *pyroxene*? = ¿*piroxeno* alterado?  
 victorite = *enstatite* = *enstatita*  
 violaite = *augite* = *augita*  
 violan = magnesium-rich *augite* or *diopside* = *augita* rica en magnesio o *diópsido*

(Nota): Se relacionan los nombres de piroxenos, o nombres que se refieren a piroxenos alterados, que han sido formalmente descartados por la CNMNM. La forma original de esta Tabla fué compilada por Malcolm Ross usando las siguientes referencias: Dana (1892); Tschermak (1897); Chester (1886); Ford (1932); Winchell y Winchell (1951); Deer, Howie y Zussman (1963, 1978); Strunz (1970); y los diccionarios de términos mineralógicos no publicados de la International Mineralogical Association, que han sido utilizados desde agosto de 1974. (NT: Los nombres correctos, en inglés y castellano, están en itálica).

## Agradecimientos

Agradecemos al Profesor J.H.D. Donnay, McGill University, Montreal, que contribuyó enormemente al perfeccionamiento del informe con su cuidadosa revisión. También apreciamos las críticas y comentarios del Dr. A. Kato, National Science Museum, Tokio, Dr. M. Kitamura, Kyoto University, Kyoto y a los miembros de la Comisión de Nuevos Minerales y Nombre de Minerales, I.M.A.

## Bibliografía

BAILEY, S.W. (1977). Report of the IMA-IUCr joint committee on nomenclature. *American Mineralogist*, 62, 411-415.

- BOKIJ, G.B. y GINZBURG, J.V. (1985). The systematics of mineral species in pyroxene family. *Trans. IGG Academy of Sciences Novosibirsk*, 610, 12-35.
- CAMERON, M. y PAPIKE, J.J. (1981). Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 66, 1-50.
- CHESTER, A.H. (1886). *Catalogue of Minerals*, John Wiley and Sons, N.Y.
- COSCA, M.A. y PEACOR, D.R. (1987). Chemistry and structure of esseneite ( $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ ), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. *American Mineralogist*, 72, 148-156.
- CURTIS, L.W. y GITTINS J. (1979). Aluminous and titaniferous clinopyroxenes from regionally metamorphosed apaitic rocks in central Labrador. *Journal of Petrology*, 20, 165-186.
- DANA, E.S. (1982). *The System of Mineralogy*, 6th edition, John Wiley and Sons, N.Y.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1963). *Rock-forming minerals*. Vol. 2, First ed., Single-chain silicates, Longman, Green and Co. LTD, London.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1978). *Rock-forming minerals*. Vol. 2A, Second ed., Single-chain silicates, Longman, U.K. and John Wiley and Sons Inc., N.Y.
- DeVINE, J.D. y SIGURDSSON, H. (1980). Garnet-fassaite calc-silicate nodule from La Soufriere, St. Vicent. *American Mineralogist*, 65, 302-305.
- DOWTY, E. y CLARK, J.R. (1973). Crystal structure refinement and optical properties of a  $\text{Ti}^{3+}$  fassaite from the Allende meteorite. *American Mineralogist*, 58, 230-240.
- ESSENE, E.J. y FYFE, W.S. (1967). Omphacite in California metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 15, 1-23.
- ESSENE, E.J. y PEACOR, D.R. (1987). Petundnite ( $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ ), a new zinc clinopyroxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes. *American Mineralogist*, 72, 157-166.
- FORD, W.E. (1932). *A Textbook of Mineralogy*, John Wiley and Sons, Inc., N.Y.
- JAFFE, H.W., JAFFE, E.B. y TRACY, R.J. (1978). Orthoferrosilite and other iron-rich pyroxenes in micropertthite gneiss of the Mount Marcy area, Adirondack Mountains. *American Mineralogist*, 63, 116-136.
- KOBAYASHI, H. (1977). Kanoite,  $(\text{Mn}^{2+}\text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , a new clinopyroxene in the metamorphic rock from Tatehira, Oshima Peninsula, Hokkaido, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, 83, 537-542.
- LEAKE, B.E. y WINCHELL, H. (1978). Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist*, 63, 1023-1052.
- MASON, B. (1974). Aluminum-titanium-rich pyroxenes, with special reference to the Allende meteorite. *American Mineralogist*, 59, 1198-1202.
- MELLINI, M., MERLINO, S., ORLANDI, P. y RINALDI, R. (1982). Cascadite and jervisite, two new scandium silicates from Baveno, Italy. *American Mineralogist*, 67, 599-603.
- MORIMOTO, N. y KITAMURA, M. (1983). Q-J diagram for classification of pyroxenes. *Journal of the Japanese Association of*

- Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 78, 141 (en Japonés).
- NICKEL, E.H. y MANDARINO, J.A. (1987). Procedures involving the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names, and guideline on mineral nomenclature. *Canadian Mineralogist*, 25, 353-377.
- PAPIKE, J.J. (ed.) (1969). \Pyroxenes and Amphiboles: Crystal chemistry and phase petrology. *Mineralogical Society of America, Special Paper No. 2*.
- PETERSON, E.U., ANOVITZ, L.M. y ESENSE, E.J. (1984). Donpeacorite, (Mn,Mg)MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, a new orthopyroxene and its proposed phase relations in the system MnSiO<sub>3</sub> - MgSiO<sub>3</sub> - FeSiO<sub>3</sub>. *American Mineralogist*, 69, 472-480.
- PREWITT, C.T. (ed.) (1980). Reviews in Mineralogy, 7. Pyroxenes. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- ROBINSON, P. (1980). The composition space of terrestrial pyroxenes - Internal and external limits. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 7. 419-494.
- SCHALLER, W.T. (1930). Adjectival ending of chemical elements used as modifiers to mineral names. *American Mineralogist*, 15, 566-574.
- STRUNZ, H. (1970). *Mineralogische Tabellen*, 5 Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig K. -G., Leipzig.
- TRACY, R.J. y ROBINSON, P. (1977). Zonal titanian augite in alkali olivine basalt from Tahiti and the nature of titanium substitutions in augite. *American Mineralogist*, 62, 634-645.
- TSCHERMAK, G. (1897). *Lehrbuch der Mineralogie*, Alfred Holder, Wien.
- VIETEN, K. y HAMM, H.M. (1978). Additional notes "On the calculation of the crystal chemical formula of clinopyroxenes and their contents of Fe<sup>3+</sup> from microprobe analyses. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 71-83.
- WINCHELL, A.N. y WINCHELL, H. (1951). *Elements of Optical Mineralogy*, John Wiley and Sons, Inc., N.Y.

## DETERMINACION DE LAS CONSTANTES OPTICAS DE UN MINERAL UNIAXICO ABSORBENTE, CALCOPIRITA, A PARTIR DE LAS REFLECTANCIAS MEDIDAS SOBRE SECCIONES AL AZAR.

Celia MARCOS PASCUAL(1) y José María VIRGOS ROVIRA(2)

(1)Dpto. Geología, Univ. Oviedo C/. J. Arias de Velasco s/n. 33005, Oviedo, Asturias

(2)Dpto. Física Aplicada, Univ. Oviedo C/. Independencia s/n. 33004, Oviedo, Asturias

**Abstract.** In this paper we state the validity of the inference method (Marcos Pascual and Virgós Rovira, 1987, 1988) for determining principal optical constants ( $n$ , refractive index and  $k$ , absorption coefficient) of an uniaxial absorbing mineral, in this case chalcopyrite, for which  $n = 1,58$ ,  $n = 2,06$ ,  $k = 2,11$  and  $k = 2,38$  have been obtained.

**Key Words:** chalcopyrite, reflectance, Fourier analysis, inference, optical constants.

**Resumen.** En este trabajo se pone de manifiesto la validez del método de inferencia (Marcos Pascual y Virgós Rovira, 1987, 1988) para el cálculo de las constantes ópticas principales ( $n$ , índice de refracción y  $k$ , coeficiente de absorción) de un mineral uniaxial absorbente, calcopirita, para el que se han obtenido los siguientes resultados:

$n_w = 1,58$ ,  $n = 2,06$ ,  $k_w = 2,11$  y  $k = 2,38$ .

**Palabras Clave:** calcopirita, reflectancia, análisis de Fourier, inferencia, constantes ópticas.

### 1. Introducción

Un mineral uniaxial absorbente puede caracterizarse, entre otras propiedades, por sus reflectancias principales:  $R_w$  (reflectancia ordinaria) y  $R$  (reflectancia extraordinaria), que pueden determinarse sobre una

sección pulida paralela al eje óptico, siguiendo cualquiera de los métodos descritos por Galopin y Henry (1972).

A partir de las medidas de  $R_w$  y  $R$  obtenidas en dos medios de inmersión diferentes, con luz monocromática, pueden calcularse las constantes ópticas principales:  $n_w$  y  $n$  (índices de refracción ordinario y extraordinario) y  $k_w$  y  $k$  (coeficientes de absorción ordinario y extraordinario).

Un problema común en la obtención de las reflectancias principales es la de disponer de la sección anteriormente citada, por estar ausente o poco desarrollada en el mineral. Esta dificultad puede subsanarse disponiendo de un montaje en granos orientados en todas las direcciones del espacio.

La Reflectancia Estadística Media ( $R_e$ ), la Reflectancia Estadística Máxima ( $R_M$ ), la Reflectancia Estadística Mínima ( $R_m$ ) y la Reflectancia Estadística Natural ( $R_N$ ) del mineral se obtienen a partir de 100 valores de reflectancias al azar ( $R_i$ ), máximas ( $RM_i$ ), mínimas ( $Rm_i$ ) y naturales ( $RNi$ ), calculadas a partir de un análisis de Fourier aplicado a ocho valores de reflectancia tomados en cada una de las secciones consideradas (100 en total), por giros de la platina de  $45^\circ$ .

Aplicando el método de inferencia a los estadísticos mencionados y a otros -moda de las reflectancias al azar ( $MR_a$ ), moda de las reflectancias naturales ( $MR_n$ ), moda de las reflectancias máximas ( $MR_m$ ) y mínimas ( $MR_m$ )- se obtienen los valores de las reflectancias principales  $R_w$  y  $R$  del mineral en cuestión.

## 2. Condiciones experimentales

### 2.1. Identificación

El ejemplar de calcopirita estudiado, procedente de la colección del Dpto. de Geología de Oviedo, fue identificado por difracción de rayos X (técnica de polvo cristalino) usando un difractómetro PHILIPS PW 1410, con tubo de cobre y monocromador con cristal curvado de silicio (previo al detector) y radiación  $CuK\ 1$ . De la comparación del espaciado interplanar y las intensidades relativas del difractograma con las correspondientes a la ficha A.S.T.M. 9-423, se comprobó que se trataba de calcopirita.

Su composición química se estableció con la microsonda electrónica CAMEBAX MB1. El porcentaje de los elementos analizados, corregidos con los factores de Bence-Albee (1968), son los siguientes:

Cu ..... 32,9 %

Fe ..... 33,1 %

S ..... 34,0 %

### 2.2. Preparación de las muestras

Las medidas de reflectancia se realizaron sobre muestras granuladas de calcopirita. La preparación de las mismas, su montaje y pulido se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Marcos y Moreiras (1984).

### 2.3 Equipo de medida.-

Las medidas de reflectancia en aire se obtuvieron con el microfotómetro VICKERS

EEL, descrito por Hallimond (1970) y Bowie et al. (1977).

Las medidas de reflectancia en aceite fueron realizadas con el equipo ZEISS, descrito por López-Soler et al. (1969).

### 2.4 Procedimiento de medida.-

Los valores de reflectancia en aire y en aceite se obtuvieron con el método de rayo simple (Galopin y Henry, 1972), utilizándose como patrón una sección basal de carburo de silicio.

Para las medidas en aire se utilizó un objetivo x5 con una apertura numérica de 0,15, y para las medidas en aceite (Cargille A, ND = 1,5150 a 25°C) un objetivo Epiplan Pol oil x8 con una apertura numérica de 0,1.

En todas las medidas se mantuvo cerrado el diafragma de apertura del condensador un cuarto y se usó el diafragma de campo del iluminador de 0,1 mm.

Puesto que cada medida de reflectancia está sujeta a errores estadísticos y sistemáticos (Piller, 1977) se ha utilizado el método descrito por Marcos y Virgós (1987) para evaluar los primeros. En aire, el orden de magnitud del coeficiente  $C1$  fue de 1,5; mientras que en aceite, la utilización de la platina Lanham hizo posible que resultara despreciable al permitir corregir la falta de ortogonalidad entre la superficie a medir y el haz de luz incidente. El orden de magnitud del coeficiente  $C3$  fue insignificante en ambos casos. En cuanto a los sistemáticos, el error relativo introducido al utilizar el SiC ( $R\% \sim 20$ ) fue inferior al 1%.

## 3. Procesamiento de datos

### 3.1 Parámetros estadísticos de la calcopirita.-

El programa de ordenador AMRS (Marcos

Pascual y Virgós Rovira, 1987) ha proporcionado los parámetros estadísticos que se muestran en la Tabla 1a y 1b, en aire y en aceite respectivamente, con varios niveles de depuración (ND) de los datos experimentales.

ND	1-1	1-2	1-2	1-2	3	3
$R_a(est)$					51.0	47.3
$R_c(est)$					38.0	38.0
$C_1(lim)$		1.7	1.7	1.5		
$C_3(lim)$		0.7	0.5	0.5		
NDEF	100	66	53	46	99	71
$\bar{R}_e$	45.5	45.5	45.6	45.5	45.5	44.7
$\sigma R_i$	2.2	1.9	1.9	1.9	2.1	1.8
$\bar{R}_M$	46.2	46.1	46.2	46.1	46.2	45.3
$\sigma R_M$	1.8	1.6	1.6	1.7	1.8	1.3
$\bar{R}_m$	44.9	44.9	45.0	45.0	44.8	44.1
$\sigma R_m$	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8	1.4
$\bar{R}_N$	45.5	45.5	45.6	45.5	45.5	44.7
$\sigma R_N$	1.8	1.6	1.6	1.6	1.7	1.3
$MR_I$	45.7	46.3	46.6	46.7	45.7	45.6
$MR_M$	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	44.7
$MR_m$	43.2	43.3	45.7	43.4	43.2	43.2
$MR_N$	47.1	47.2	47.2	47.2	47.1	45.3

TABLA 1a Parámetros estadísticos de la calcopirita en aire.

ND	1-1	1-2	1-2	1-2	1-2	3	3
$R_a(est)$						36.0	33.9
$R_c(est)$						29.0	31.5
$C_1(lim)$		0.5	0.5	0.2	0.2		
$C_3(lim)$		0.2	0.1	0.2	0.1		
NDEF	100	86	67	58	47	96	66
$\bar{R}_e$	32.1	32.0	32.0	32.0	32.0	32.3	32.5
$\sigma R_i$	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	0.9	0.6
$\bar{R}_M$	32.3	32.2	32.2	32.2	32.2	32.5	32.7
$\sigma R_M$	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	0.9	0.5
$\bar{R}_m$	31.8	31.8	31.9	31.8	31.8	32.0	32.3
$\sigma R_m$	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	0.9	0.5
$\bar{R}_N$	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.3	32.5
$\sigma R_N$	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	0.9	0.5
$MR_I$	32.1	32.1	32.1	32.2	32.2	32.2	32.2
$MR_M$	32.2	32.2	32.2	32.2	32.2	32.2	32.3
$MR_m$	31.8	31.9	31.9	31.8	31.9	31.8	31.9
$MR_N$	32.4	32.3	32.3	32.3	32.4	32.4	33.0

TABLA 1b Parámetros estadísticos de la calcopirita en aceite.

En la Figura 1a se muestran los histogramas, en aire, de las reflectancias al azar (HR1), naturales (HRN), máximas (HR2) y mínimas (HR1) y los respectivos polígonos de frecuencias (RI, RN, R2, R1) con la opción 1 del nivel de depuración 1 (ND 1-1) que procesa directamente todos los valores de reflectancia medidos (800 en total). En la Figura 1b se pueden observar los polígonos e histogramas de frecuencias en aceite.

### 3.2 Inferencia de las reflectancias principales de la calcopirita

A los estadísticos obtenidos con ND 1-1 de AMRS se les aplicó los criterios de inferencia para minerales uniáxicos positivos absorbentes, Tabla 2a. Los valores de  $R_w$  y  $R_e$ , como valores centrales de sus respectivos

CRITERIOS	UNIAXICOS POSITIVOS
A1	$R_w = MR_m$
A2	$R_e = MR_M$
B1	$MR_N = \frac{R_w + R_e}{2}$
B2	$\bar{R}_e = \frac{2R_w + R_e}{3}$
B3	$\bar{R}_m = R_w$
B4	$\bar{R}_M = \frac{2R_e + R_w}{3}$

TABLA 2a Criterios de inferencia

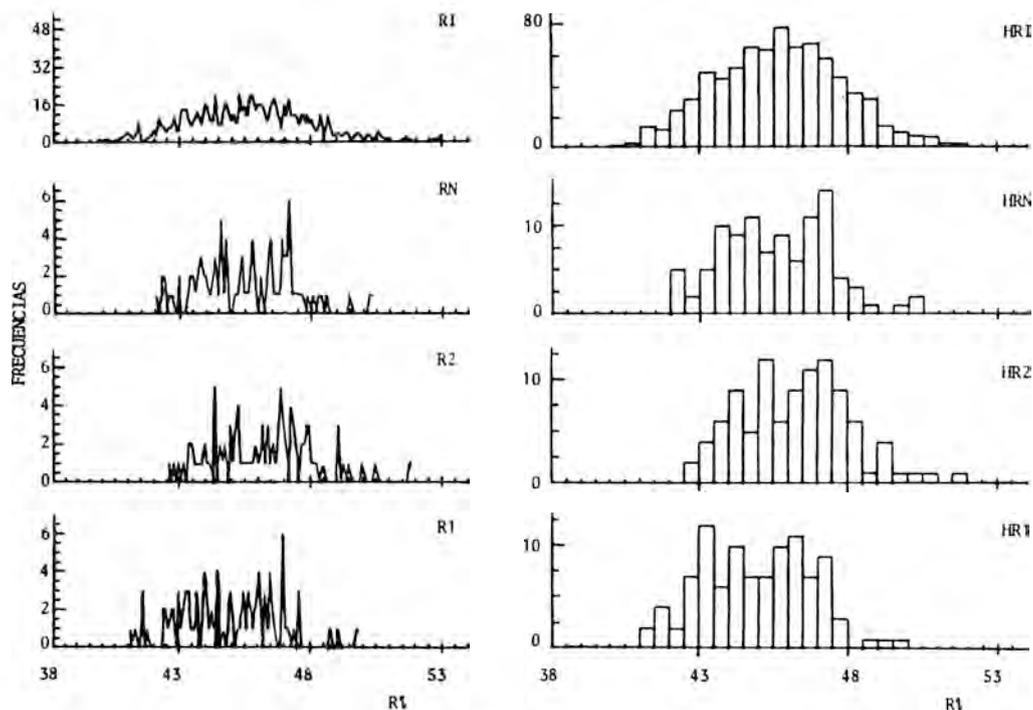


FIGURA 1a Polígonos e histogramas de frecuencias obtenidos con ND 1-1, en aire

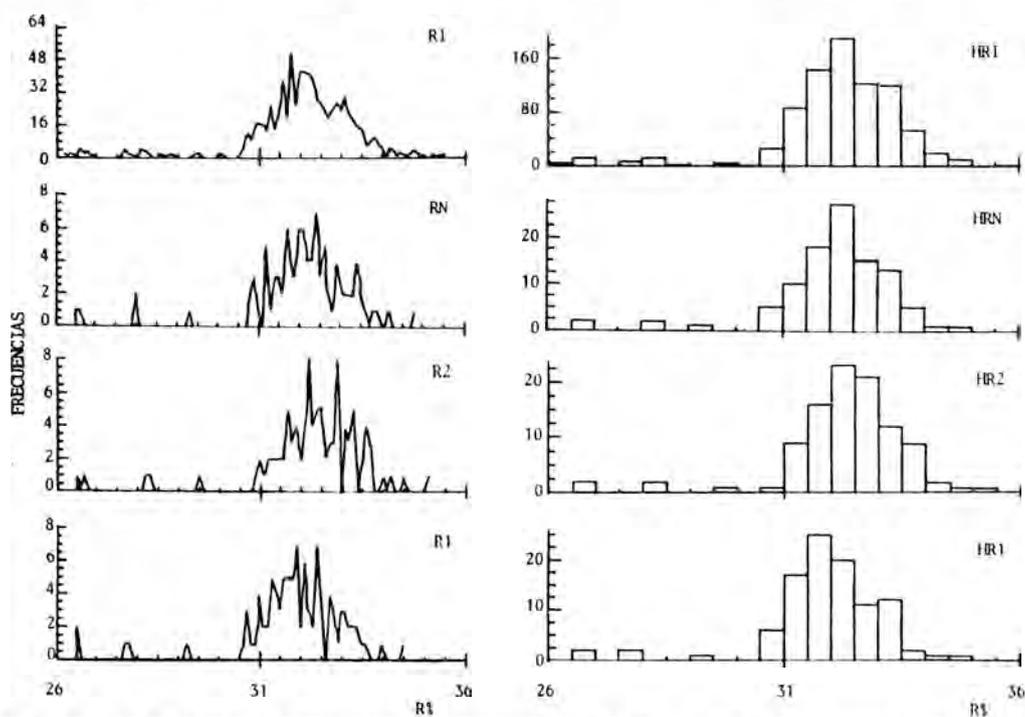


FIGURA 1b Polígonos e histogramas de frecuencias obtenidos con ND 1-1, en aceite

intervalos de confianza (Spiegel, 1970), se obtienen aplicando los criterios "tipo A" a los estadísticos  $MR_m$  y  $MR_M$ . Para que el nivel de confianza se pueda considerar del 100% se ha tomado el valor 3 para el coeficiente de confianza. Posteriormente se compararon los estadísticos  $MR_N$ ,  $R_e$ ,  $R_m$  y  $R_M$ , proporcionados por AMRS, con los inferidos por aplicación de los criterios "tipo B".

El intervalo de confianza de  $MR_N$  (aire) proporcionado por AMRS no coincide con el inferido por el criterio tipo B1. Sin embargo, es obvio que  $MR_N$  se encuentra entre los valores de  $MR_M$  y  $MR_m$ , lo que permitió considerar la clase modal de las reflectancias

naturales entre 44,5 y 46,0 ya que, en este caso, la distribución de frecuencias de las reflectancias naturales y la de las máximas es anómala (hay un número de secciones que muestran clases de reflectancias con valores erróneos, debidos al pulido o al proceso de medida).

Al tomar los valores de 47,3 y 38,0 para  $R_g = R_e$  y  $R_p = R_w$  estimados, con el ND 3 (que permite eliminar del proceso las secciones con valores de reflectancias erróneos), se observa que los valores de  $MR_N$  y  $MR_M$  son más bajos que los obtenidos con el ND 1-1 y el valor de  $MR_N$  se encuentra en el lugar esperado (HRN de la Figura 2). Por ello se ha

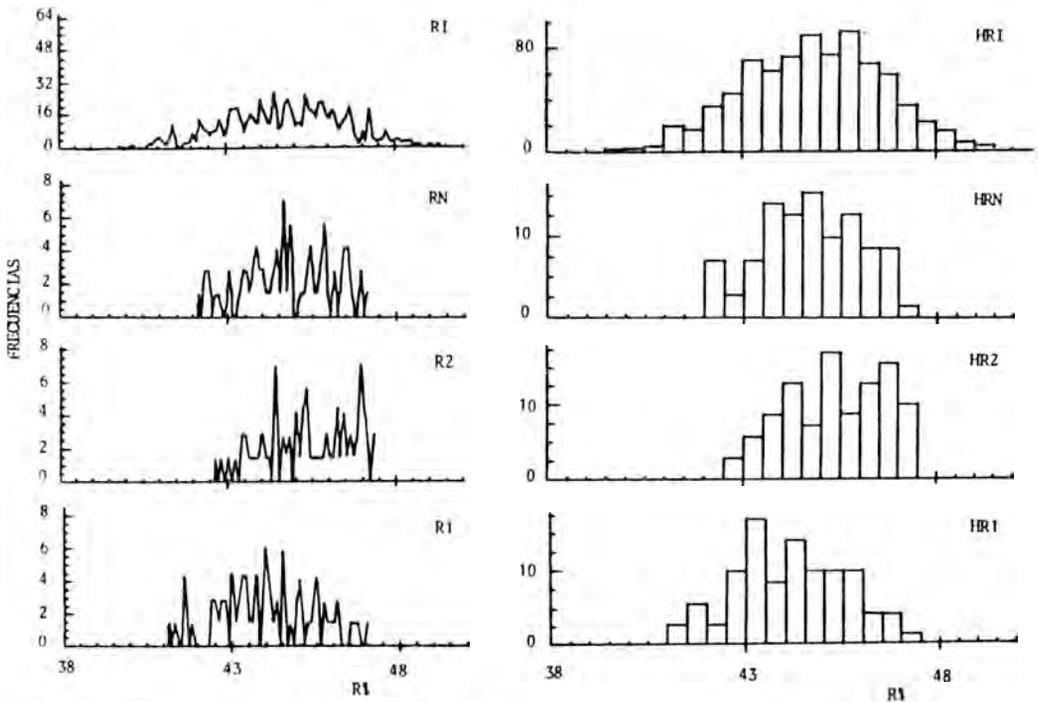


FIGURA 2 Polígonos e histogramas de frecuencias obtenidos con ND 3, en aire

- |                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| Polígonos                        | Histogramas |
| RI....reflectancias al azar....  | HRI         |
| RN....reflectancias naturales... | HRN         |
| R2....reflectancias máximas....  | HR2         |
| R1....reflectancias mínimas....  | HR1         |

realizado otra inferencia de las reflectancias principales con los datos del ND 3. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2b, en la que puede observarse que los estadísticos considerados coinciden con los inferidos.

CRITERIOS	VALORES EXPE.			2ª INFERENCIA		
	LI	VC	LS	LI	VC	LS
A1: $R_w$	42.7	43.2	43.7	42.7	43.2	43.7
A2: $R_e$	44.8	45.3	45.8	44.8	45.3	45.8
B1: $MR_N$	44.2	44.7	45.2	43.9	44.3	44.7
B2: $\bar{R}_e$	44.1	44.7	45.3	43.6	43.9	44.2
B3: $\bar{R}_m$	43.6	44.1	44.6	42.7	43.2	43.7
B4: $\bar{R}_M$	44.8	45.3	45.8	44.3	44.6	44.9

TABLA 2b Reflectancias principales inferidas por aplicación de los criterios "Tipo A" y valores experimentales e inferidos de los parámetros estadísticos por aplicación de los criterios "Tipo B" (aire) Símbolos LI límite inferior VC valor central LS límite superior

CRITERIOS	VALORES EXPE.			1ª INFERENCIA		
	LI	VC	LS	LI	VC	LS
A1: $R_w$	31.4	31.8	32.2	31.4	31.8	32.2
A2: $R_e$	32.0	32.4	32.8	32.0	32.4	32.8
B1: $MR_N$	31.8	32.2	32.6	31.8	32.1	32.4
B2: $\bar{R}_e$	31.8	32.1	32.4	31.8	32.0	32.2
B3: $\bar{R}_m$	32.0	32.3	32.6	32.0	32.2	32.4
B4: $\bar{R}_M$	31.5	31.8	32.1	31.4	31.8	32.2

TABLA 2c Reflectancias principales inferidas por aplicación de los criterios "Tipo A" y valores experimentales e inferidos de los parámetros estadísticos por aplicación de los criterios "Tipo B" (aceite)

En la Tabla 2c puede observarse que el intervalo de confianza de los estadísticos en aceite suministrados por el programa AMRS coinciden con los inferidos al aplicar los criterios "tipos A y B".

Los resultados con otros niveles de depuración del programa AMRS, en aire, son los siguientes: El ND 1-2 elimina del procesa-

miento aquellas secciones en las que los coeficientes  $C_1$  y  $C_3$  del correspondiente análisis de Fourier exceden valores límites,  $C_{1(lim)}$  y  $C_{3(lim)}$ , previamente establecidos en el programa. Con ellos se trata de eliminar del cálculo valores de reflectancias correspondientes a secciones en las que los errores de medida (faltas de ortogonalidad, ruidos de fotormultiplicador, etc.) son mayores que los permitidos.

Con este ND y distintos valores asignados a  $C_{1(lim)}$  y  $C_{3(lim)}$ , el valor para  $R_w$  es similar al obtenido como probable y aquél para  $R_e$  es similar al inferido previamente, aunque se observa que estos valores aumentan cuando disminuye el número de secciones consideradas (NDEF). De modo que no se tiene en cuenta este ND.

El nivel de depuración ND 1-2, en aceite, proporciona resultados con un comportamiento similar al observado en aire y el ND 3 proporciona resultados que podrían modificar los valores de  $R_w$  y  $R_e$  de una manera apreciable, pero el número de secciones consideradas sería menor.

#### 4. Discusión de los resultados

4.1. En Aire. Se proponen los siguientes valores:

$$R_w = 43,2 \pm 0,3$$

$$R_e = 45,3 \pm 0,3$$

como las reflectancias principales, para las que el límite del error calculado corresponde a un nivel de confianza del 95,45%.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Vendrell (1977) - $R_w = 43,5$ ,  $R_e = 45,48$ - se comprueba que ambos están incluidos en las clases modales de las reflectancias máximas, 45,0-45,5, y en las de las mínimas, 43,0-43,5; por lo tanto incluidos en el intervalo de confianza de los obtenidos por

nosotros.

Investigando los resultados obtenidos con ND 1-1 del programa AMRS se observa que los valores de las reflectancias mínimas, calculadas a partir del análisis de Fourier aplicado a los ocho valores obtenidos en cada una de las 100 secciones de mineral consideradas, tienen una desviación estándar de 1,8. Este valor tendría que ser muy pequeño ya que las reflectancias mínimas deberían coincidir en todas las secciones de un mineral uniáxico positivo, excepto pequeños errores propios del proceso de medida.

La variación de la reflectancia mínima con la orientación cristalográfica de la sección, puesta aquí de manifiesto, había sido observada por Araya et al. (1977) en un ejemplar de calcopirita del depósito El Teniente.

Varios autores (Leow, 1966; Cervelle et al., 1970; Hall et al., 1980) han intentado explicar el cambio de  $R_w$  con la dirección cristalográfica en varios minerales, teniendo en cuenta dos hipótesis: mecánica y óptica.

La simetría cristalográfica de la calcopirita - tetragonal, clase  $\bar{4}2m$  indica que pertenece a un grupo de simetría capaz de presentar actividad óptica. Hall et al. (1980) explicaron la conducta anómala de la calcopirita en base al hecho de que las constantes ópticas asociadas con  $R_w$  dependen a su vez de la naturaleza anisótropa del enlace químico. Por otra parte, la calcopirita tiene un pulido pobre en máquina de pulir. En secciones pulidas, la exfoliación paralela a (201) no es casi nunca reconocible y la paralela a (111) se desarrolla por oxidación incipiente y cementación (Ramdohr, 1980).

Teniendo en cuenta estos aspectos, por ahora difíciles de confirmar, y de acuerdo con Cervelle (Comunicación personal, 1985) no es raro que las reflectancias mínimas no coincidan en todas las secciones.

4.2. *En Aceite.* Se proponen los siguientes valores:

$$R_w = 31,8 \pm 0,3$$

$$R_e = 32,4 \pm 0,3$$

como las reflectancias principales, con el mismo límite de confianza que en el aire.

Comparando estos valores con los de Vendrell (1977):  $R_w = 32,81$ ,  $R_e = 33,91$ , se observa que el valor de  $R_w$  no está incluido en ninguna clase modal de las reflectancias al azar (R1, Figura 2) y el valor de  $R_e$  no coincide con ninguna clase modal de la distribución de las reflectancias máximas (R2, Figura 1b).

Las reflectancias mínimas calculadas por el análisis de Fourier tienen una desviación estándar mayor que el valor estimado, lo mismo que ocurre en aire.

## 5. Constantes ópticas

Las constantes ópticas  $n$  y  $k$  se han derivado de las reflectancias principales inferidas en aire y en aceite a 546 nm usando las expresiones obtenidas de las ecuaciones de Fresnel-Beer. Dichos valores son:

$$n_w = 1,58 \quad k_w = 2,11$$

$$n_e = 2,06 \quad k_e = 2,38$$

Estos valores coinciden con los de Vendrell (1977).

La birrefringencia es 0,48 y la biabsorbancia 0,27.

## 6. Conclusiones

Puede considerarse el método de inferencia como un método alternativo de los conocidos para determinar las reflectancias y las cons-

tantes ópticas principales de un mineral uniaxial absorbente, con resultados satisfactorios.

## 7. Agradecimientos

Los autores agradecen al Sr. Coto (Director del C.I.D.A., Cristalería Española de Avilés) el uso del difractor de rayos X y la microsonda electrónica; igualmente agradecen al Dr. Font Altaba la utilización del equipo fotométrico Zeiss del Dpto. de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona.

## Bibliografía

- ARAYA, R.A.; BOWELS, J.F.W. and SIMPSON, P.R. (1977).- Reflectance and composition of a single crystal of chalcopyrite from El Teniente ore deposits. *Central Chile. N. Jahrb. Miner. Mh.*, H. 10, 461-467.
- BENCE, A.E. and ALBEE, A.L. (1968).- Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.*, 76, 382-403.
- BOWIE, S.H.U. and SIMPSON, P.R. (1977).- Microscopy: Reflected Light In: Zussman (ed). *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. (2ª ed). Academic Press, London.
- CERVELLE, B., CAYE, R. ET BILLARD, J. (1970).- Détermination de l'ellipsoïde complexe des indices de cristaux uniaxiales fortement absorbants. Application à la pyrrhotite hexagonale. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 93, 72-82.
- GALOPIN, R. and HENRY, N.F.M. (1972).- Microscopic study of opaque minerals. Heffer and Sons Ltd., Cambridge. 322p.
- HALLIMOND, A.F. (1970).- The polarizing microscope. (3ª ed). Vickers, York. 302p.
- HALL, A.J.; CERVELLE, B.D. et SIMPSON, P.R. (1980).- An optical anomaly possibly due to optical activity in some uniaxial opaque ore minerals. *Mineral Mag.*, 43, 909-912.
- LOPEZ-SOLER, A. y BOSCH-FIGUEROA, J.M. (1969).- Optical characteristics of some opaque minerals. *Medd. Dan. Geol. Foren.*, 19, 3, 330-332.
- LEOW, J.H. (1966).- Reflectivity measurements of molybdenite. *Econ. Geol.*, 61, 598-612.
- MARCOS, C. y MOREIRAS, D. (1984).- Obtención de secciones pulidas en muestras granuladas utilizadas en la toma de medidas de reflectancia. *Trab. Geol.*, Univ. Oviedo, 14, 217-220.
- MARCOS PASCUAL, C. and VIRGOS ROVIRA, J.M. (1987): A new method for obtaining the principal reflectances of absorbing minerals. *Bull. Minéral*, 110, 397-408.
- MARCOS, C.; VIRGOS, J.M. and NICIEZA, C.G. (1987): An evaluation, by Fourier analysis, of some of the errors introduced in reflectance measurements. *J. Microscopy*, 146, Pt2, 163-167.
- MARCOS PASCUAL, C. and VIRGOS ROVIRA, J.M. (1988): Obtention of the principal reflectances of an absorbing uniaxial mineral, ilmenite, from reflectance measurements on random sections. *Phys. Chem. Minerals* 16, 51-54.
- PILLER, H. (1977).- Microscope photometry. Springer-Verlag, Berlin. 255p.
- RAMDOHR, P. (1980).- The ore minerals and their intergrowths. (3ª ed.). Pergamon Press, Oxford. 1207p.

SPIEGEL, M.R. (1970).- Estadística.  
McGraw-Hill. Mexico. S.A. de C.U., 59.

VENDRELL-SAZ, M. (1977).- Estudio de

las propiedades ópticas de minerales absorbentes y su relación con las propiedades electrónicas. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.



## CLASIFICACION DE GRUPOS DE COLOR A PARTIR DE SISTEMAS DE GENERADORES

\* Mariano SANTANDER, \*\* Fernando RULL, \*\* Francisco GALLARDO.

\* Departamento de Física Teórica. Facultad de Ciencias. Valladolid.

\*\* Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Valladolid.

**Abstract.**- The aim of this work is to develop a classification method for colour groups associated with a symmetry geometric group. The method uses group generators and can be easily implemented in a computer program. Examples of the results obtained up to  $N=6$  colours are given. Finally, the colour symmetry of some mosaics found in the Alhambra is analysed and discussed.

**Key words:** Colour symmetry, Crystallographic groups.

**Resumen.**- La finalidad de este trabajo es dar un método de clasificación de grupos de color asociados a un grupo geométrico dado, haciendo uso de los generadores del grupo y fácilmente implementable en ordenador. Se presentan ejemplos de los resultados obtenidos hasta 6 colores y se discute la simetría de color presente en algunos mosaicos de la Alhambra.

**Palabras clave:** Simetría de color, grupos cristalográficos.

### 1. Introduccion

En la teoría de Shubnikov, un grupo dicromático tiene la forma  $G = G_1 \cup \theta G_1$ , donde  $\theta$  es la operación de intercambio de colores, y  $G_1$  y  $G$  son grupos de simetría. La idea es: la simetría completa de una configuración bicolor incluye simetrías de la configuración ( $G_1$ ) junto con otras transformaciones que, aisladamente no son simetrías ( $G_1$ ), pero que pasan a serlo si se acompañan del intercam-

bio de colores. Excepto para los llamados grupos "grises" (si  $G_1$  y  $G_1$  tienen elementos comunes), la estructura formal del grupo de Shubnikov es un par formado por un grupo  $G$ , y un subgrupo  $G_1$  de índice 2. Cada elemento de  $G$  se describe como un par  $(g, \pi(g))$  e incluye una transformación puramente geométrica,  $g$ , y una permutación de colores  $\pi(g)$ . Si  $g \in G_1$ ,  $\pi(g) = 1$ , mientras que si  $g \in G - G_1$ ,  $\pi(g) = (12)$ .  $G$  es el grupo de simetría ordinario de la configuración si hacemos caso omiso de la distinción entre colores, mientras que  $G_1$  es el subgrupo de  $G$  cuyas transformaciones conservan cada uno de los colores. Esta reformulación de la idea de grupos dicromáticos admite varias generalizaciones. La más natural es:

**Definición:** Llamaremos grupo de color de  $N$  colores ( $G, \pi$ ) asociado al grupo  $G$  de transformaciones a una representación  $\pi: G \rightarrow S_N$  de  $G$  en el grupo de permutaciones de  $N$  elementos.

La mejor motivación de esta definición es la observación de los grabados policromáticos de Escher (ver, por ejemplo, McGillavry (1976)). En este caso  $G$  es un grupo cristalográfico plano que actúa en el plano euclídeo. Si cada punto del plano tiene un color  $i=1 \dots N$  decimos que la coloración es perfecta con respecto al grupo  $G$  si, prescindiendo del color, su grupo de simetría es  $G$  y cada elemento de  $G$  tiene asociada una permutación de los  $N$  colores, de manera que la

aplicación  $g \rightarrow \pi(g)$  asocia a un producto de simetrías el producto de las correspondientes permutaciones. La idea de esta definición se atribuye a Burckhardt y van der Waerden (1961), aunque parece datar de Speiser. Con variantes se ha utilizado por diversos autores. Ver Coxeter (1985).

Hay siempre un concepto natural de equivalencia de grupos de color, que denominamos equivalencia por *enumeración*.

**Definición:** Dos grupos de  $N$  colores  $(G, \pi_1)$ ,  $(G, \pi_2)$ , asociados al mismo grupo  $G$  de transformaciones en  $X$  se dicen equivalentes por enumeración si para todo  $g \in G$ ,  $\pi_2(g) = \alpha \pi_1(g) \alpha^{-1}$ , donde  $\alpha$  es una permutación fija.

Llamamos  $G_0$  al subconjunto de elementos del grupo  $G$  que conservan todos los colores.  $G_0$  es un subgrupo normal, de índice finito, ya que  $G/G_0$  resulta isomorfo a un subgrupo de  $S_N$ , cuyo orden debe ser un divisor de  $N$ .

Por otro lado,  $G_i$ , subconjunto de elementos de  $G$  que conservan el color  $i$ , es un subgrupo de  $G$ . En el caso de dos colores automáticamente  $G_0 = G_1 = G_2$ . Sin embargo, en el caso general, los subgrupos  $G_i$  pueden ser diferentes entre sí. Esto último no ocurre en el siguiente caso particular especialmente importante.

**Definición:** Diremos que el grupo de color de  $N$  colores  $(G, \pi)$  es transitivo si la representación  $\pi: G \rightarrow S_N$  es transitiva.

Esta definición significa que dos colores cualesquiera están ligados por alguna de las permutaciones  $\pi(g)$  asociadas a los elementos del grupo geométrico  $G$ . Para el caso de grupos de  $N$  colores transitivos,  $G_i$  y  $G_j$  son conjugados entre sí, mediante la transformación  $G_j = hG_i h^{-1}$ , donde  $\pi(h): i \rightarrow j$ . Cada subgrupo  $G_i$ ,  $i=1 \dots N$  debe ser entonces de índice  $N$ . El conocimiento de  $G_i$  determina completamente la representación de  $\pi$  en  $S_N$ , con lo que un grupo de color (transitivo) se

puede también definir como un par formado por un grupo  $G$  de transformaciones de  $X$  y un subgrupo  $G_i$  de índice  $N$ . Ver Schwarzenberger (1984).

Consideremos ahora el caso de que  $G$  sea un grupo cristalográfico  $n$ -dimensional (grupo espacial). Se puede introducir una relación de equivalencia para los grupos de color asociados.

**Definición:** Dos grupos de color  $(G, \pi)$ ,  $(G', \pi')$  con grupos  $G, G'$  cristalográficos se dicen geoméricamente equivalentes si  $G$  y  $G'$  son equivalentes como grupos cristalográficos ( $G' = fGf^{-1}$  para  $f$  cierta transformación afín del espacio euclídeo), y para todo  $g \in G$ ,  $\pi'(fgf^{-1}) = \pi(g)$ .

La equivalencia más general de dos grupos de color se obtiene combinando una equivalencia de enumeración con otra geométrica. Notese que mientras la equivalencia por enumeración tiene sentido para cualquier grupo  $G$ , la equivalencia geométrica solo aparece cuando entre los grupos  $G$  (cristalográficos en este caso) se ha introducido una clasificación con ciertos criterios.

El problema de la clasificación de los grupos de color asociados a un grupo cristalográfico dado  $G$  consiste en encontrar un grupo de color  $(G, \pi)$  de cada clase de equivalencia de grupos de color de  $N$  colores asociados a  $G$ . Desafortunadamente los resultados generales conocidos son bastante escasos (los más importantes pueden encontrarse en Schwarzenberger (1984)).

## 2. Método de clasificación

En este trabajo hemos desarrollado algoritmos implementados en programas de ordenador para la búsqueda y clasificación de grupos de color. Este algoritmo es constructivo, y produce explícitamente las permutaciones de color asociadas a los elementos de  $G$  a través de sus generadores. El algoritmo

está diseñado para ser aplicable tanto a grupos cristalográficos planos como a otros casos, por ejemplo el estudio de grupos de color asociados a los grupos espaciales de dimensión 3, que solo se ha estudiado desde el punto de vista aquí presente para  $N = 2$  (Shubnikov (1964)) y  $N = 3$  (Harker (1981)). Con este algoritmo hemos completado la clasificación de los grupos puntuales, de frisos y cristalográficos planos con  $N \leq 6$  colores. Una clasificación independiente previa fue dada por Wieting (1982), cuyos resultados coinciden con los nuestros, pero se han obtenido de otro modo y están presentados en diferente formato.

Los grupos de interés en cristalografía son finitamente generados. Podemos escoger un número finito de elementos de  $G$ ,  $I_1, I_2, \dots, I_r$ , llamados *generadores*, de modo que cada elemento de  $G$  puede expresarse como producto de potencias de los generadores o de sus inversos. Si  $G$  es un grupo de transformaciones en  $X$ , cada generador será una transformación concreta de  $X$ . La estructura del grupo  $G$  se expresa por una serie de  $s$  relaciones de definición entre los generadores:

$$W_n(I_1, I_2, \dots, I_r) = 1, \quad n = 1, \dots, s$$

donde  $W_n(I_1, I_2, \dots, I_r)$  es un producto de potencias de los generadores  $I_i$ . Los generadores y las relaciones de definición determinan  $G$  como grupo abstracto, mientras que la elección de transformaciones concretas en  $X$  que satisfagan las relaciones de definición determina  $G$  como grupo de transformaciones de  $X$ .

Consideremos ahora un grupo de color  $(G, \pi)$ . La permutación  $(\pi g)$  puede ponerse como un producto de las permutaciones  $\pi_i = \pi(I_i)$  asociadas a los generadores. Basta el conocimiento de estas  $r$  permutaciones, que además deben satisfacer las mismas relaciones de definición que los generadores, para determinar completamente el grupo de color. Así debe tenerse:

$$W_n(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_r) = 1 \quad n = 1, \dots, s$$

Dos soluciones, obtenidas asignando las permutaciones  $\pi_i$  y  $\pi_i$  respectivamente a los generadores  $I_i$  -supuesto que verifican las relaciones de definición-, son equivalentes siempre que exista una permutación  $\alpha$  tal que  $\pi_i = \alpha \pi_i \alpha^{-1}$ ,  $i = 1, 2, \dots, r$ . En términos de las permutaciones  $\pi_i$  es inmediato ver que el grupo de color es transitivo, pues a partir de un color particular, digamos el 1, es posible llegar a cualquier otro mediante una cadena en la cual cada par de eslabones consecutivos aparezcan juntos en algún ciclo de los que factorizan las permutaciones  $\pi_i$ .

Estos resultados permiten diseñar un algoritmo de búsqueda de grupos de color. El primer paso es eliminar la redundancia existente en los grupos equivalentes por enumeración. Sean  $\pi_i$  las permutaciones asociadas a los generadores  $I_i$ . Mediante una permutación  $\alpha$  arbitraria se efectúa la transformación  $\pi_i \rightarrow \alpha \pi_i \alpha^{-1}$ . Escogiendo  $\alpha$  adecuadamente se puede llevar  $\pi_1$  sobre cualquier elemento de su misma clase de conjugación en  $S_N$ , -determinada simplemente por su estructura en ciclos-, y tomar un representante particular para el nuevo  $\pi_1$ . Las conjugaciones posteriores,  $\pi_i \rightarrow \beta \pi_i \beta^{-1}$  deben dejar  $\pi_1$  fija, lo que implica que  $\beta$  conmute con  $\pi_1$ . Mediante una tal conjugación se podrá escoger  $\beta \pi_2 \beta^{-1}$ , entre todos los elementos conjugados a  $\pi_2$  módulo conjugaciones por el centralizador de  $\pi_1$ . Supuesto fijado  $\pi_2$ , las conjugaciones posteriores  $\sigma \pi_2 \sigma^{-1}$  deben dejar  $\pi_1$  y  $\pi_2$  fijas, lo cual significa que el nuevo elemento  $\sigma \pi_3 \sigma^{-1}$  podrá escogerse entre conjugados a  $\pi_3$  módulo conjugaciones por la intersección de los centralizadores de  $\pi_1$  y  $\pi_2$ . El proceso continúa hasta agotar el número de generadores, y se obtiene un representante en cada clase de conjuntos de  $r$  permutaciones  $\pi_i$ , que conducen a grupos de color equivalentes por enumeración tomando para  $\pi_1$  un representante de cada clase de conjugación de  $S_N$  módulo  $S_N$ ; para  $\pi_2$  un representante de cada

clase de conjugación de  $S_N$  módulo el centralizador de  $\pi_1$ ; para  $\pi_3$  un representante de cada clase de conjugaciones de  $S_N$  módulo la intersección de los centralizadores de  $\pi_1$  y  $\pi_2$ ; y así sucesivamente.

En la práctica, la selección de un representante en cada una de estas clases debe realizarse con un criterio convencional, adaptado al propósito que se busca. Nosotros hemos escogido un sistema de ordenación "alfabética" de permutaciones, de clases de conjugación, de centralizadores, etc. que asigna a cada una de tales permutaciones un número de orden. Es imposible exponer aquí, por razones de espacio, la descripción detallada de estos criterios de ordenación, y no es tampoco necesaria ahora más allá de saber que se toma como representante de cada clase su "primer elemento" con respecto a la ordenación.

A continuación, una simple comprobación sistemática conserva, de todos los representantes de las clases de conjuntos de  $r$  permutaciones, sólo los que satisfagan las relaciones de definición de  $G$ . Se obtienen así todos los posibles grupos de color de  $N$  colores asociados a  $G$ , salvo equivalencia de enumeración. A destacar es que los grupos obtenidos no son necesariamente transitivos. Los no transitivos admiten una partición del conjunto de  $N$  colores en dos subconjuntos  $C_{(A)}$  y  $C_{(B)}$  de  $N_{(A)}$  y  $N_{(B)}$  colores ( $N_{(A)} + N_{(B)} = N$ ) de manera que las permutaciones se descomponen como productos  $\pi_{(A)}(g)$  y  $\pi_{(B)}(g)$ , con  $\pi_{(A)}(g)$  cierta permutación sobre los  $N_{(A)}$  colores de  $C_{(A)}$  (id con  $(B)$ ). Es decir, los grupos de color no transitivos aparecen en un sentido natural como productos de grupos de color de un número de colores menor. Todo grupo de color no transitivo de  $N$  colores puede descomponerse -de forma única- como un producto de grupos transitivos de color,  $\pi(g) = \pi_{(A)}(g)\pi_{(B)}(g)\dots$ . De la discusión anterior resulta claramente que con este procedimiento, junto con todos los grupos de color transiti-

vos de  $N$  colores se obtienen todos los grupos transitivos de  $M \leq N$  colores como factores de los no transitivos. La separación de estos factores puede realizarse de manera sencilla en el propio programa.

Al final de este proceso se obtiene un listado de grupos de color asociados al grupo  $G$ , transitivos para un número de colores entre 1 y  $N$ , y disequivalentes por enumeración. Las únicas equivalencias que pueden subsistir aún son las que hemos llamado de tipo geométrico. Su estudio implica traducir en términos de generadores las condiciones de equivalencia geométrica. Tal traducción conduce para los grupos cristalográficos al criterio siguiente:

Dos grupos de color asociados al mismo grupo geométrico cristalográfico  $G$ , mediante dos asignaciones de permutaciones  $\pi, \pi'$  a los generadores  $I_i$  son equivalentes geoméricamente si es posible escoger otro sistema de generadores  $J_i$ , obtenidos de los  $I_i$  por una conjugación afín  $J_i = \Pi_i f^{-1}$  con  $f$  en el normalizador de  $G$  de tal modo que  $\pi'(J_i) = \pi(I_i)$ .

Nótese que es perfectamente posible que dos grupos de color equivalentes geoméricamente lo sean también por enumeración, en cuyo caso el empleo del procedimiento anterior habría eliminado uno de ellos. Esto quiere decir que algunas equivalencias geométricas ya han sido tomadas en consideración de manera indirecta. Tan sólo queda eliminar las restantes.

En la práctica hay varias condiciones necesarias para la equivalencia geométrica de grupos de color que hacen que la eliminación de las soluciones equivalentes sea relativamente sencilla, al menos en el caso aquí presentado  $N \leq 6$ . Entre estas condiciones figuran:

\*) El isomorfismo de los subgrupos  $\pi(G)$  y  $\pi'(G)$ .

\*\*) La igualdad (módulo transformaciones afines del normalizador de G) de las celdas primitivas correspondientes al subgrupo  $G_0$  de transformaciones sin cambio de color.

grupos de color con grupo geométrico pmm y p4g, que son los grupos relevantes en el estudio de un mosaico de la Alhambra que discutimos a continuación.

Usando esencialmente estos dos criterios se obtiene un conjunto de grupos de color entre los que no hay equivalentes geométricamente.

**3. Resultados para los grupos cristalográficos planos**

Las tablas completas son demasiado extensas; a título de ejemplo damos tan solo los

La información contenida en estas tablas incluye las permutaciones asociadas a un conjunto de generadores del grupo, escogido en función de la simplicidad de los cálculos. Las permutaciones se presentan en formato de ciclos con un punto separando los ciclos diferentes. Así por ejemplo, la permutación denotada 145.23 lleva cada uno de los colores 123456 sobre el que ocupa la misma posición en la secuencia 432516. Los ciclos de un

pmm

Generadores:  $R_1, R_2, R_3, R_4$

Relaciones de definición:  $R_1^2 = R_2^2 = R_3^2 = R_4^2 = E$  (identidad)

$(R_1R_2)^2 = (R_2R_3)^2 = (R_3R_4)^2 = (R_4R_1)^2 = E$

$X = R_1R_3 \quad Y = R_2R_4$

nº	$R_1$	$R_3$	$R_2$	$R_4$	X	Y	$G_0$
1	1	1	1	1	1	1	pmm
2a	1	1	1	12	1	12	pmm
2b	1	1	12	12	1	1	pm
2c	1	12	1	12	12	12	cmm
2d	1	12	12	12	12	1	pmg
2e	12	12	12	12	1	1	p2
3	1	1	12	13	1	123	pm
4a	1	1	12	13.24	1	1423	pm
4b	1	1	12.34	13.24	1	14.23	pm
4c	1	12.34	1	13.24	12.34	13.24	pmm
4d	1	12.34	12	13.24	12.34	1423	cm
4e	1	12.34	12.34	13.24	12.34	14.23	pmg
4f	1	12.34	13.24	13.24	12.34	1	pm
4g	1	12.34	13.24	14.23	12.34	12.34	cm
4h	12	13.24	12.34	12.34	1423	1	pg
4i	12.34	12.34	12.34	13.24	1	14.23	p2
4j	12.34	12.34	13.24	13.24	1	1	p1
4k	12.34	12.34	13.24	14.23	1	12.34	pg
4l	12.34	13.24	12.34	13.24	14.23	14.23	p2
4m	12.34	13.24	12.34	14.23	14.23	13.24	pgg
5	1	1	12.34	13.25	1	15234	pm
6a	1	1	12.34	13.25.46	1	152364	pm
6b	1	1	12.34.56	13.25.46	1	154.236	pm
6c	1	12.34.56	13.24	15.26	12.34.56	135.246	pm
6d	1	12.34.56	13.24	12.35.46	12.34.56	153264	cm
6e	1	12.34.56	12.35.46	13.24.56	12.34.56	145.236	pm
6f	12.34	15.36	13.24.56	13.24.56	125.346	1	p1
6g	12.34	13.25.46	13.24.56	13.24.56	152364	1	pg
6h	12.34.56	13.25.46	12.35.46	12.35.46	154.236	1	p1
6i	12.34.56	13.25.46	12.35.46	13.24.56	154.236	145.236	p1

Tabla I. Grupos de color para  $N \leq 6$  colores asociados al grupo cristalográfico plano pmm.

## p4g

Generadores: R, S

Relaciones de definición:  $R^2 = S^4 = (RS^{-1}RS)^2 = E$  $X = S^{-1}RSRS^2$      $Y = (S^{-1}R)^2$ 

nº	S	R	X	Y	Go
1	1	1	1	1	p4g
2a	1	12	1	1	p4
2b	12	1	1	1	cmm
2c	12	12	1	1	pgg
4a	12	13.24	12.34	12.34	p2
4b	12.34	13	13.24	13.24	p2
4c	12.34	13.24	1	1	p2
4d	1234	1	13.24	13.24	pmm
4e	1234	13	1	1	p1
4f	1234	12.34	1	1	p1
4g	1234	13.24	13.24	13.24	pgg
6a	1234.56	15	153.264	135.264	p1
6b	1234.56	12.35.46	254	136	p1

Tabla II. Grupos de color para  $N \leq 6$  colores asociados al grupo cristalográfico plano p4g.

elemento se omiten. Se dan también las permutaciones asociadas a las traslaciones mínimas de la red bajo el encabezamiento X, Y. La última columna contiene el subgrupo  $G_0$  que conserva todos los colores. Dentro de cada número de colores, las distintas soluciones se diferencian añadiendo una letra al número de colores, en orden alfabético. La única información necesaria para traducir estas tablas al lenguaje ordinario de la Cristalografía es la identificación concreta de los generadores. En el caso de pmm,  $R_1$  y  $R_2$  son reflexiones en dos ejes paralelos y adyacentes, mientras que  $R_3$  y  $R_4$  denotan reflexiones en otros dos ejes paralelos y adyacentes, ortogonales a los anteriores. En el caso del p4g, se escogen como generadores una reflexión R y una rotación S de orden 4 cuyo centro está a distancia mínima del eje de R. Las relaciones de definición de cada grupo y las expresiones de las traslaciones mínimas en términos de los generadores se dan en el encabezamiento de cada tabla.

## 4. Simetría de color en los mosaicos de la

## Alhambra

Los mosaicos y decoraciones de la Alhambra constituyen unos ejemplos fascinantes como ilustraciones de configuraciones con simetría geométrica plana y como testimonios de la maestría de los nazaríes, que exploraron de manera experimental hasta su último rincón el campo de los mosaicos periódicos en el plano. (Ver Montesinos (1987)).

Las coloraciones que aparecen en mosaicos con simetría cristalográfica no son en general, perfectas (ver Ruiz Galindo, Pérez Gómez (1987)). Sin embargo, no sabemos hasta que punto la configuración cromática de los actuales mosaicos replica la original, pues no cabe duda de que una restauración efectuada en épocas en las que no se dispusiera de fotografías corre más riesgo de alterar esa disposición que de alterar la simetría geométrica, más implicada por la forma de las piezas. Analizaremos un mosaico situado en un lateral del Salón de Embajadores (ver figura 1). Este mosaico puede asociarse a grupos diferentes, según se

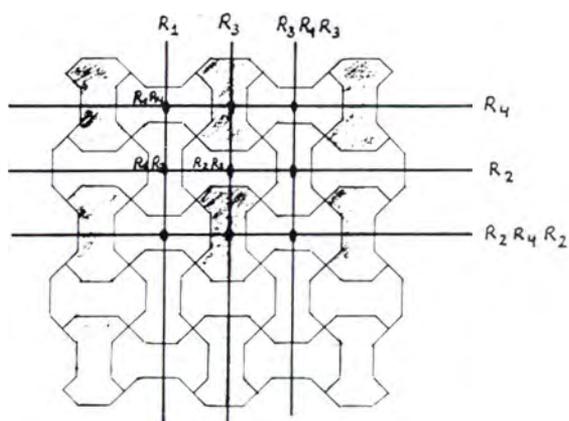
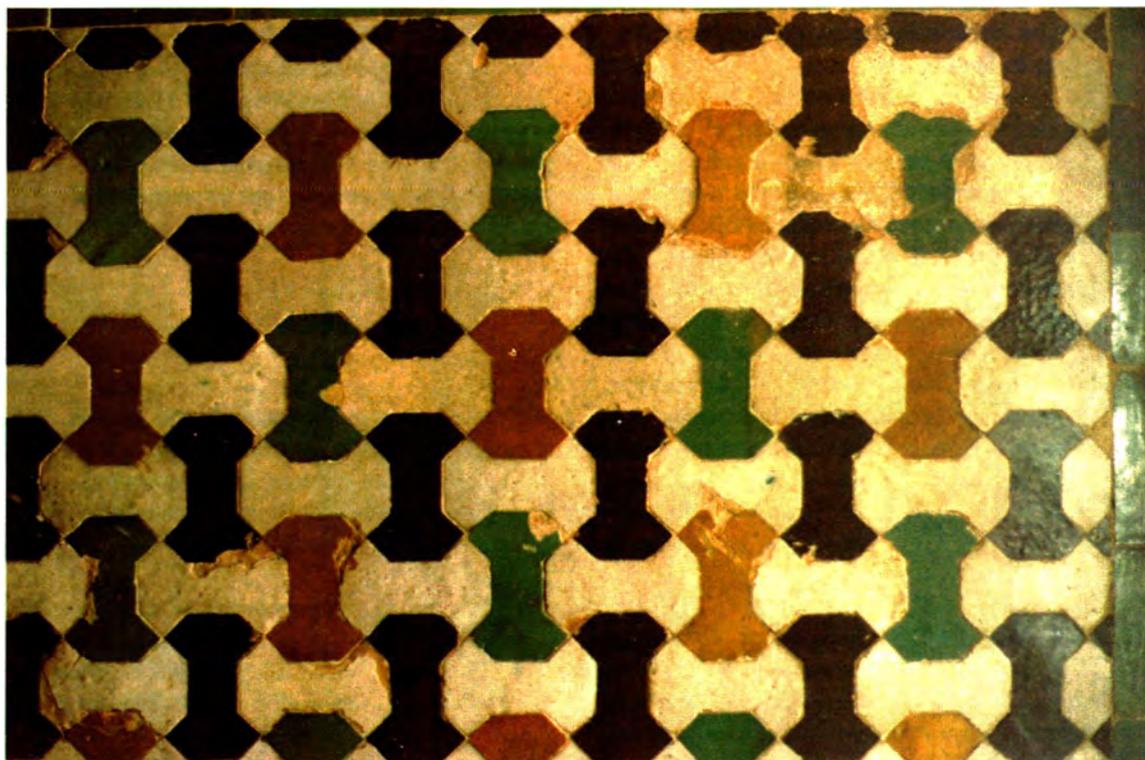


Figura 1. Mosaico de un lateral de la Torre de Comares, en la Alhambra. Las permutaciones de color correspondientes a las reflexiones indicadas, que constituyen un sistema de generadores, en estructura de ciclos, son las siguientes:

$$\begin{array}{ll} R_1 \longrightarrow (b)(n)(a)(v) & R_3 \longrightarrow (b)(n)(av) \\ R_2 \longrightarrow (b)(n)(a)(v) & R_4 \longrightarrow (b)(n)(av) \end{array}$$

La permutación que corresponde a una transformación dada se puede obtener como producto de las permutaciones anteriores, según sea su expresión en términos de los generadores.

tomen o no en consideración ciertos elementos que rompan, en mayor o menor medida, parte de la simetría.

La simetría puramente geométrica -la percibida por una persona ciega al color, y que considere todas las piezas como "idénticas" es evidentemente  $p4g$ , con una celda primitiva de área  $2H$  ( $H = \text{área de cada "hueso"}$ ). La presencia real de piezas de cuatro colores -blanco (b), negro (n), verde (v) y amarillo (a)- rompe una parte de esa simetría. Todos los huesos "horizontales" son blancos, mientras que la mitad de los "verticales" son negros, y la otra mitad son verdes o amarillos, a partes iguales. Las proporciones relativas de los colores, en el orden indicado es pues 4:2:1:1. Esto ya muestra que la coloración no es perfecta. Hay varias maneras de analizar la rotura de la simetría. Una consiste *simplemente en considerar como diferentes* las piezas con diferentes colores. En este caso el grupo de simetría es  $cmm$ , con una celda primitiva cuadrada con vértices en los centros de cuatro huesos amarillos, de área =  $8H$ . Otra agrupa las piezas en blancas y coloreadas, incluyendo en esta última categoría negras, amarillas y verdes. En este caso, el grupo de simetría es  $cmm$ , con celda primitiva de área  $2H$ .

Se puede analizar la simetría de este mosaico de otra manera, tomando en consideración la simetría de color en el sentido aquí expuesto. En primer lugar, no todas las simetrías del grupo puramente geométrico  $G_8$  (en este caso  $p4g$ ) tienen asociadas permutaciones de color. Por ejemplo, las rotaciones de orden 4 tienen como imagen de una pieza blanca, ora una pieza negra, ora una pieza verde. Algo semejante ocurre con todas las reflexiones deslizantes presentes. Por el contrario, todos los ejes de simetría tienen asociada una permutación de color, bien la identidad,  $(b)(n)(v)(a) \equiv 1$ , bien el intercambio  $(b)(n)(va) \equiv (va)$ , y las rotaciones de orden 2 presentes en  $p4g$  (cuyos centros son los centros geométricos de cada hueso), tienen

asociada la misma permutación. Por tanto, el grupo que contiene todas las transformaciones de  $G_8$  que tienen asociadas permutaciones de color es un subgrupo  $G$  de  $G_8$ . En nuestro caso  $G$  es un pmm con una celda primitiva de área  $4H$ . La asignación de permutaciones a los generadores de pmm descritos en el párrafo anterior es:

$$R_1 \rightarrow 1 \quad R_3 \rightarrow (b)(n)(av) \quad R_2 \rightarrow 1$$

$$R_4 \rightarrow (b)(n)(av)$$

que consiste en un producto de tres grupos transitivos, dos de ellos triviales de un color, y el tercero de dos colores, que aparece en la tabla I como la solución 2c, para la cual efectivamente el subgrupo  $G_8$  es  $cmm$ .

Si se adopta la otra interpretación a la que nos hemos referido antes, de identificar las piezas negras, amarillas y verdes como coloreadas, por oposición a las blancas, piezas coloreadas (c) y blancas (b) aparecen ahora por igual, y la coloración del mosaico es perfecta para el grupo de simetría  $p4g$ . Todos los centros de orden 4 tienen asociada la permutación (bc), mientras que todos los centros de orden 2 tienen asociada la permutación (b)(c). El grupo de color correspondiente aparece en la tabla II como solución 2b, con el subgrupo que conserva los colores  $cmm$ , con celda primitiva de área  $2H$ , igual a la celda primitiva del  $p4g$ .

Las propiedades de simetría de color de muchos mosaicos en la Alhambra pueden analizarse de manera semejante.

### Bibliografía

- BURCKHARDT, J.J., VAN DER WAERDEN, B.L. (1961): Fabgruppen. *Z. Krist.*, 115, 231-234.
- COXETER, H.S.M. (1985): Coloured symmetry. *M.C. Escher: Art and Science*. Ed. by H.S.M. Coxeter, M. Emmer, R.

Penrose and M.L. Teuber, North-Holland, 15-33.

HARKER, D. (1981): The three-colored three-dimensional space groups. *Acta Cryst.*, A37, 286-292.

McGILLAVRY, C. (1976): Symmetry Aspects of M.C. Escher's Periodic Drawings. Publ. for the IUC by Bohn, Scheltema & Holkema, Utrecht.

MONTESINOS, J.M. (1987): Kaleidoscopios y grupos cristalográficos en la Alhambra. *Epsilon*, Granada, 9-30.

RUIZ GARRIDO, C., PEREZ GOMEZ, R.

(1987): Visiones matemáticas de la Alhambra. El color. *Epsilon*, Granada, 51-60.

SCHWARZENBERGER, R.L.E. (1984): Colour symmetry. *Bull. London Math. Soc.*, 16, 209-240.

SHUBNIKOV, A.V., BELOV, N.V. and others (1964): Coloured symmetry. Ed. W.T. Holser, Pergamon Press. Oxford.

WIETING, T.W. (1982): The mathematical theory of chromatic plane ornaments. Marcel Dekker, New York.



## ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS MORFOLOGÍAS DE CRECIMIENTO TEORICA Y EXPERIMENTAL DE CRISTALES DE COTUNITA.

Lurdes FERNANDEZ-DIAZ, Carlos PINA y Manuel PRIETO.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. U.C.M. 28040 Madrid.

**Abstract.** Cotunnite crystals have been grown in a silica gel by diffusion of  $Pb(NO_3)_2$  (0.125, 0.25, 0.5 and 1M). Silica gel was prepared by acidification of a  $Na_2SiO_3$  solution with 1N HCl. During the preparation of the described silica gel, NaCl formed by the polymerisation reaction of the silicates as a soluble byproduct gives the so formed gel an "active" character (Henisch, 1970). Cotunnite crystallizes by reaction between  $Pb^{2+}$  ions from the reactive and  $Cl^-$  ions from the interstitial solution.

Cotunnite shows a moderate solubility (0.99 g. per 100 cc. of water at 20 C) that explains the small range of metastability of its solutions which makes it easier to obtain idiomorphic crystals.

On the other hand, the employed technique can be described like an "open system". As a result, crystal show a morphological evolution (space and time) that reflects growth, dissolution, and dissolution-recrystallization processes. The interaction between gel and reactive also leads to formation of other solids phases like phosgenite ( $Pb_2CO_3Cl_2$ ) due to the presence of the presence of atmospheric  $CO_2$  that will not be studied in this paper.

The growth morphologies obtained are compared with the theoretical growth morphology of cotunnite, defined by Woensdregt and Hartman (1988).

**Key words:** Cotunnite, crystal growth in gels, growth morphology.

**Resumen:** Se han obtenido cristales de Cotunnita ( $PbCl_2$ ) mediante la difusión de  $Pb(NO_3)_2$  (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) a través de una columna de gel de sílice preparado por acidificación de una solución de  $Na_2SiO_3$  con HCl 1N. La formación de NaCl como subproducto soluble de la reacción de polimerización del silicato, confiere un carácter "activo" al gel así formado (Henisch, 1970), cristalizando la Cotunnita como consecuencia de la reacción del  $Pb^{2+}$  reactivo con el Cl de la solución intersticial.

La moderada solubilidad de la Cotunnita (0.99 g en 100cc. de  $H_2O$  a 20 C) restringe el campo de metaestabilidad de sus soluciones, lo que permite obtener con facilidad cristales idiomorfos. Por otra parte, el carácter de "sistema abierto" de la técnica de cristalización empleada provoca una amplia evolución espacio-temporal de morfologías que son testigos de procesos de crecimiento, disolución y disolución-recristalización. La interacción gel-reactivo conduce asimismo, a la formación de otras fases sólidas tales como Fosgenita ( $Pb_2CO_3Cl_2$ ) debido a la presencia del  $CO_2$  atmosférico, si bien esas fases no son objeto de especial consideración en el presente trabajo.

Las morfologías de crecimiento obtenidas se comparan con la morfología de crecimiento teórica de la Cotunnita, establecida por Woensdregt y Hartman (1988).

**Palabras Clave:** Cotunnita, crecimiento de cristales en geles, morfología de crecimiento.

## 1. Introducción

La forma de un cristal refleja la interacción entre su estructura y las condiciones del medio en el que se produce su crecimiento. Los cristales de Cotunita ( $\text{PbCl}_2$ ) muestran una enorme diversidad de morfologías según la técnica de cristalización empleada. Diversos autores han estudiado con anterioridad la cristalización de Cotunita. Van Panhuys-Sigler et al. (1988) estudian cristales de Cotunita crecidos a temperatura ambiente a partir de soluciones tanto puras como con aditivos, y describen el hábito de la Cotunita menos afectado por factores externos como un prisma elongado según el eje  $c$  y cuyas caras dominantes son  $\{010\}$  y  $\{100\}$ , mientras que  $\{110\}$ ,  $\{120\}$  y  $\{210\}$  aparecen como formas menores y  $\{011\}$  es la principal cara terminal.

La Cotunita cristaliza en el grupo espacial  $Pnam$ . Las dimensiones de su celda son  $a=0.7619$  nm,  $b=0.9044$  nm y  $c=0.4533$  nm (Donnay et al. 1963). Recientemente, Woensdregt y Hartman (1988) han realizado un análisis estructural de dicha sustancia basado en una coordinación 9 del  $\text{Pb}^{2+}$ , determinando sus PBCs a partir de estos nueve enlaces fuertes. Estos autores concluyen que las caras  $\{110\}$ ,  $\{020\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{121\}$ ,  $\{201\}$  y  $\{211\}$  poseen carácter  $F$  y que dicho carácter disminuye en el orden en que se mencionan. Por lo tanto, el hábito teórico de esta sustancia, dado por estos autores partiendo de un modelo de enlaces rotos, es un prisma corto, alargado según el eje  $c$  y cuya principal cara terminal es la  $\{011\}$  (Fig.1).

En el presente trabajo se analizan las distintas morfologías de cristales de Cotunita obtenidos por la técnica de "gel activo", así como la evolución espacio-temporal de las mismas. La técnica empleada condiciona que el crecimiento de los cristales se produzca en un sistema no homogéneo en el que existen gradientes macroscópicos de concentración.

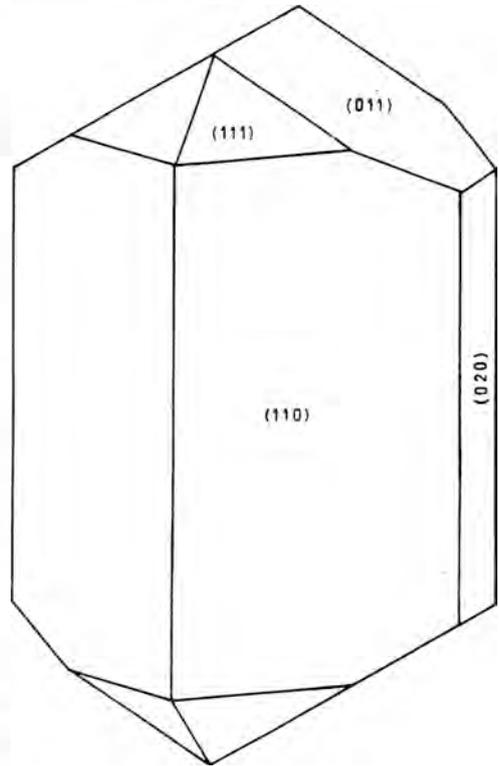


Figura 1: Morfología de crecimiento teórica de los cristales de Cotunita, según Woensdregt y Hartman (1988).

Se trata de un sistema difusivo con carácter abierto y finito, en el que las condiciones de borde cambian continuamente a lo largo del tiempo (Henisch et al. 1986).

De ello se deriva una evolución espacio-temporal continua de la sobresaturación y de otros parámetros físico-químicos. Esta evolución queda reflejada en las morfologías de crecimiento de los cristales. De este modo, las características morfológicas de los cristales se han de interpretar en base a la evolución de las características físico-químicas del medio durante el proceso de crecimiento.

## 2. Experimental:

Los cristales de Cotunita se han obtenido

mediante la difusión de una solución de  $Pb(NO_3)_2$  a través de una columna de gel de sílice de 70 mm. de longitud. Las concentraciones del reactivo empleadas fueron 0.125, 0.25, 0.5 y 1M. El gel se preparó acidificando una solución de  $NaSiO_3$  (Merck, densidad= 1.059 g/cc) con  $HCl(1N)$ . El pH inicial se ajustó a 5.5. La polimerización del silicato durante el proceso de formación del gel conduce a la liberación de  $NaCl$  como subproducto soluble presente en la solución intersticial del gel (Henisch, 1970). Este hecho confiere al gel un carácter "activo", cristalizando la Cotunita como consecuencia de la reacción entre el  $Pb^{2+}$  que difunde desde la solución madre y el  $Cl^-$  presente en la solución intersticial. La interacción gel-reactivo conduce asimismo, a la formación de otras fases sólidas, como Fosgenita ( $Pb_2CO_3Cl_2$ ) debido a la reacción con el  $CO_2$  atmosférico, si bien tales fases no son objeto de especial consideración en este trabajo.

Se emplearon 10 cc. de gel y 5 cc. de reactivo. Todas las experiencias se desarrollaron a temperatura ambiente. La evolución de la morfología de los cristales se observó periódicamente mediante microscopía óptica de transmisión. Los cristales fueron extraídos disolviendo el gel de sílice con hidróxido sódico (1N) y manipulación mecánica, limpiándose con agua destilada hasta quedar libres de gel.

La identificación de los cristales se realizó mediante difracción de rayos X por el método del polvo. La morfología se estudio por microscopía óptica de transmisión y por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las caras de los cristales se indexaron con un goniómetro óptico. El tamaño de los cristales obtenidos osciló entre 1 mm. y 10 mm.

### 3. Resultados

El carácter de sistema abierto de la técnica de cristalización empleada provoca una

amplia evolución espacio-temporal de la sobresaturación. La morfología de los cristales se convierte en un testigo de esta evolución y refleja los procesos de crecimiento, disolución y disolución-recristalización que tienen lugar en el sistema. La técnica empleada permite observar distribuidos en el espacio fenómenos que se producen en el tiempo.

Los cristales de Cotunita se empiezan a formar en la zona de la columna de gel mas próxima a la interfase con la solución madre, inmediatamente después de añadir el reactivo. Estos primeros cristales muestran una relación  $> longitud/anchura$  ( $\{001\} / \{010\}$ ) (L/A) muy elevada, entre 15 y 20, es decir, son muy elongados según el eje c. Tienen aspecto prismático y presentan un desarrollo relativo importante de las caras  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{120\}$ , siendo  $\{011\}$  la forma terminal dominante (Fig. 2a). Todas las caras mencionadas poseen carácter F de acuerdo con Woensdregt y Hartman (1988). Es muy frecuente que estos cristales presenten caras vecinales y signos evidentes de desarrollo dendrítico, mostrando con frecuencia terminaciones huecas e inclusiones. Estos cristales se disuelven con posterioridad (Fig. 3) a favor de otras fases, lo que demuestra que la Cotunita cristaliza en condiciones metaestables. La disolución se inicia en todos los tubos a las pocas horas de comenzar la experiencia y avanza a lo largo de la columna de gel con el tiempo.

La zona de cristales elongados se sitúa a lo largo del tiempo, cada vez mas profunda en la columna de gel (zona A en la figura 4), mientras que por encima de ella se desarrolla otra región (zona B en la figura 4) cuya anchura varia entre 25mm y 8mm según la concentración del reactivo, en la cual los cristales son mucho menos elongados (L/A = 2.5) y presentan un desarrollo relativo muy importante de las caras  $\{010\}$ , algo menor de  $\{100\}$  y muy poco significativo o incluso nulo de  $\{110\}$  y  $\{120\}$  (Fig. 2b). Como cara

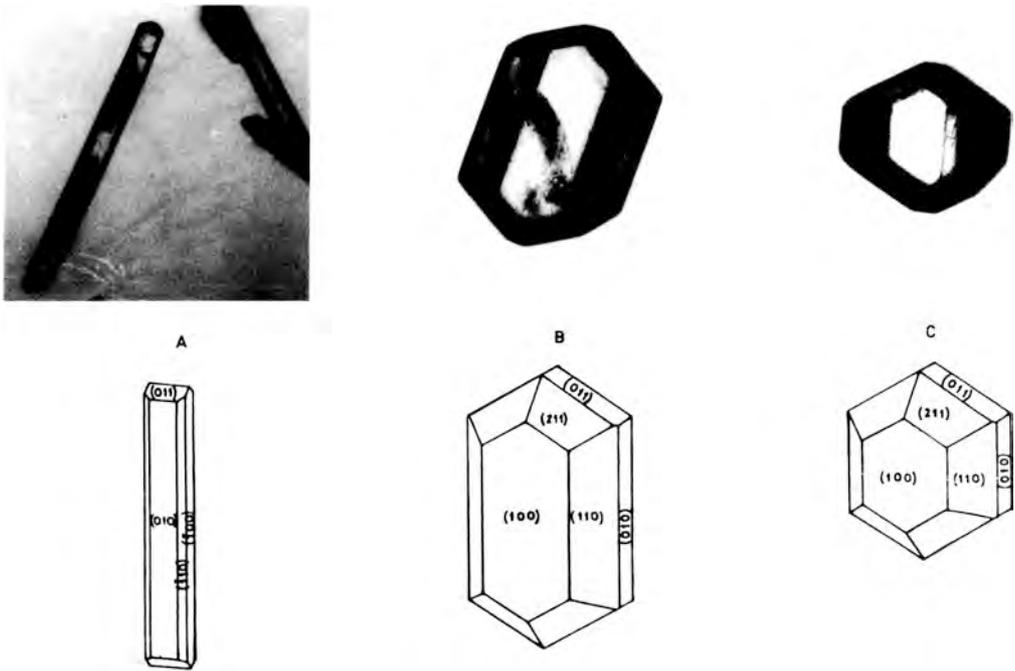


Figura 2: Cristales de Cotunita crecidos por la técnica de "gel activo", que exhiben un diferente desarrollo relativo de sus caras. La morfología evoluciona en el tiempo y en el espacio desde a hasta c.



Figura 3: Cristal de Cotunita que ha sufrido un proceso de disolución.

terminal continua siendo fundamental  $\{011\}$ , pero también muestra una gran importancia  $\{211\}$ . Asimismo, en esta zona son muy frecuentes maclas según el plano  $\{001\}$ .

Estos mismos cristales modifican con el tiempo su relación L/A en el sentido de hacerse más equidimensionales (1.5-1), al tiempo que se produce un incremento sustancial de la importancia relativa de las caras  $\{211\}$  (Fig.2c). Corresponden a la zona C de la figura 4.

La misma zonación que se observa espacialmente se puede observar en el tiempo puesto que refleja la evolución de las condiciones del medio de crecimiento y cada morfología observada representa un momento concreto dentro de dicha evolución.

La distribución de zonas descrita es sustancialmente idéntica en todas las experiencias. La influencia de la concentración del reactivo solo se refleja en la anchura de

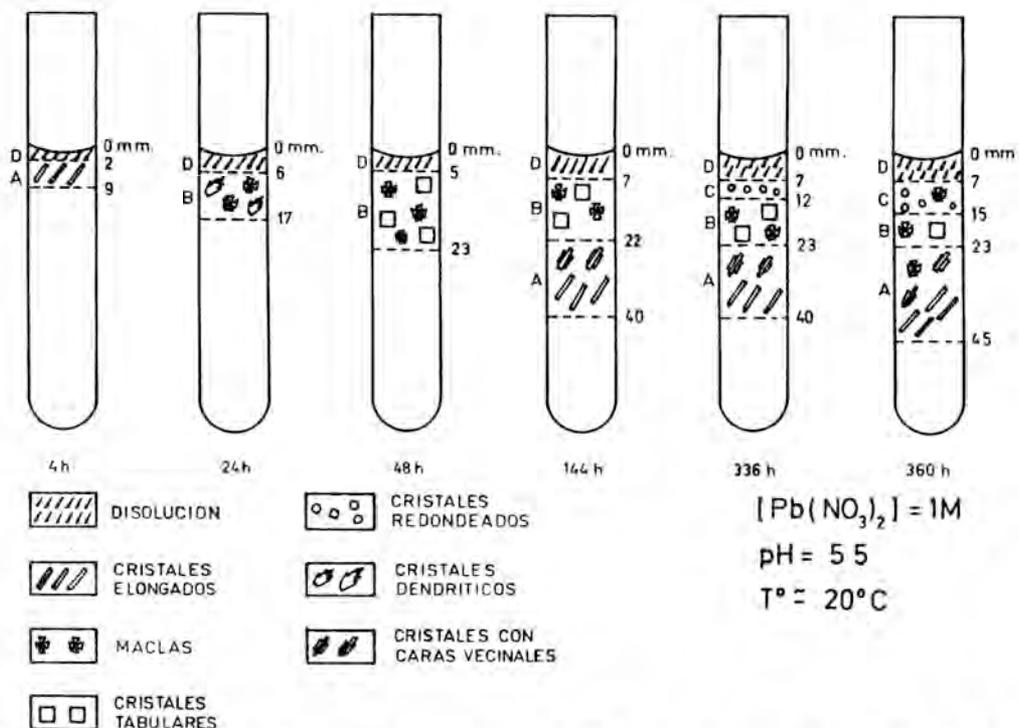


Figura 4: Evolución espacio-temporal y distribución de las distintas morfologías de los cristales de Cotunita en el tubo de gel.

las distintas zonas. La figura 4 resume la evolución general y la distribución de las morfologías de los cristales de Cotunita en el tubo de gel.

#### 4. Discusión

Todas las caras observadas en los cristales de Cotunita sintetizados en el presente trabajo muestran un marcado carácter F de acuerdo con Woensdregts y Hartman (1988).

Los cristales de la zona A presentan un desarrollo importante de las caras {010} y {100}, ligeramente menor de {110}, y {120}, al tiempo que {011} es la cara terminal dominante. Esta morfología coincide con la que Van Panhuys-Sigler et al. (1988) consideran como menos afectada por factores externos. La excesiva elongación según c, así como el desarrollo de caras vecinales, crecimientos dendríticos, inclusiones y, en algunos ca-

sos, cristales huecos, se debe interpretar como consecuencia de la alta sobresaturación del medio cuando se produce su crecimiento.

Tras la formación de estos primeros cristales, y como consecuencia de la misma, se produce un descenso de la sobresaturación. Este descenso va acompañado de un empobrecimiento del medio en iones  $Cl^-$ . Asimismo, la descarga del gel hacia la solución madre, contribuye en gran medida a una disminución de la concentración de  $Cl^-$  en la solución (Prieto et al., 1988). Según Van Panhuys-Sigler et al. (1988),  $Cl^-$  y  $OH^-$  compiten en la solución por adsorberse sobre la cara {211}. Si la relación  $[Cl^-]/[OH^-]$  en el medio es muy baja, la adsorción de  $OH^-$  queda favorecida. De este modo, se frena la velocidad de crecimiento de {211} y por tanto aumenta su importancia morfológica. En el caso estudiado, hay que considerar que, aun cuando la actividad de  $OH^-$  en el medio,

en el rango de pH en que se ha trabajado, es muy baja (del orden de  $1.008 \times 10^{-8.6}$ , el rápido consumo de  $\text{Cl}^-$  en la formación de cristales, así como la descarga del gel hacia la solución madre, implica una importante disminución de la relación  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ . De acuerdo con Woensdregt y Hartman (1988), la adsorción de iones  $\text{OH}^-$  o de  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  que será un complejo importante en la solución según los datos de Smith y Martell (1976), sobre el plano (211) de la Cotunita, se produce como una capa epitáxica bidimensional de Laurionita ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ). Ambas fases poseen una estructura muy semejante y el espaciado de dicho plano es prácticamente idéntico (1.2665 nm para la Cotunita y 1.2681 nm en el caso de la Laurionita).

Se ha observado, que a lo largo de las experiencias se produce también una disminución del pH del medio de crecimiento, que en gran medida puede estar justificada por el empobrecimiento en  $\text{Cl}^-$ , consecuencia de la cristalización. Woensdregt y Hartman (1988) plantean que sobre {010} la posición del  $\text{Pb}^{2+}$  posee una energía de adsorción muy elevada. Asimismo, el radio iónico de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  son muy semejantes. Es de esperar que si esta última especie es abundante en la solución, como es el caso en condiciones de pH ácido, la adsorción del mismo podría ser relativamente importante, frenando el crecimiento de dicha cara. Este proceso puede explicar el marcado dominio del prisma por la cara {010} en los cristales de las zonas B y C.

De acuerdo con lo expuesto, la morfología de los cristales de Cotunita crecidos por la técnica de "gel activo" sufre una amplia evolución espacio-temporal. Esta evolución se puede resumir en una disminución progresiva de la relación L/A, que pasa de ser 20 en los cristales de la zona A a 1.5-1 en los de la zona C.

Asimismo, se produce un aumento considerable de la importancia relativa de las caras

{010} y {211}, que tienen un desarrollo poco importante o incluso nulo en los cristales de la zona A, mientras que son dominantes en los cristales de las zonas B y C. Esta variación de la morfología es el resultado de la respuesta cristalina a la evolución de las condiciones del medio de crecimiento.

### Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través del proyecto 472/84 de la CAYCIT.

### Bibliografía:

- DONNAY, J.D.H.; DONNAY, G.; COX, E.G.; KENNARD, O. y KING, M.V. (1963): *Crystal Data*. Am. Crystallographic Association. 757p.
- HENISCH, H.K. (1970): *Crystal Growth in Gels*. The Pennsylvania State University Press. University Park. 111 p.
- HENISCH, H.K. y GARCIA-RUIZ, J.M. (1986): *Crystal Growth in Gels and Liesegang ring formation*. *Crystal Growth*, 75, 196-202.
- PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVADO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. y LOPEZ-ANDRES, S. (1988 a). Mass-transfer and Supersaturation in Crystal Growth in Gels. Application to  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Growth*. 92,61-68
- SMITH, R. M. y MARTELL, A.E. (1976): *Critical Stability Constants*. V.4: Inorganic Complexes. Plenum Press. New York. 257 p.
- VAN PANHUYS-SIGLER, M.; HARTMAN, P. y WOENSDREGT, C.F. (1988): Habit Changes of Lead Chloride,  $\text{PbCl}_2$ , caused by growth from pure aqueous solution and the effect of KCL,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CdCl}_2$  and HCl as additives. *Crystal Growth*, 87, 554-560.

WOENSDREGT, C.F. y HARTMAN, P. nite,  $PbCl_2$ , Laurionite,  $Pb(OH)Cl$ , and  
(1988): Structural morphology of Cotun- SbSI. *Crystal Growth*, 87, 561-566.



## TRANSFERENCIA DE MASA Y CRITERIOS DE CRISTALIZACIÓN EN EL CRECIMIENTO EN GELES DE CRISTALES DE ESTRONCIANITA.

Manuel PRIETO, Lourdes FERNANDEZ-DIAZ y Sol LOPEZ-ANDRES.

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040-Madrid.

**Abstract.** - Supersaturation is not enough to interpret nucleation phenomena in crystal growth in gels. The explanation of the first precipitate location needs complementary crystallization criteria. The experimental testing of both, mass-transfer and pH evolution, is the background to establish rigorous hypothesis. From these data, the actual distribution of free ions, ionic associations and supersaturation throughout the gel column may be known.

In the case of nucleation and growth of strontianite crystals, the experimental results show that a complementary hypothesis is necessary: the "equality range" of the reagent's concentration. The significance of both, the concentration influence in the reagent's diffusivity and the pH evolution, is also experimentally shown. Nucleation density and growth mechanisms are finally explained in base to supersaturation velocity and kinetics roughness.

**Key Words:** Crystal Growth in Gels, Growth Mechanisms, Diffusion, Supersaturation, Strontianite.

**Resumen.** - El problema de la nucleación en el crecimiento de cristales en geles no puede ser examinado bajo la óptica exclusiva de la sobresaturación. La justificación de la posición espacial del primer precipitado en la columna de difusión requiere recurrir a criterios de cristalización complementarios. La

testificación experimental de la transferencia de masa y de la evolución del pH constituyen los datos de partida necesarios para establecer hipótesis rigurosas. A partir de ellos se puede determinar la distribución de iones libres, asociaciones iónicas y sobresaturación en la columna de difusión.

En el caso de la nucleación y crecimiento de cristales de estroncianita, los resultados experimentales demuestran que es necesaria una hipótesis complementaria: el "rango de igualdad" de las concentraciones de los reactivos. Se demuestra asimismo que no puede obviarse el carácter concentración dependiente de la difusividad ni la evolución del pH. Finalmente la densidad de nucleación y los mecanismos de crecimiento observados se justifican respectivamente en términos de velocidad de sobresaturación y rugosidad cinética.

**Palabras Clave:** Crecimiento de Cristales en Geles, Mecanismos de Crecimiento, Difusión, Sobresaturación, Estroncianita.

### 1. Introducción

La predicción de la posición espacial del primer precipitado es uno de los problemas teóricos que presenta la técnica de crecimiento de cristales en geles. Usualmente se ha considerado que el primer precipitado debería formarse allí donde el producto de las concentraciones de los reactivos, y en consecuencia la sobresaturación, son máximos.

Esta aseveración ha llevado a la conclusión de que, siendo iguales e independientes de la concentración los coeficientes de difusión de ambos reactivos, el primer precipitado debería formarse siempre en el centro de la columna de difusión, aunque las concentraciones de las soluciones madre sean diferentes. Sin embargo esta predicción está en contradicción con los hechos experimentales (Srzić et al, 1976), lo que hace suponer que o bien las simplificaciones en las que se basa no son reflejo de la realidad, o bien es necesaria alguna hipótesis complementaria.

Hensch y García-Ruiz (1986a) consideran el caso de una configuración en U, en la que los dos reactivos contradifunden hasta encontrarse y generar un producto de reacción débilmente soluble. De acuerdo con estos autores, para que se forme un precipitado no es suficiente que el producto local de las concentraciones exceda un cierto valor  $K^* > K_s$  (producto de solubilidad); debe introducirse una segunda condición, la "igualdad de rango" de las concentraciones de los reactivos, expresadas en equivalentes, para explicar los resultados experimentales.

La necesidad del concepto de "igualdad de rango" como hipótesis complementaria para predecir la posición del primer precipitado, lejos de implicar una transgresión de las esperanzas termodinámicas, supone considerar el problema de la nucleación cristalina teniendo en cuenta la complejidad que como proceso cinético conlleva.

Cuando la nucleación cristalina se produce en sistemas difusivos, el control cinético del proceso de nucleación puede residir en la frecuencia de llegada de unidades de crecimiento a los aglomerados cristalinos para que puedan venir en supercríticos. La expresión completa de la velocidad de nucleación en solución viene dada por (Walton, 1969):

$$VN = \tau_a \cdot N_0/n^* \cdot \exp[-M/B^2] \quad (1)$$

donde la exponencial refleja la probabilidad de que se forme un núcleo crítico por fluctuaciones, siendo M una constante que depende de la forma y energía de superficie del núcleo y B la sobresaturación. En cuanto al factor preexponencial,  $N_0$  representa el número de unidades de crecimiento por unidad de volumen de solución,  $n^*$  el número de unidades de crecimiento que constituyen el núcleo crítico y  $\tau_a$  la frecuencia de llegada de partículas al núcleo por unidad de superficie.

En el caso de la nucleación de cristales de sustancias poco solubles en sistemas difusivos, el factor preexponencial no puede obviarse puesto que refleja la probabilidad de que un núcleo crítico devenga en supercrítico y puede ser determinante en la expresión de la velocidad de nucleación.

Así, mientras que  $N_0$  representa la concentración de unidades de crecimiento en la solución, reducida en sustancias poco solubles,  $\tau_a$  está ligada directamente al transporte en el volumen de la solución de las partículas formadoras del cristal, y es a su vez una función exponencial:

$$\tau_a = \frac{KT}{h} \cdot \exp[-G_{\text{vdif}}/KT] \quad (2)$$

donde  $G_{\text{vdif}}$  es la barrera energética implicada en la difusión en volumen y h es la constante de Plank, de manera que  $KT/h$  es un factor de frecuencia.

La condición de "igualdad de rango" debe examinarse por tanto en relación con la probabilidad de llegada de las partículas formadoras del cristal al núcleo, que se recoge en el factor preexponencial de la expresión de la velocidad de nucleación. Sin reclamar para dicha condición un carácter universal, lo cierto es que el problema de la nucleación en el crecimiento de cristales en geles no puede ser examinada bajo la óptica exclusiva de la

sobresaturación. La necesidad de hipótesis complementarias para dar cuenta de la posición del primer precipitado parece incontestable a la vista de los hechos experimentales.

Independientemente de la necesidad o no de una hipótesis complementaria como criterio de cristalización, es necesario además considerar la "licitud" de las simplificaciones que se hacen usualmente a la hora de considerar la transferencia de masa en el sistema y su reflejo en la evolución espacio-temporal de la sobresaturación. Prieto et al (1988) testifican experimentalmente la transferencia de masa en un sistema doble difusión-reacción (en concreto en el caso del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para a partir de estos datos evaluar la evolución de la sobresaturación. Estos autores llegan a la conclusión de que, cuando el problema se aborda en toda su complejidad, el máximo de la sobresaturación no se localiza necesariamente en el centro de la columna de difusión, si no que su posición evoluciona en el tiempo, del mismo modo que evoluciona la distribución de iones libres y complejos y el pH a lo largo de la columna de gel. Postulan asimismo estos autores el carácter concentración-dependiente del coeficiente de difusión y su importancia efectiva en la determinación de la localización del máximo de sobresaturación.

No se ha hecho sin embargo una verificación experimental que permita conocer la relación existente entre la posición del primer precipitado, la distribución espacial de la sobresaturación y la razón entre las concentraciones de los reactivos en el momento de la nucleación. Tales son los objetivos del presente trabajo, en el que la verificación experimental de la transferencia de masa sirve de vehículo para establecer unos "criterios de cristalización" que permitan interpretar la posición del primer precipitado. El estudio se aplica al crecimiento de cristales de estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) en gel de sílice por contradifusión de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## 2. Experimental

La testificación de la transferencia de masa se ha realizado siguiendo un protocolo similar al descrito por Prieto et al (1987). El sistema experimental empleado fué un dispositivo en U (Henisch, 1970). En dicho sistema los dos reactivos,  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , contradifunden a través de una columna de gel de sílice (9 mm. de diámetro y 280, 120 y 90 mm. de longitud) para encontrarse y generar  $\text{SrCO}_3$  como producto de reacción. El gel de sílice se preparó por acidificación de una solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Merck: 1.059 g/cm<sup>3</sup>; pH=11.2) con una solución 1N de HCl hasta alcanzar un pH inicial previamente establecido (5.5 en todas las experiencias). En los depósitos fuente se introdujeron respectivamente 8 c.c. de soluciones madre de  $\text{SrCl}_2$  (0.5, 0.3 y 0.1M) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5, 0.3 y 0.1N). Las experiencias transcurrieron a 25°C de temperatura. La testificación de la transferencia de masa se realizó mediante la difusión de los reactivos durante periodos de tiempo previamente establecidos (200, 300, 400, 500, 850, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 y 4000 horas). Después del periodo de difusión las columnas de gel se cortaron en rodajas de 10 mm. de longitud que fueron analizadas químicamente.

El análisis químico del estroncio y del sodio se realizó por espectrometría de absorción atómica (Pye-Unicam SP 90). El límite de detección para el estroncio y el sodio fué de 0.006  $\mu\text{g/ml}$  y 0.001  $\mu\text{g/ml}$  respectivamente. Se determinó asimismo la cantidad total de carbono presente en las rodajas de gel mediante un analizador elemental C N S (Carlo Erba NA-1.500), con un límite de detección de 0.001 % en peso. No obstante, el error de las determinaciones viene dado por la precisión del proceso de partición en rodajas: la columna de gel es fácilmente deformable y puede esperarse un error de hasta el 1% en el peso de las rodajas. Así, el margen de error para los valores de la concentración es 1% concentración-dependiente. Las con-

centraciones así determinadas se corrigieron con el objeto de referirlas al "agua efectiva" presente por unidad de volumen de gel (Prieto et al, 1987). Con los datos obtenidos siguiendo este protocolo experimental se consigue una representación discreta de la evolución espacio-temporal de las concentraciones de los reactivos a lo largo de la columna de gel.

Se ha estudiado asimismo la evolución espacio-temporal del pH del gel, partiendo de soluciones madre de las concentraciones descritas. Con este fin se preparó el gel de sílice añadiéndole líquido indicador universal de pH (Merck). El pH del gel se ajustó como en los restantes casos a 5.5, obteniéndose una coloración inicialmente homogénea para toda la columna de difusión. La evolución posterior del pH, consecuencia de la difusión de los reactivos, se traduce de este modo en una zonación de colores a partir de la cual pueden establecerse perfiles de pH para tiempos de difusión determinados.

Junto a la testificación de la transferencia de masa se han realizado experiencias de nucleación y crecimiento, estudiándose la densidad de nucleación, momento y posición del primer precipitado para soluciones madre de las concentraciones descritas. Los cristales obtenidos se identificaron por Difracción de Rayos-X y se caracterizaron mediante Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido.

### 3. Transferencia de masa, difusividad y evolución del pH.

El carácter finito del sistema hace que la transferencia de masa siga unas pautas completamente diferentes a las previstas, a partir de la resolución analítica de las leyes de Fick (Henisch y García-Ruiz, 1986b), para sistemas semiinfinitos. En la figura 1 se han representado valores de la concentración total de estroncio (milimoles/litro) para las diferentes rodajas de gel. Las rodajas se han numerado de la 1 a la 28, siendo la primera

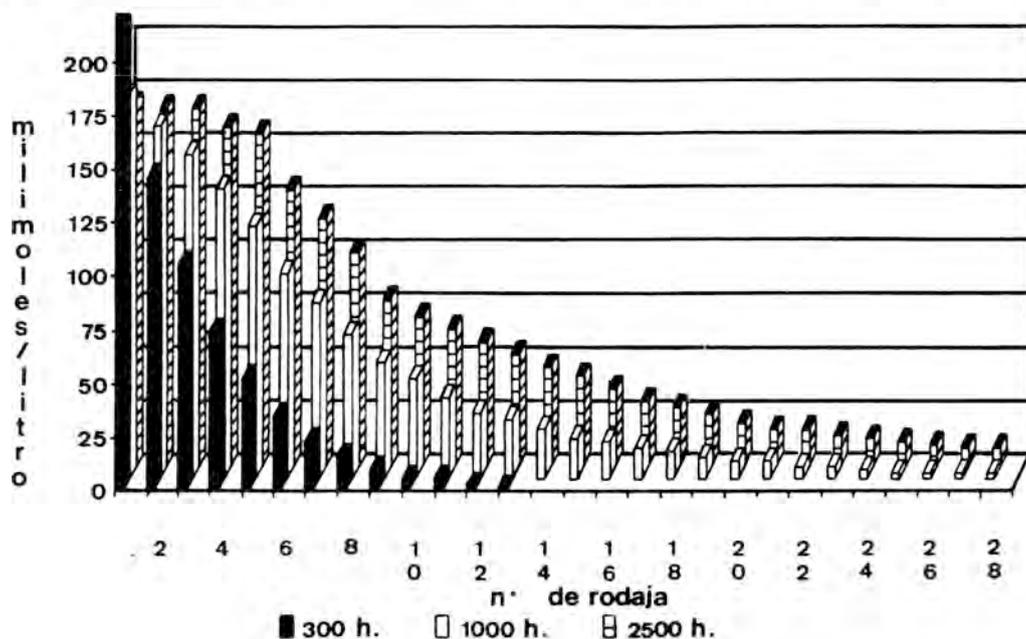


FIG. 1. Concentración de estroncio a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. Solución madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M.

la que se encuentra en contacto con la solución madre de SrCl<sub>2</sub>. Las diferentes curvas corresponden a diferentes tiempos de difusión.

Los resultados son similares a los obtenidos por Prieto et al (1987) para el calcio. Sólomente la curva correspondiente a un breve periodo de difusión (300 h.) tiene un aspecto asimilable al previsto teóricamente para sistemas semiinfinitos con depósitos fuente inagotables. Para mayores tiempos de difusión las curvas son sigmoideas, de manera que su sucesión refleja una progresiva disminución de la concentración en las rodajas del extremo inicial, al tiempo que se produce un aumento de la concentración de las rodajas del extremo final, con la consiguiente modificación de las condiciones de borde que hace imposible el tratamiento analítico del problema.

El conocimiento de la evolución espacio-temporal de la concentración en el sistema experimental permite calcular el coeficiente de difusión (en adelante D) de los reactivos para diferentes lugares de la columna de gel y diferentes tiempos de difusión.

En efecto, los datos obtenidos mediante la testificación de la transferencia de masa pueden aproximarse a funciones de escritura conocida, obteniéndose de esta manera funciones de variación de la concentración con el tiempo y el espacio (C(x,t)). Conocidas estas funciones, D puede calcularse a partir de la 2ª ley de Fick, ya que la primera no puede aplicarse por no alcanzar el sistema en ningún momento un estado estacionario.

Según esta ley, D vendría dado por:

$$D = \frac{\delta C}{\delta t} \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \tag{3}$$

Basta pues hallar las derivadas 1ª y 2ª de las funciones C(x,t), con respecto al tiempo y al

espacio, respectivamente, y dividir los valores que toman para el momento y posición considerados.

Esta aproximación conlleva en si misma la contradicción de considerar a D como una constante, cuando partimos por el contrario de la presunción de que el coeficiente de difusión es a su vez una función de la concentración. El problema puede no obstante obviarse si los ajustes de los valores concentración-tiempo (C(t)) y concentración-espacio (C(x)) a funciones de escritura conocida se realizan por intervalos suficientemente estrechos. En el presente caso los datos C(x) y C(t) se han ajustado a funciones polinómicas de orden 3, por tramos de 4 cm. y 500 horas, respectivamente. La difusión se ha considerado lineal, a lo largo de la columna de gel, despreciándose el efecto radial.

En la figura 2 se ha representado la variación de la difusividad del Sr<sup>++</sup> a lo largo de la columna de gel tras un tiempo de difusión de 1000 horas. De la observación de dicha figura se desprende que los valores de la difusividad oscilan entre 0.3x10<sup>-5</sup> y 1.6x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/seg, es decir, son del mismo orden de magnitud que las difusividades en el agua.

Puede observarse asimismo que las difusividades están enormemente influenciadas por la concentración: los valores menores

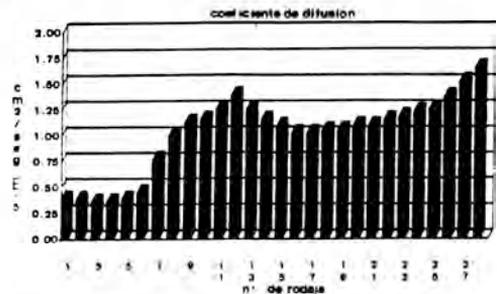


FIG. 2. Variación del Coeficiente de Difusión del estroncio a lo largo de la columna de gel. Solución madre SrCl<sub>2</sub> 0.5 M. Tiempo de difusión 1000 horas.

de D corresponden a las rodajas próximas al recipiente fuente del reactivo, en las que la concentración de  $\text{Sr}^{++}$  es mayor. La influencia es tan acusada que los valores de D en el extremo más alejado del recipiente fuente llegan a ser 4 veces mayores que los del extremo opuesto. Ello no significa que de la consideración de la figura pueden extraerse conclusiones acerca de la variación de la difusividad del  $\text{Sr}^{++}$  con la concentración. La difusión del reactivo a través del gel está sometida a interacciones más complejas que condicionan que la figura 2 represente sólo eso: los valores del coeficiente de difusión del  $\text{Sr}^{++}$ , a lo largo de la columna de gel, tras un periodo de difusión determinado.

El gel de sílice descrito tiene la peculiaridad de que en su formación se produce  $\text{NaCl}$ , subproducto soluble que ionizado pasa a formar parte de la solución intersticial. La presencia de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  intersticiales va a suponer por tanto una interferencia en el transporte del reactivo, que se va a traducir en una alteración de su difusividad. Por otra parte tampoco es suficiente tratar esta interferencia en base a la concentración inicial de ambos elementos, homogénea a lo largo de toda la columna de difusión. Los dos recipientes fuente son a la vez cámaras de recepción para el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  existentes en el gel, que de este modo "descarga" hacia los lados. Prieto et al (1987) testifican la descarga del gel en  $\text{Na}^+$  para diferentes tiempos de difusión. Las curvas de variación de la concentración de  $\text{Na}^+$  a lo largo de la columna de gel son sigmoideas, descendiendo desde el centro hacia ambos lados.

La menor presencia de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en los extremos de la columna de difusión podría explicar el aumento de la difusividad del  $\text{Sr}^{++}$  en dichas regiones, si bien en las proximidades del recipiente fuente del reactivo dicho aumento resulta compensado por la elevada concentración del  $\text{Sr}^{++}$  presente.

En cualquier caso, de lo expuesto hasta aquí

se deduce que cualquier aproximación a la transferencia de masa en geles no puede realizarse en la presunción de que el Coeficiente de Difusión es independiente de la concentración.

Un segundo aspecto, paralelo a los fenómenos de transporte, lo constituye la evolución espacio-temporal del pH del gel. En la figura 3 se ha representado el perfil de pH tras 912 horas de difusión a partir de soluciones madre 0.5 M y 0.5 N de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente. Como puede apreciarse el pH experimenta un fuerte ascenso, pasando de un valor de 5.5 en la rodaja 5 a un valor de 10 en la rodaja 19, para permanecer más allá de esta rodaja prácticamente constante. La forma de los perfiles de pH es idéntica en todos los casos, desplazándose el escalón ascendente desde el extremo fuente de  $\text{CO}_3^{2-}$  (rodaja 28) hacia el extremo opuesto a medida que avanza el tiempo de difusión.

De la observación de los perfiles de pH se deduce que a medida que aumenta la concentración global de carbono en la solución intersticial aumenta el pH (más adelante consideraremos las especies presentes en solución entre las que se distribuye ese carbono). Tal aumento continua hasta que se alcanza un límite de 10 para un valor de la concentración global de carbono en el

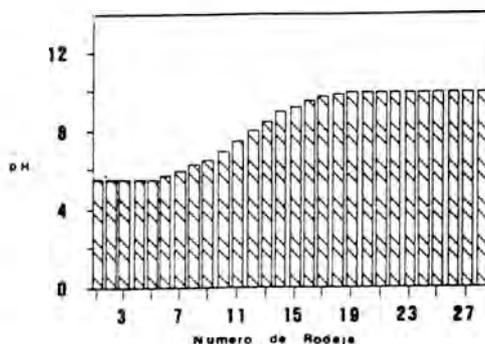


FIG. 3. Perfil de pH para un tiempo de difusión de 912 horas. Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N.

entorno de 25 milimoles/litro. Un incremento de la concentración por encima de dicho valor no se traduce en modificaciones importantes del pH. En la tabla I se recogen

los valores de la concentración total de carbono y la variación del pH a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión.

Tiempo de Difusión: 500 horas			Tiempo de Difusión: 1000 horas		
Número Rodaja	pH	Carbono Total (mM/l.)	Número Rodaja	pH	Carbono Total (mM/l.)
1	5.5	8.0	1	6.0	12.0
2	5.5	8.0	2	6.2	12.5
3	5.5	8.5	3	6.5	13.0
4	5.5	8.5	4	6.7	13.0
5	5.5	9.0	5	7.0	13.5
6	5.5	9.5	6	7.2	13.5
7	5.5	9.5	7	7.5	14.0
8	5.7	10.0	8	7.7	14.5
9	5.7	10.5	9	8.0	15.0
10	6.0	11.0	10	8.2	15.5
11	6.0	11.5	11	8.5	16.5
12	6.2	12.0	12	8.7	17.5
13	6.5	12.5	13	9.0	18.5
14	6.7	12.5	14	9.2	19.5
15	7.0	13.0	15	9.5	21.0
16	7.5	14.0	16	9.5	22.5
17	8.0	15.5	17	9.7	24.0
18	8.5	17.5	18	9.7	27.0
19	9.0	18.5	19	10.0	29.5
20	9.5	22.0	20	10.0	33.0
21	9.7	25.0	21	10.0	38.5
22	10.0	29.0	22	10.0	44.0
23	10.0	35.5	23	10.0	50.5
24	10.0	45.0	24	10.0	58.5
25	10.0	55.5	25	10.2	65.5
26	10.2	66.0	26	10.2	72.0
27	10.2	74.5	27	10.2	76.0
28	10.2	87.0	28	10.2	82.5

Tabla 1. Variación del pH y de la concentración global de carbono a lo largo de la columna de gel. Soluciones madre SrCl<sub>2</sub> 0.5 M y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5 N.

La evolución del pH no puede obviarse en un tratamiento riguroso de la cristalización en geles. Como se verá dicha evolución va a reflejarse en la proporción de las diferentes especies (iones libres y complejos) presentes en la solución intersticial, y en consecuencia en la evolución espacio-temporal de la sobresaturación.

**a lo largo de la columna de gel**

La sobresaturación en estroncianita de una solución acuosa viene dada por:

$$\beta = \frac{a(\text{Sr}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{K_{s,p}} \quad (4)$$

donde a(Sr<sup>2+</sup>) y a(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) son las actividades

**4. Asociaciones iónicas y sobresaturación**

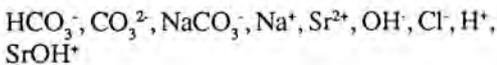
de los iones libres en solución y  $K_{sp}$  el producto de solubilidad (10-9.03 a 25°C).

La ecuación (4) muestra que la estimación de la sobresaturación requiere conocer las actividades de los iones. Ello supone conocer la concentración de  $Sr^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  como especies iónicas libres y sus correspondientes coeficientes de actividad. Dado el carácter moderadamente concentrado de las soluciones intersticiales el cálculo de los coeficientes de actividad puede realizarse a partir de la teoría de Debye-Hückel (van Leeuwen y Blomen, 1979).

La aplicación de la fórmula de Debye-Hückel para calcular los coeficientes de actividad requiere conocer la fuerza iónica de la solución, y esto implica a su vez conocer la concentración de las diferentes especies presentes en la solución, tanto de los iones libres como de las asociaciones que resultan de la interacción a corta distancia entre iones vecinos. En este caso, las técnicas analíticas empleadas proporcionan los valores totales de estroncio, carbono, cloro y sodio presentes en la solución intersticial, valores que han de distribuirse entre las diferentes especies posibles en el sistema. El pH constituye además un dato complementario.

Si se consideran exclusivamente aquellas especies que son cuantitativamente relevantes, el número total asciende a 12:

Especies cargadas:



Especies sin carga:



El cálculo de la fuerza iónica requiere conocer la concentración de todas las especies citadas, lo que supone la resolución

de un sistema formado por las ecuaciones de balance de masas y los equilibrios de las diferentes especies y asociaciones iónicas (Lundager Madsen, 1985). Dicho sistema puede resolverse fácilmente mediante aproximaciones sucesivas con la ayuda de un microordenador. Las constantes de equilibrio de las diferentes especies se obtuvieron a partir de las Tablas de Constantes de Estabilidad Crítica (Martell y Smith, 1974).

En la figura 4 se ha representado la distribución de sobresaturaciones a lo largo de la columna de gel, para diferentes concentraciones de las soluciones madre. En todos los casos el tiempo de difusión considerado se extiende hasta el momento de la nucleación.

Del examen de dichas figuras se desprende que el máximo de la sobresaturación se halla desplazado hacia el recipiente fuente del  $CO_3^{2-}$ . Similares distribuciones pueden observarse para otras combinaciones de concentraciones de las soluciones madre, que no ilustramos aquí por razones de espacio.

Un segundo aspecto que cabe destacar lo constituye el elevado valor que ha alcanzado la sobresaturación en algunas regiones del sistema en el momento en que se produce la nucleación. Dicha magnitud se eleva hasta unos límites superiores a 3500, lo que supone sin duda un enorme grado de metaestabilidad para la solución intersticial. Tal resultado refleja el carácter probabilístico de la nucleación que se traduce en amplios campos de metaestabilidad para las sustancias débilmente solubles, y que en este caso se ve acrecentado por el control difusivo del transporte.

En cuanto a la posición de los máximos de sobresaturación en la columna de gel, es fácilmente explicable si se considera la distribución de especies carbonatadas presentes, que a su vez es enormemente dependiente del pH. En efecto, mientras que a  $pH = 10$  se verifica que  $[CO_3^{2-}] > [HCO_3^-] > [H_2CO_3^0]$ ,

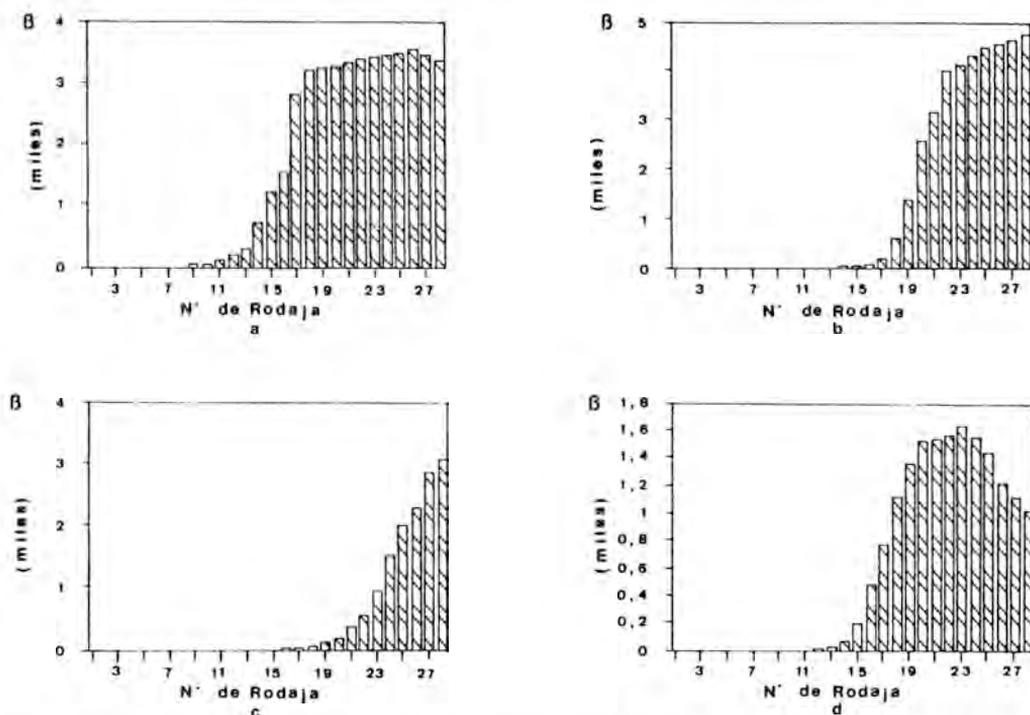


FIG. 4. Sobresaturación en el momento de la nucleación. a) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (912 h.) b) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.3 N. (1200 h.) c) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1 N. (1344 h.) d) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.1 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (1344 h.).

para valores más bajos del pH son las especies  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$  las que predominan.

En la figura 5 se ha representado la distribución de las concentraciones de las tres especies citadas a lo largo de la columna de gel. Dichos valores corresponden al momento de la nucleación (912 horas) cuando se parte de soluciones 0.5 M y 0.5 N de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente. La figura 3 a la que se hizo referencia anteriormente representa el perfil de pH correspondiente.

Como puede observarse la concentración de dichas especies no sigue una pauta de aumento de carácter monótonico con la concentración global de carbono. Así, mientras que a bajas concentraciones el

bajo pH (5.5) condiciona que la especie predominante en la solución sea el  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$

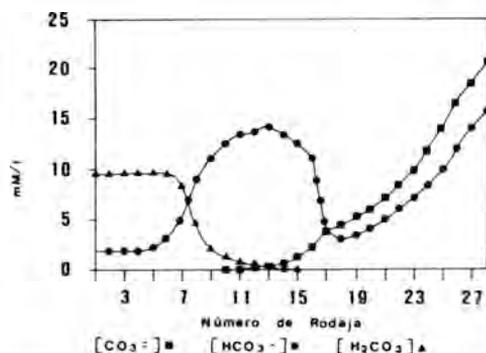


FIG. 5. Distribución de la concentración de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  y  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  en el momento de la nucleación (912h.). Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N.

(rodajas 1-7), a medida que aumenta la concentración global (y el pH) la especie más abundante pasa a ser el  $\text{HCO}_3^-$  (rodajas 7-16) y finalmente el  $\text{CO}_3^{2-}$  (rodajas 16-28). Distribuciones similares se producen para las restantes concentraciones de partida.

En cuanto a las asociaciones  $\text{NaHCO}_3^\circ$  y  $\text{NaCO}_3^-$ , dada la alta concentración de sodio en el sistema son incluso más abundantes que las anteriores, predominando la primera a bajos valores del pH y la segunda en la región de  $\text{pH} > 8$ .

De lo dicho hasta aquí se desprende que la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  alcanza valores significativos únicamente en la mitad de la columna de difusión más próxima al depósito

frente de este reactivo. Ello explica que los máximos valores de la sobresaturación se produzcan precisamente en esta región del sistema.

### 5. Mecanismo de crecimiento y criterios de cristalización

Se han realizado experiencias de crecimiento para diferentes concentraciones de las soluciones madre y diferentes longitudes de columna de gel. En el seguimiento del proceso se ha prestado especial atención a la posición, momento y densidad de la 1ª nucleación, con el objeto de que dichos datos puedan servir de base para el establecimiento de unos "criterios de cristalización". Los resultados se han recogido en la tabla II.

Longitud de la columna de gel (mm)	Concentración soluciones madre		Tiempo de difusión (Horas)	Posición Nº rodaja	Nº de núcleos
	$\text{SrCl}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$			
280	0.5 M	0.5 N	912	18-20	14
280	0.5 M	0.3 N	1200	20-23	12
280	0.5 M	0.1 N	1344	23-25	9
280	0.3 M	0.5 N	1080	10-18	10
280	0.3 M	0.3 N	1200	18-20	3
280	0.3 M	0.1 N	1440	22-24	3
280	0.1 M	0.5 N	1344	14-17	6
280	0.1 M	0.3 N	1588	17-19	3
280	0.1 M	0.1 N	1632	19	2
120	0.5 M	0.5 N	192	8-9	25
120	0.5 M	0.3 N	240	9-10	20
120	0.5 M	0.1 N	264	10-11	15
120	0.3 M	0.5 N	216	7-8	40
120	0.3 M	0.3 N	240	8-9	20
120	0.3 M	0.1 N	264	10	12
120	0.1 M	0.5 N	264	7-9	36
120	0.1 M	0.3 N	264	7-8	10
90	0.5 M	0.5 N	120	7	45
90	0.5 M	0.3 N	144	7-8	40
90	0.5 M	0.3 N	168	8	40
90	0.3 M	0.5 N	120	6-7	36
90	0.3 M	0.3 N	132	7	25
90	0.3 M	0.1 N	192	8	16
90	0.1 M	0.5 N	168	5-6	36
90	0.1 M	0.3 N	180	6-7	20
90	0.1 M	0.1 N	240	7-8	8

Tabla 2. Momento posición y densidad de núcleos del primer precipitado para diferentes concentraciones de partida y longitudes de la columna de difusión.

Los cristales de Estroncianita obtenidos presentan en todos los casos hábitos dendríticos, que muestran inicialmente superficies curvadas y rugosas (Fig.6). Tales morfologías implican un mecanismo de crecimiento "continuo o difuso", característico de una interfase con elevada rugosidad cinética (Sunagawa, 1982). Dicha rugosidad es fácilmente explicable si se piensa en los altos valores que alcanza la sobresaturación en el momento de la nucleación (ver Fig. 4). El descenso posterior de la sobresaturación, consecuencia del propio proceso de crecimiento, conduce a una progresiva facetación y desarrollo de los individuos que constituyen los agregados dendríticos. Dichos individuos presentan formas de prisma rómbico o más frecuentemente están formados por maclas pseudo hexagonales tipo aragonito (Fig. 7).

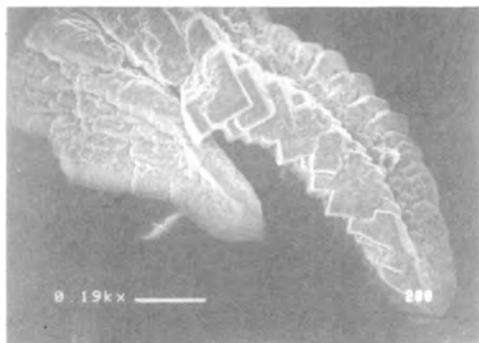


FIG. 6. Dendritas de estroncianita observadas mediante M.E.B.

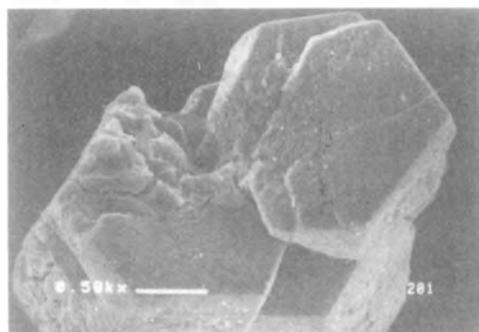


FIG. 7. Prismas pseudo hexagonales de estroncianita.

Aunque las morfologías de crecimiento no varían de una experiencias a otras, existen diferencias acusadas en la densidad de nucleación tal como puede observarse en la tabla II. Dichas diferencias son fruto de la velocidad de sobresaturación ( $\delta B/\delta t$ ), parámetro que depende de las concentraciones de las soluciones madre y de la longitud de la columna de difusión.

Si bien en el presente trabajo no se ha hecho un estudio sistemático de la evolución espacio-temporal de la velocidad de sobresaturación, se ha calculado este parámetro para algunos casos concretos. Así para el caso de soluciones madre 0.5 M de  $\text{SrCl}_2$  y 0.5 N de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la velocidad de sobresaturación disminuye con la longitud de la columna de difusión: 45.0 hora<sup>-1</sup> para las columnas de 90 mm., 37.2 hora<sup>-1</sup> para las de 120 mm. y 19.8 hora<sup>-1</sup> para las de 280 mm. Ello explicaría la disminución paralela de la densidad de nucleación que puede observarse en la tabla II.

No obstante, de todos los resultados recogidos en la tabla II, la localización del primer precipitado en la columna de difusión es sin duda el más interesante de analizar. Su justificación implica el establecimiento de unos criterios de cristalización que sean al menos aplicables en el caso presente.

De la observación de la Fig. 4 se desprende que la sobresaturación no tiene otra influencia que la de ser el requisito indispensable para que la nucleación se produzca: la posición del primer precipitado no coincide en ningún caso con la región de máxima sobresaturación, o se circunscribe exclusivamente a una parte de ella. Ello induce a pensar en la necesidad de una hipótesis complementaria que justifique la localización del primer precipitado en base a requisitos cinéticos.

Como se dijo en el apartado 1, la existencia de un "rango de igualdad" (Henisch y García-Ruiz, 1986a) de las concentraciones de los

reactivos puede ser un factor determinante de la velocidad de nucleación en términos probabilísticos. Sobre todo si, como es el caso, se trabaja con sustancias de muy bajo producto de solubilidad, en las que el control cinético del proceso de nucleación puede residir en el factor preexponencial de la expresión (1).

En la Fig. 8 se han representado los valores de la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el momento de la nucleación, para diferentes

concentraciones iniciales de las soluciones madre. En la parte superior de cada una de las gráficas se ha representado asimismo la posición correspondiente del primer precipitado. Tales gráficos muestran que la posición de la región de nucleación se circunscribe a un rango de relación de concentraciones ( $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ ) próximo a la unidad. Dicha condición se cumple para todas las combinaciones de concentración experimentadas, así como para las diferentes longitudes de la columna de difusión.

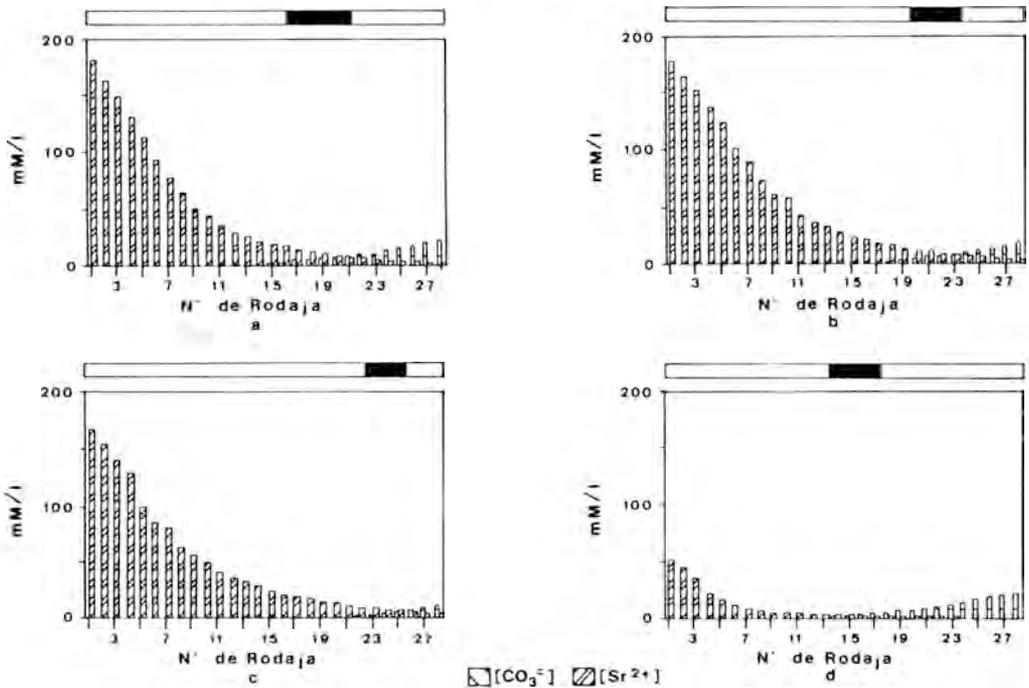


FIG. 8. Concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el momento de la nucleación. La barra horizontal situada en la parte superior del gráfico muestra la posición del primer precipitado. a) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (912 h.) b) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.3 N. (1200 h.) c) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.5 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1 N. (1344 h.) d) Soluciones madre  $\text{SrCl}_2$  0.1 M y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 N. (1344 h.)

La condición de "igualdad de rango" es pues una hipótesis complementaria necesaria, al menos en este caso, para justificar los resultados experimentales.

## 6. Conclusiones

Los resultados experimentales presentados demuestran la necesidad de abordar riguro-

samente los fenómenos de transporte y la cinética de nucleación en geles. No puede obviarse la variación de la difusividad con la concentración ni la evolución del pH. Ambos factores son determinantes a la hora de considerar la distribución espacio-temporal de iones libres, asociaciones iónicas y sobresaturación en el sistema.

Los datos experimentales indican además que el problema de la nucleación en el crecimiento de cristales en geles no puede ser examinado bajo la óptica exclusiva de la sobresaturación. La necesidad de hipótesis complementarias tales como la "igualdad de rango" parece incontestable a la vista de los resultados presentados.

### 7. Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con cargo al proyecto 472/84 de la CAICYT. Agradecemos a los miembros del Laboratorio de Mineralogía y Edafología de la Universidad de Castilla - La Mancha la ayuda y facilidades prestadas para realizar los análisis del carbono mediante un analizador elemental CNS. La Microscopía Electrónica de Barrido se realizó gracias a la colaboración de Paloma Cubas del Dpto. de Botánica de la Facultad de Farmacia de la U.C.M.

### 8. Bibliografía

HENISCH, H.K. (1970): Crystal growth in gels. The Pennsylvania State University Press. University Park. 111p.

HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 a): Crystal Growth in gels and Liesegang's ring formation. II Crystallization criteria and successive precipitation. *Crystal Growth*, 75, 203-211.

HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M.

(1986 b): Crystal Growth in gels and Liesegang's ring formation. I Diffusion relationships. *Crystal Growth*, 75, 195-202.

LUNDAGER MADSEN, H.E. (1985): Aspects physicochimiques de la lithiase urinaire. *Nephrologie*, 5, 151-154.

MARTELL, A.M.; SMITH, R.M. (1974): Critical stability constants. Plenum Press. New York. 520 p.

PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVEDO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. y LOPEZ-ANDRES, S. (1987): Evaluación de la sobresaturación en el crecimiento de cristales en geles. Aplicación al  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Bol. Soc. Española Mineral.*, 10, 2, 261-269.

PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVEDO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. and LOPEZ-ANDRES, S. (1988 a): Mass-transfer and supersaturation in crystal growth in gels. *Crystal Growth*, 92, 61-68.

VAN LEEUWEN, C.; BLOMEN, L.J.M.J. (1979): On the presentation of growth curves for growth from solution. *Crystal Growth*, 46, 96-104.

SRZIC, D.; POKRIC, B. and PUCAR, Z. (1976): Precipitation in gels under conditions of double diffusion: critical concentrations and solubility products of salts. *Z. Phys. Chemi.* 103, 157-164.

SUNAGAWA, I. (1982): Morphology of crystals in relation to growth conditions. *Estudios Geológicos*, 38, 127-134.

WALTON, A. G. (1969): Nucleation (A.C. Zettlemoyer ed.). Dekker. New York. 225 p.



## SURFACE DEFECTS AND MICROSTRUCTURE IN NATURAL QUARTZ CRYSTALS FROM SIERRA NEVADA (Spain)

Marina GONZALEZ MAÑAS and M. Antonio CABALLERO.

Dpto. de Estructura y Propiedades de los Materiales. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Aptdo. 40, Pto. Real, Cádiz

**Abstract.**- In the present paper, surface defects of quartz crystals from Sierra Nevada (Granada) are studied. The prismatic faces  $\{10\bar{1}0\}$  show the characteristic growth striations perpendicular to the  $[001]$  direction and the parallelogram shaped growth pyramid extended in the  $\langle 100 \rangle$  direction which constitute such growth striations. Some of these faces, in which the local stress is very important, exhibit hexagonally shaped two-dimensional growth nuclei.

Other characteristic features of these crystals are mainly grain boundaries more or less parallel to the  $[001]$  direction as well as vestiges of natural etching evidenced in different forms: etch pits, irregular cavities from other crystals and hexagonal depressions. The role of impurities in the growth mechanism is analyzed and the polycrystalline structure of these natural quartz crystals is shown.

**Key words:** quartz, surface microtopography, polycrystalline structure.

**Resumen.**- En este trabajo se estudian los defectos de superficie de cristales naturales de cuarzo de Sierra Nevada (Granada). Las caras prismáticas  $10\bar{1}0$  presentan las características estriaciones de crecimiento perpendiculares a la dirección  $[001]$  y pirámides de crecimiento con forma de paralelogramo alargadas según  $\langle 100 \rangle$  que constituyen tales estriaciones. Sobre algunas de estas caras y ligadas a zonas en donde las

tensiones locales son importantes aparecen núcleos bidimensionales de forma hexagonal.

Otros rasgos característicos de estos cristales son las fronteras de grano más o menos paralelas a la dirección  $[001]$  así como huellas de procesos de disolución natural que se manifiesta de diferentes formas: picaduras de ataque, cavidades irregulares de otros cristales y depresiones hexagonales, fundamentalmente. Se analiza el papel de las impurezas en el mecanismo de crecimiento y la estructura policristalina de estos cuarzos naturales se pone de manifiesto.

**Palabras Clave:** cuarzo, microtopografía superficies, estructura policristalina.

### 1. Introducción

The surface defects of natural quartz crystals have been mainly described by Joshi et al. (1980) and Wegner and Christie (1983) and an excellent bibliographical review up to the year 1962 has been carried out by Frondel (1962). In the majority of the papers published the authors offer a description of the defects but few justify their appearance and genetic origin. This paper forms part of a broader research in which we intend to establish the relationships between the various types of defects, both surface as well as structural, and the genetic origin of the crystals. The quartz crystals that have been studied in the present work are of hydrothermal origin and belong to the

metamorphic unity of the Caldera in the Sierra Nevada.

## 2. Morphology

The habit of these crystals is prismatic, with a strong development of the prismatic  $m$   $\{10\bar{1}0\}$  faces as opposed to the rhombohedral  $r$   $\{10\bar{1}1\}$  and  $z$   $\{01\bar{1}1\}$ . The faces of the trigonal bipyramids  $s$   $\{11\bar{2}1\}$  and of the trigonal trapezoid  $x$   $\{51\bar{6}1\}$  rarely appear although frequently the appearance of vicinal faces can be observed. The size of the crystals studied are very variable, ranging between one to few centimeter in length. Some of those crystals show an irregular development of the prismatic faces which gives them a flattened appearance.

The majority of those crystals show superficial incrustations of other minerals such as muscovite, chlorite and biotite mainly. These show a selective distribution across the crystal faces, appearing only in two or three of them, which probably indicates the direction of the mother flow.

The  $m$  faces, free from other mineral traces, show the typical growth striations perpendicular to the direction  $[001]$  (Fig. 1). In this photograph one can also observe the existence of the suture lines more or less parallel to  $[001]$ , which interrupt the

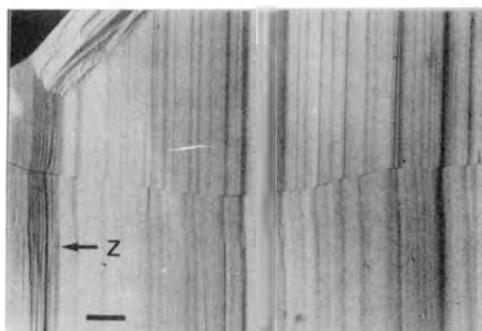


Fig.1.-Growth striations perpendicular to  $[001]$  and grain boundary parallel to  $[001]$ . Scale bar 0.25 mm.

striations. These may assimilate with grain boundaries or Dauphiné twin boundaries (Fron del, 1962; Gordon, 1945). The existence of these boundaries is a characteristic feature of all the crystals studied which leads us to assume we are not dealing with monocrystals.

## 3. Surface Microtopography

### 3.1 Growth Forms

Detailed observation of those crystals reveals the existence of growth pyramids on  $m$  faces, elongated according to  $\langle 100 \rangle$ , in the shape of a parallelogram and presenting at times growth steps in some of the faces. Their sizes are variable and in one case they can even be observed with the naked eye. In figure 2 one can observe several of these growth units,

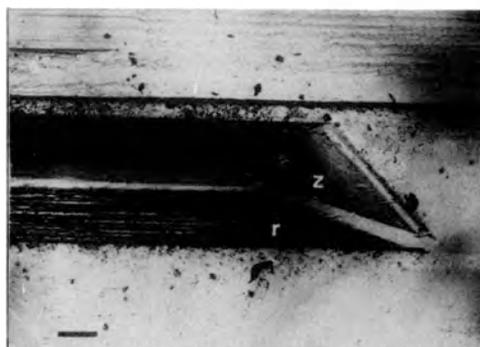


Fig.2.-Growth pyramids. One of them well formed showing rhombohedral  $r$  and  $z$  faces, as well as growth steps (only a part is visible in the figure due to its big size). Scale bar 0.25 mm.

one of which is very big and well developed showing faces of both rhombohedral  $r$  and  $z$ , as well as vicinal faces. On the rhombohedral  $r$  faces one can observe the growth steps that form the striations, which confirms what some authors (Van Praag and Willis (1952); Fron del, 1962; Joshi et al, 1980) suggest as the origin of those growth steps: the oscillatory growth of the prismatic faces and

those of the rhombohedras. Like wise at times a different striation system parallel to the direction  $\langle 011 \rangle$  can be observed, this being the common edge between the m and z faces (Fig.3)



Fig.3.-Striation system parallel to  $\langle 011 \rangle$ . Scale bar 0.25 mm.

These units are generally distributed throughout the edge or the kinks of a different nature which are produced during the growth process of the crystal: microfractures, boundaries, traces of dissolution and impurities (Fig.4), which suggests that the fundamental growth mechanism is the formation of two-dimensional grow nuclei and their subsequent extension and pile up.

The growth pyramids may appear isolatedly (Fig.4d) with badly developed rhombohedral z terminals, or linked, forming a front, with developed rhombohedral z which gives these growth fronts their saw-shaped appearance (Fig 4b).

In Fig.5 one can appreciate another aspect which is fairly frequent of an m face; the growth units spread out over the surface of the growing face giving it a rough character.



Fig.4.-Growth pyramids generated from: a) Microfractures and grain boundaries. b) Dissolution traces. c) Impurities. d) Edge. Scale bar 0.25 mm.

This fact occurs when the growth fronts suffer stresses during their advance which causes their rupture.

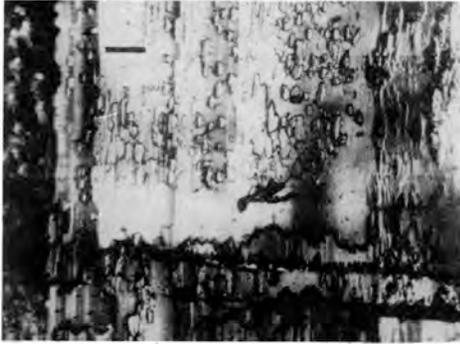


Fig.5.-Aspect of a prismatic face with a distribution of two-dimensional units over a large part of the face surface. Scale bar 0.25 mm.

### 3.2 Grain Boundaries.

Apart from the grain boundaries mentioned above and which, generally speaking can be easily observed with the naked eye, there exists in these crystals another type of boundary that corresponds to domains or microdomains of Dauphiné twin (Gordon ,1942; Wegner and Christie ,1980).

Fig.6 shows two of those domains, one of them of a more or less round shape and the other is a part of the upper zone of another bigger one that continues along the prismatic face and near the edge, this part of the boundary being approximately parallel to the direction [001]. These boundaries can be smooth or have the shape of teeth or scallops, as one can observe in Figure 6. The two-dimensional growth units are still elongated in the  $\langle 100 \rangle$  direction but their micromorphology differs from the rest of the face in which they appear.

### 3.3 Dissolution Forms

All the quartz crystals studied show to a



Fig.6.- Dauphiné twin domain and microdomain. The arrow indicates the teeth shaped edges. Scale bar 0.15 mm.

more or less degree traces of dissolution. This is a frequently occurring phenomenon in natural crystals which may have various causes.

#### 3.3.1 Etch pits.

The etch pits of the quartz show a morphology in accordance with symmetry class 32. The faces that have the highest growth rate are the ones most likely to show etch pits. The order in the quartz will therefore be: vicinal faces  $> s > x > z > r > m$ . In those crystals the etch pits are located above all on vicinal faces, on trigonal bipyramid  $s$  faces and rhombohedral  $z$  faces. Neither the rhombohedral  $r$  faces nor the prismatic  $m$  faces tend to show etch pits which suggests that the dissolution phenomena were not important enough to alter the development of those faces. In Fig.7 one can observe the etch pits on an  $s$  face.

#### 3.3.2 Dissolution traces

Those dissolution processes have frequently been responsible for the cleaning up, in some cases, of the superficial impurities (or aggregates) on those crystals, leaving behind a number of cavities whose morphology depends on the kind of impurity that has been dissolved. As a result one can observe more

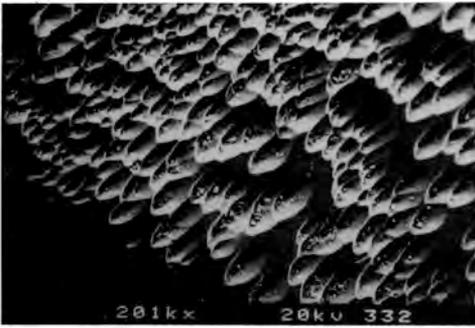


Fig.7.-Etch pits on trigonal bipyramid face. Scale bar 0.1 mm.

or less tree-like teeth that correspond with the incrustations of muscovite and chlorite aggregates (Fig.8 a,b) fibro radial grooves, corresponding to chlorite sheets (Fig.9 a), laminary depressions associated to mica, in particular to biotite, (Fig 9 b), etc.

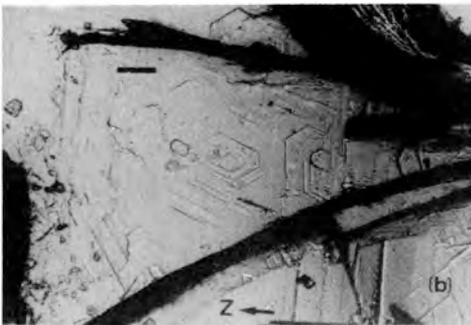


Fig.8.-Hexagonal depressions on prismatic faces and dissolution traces corresponding to muscovite and chlorite aggregates. a)Scale bar 0.04 mm.b)Scale bar 0.08 mm.

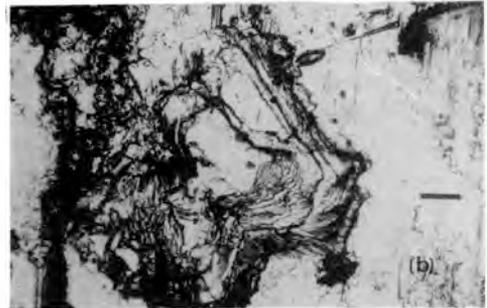
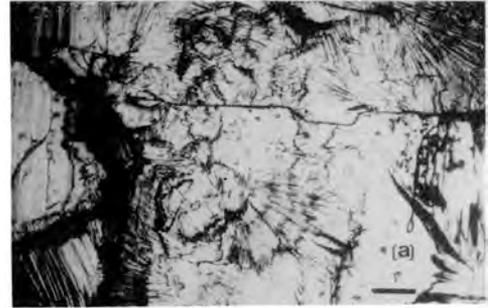


Fig.9.-Dissolution traces left behind by different microcrystals: a)Chlorite.b)Biotite and muscovite. Scale bar 0.25 mm.

In some of those depressions a subsequent deposit of other minerals has been formed and even two-dimensional growth units of quartz have developed again.

In all the crystals that show the tree-like incrustations or traces of them and only on the m faces where these are located some forms of hexagonal symmetry whose origin is difficult to establish appear.

Observation of these forms through the Scanning Electron Microscope reveals ingoing as well as outgoing microreliefs (Fig.10). Some authors (Joshi,Kotru and Vagh,1980; and Joshi and Paul,1977) have found hexagonal cavities in prismatic faces as well as in bipyramid z faces in synthetic quartz associated to traces left behind by quartz microcrystals. In our case these depressions do not appear linked to this phenomenon since it would be difficult to

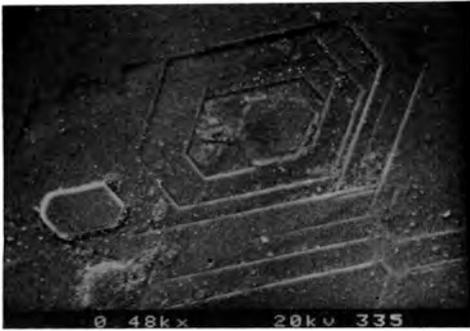


Fig.10.-SEM photomicrography corresponding to a zone of Fig.8b. In the figure one can appreciate the hexagonal depression and a two-dimensional growth unit of identical symmetry.

explain the morphology of the crystals that had left impressions similar to these. In our opinion they may be the result of the dissolution of hexagonal growth pyramids. This could be confirmed by the presence of hexagonally two-dimensional growth units in zones adjacent to these depressions. These units would correspond to a subsequent growth phase as has been indicated above.

### 3.3.3 Dislocation lines

The dissolution processes may also be responsible for the emergence of certain dislocation networks. In Fig.11 one can

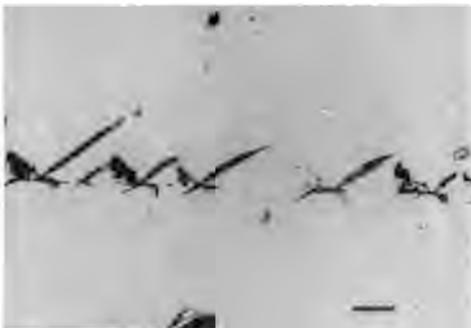


Fig.11.-Array of dislocation line parallel to [001]. Scale bar 0.05 mm.

observe on an *m* face, a line, parallel to [001], of winged etch pits corresponding to the emergence of a series of dislocation associated to a grain boundary. These anomalous dissolution forms-their symmetry does not correspond with the symmetry of the face on which they are located- owe their formation to a preferential etching along the dislocation lines where a major segregation of impurities has taken place (Sangwall, 1987).

### 4. The role of impurities in the growth process

These crystals show many and diverse impurities: superficial incrustations, see above, inclusions of apatite microcrystals and liquid mainly. They all undoubtedly have an influence in the morphology as well as the micromorphology of those crystals. However, we only want to concentrate on those that play an important role during the growth of these crystals.

We have already shown above how the tree-like incrustations modify the growth forms of the *m* faces on which they appear: the two-dimensional growth units change their morphology and symmetry thereby transforming their characteristic parallelogram shape growth pyramids into hexagonal units on those faces where the simultaneous growth of those aggregates introduced a field of local stress that is responsible for this change.

Also one can frequently observe conchoidal fractures that radiate from microcrystals of other minerals. The stress introduced in this case, resolved in the formation of this type of fracture, is generated from a change in volume as a result of the temperature variation (Fron del, 1962). In Fig.12 is shown one of the fractures generated by a biotite microcrystal.

On the other hand the impurities facilitate and make possible the formation of nuclei from

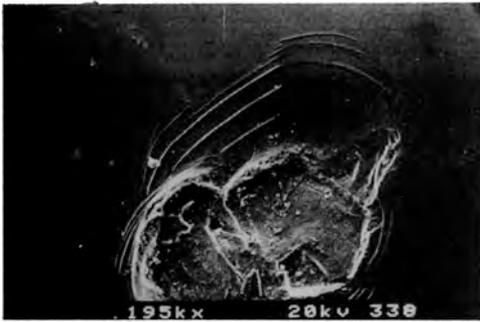


Fig.12.-Conchoidal microfracture associated to a biotite micro-crystal. Scale bar 0.1 mm.

the edges. These impurities may have been subsequently embedded in the crystal or pushed up by the fronts that are advancing. In Fig.13 an example of this phenomenon on a prismatic face is shown. On it one can observe how the two-dimensional units forming the front have an impurity at their tops and how others are embedded.

The impurities and their aggregates may form kinks from that new quartz nuclei begin to generate. An example is shown in Fig.4c.

### 5. Polycrystalline structure

With the aim of studying the structure of those crystals a number of those that have the most perfect prismatic habit have been

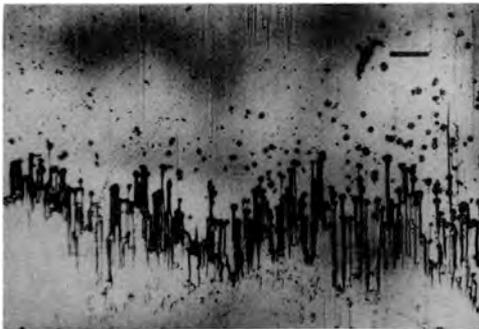


Fig.13. Growth front and impurities. Scale bar 0.25 mm.

selected to be used for x-ray topography. For this purpose a number of plates was cut with a thickness of 1 mm perpendicular to [001], Z, as well as parallel, M.

Once the afore mentioned plates were prepared, polished and etched they underwent the corresponding transmission topography according to the Lang method, using Mo  $K\alpha$  radiation.

Fig.14 shows one of the Z plate topographs of one crystal obtained through 0110 reflection. The topograph shows the polycrystalline structure of those crystal

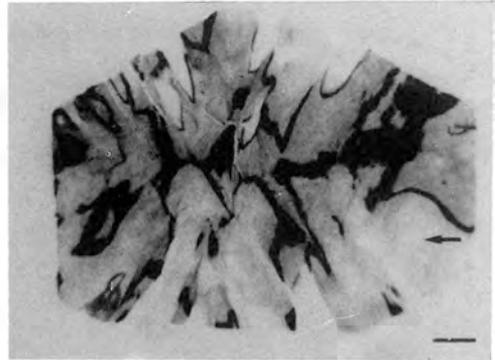


Fig.14.-X-ray topography of a Z plate of one of those crystals showing its polycrystalline structure. 0110 reflection. Scale bar 0.25 cm.

consistent in a number of individuals in a more or less plate like-shape, growing in a subparallel form. These individuals radiate from the centre outward and extend vertically, hence the morphologically observed sutures i.e. the grain boundaries. They are misoriented and heavily distorted like it can be observed in the topograph: white and black contrast respectively.

In order to evaluate approximately the degree of misorientation in the [001] direction we have registered the rocking curves corresponding to same positions of

the same plate for the same reflection. In Fig.15 is shown this rocking curves compares to one of an almost perfect crystal; a and b correspond with two positions of one and the same plate. In these cases the

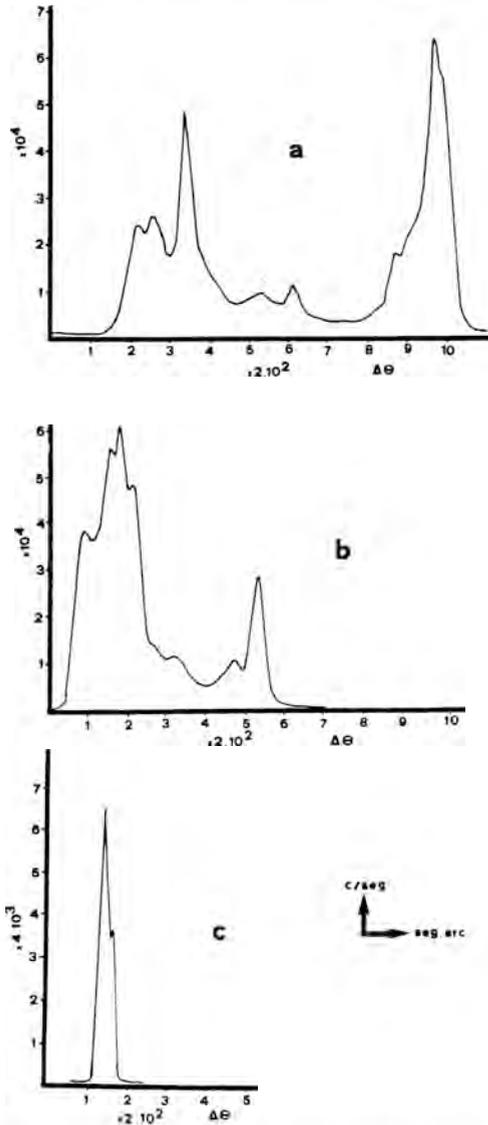


Fig.15.-Rocking curves obtained through Z plates. 0110 reflection.

a) and b) corresponding to two different positions of the same plate. c) Almost perfect crystal.

rocking curves are formed by a number of diffraction peaks that extend at intervals of up to  $1^\circ$  and where it is impossible to discern the reflection we are dealing with. The three have been obtained using the 0110 reflection in Z plates.

Microscopic observation of these plates shows the existence of Dauphiné twin which frequently follows a tree-fold symmetry pattern. They are superimposed on the polycrystalline structure so their boundaries are difficult to detect when using only topographic means.

The type of polycrystalline structure these crystals show is fairly common and has been observed in quartz crystals from different locations, Dauphine (France) and Switzerland, (Fronde1,1962), although this had not been established by topographic means.

#### Acknowledgements.

We would like to thank Dr. Daniel Martín Ramos for providing us with the quartz crystals and Ricardo Salazar Martell for his work on the rocking curves.

#### References

- FRONDEL, C. (1962): The system of Mineralogy. Vol. III. Silica Minerals. John Wiley and Sons. Inc. N. York. 334 p.
- GORDON, S. G. (1945): The inspection and grading of quartz. *Amer. Mineral.*, 30, 269-290.
- JOSHI, M. S. and PAUL, B. (1977): Surface structures of trigonal bipyramidal faces of natural quartz crystals. *Amer. Mineral.*, 62, 122-126.
- JOSHI, M.S.; KOTRU, P.N. and VAGH, A.S.(1980): Distinction between topography of prism faces of natural and cultured quartz crystals. *Kristall und*

*Technik*, 15, 1003-1012.

SANGWALL, K. (1987): *Defects in Solids*.  
Vol 15. Etching of Crystals. Theory,  
experiment and applications. North-  
Holland. 497p.

VAN PRAAG, G. and WILLIS, B.T.M.

(1952): Striations of prism faces of quartz.  
*Nature*, 169, 623-624.

WEGNER, M.W. and CHRISTIE, J.M.  
(1980): Chemical etching of deformation  
sub-structures in quartz. *Phys. Chem.*  
*Minerals*, 9, 67-78.



## ESTUDIO CRISTALOQUIMICO DE MICAS DE SIERRA NEVADA. CORDILLERA BETICA.

J. Daniel MARTIN-RAMOS\*, M. Angel HIDALGO, Manuel RODRIGUEZ-GALLEGO\* y Fermín OTALORA.

\*Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. C.S.I.C. Granada

**Abstract.**- The mica group muscovite (or phengite) - paragonite - biotite - phlogopite is very common in metasediments of Internal Betic Cordillera (Spain). The Na content of muscovite and the K content of paragonite are basically functions of the formation temperature. The Si content of the tetrahedral layer are function of the temperature and the pressure. The variation of the crystallographic cell parameters depends of the chemical composition. These parameters are direct measures of the solid-solution degree in the muscovite-paragonite and muscovite-celadonite. A discussion on the general reliability of the established procedures is built up. A serie of theoretical diffractograms for different compositions and structures are shown.

**Key Words:** mica, isomorphisme, XRD, Betic cordillera.

**Resumen.**- El grupo de las micas (moscovita o fengita, paragonita, biotita, flogopita) es muy común en las zonas internas de la Cordillera Bética (España). El contenido en sodio de la moscovita y en potasio de la paragonita pueden utilizarse como medidas de la temperatura de formación de la roca. El contenido en silicio de la capa tetraédrica depende tanto de la temperatura como de presión. Los parámetros cristalográficos de la celdilla unidad dependen de la composición química y pueden dar información

precisa sobre los grados de solución sólida moscovita-paragonita y moscovita-celadonita. Se realiza una crítica de los procedimientos habitualmente utilizados en difracción de rayos X para obtener estos parámetros y se incluyen diagramas teóricos calculados para diversas composiciones y estructuras posibles.

**Palabras Clave:** Mica, isomorfismo, DRX, Béticas.

### 1. Introducción

Las micas constituyen un grupo de minerales que, en forma clásica, se dividen en diferentes subespecies en función de la composición química de sus capas octaédricas (micas di y trioctaédricas) y cationes interlaminares (K, Na, Ca, Li y H<sub>2</sub>O) fundamentalmente. Además se tienen en cuenta en las clasificaciones otros criterios tales como la sustitución de silicio por aluminio en las capas tetraédricas, lo que condiciona la neutralidad eléctrica del conjunto y da lugar en ocasiones a la entrada de agua en la intercapa (ilitas) y, o, a la caída de la carga positiva en la capa octaédrica, por la sustitución de parte de sus cationes trivalentes por divalentes (micas fengíticas). Otros criterios utilizados tienen que ver con las diferentes combinaciones de las seis formas de apilamiento posibles de las capas fundamentales de 10 Å, según el eje C<sub>0</sub>, y que dan lugar a

los diversos politipos.

Aunque no existe continuidad en la composición química de las micas, sí es posible encontrar intercrecimientos íntimos de micas di y trioctaédricas, incluso a niveles de láminas de pocas decenas de Å de espesor, por lo que aparecen ocasionalmente en la literatura términos con estas composiciones intermedias. En estos casos hay que considerar el quimismo del mineral en el sentido de "composición media".

## 2. Materiales y métodos

Las muestras analizadas en este trabajo corresponden a rocas metamórficas de Sierra Nevada, aisladas mediante un separador isodinámico Frank. El análisis químico se ha efectuado en un espectrómetro de absorción atómica de doble haz Unicam SP 1000 y la difracción de rayos X en un difractómetro Philips con tubo de cobre. Las medidas ópticas se han efectuado en un microscopio Leitz-Dialux provisto de platina universal de cuatro ejes.

Los diagramas de difracción de rayos X teóricos se han calculado mediante el programa MAHL (Hidalgo, 1986), que genera estructuras probables de términos posibles de series isomórficas. Permite efectuar variaciones de hasta cuatro átomos vicariantes en dos posiciones atómicas diferentes y descarta las estructuras no posibles desde el punto de vista eléctrico y de simetría. Los parámetros de las estructuras intermedias se calculan en función de los de los términos extremos (moscovita, annita, fengita, etc.) que son bien conocidos, de acuerdo con la expresión:

$$A = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} \left[ \begin{array}{cc} O_i & O_j \\ 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline X_i & + \\ & X_j \end{array} \right]}{\sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} \left[ \begin{array}{cc} O_i & O_j \\ 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline X_i & + \\ & X_j \end{array} \right]}$$

donde:

A = Parámetro del término intermedio.

A<sub>i,j</sub> = Parámetro cristalino del término extremo con ocupación máxima del elemento i en la posición vicariante 1 y j en la posición 2.

n = Número de átomos vicariantes de la posición 1.

m = Número de átomos vicariantes de la posición 2.

O<sub>i</sub> = Factor de ocupación del elemento i en la posición 1.

O<sub>j</sub> = Factor de ocupación del elemento j en la posición 2.

M<sub>i</sub> = Factor de ocupación máxima del elemento i en posición 1.

M<sub>j</sub> = Factor de ocupación máxima del elemento j en posición 2.

Los diagramas se han calculado para polvo totalmente desorientado, radiación Cu Kα1 (1.54051 Å), rendija automática, con correcciones de absorción, absorción anómala, multiplicidad, temperatura (isotrópica para cada posición) y de Lorentz-polarización. Se tienen en cuenta las extinciones sistemáticas debidas al grupo espacial. Las posiciones ocupadas por átomos vicariantes se suponen desordenadas.

Los parámetros de las celdillas unidad se han refinado mediante el programa LSU-CRE (Appleman et al 1973, Garvey 1983, Benoit 1987) a partir de los diagramas de difracción de polvo de las micas aisladas.

Los politipos se han obtenido con métodos de Weissenberg y de cristal oscilante en cámara de 57.3 mm de diámetro.

## 3. Resultados

### 3.1. Diagramas de variación de composición química

Se han obtenido más de tres mil diagramas teóricos, mediante el programa MAHL, que

corresponden a todas las composiciones posibles de micas. Se ha admitido un máximo de 0.05 de tolerancia en la carga de cada posición octaédrica para compensar los efectos de las sustituciones de Si por Al en la capa tetraédrica, que apenas afectan a las intensidades calculadas. Los resultados se muestran parcialmente, como diagramas de variación en las figuras 1 y 2. Muestran la relación de la composición química con las intensidades de reflexiones (002, 004, 008 y 0010) en un diagrama triangular. Se han seleccionado estas reflexiones por pertenecer todas ellas a la misma fila recíproca, con lo que se obvia el problema de la orientación preferencial, particularmente si se utilizan agregados orientados, y por tener alta intensidad y estar bien definidas en los diagramas de difracción de mezclas policristalinas (con excepción de la reflexión 008, que suele presentar una intensidad muy baja).

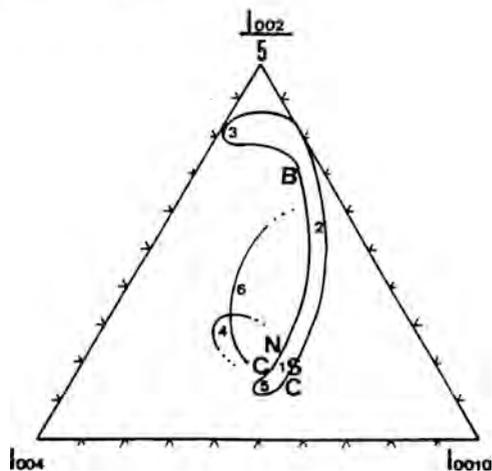


Figura 1. Variación de la composición química de las micas en función de las reflexiones basales 002, 004 y 0010 (10, 5 y 2 Å respectivamente). 1: Moscovita. 2: Flogopita. 3: Annita. 4: Paragonita. 5: Fengitas. 6: Hidromicas. 1-2 :Serie moscovita flogopita. 1-3: Serie moscovita-flogopita-biotita-annita. 2-3: Serie flogopita annita. S,C,N :Moscovitas de Sabinas, Caldera y Núcleo. B: Biotitas.

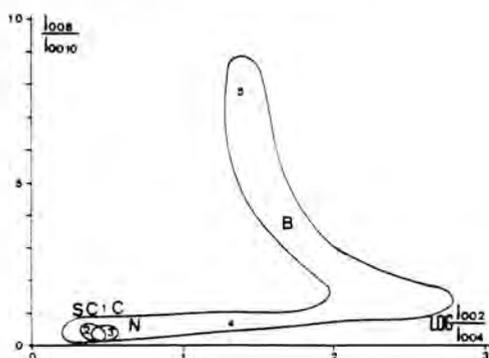


Figura 2. Variación de la composición química de las micas en función de las reflexiones basales 002, 004, 008 y 0010 (10, 5, 2.5 y 2 Å respectivamente). 1: Moscovita. 2: Paragonita. 3: Fengita. 2 y 3: Hidromicas. 4: Flogopita. 5: Annita. 1-4: Serie moscovita-flogopita. 1-5: Serie moscovita-flogopita-biotita-annita. 4-5: Serie flogopita-annita. S,C,N,B: Igual que en figura 1.

Las intensidades absolutas obtenidas para los diferentes términos de las series son muy ilustrativas para su aplicación al análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X (tabla 2). Estos datos deben ser tenidos en cuenta a la hora de atribuir un "poder reflectante" a un mineral determinado, pues se han observado variaciones de intensidad de hasta 20 veces para la reflexión de 10 Å, que es una de las más utilizadas en el análisis rutinario.

### 3.2. Parámetros cristalográficos

Las variaciones de composición química media de las micas inducen modificaciones paralelas en los parámetros cristalográficos medios, cuando se obtienen por difracción de rayos X según el método del polvo. Estas modificaciones pueden tener importantes implicaciones genéticas en trabajos de investigación geológico-mineralógicos. Por ejemplo, el eje  $b_0$  depende del número medio de huecos octaédricos ocupados y su medida precisa proporciona datos valiosos respecto

TABLA 1

Fengita 2M, (Güven, 1971).

H	K	L	$\theta$	I	H	K	L	$\theta$	I
0	0	2	4.46	696	0	0	4	8.94	373
0	2	0	9.82	62	1	1	0	9.87	467
1	1	-1	9.93	943	0	2	1	10.08	155
1	1	1	10.31	232	1	1	-2	10.48	4
0	2	2	10.80	203	1	1	2	11.20	131
1	1	-3	11.46	655	0	2	3	11.92	693
1	1	3	12.45	48	1	1	-4	12.77	1000
0	2	4	13.34	589	0	0	6	13.48	696
1	1	4	13.96	968	1	1	-5	14.33	103
0	2	5	14.98	994	1	1	5	15.67	575
1	1	-6	16.08	526	0	2	6	16.79	8
1	3	0	17.21	42	1	3	-1	17.25	614
2	0	0	17.30	298	2	0	-2	17.44	546
1	3	1	17.48	957	1	1	6	17.52	174
1	3	-2	17.60	2	1	1	-7	18.00	109
1	3	2	18.04	2	0	0	8	18.10	91
1	3	-3	18.21	178	2	0	2	18.35	92
0	2	7	18.72	58	2	0	-4	18.75	267
1	3	3	18.87	598	1	3	-4	19.10	3
1	1	7	19.50	1	1	3	4	19.95	3
0	4	0	19.95	27	1	1	-8	19.97	11
2	2	-1	19.98	152	2	2	0	20.05	42
0	4	1	20.08	72	2	2	-2	20.17	17
1	3	-5	20.22	61	2	2	1	20.39	147
2	0	4	20.43	21	0	4	2	20.48	78
2	2	-3	20.63	147	0	2	8	20.76	5
2	2	2	20.98	48	2	0	-6	21.03	212
0	4	3	21.13	66	1	3	5	21.23	441
2	2	-4	21.34	0	1	3	-6	21.55	4
1	1	8	21.58	1	2	2	3	21.81	60
0	4	4	22.02	97	1	1	-9	22.07	10
2	2	-5	22.27	29	1	3	6	22.70	1
0	0	10	22.86	392	2	2	4	22.86	14
0	2	9	22.89	8	1	3	-7	23.06	231
0	4	5	23.12	2	2	0	6	23.32	125
2	2	-6	23.41	25	1	1	9	23.74	1
2	0	-8	24.08	11	2	2	5	24.11	2
1	1	-10	24.25	7	1	3	7	24.32	10
0	4	6	24.40	43	1	3	-8	24.72	20
2	2	-7	24.74	12	0	2	10	25.10	12
2	2	6	25.53	6	0	4	7	25.87	22
1	1	10	25.98	0	1	3	8	26.09	8
2	2	-8	26.24	53	1	1	-11	26.51	12
1	3	-9	26.52	124	2	0	8	26.82	50
1	5	0	26.85	15	2	4	-1	26.85	18
3	1	-1	26.87	0	1	5	-1	26.87	13
2	4	0	26.91	47	1	1	-2	26.94	9
2	4	-2	27.01	0	3	1	0	27.01	6
1	5	1	27.04	15	1	5	-2	27.11	2

TABLA 1 (Continuación).

2	2	7	27.11	30	2	4	1	27.18	3
3	1	-3	27.23	38	3	1	1	27.36	4
2	4	-3	27.38	22	0	2	11	27.39	2
1	5	2	27.44	1	0	4	8	27.48	2
1	5	-3	27.56	3	2	4	2	27.66	79
2	0	-10	27.70	246	3	1	-4	27.73	16
0	0	12	27.78	7	2	2	-9	27.84	17
3	1	2	27.92	65	2	4	-4	27.95	52
1	3	9	27.99	485	1	5	3	28.04	23
1	5	-4	28.21	117	1	1	11	28.30	2
2	4	3	28.34	38	3	1	-5	28.42	116
1	3	-10	28.44	5	3	1	3	28.68	50
2	4	-5	28.72	86	2	2	8	28.84	40
1	1	-12	28.84	7	1	5	4	28.85	81
1	5	-5	29.06	5	2	4	4	29.22	4
0	4	9	29.24	2	3	1	-6	29.31	60
3	1	4	29.62	89	2	2	-10	29.68	27
2	4	-6	29.68	65	0	2	12	29.76	14
1	5	5	29.83	33	1	3	10	30.00	5
1	5	-6	30.09	66	2	4	5	30.27	40
3	1	-7	30.38	1	1	3	-11	30.49	231
1	1	12	30.70	26	2	2	9	30.70	5
3	1	5	30.75	6	0	6	0	30.78	235
3	3	-1	30.82	497	2	4	-7	30.82	13
2	0	10	30.82	91	0	6	1	30.88	19
3	3	-2	30.89	5	3	3	0	30.95	6
1	5	6	31.00	38	0	4	10	31.13	7
3	3	-3	31.15	24	0	6	2	31.17	34
1	1	-13	31.26	5	3	3	1	31.27	43
1	5	-7	31.29	5	2	4	6	31.50	45
2	2	-11	31.60	22	3	3	-4	31.61	0
3	1	-8	31.62	5	0	6	3	31.66	1
3	3	2	31.78	0	2	0	-12	31.81	18
3	1	6	32.04	5	2	4	-8	32.13	0
1	3	11	32.13	43	0	2	13	32.21	36
3	3	-5	32.25	0	0	6	4	32.33	0
1	5	7	32.33	14	3	3	3	32.49	0
1	3	-12	32.64	3	1	5	-8	32.66	0
2	2	10	32.69	54	2	4	7	32.90	0
0	0	14	32.94	25	3	1	-9	33.03	16
3	3	-6	33.08	2	0	4	11	33.15	28
1	1	13	33.18	20	0	6	5	33.19	2
3	3	4	33.37	0	3	1	7	33.49	0
2	4	-9	33.59	8	2	2	-12	33.64	1
1	1	-14	33.76	21	1	5	8	33.82	1
3	3	-7	34.08	7	1	5	-9	34.19	6
0	6	6	34.22	5	1	3	12	34.38	0
3	3	5	34.42	2	2	4	8	34.45	10
3	1	-10	34.59	0	0	2	14	34.75	0
0	2	11	34.80	70	1	3	-13	34.91	279

de las condiciones termodinámicas en que se formó la roca (Velde,1965,1967), pues los valores más bajos implican altas temperaturas o bajas presiones de formación.

Igualmente, la medida del eje  $C_0$  de las moscovitas depende tanto del contenido en sodio de la capa interlamina (Eugster and Yoder,1955; Eugster,1966, Eugster,1969)

TABLA 2  
Intensidades absolutas de la reflexión a 10°

ESPECIE	INTENSIDAD ABSOLUTA
PARAGONITA	1 191 977
MOSCOVITA	537 041
BIOTITA (Fe/Mg = 0.50)	3 849 698
BIOTITA (Fe/Mg = 1.31)	5 322 085
FLOGOPITA	1 568 371
ANNITA	10 472 330
HIDROMOSCOVITA (100 % AGUA TEORICA)	1 957 288
HIDROMOSCOVITA (10 % AGUA)	700 514

Los cálculos se refieren a volúmenes idénticos para cada especie

como del contenido en silicio de las capas tetraédricas (Martín-Ramos, 1976). La interpretación genética que puede deducirse de esta medida es por tanto ambigua, pues mientras que el enriquecimiento en sodio indica una alta temperatura de formación, el aumento de la relación Si/Al en las capas tetraédricas indica bajas temperaturas y, o, altas presiones. Ahora bien, el aplastamiento de la capa elemental de 10 Å debido al efecto de la fengitización lleva aparejado un alargamiento del eje  $b_0$ , al contrario de lo que ocurre cuando aumenta el contenido en sodio. Por tanto ambas causas pueden di-

ferenciarse por difracción de rayos X, si las medidas se realizan cuidadosamente.

Suele ser habitual el obtener el valor del eje  $b_0$  a partir de la reflexión 060 del diagrama de polvo (Sassi, 1972). Ello es únicamente posible en muestras de roca cortadas perpendicularmente a los planos basales de las micas, lo que se pone de manifiesto por posibles foliaciones o esquistosidades que aquella pudiera presentar. Este tipo de corte permite orientar los granos de la muestra de forma que se eviten las múltiples reflexiones que se originan junto a la 060 (particularmente la 331, tabla 1) que camuflan totalmente la posición del pico. También se pueden obtener buenos resultados si se efectúan refinamientos sistemáticos de la celdilla por mínimos cuadrados. Hay que descartar totalmente la utilización de polvo desorientado para efectuar medidas de una mínima precisión. En ningún caso pueden compararse los datos obtenidos por procedimientos diferentes (tabla 3).

TABLA 3  
Parámetros cristalográficos.

Nº	a	b	c	$\beta$	volumen	b(060)
1	5.202(2)	9.042(9)	20.03(5)	95.92(8)	936(3)	9.000
2	5.203(2)	9.06(1)	20.01(6)	95.97(9)	937(3)	9.001
3	5.204(2)	9.030(7)	19.97(4)	95.82(6)	932(2)	8.999
4	5.210(2)	9.02(1)	20.00(5)	95.90(7)	934(3)	8.999
5	5.212(1)	9.038(6)	20.07(3)	95.73(4)	940(2)	9.000
8	5.1909(4)	9.050(1)	20.048(9)	95.34(1)	937.6(5)	8.989
9	5.1902(2)	9.071(4)	19.99(2)	95.60(2)	936(1)	9.035
10	5.1921(7)	9.045(3)	20.07(2)	95.37(3)	938(1)	9.014
11	5.1917(2)	9.036(2)	20.10(1)	95.38(2)	938(6)	8.986

Las cifras entre paréntesis corresponden a la desviación típica del dígito situado a su izquierda inmediata. La última columna presenta los valores de los ejes b medidos directamente a partir de la reflexión 060 de un corte de roca perpendicular a la esquistosidad. La numeración de las muestras es la misma que en la tabla 4. Además se incluyen: 8.- Micasquisto con granate. Cuarzo+ moscovita+ paragonita+ granate+ grafito. Manto del Veleta. Capileira. 9.- Cuarzo micácea.- Cuarzo+ moscovita+ paragonita+ feldespato. Unidad de La Caldera (Laguna). 10.- Micasquisto.- Cuarzo+ moscovita+ paragonita+ granate. Unidad de Las Sabinas (Collado). 11.- Micasquisto feldespático.- Cuarzo+ feldespatos+ moscovita+ paragonita+ granate. Unidad de las Sabinas (Collado).

Por tanto, se hace necesaria la utilización de métodos precisos que permitan conocer qué modificaciones de composición química o estructural se están estudiando cuando se interpreta un diagrama de difracción de rayos X.

### 3.3. Politipismo

Los diagramas de difracción de polvo calculados para los diferentes politipos se muestran en las figuras 3, 4 y 5. En ellas se han indicado además los índices de las reflexiones más características. La tabla 1 muestra un ejemplo de una salida parcial del programa MAHL, basado en una estructura de tipo fengita, del tipo de los que han servido de base para la construcción de las figuras 1 a 5.

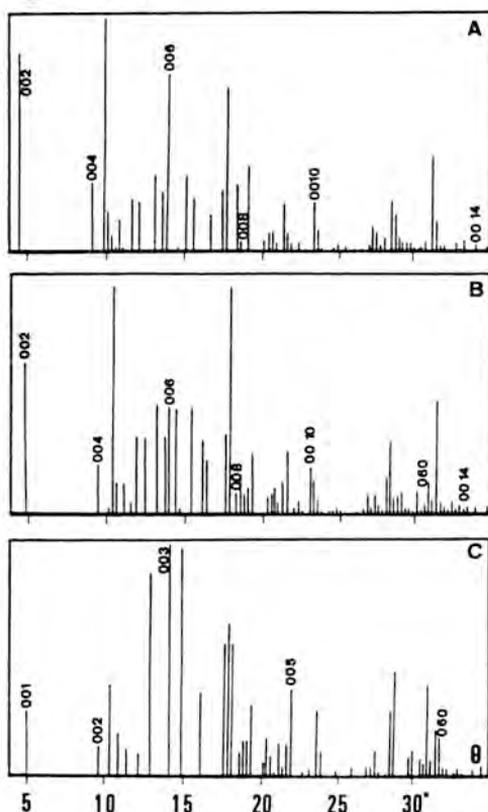


Figura 3. Diagramas teóricos de A: Paragonita 2M1, B: Hidromoscovita 2M1 y C: Moscovita 1M.

Las estructuras utilizadas para el cálculo de los diagramas teóricos han sido: Fengita 2M1 (Güven, 1971), Moscovita-Annita-Flogopita-Biotita de dos capas (Güven 1971, Rayner 1974, Steinfink 1962, Birle 1968, Burnhan and Radoslovich 1963-64, Birle and Rodney 1968, Cauley 1973, Radoslovich 1960), Micas crómicas 2M1 (Martín-Ramos and Rodríguez-Gallego, 1982), Micas 3T (Güven and Burnham, 1965, 66), Celadonita (Zviagin, 1957), Micas trioctaédicas 1M (Donnay et al, 1964) y Paragonita (Burnhan and Radoslovich, 1963-64).

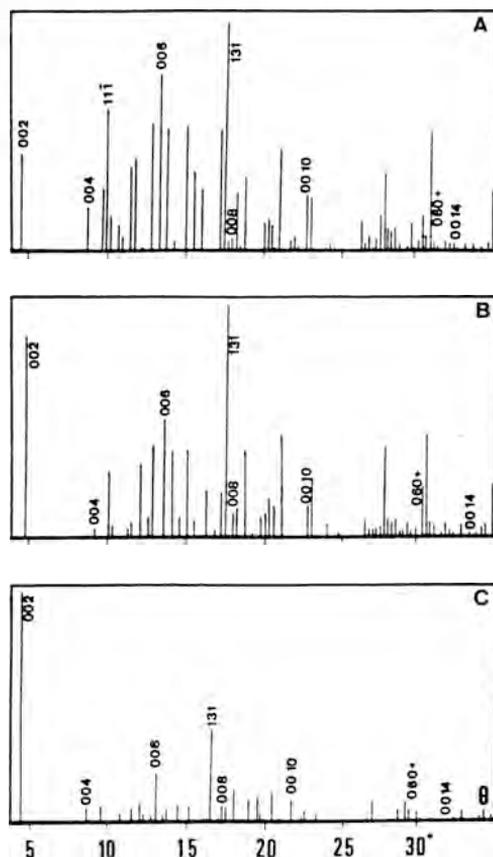


Figura 4. Diagramas teóricos de micas 2M1 . A: Moscovita. B: Flogopita. C: Annita. Las diagramas de moscovitas de Sierra Nevada coinciden fundamentalmente con los del tipo A.

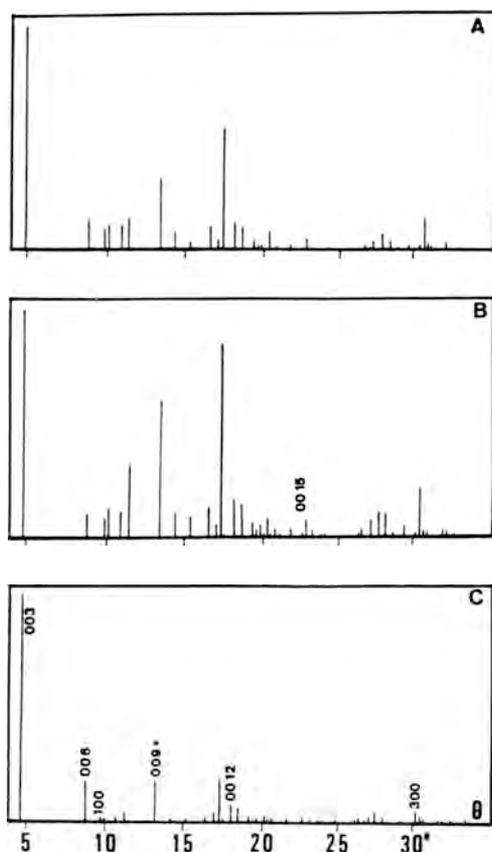


Figura 5. Diagramas teóricos de micas 3T. A: Moscovita. B: Flogopita. C: Annita.

La mayoría de las micas de Sierra Nevada presentan el politipo 2M1. Tan solo se ha observado con certeza la presencia del 3T en moscovitas fengíticas de gneises de la unidad de la Caldera y siempre coexistiendo con la variedad de dos capas (Martín-Ramos, 1980).

Los diagramas Weissenberg muestran las reflexiones correspondientes al grupo espacial C2/c. Los de cristal oscilante, realizados con eje de giro paralelo a  $c_0$  muestran, además de la secuencia de capas a 20 Å, un apilamiento parcialmente desordenado de estas capas de simetría C2/c, que hacen que el conjunto de microcristales sea francamente acéntrico, lo que se pone de manifiesto en la falta de simetría de los

diagramas respecto del nivel cero. El conjunto de capas puede considerarse como un apilamiento general de microcristales de simetría C2/c que dan lugar a láminas de simetría  $\infty/m$ , aunque en el detalle sigan teniendo una simetría monoclinica de dos capas y posiblemente de una capa (politipo 1M).

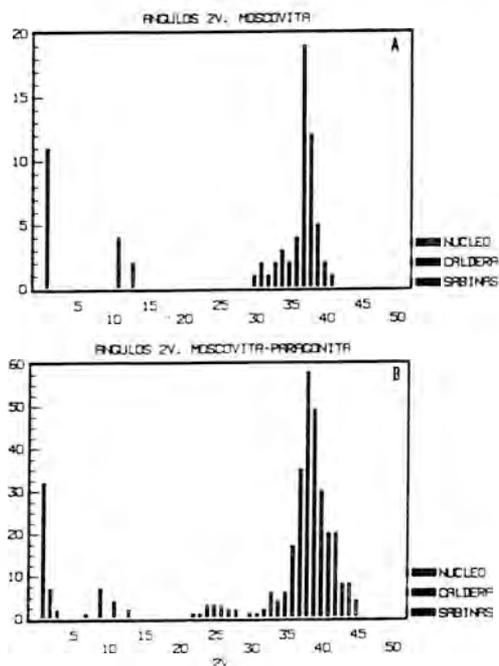


Figura 6. Histogramas de distribución de valores de los ángulos 2V en A: Moscovitas puras. B: Intercrecimiento moscovita + paragonita.

Las medidas de los ángulos de ejes ópticos 2V realizadas muestran dos máximos claros a cero (politipos 3T y micas muy desordenadas) y a 36 grados (politipos de dos capas). Los granos de composición mixta (moscovita+paragonita) presentan una distribución muy similar, aunque los valores obtenidos llegan a alcanzar incluso los 45 grados. La figura 6 muestra histogramas de la distribución de estos valores para diferentes unidades de Sierra Nevada.

### 3.4. Composición química

Las micas blancas de Sierra Nevada presentan una gama de composición química amplia en cuanto a variación de elementos, pero cuantitativamente muy restringida. La tabla 4 muestra algunos ejemplos típicos de análisis químicos de micas puras.

Las especies más frecuentes son la moscovita y la paragonita. Ambas suelen coexistir en la misma muestra, aunque pueden encontrarse separadas. A veces se encuentra paragonita pura separada de moscovita pura tan solo por pocos centímetros. Otras veces el intercre-

cimiento es tan íntimo, que los granos de ambas son inseparables pudiéndose hablar de verdaderas "micropertitas". Estas muestras son muy interesantes para el estudio de la temperatura de formación de la roca, pues el grado de desmezcla de ambas micas es función de ella (Eugster and Yoder 1955, Eugster 1966, Chatterjee and Froese 1975, Martín-Ramos y Rodríguez-Gallego, 1980). Medidas relativas del grado de mezcla pueden obtenerse midiendo el espaciado basal o, mejor aún, la diferencia entre los ángulos  $2\theta$  en los que aparecen las reflexiones basales de ambas micas.

TABLA 4

Composición de micas de Sierra Nevada.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
K <sub>2</sub> O	8.10	7.94	7.71	8.93	9.14	7.87	8.02
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.54	1.30	0.44	0.25	0.39	0.99
Rb <sub>2</sub> O	0.01	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
CaO	0.15	0.07	0.50	0.24	0.19	1.72	0.00
BaO	0.10	0.08	1.91	0.10	0.03	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.59	0.60	0.86	0.40	0.55	0.16	1.59
MgO	0.23	1.10	1.69	1.45	1.20	8.60	8.70
MnO	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.00	0.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.41	4.03	3.51	3.00	0.42	1.79	2.92
FeO	0.98	0.52	0.42	0.17	0.01	0.02	18.12
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	3.35	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.20	29.41	30.65	31.49	31.85	27.59	18.30
SiO <sub>2</sub>	49.05	50.09	46.51	50.92	50.19	44.49	36.62
H <sub>2</sub> O	5.70	4.80	4.40	3.15	5.50	4.19	4.21
TOTAL	99.55	99.25	99.52	100.36	99.36	99.88	99.97

1.- Micasquisto feldespático. Cuarzo + moscovita + oligoclasa + granate + moscovita. Unidad de Las Sabinas (Collado). 2.- Cuarcita feldespática. Cuarzo + feldespatos + granates + turmalina + moscovita. Manto del Veleta (Prado Llano). 3.- Anfibolita granatífera. Hornblenda + granates + biotita (trazas) + moscovita + rutilo + titanita. Unidad de La Caldera (Capileira-Pampaneira). 4.- Micasquisto feldespático. Cuarzo + moscovita + microclina + oligoclasa + granate. Unidad de Las Sabinas (Collado). 5.- Marmol Cipolínico. Calcita + dolomita + cuarzo + hematites + moscovita. Unidad de Las Sabinas (Alquife). 6.- Actinolita + mica en fractura de marmol con actinolita. Unidad de Mairena (= Caldera, Cerro del Almiraz). 7.- Gneis. Microclina + ortosa + plagioclasa + cuarzo + moscovita 3T + moscovita 2M1 + granate + biotita + clorita. El análisis incluye pequeñas cantidades de clorita y moscovita. Unidad de la Caldera (Prado Llano).

Las fengitas no están representadas en Sierra Nevada, pero sí puede decirse que casi todas las moscovitas presentan un componente celadonítico importante. Este aspecto es fundamental para efectuar medidas relativas de presiones y, o, temperaturas de formación. En general se observa que la presión de formación de las micas de la zona superior de la unidad de la Caldera y de la unidad de las Sabinas presentan mayores presiones de formación que las del núcleo de Sierra Nevada y la zona inferior de la unidad de la Caldera (Martín-Ramos 1976), estas últimas iguales entre sí por estos criterios.

Las biotitas están mucho menos representadas que las micas blancas y las composiciones obtenidas nos muestran que la capa ocaédrica contiene fundamentalmente Fe (Martín-Ramos, 1977).

Otras micas menos representadas presentan cantidades importantes de cromo (tipo mariposita, Martín-Ramos y Rodríguez Gallego, 1982) y de bario (moscovita oechaterítica, Martín-Ramos y Rodríguez-Gallego, 1979). Sus polítipos son los mismos que los de las moscovitas.

#### 4. Bibliografía

- APPLEMAN, D.E. and EVANS, H.T. Jr. (1973): Job.9214. Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. U.S. Geological Survey, Computer Contribution 20, U.S. National Technical Information Service, Document PB2-16188.
- BENOIT, P.H. (1987): XRAY, a microcomputer package for indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. Version 3.0. Lehigh University. Bethlehem, PA 18015.
- BIRLE, J.D. and Rodney, T. (1968) The structure of muscovite. *Mineral. Mag.* 282, 883-892.
- BURNHAM, J.W. and RADOSLOVICH, E.W. (1963-64): Crystal structure of coexisting muscovite and paragonite. *Carn. Inst. Wash. Yearb.* 63, 232-236.
- CAULEY, J.W. Mc. (1973): Crystal structure analysis of synthetic fluor phlogopite. *Amer. Mineral.* 58, 249-245.
- DONNAY, G., MARIMOTO, N., TAKEDA, H. and DONNAY, J.D. (1964): Tri-octahedral one-layer micas I: Crystal structure of a synthetic iron mica. *Acta Cryst.* 86, 213-251.
- EUGSTER, H.P. and YODER, H.S. (1955): The join muscovite-paragonite. *Carnegie Inst. Wash Yearb.* 54, 124-126.
- EUGSTER, H.P. (1966): Muscovite-paragonite join and its use as geologic thermometer. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 67, 1693-1702.
- CHATTERJEE, N.D. and FROESE, E. (1975): A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system  $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $H_2O$ . *Amer. Mineral.* 60, 985-993.
- GARVEY, R.G (1985): LSUCRIPC: Least-squares refinement with indexing on the personal computer. North Dakota State University, Fargo, ND 58105-5516.
- GÜVEN, N. (1971): The crystal structure of 2M1 phengite and 2m1 muscovite. *Z. Kristallogr.* 134, 196-212.
- GÜVEN, N. and BURNHAM, C.W. (1965-66): The crystal structure of 3T muscovite. *Ann. Rep. Geophys. Lab. Carn. Ins. Wash.* 129, 290-301.
- HAZEN, R.M. and BURNHAM, C.W. (1973): The crystal structures of one-layer-phlogopite and annite. *Amer. Mineral.*

58,889-900.

- HIDALGO, M.A. (1986): Sistemas de tratamiento de difractogramas de polvo. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. España.
- MARTIN-RAMOS, J.D. y RODRIGUEZ-GALLEGO, M. (1976): Barometría y termometría geológica mediante parámetros cristalográficos de micas (aplicación a la Cordillera Bética). Reunión sobre la Geod. Cord. Bética y Mar de Alborán. Granada. 115-123.
- MARTIN-RAMOS, J.D. (1976): Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas Internas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España. 246 p.
- MARTIN-RAMOS, J.D. y RODRIGUEZ-GALLEGO, M. (1979): Sobre una moscovita con bario de Sierra Nevada (Cordillera Bética). *Bol. Soc. Española Mineral.* 1, 103-109.
- MARTIN-RAMOS, J.D. y RODRIGUEZ-GALLEGO, M. (1980): Medidas del grado de solución sólida moscovita-paragonita. *Cuadernos de Geología.* 11, 41-47.
- MARTIN-RAMOS, J.D. and RODRIGUEZ-GALLEGO, M. (1982): Chromian mica from Sierra Nevada, Spain. *Mineral. Mag.* 46, 269-272.
- RADOSLOVICH, E.W. (1960): The structure of muscovite. *Acta Cryst.* 13, 919-932.
- RAYNER, J.H. (1974): The crystal structure of phlogopite by X-ray diffraction. *Mineral. Mag.* 39, 850-856.
- SASSI, F.P. (1972): The petrological significance of the bo values of potassic white micas in low grade metamorphic rocks. *Tschermaks Mineral. Petrol. Mitt.* 18, 105-113.
- STEINFINK, H. (1962): Crystal structure of a trioctahedral micas phlogopite. *Amer. Mineral.* 47, 886-897.
- VELDE, B. (1965): Phengite micas: Synthesis, stability and natural occurrence. *Amer. J. Sci.* 263, 886-913.
- VELDE, B. (1967): Si<sup>4+</sup> content of natural phengites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 14, 250-258.
- ZVIAGIN, B.B. (1957): Determination of the structure of celadonite by electron diffraction. *Soviet. Physics.* 2, 388-399.

NOTA:

Este trabajo ha sido subvencionado por la C.A.I.C.Y.T. (Proyecto 1223/84).

Los autores proporcionarán fotocopia de diagramas de difracción de rayos X calculados sobre cualquier término y politipo que le soliciten.



## ESTUDIO DE TAMAÑOS MEDIOS ABSOLUTOS DE GRANO POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Antonio SANCHEZ NAVAS y J. Daniel MARTIN RAMOS

Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Granada.

**Abstract.-** X-ray powder diffractometry has widely proved its interest in acquiring textural information such as crystallite mean size. The consequence of the size effect is a broadening of the lines approximately in inverse ratio to the thickness of crystallites, perpendicularly to the reflecting planes. The relative ratios between the width of the lines on the one hand, and the profile of each line, on the other, are a function of the morphology. But, as these previous crystallinity studies use the so-called indirect methods, they have strong limitations. Here we incorporate direct methods of sample mineral analysis (Image Analysis Process). It shows the morphology and size of the "mean grain" sample, which allows us to fit parameters to a function related to the form factor. This function, applied on the pure diffraction profiles, easily gives us the absolute mean size.

**Key words:** Crystallinity, Profil, Analyse.

**Resumen.-** Desde hace bastante tiempo se han realizado estudios basados en el análisis de perfil de línea de difracción de rayos X, para obtener a partir del ensanchamiento de un pico de un difractograma, el tamaño medio aparente de los granos cristalinos según la dirección perpendicular a los planos difractantes. Otros trabajos posteriores se han orientado a la determinación de la morfología de los mismos. No obstante, el hecho de que esten basados exclusivamente en los llamados métodos indirectos de estudio de la cristalinidad, hace que tenga fuertes limi-

taciones. Aquí se incorporan métodos directos de análisis de la muestra mineral (Proceso de Análisis de la Imagen), lo que permite obtener forma y tamaño del "grano medio" de la muestra. Puede así ajustarse una serie de parámetros de una función relacionada con el llamado factor de forma, que aplicada al perfil de difracción de rayos X nos dan de forma inmediata los tamaños medios absolutos.

**Palabras clave:** Cristalinidad, Perfil de línea

### 1. Introducción

En el estudio de tamaños medios de cristalito se ha usado ampliamente el método basado en la difracción de polvo precisa, y más concretamente en el llamado análisis de perfil de línea de difracción de rayos X (Langford, 1981). En este tipo de estudio se utiliza el hecho de que los pequeños tamaños de los cristalitos tienen como efecto un ensanchamiento de los picos de difracción aproximadamente en razón inversa a su espesor en la dirección perpendicular a los planos reflectantes. La medida de la anchura de la línea del perfil se hace de acuerdo con diversas definiciones (Langford & Wilson, 1978).

Del mismo modo la relación entre las diversas anchuras de los máximos de difracción de un perfil es función de la morfología de los cristales. Estudios relativos a la determinación de la forma de los mismos son los de Yucel, Rautureau, Tchoubar & Tchoubar, 1980. También se han hecho trabajos

referentes a la distribución de tamaños que usa una sola reflexión y calculan el tamaño aparente según una dirección del cristal (Moraweck, de Montgolfier & Renouprez, 1977; Le Bail & Louer, 1978).

En este trabajo se desarrolla un método para calcular el tamaño medio absoluto de los granos de un polvo por difracción de rayos X. Se compara el perfil puro de difracción de rayos X con una función previamente ajustada con una muestra de polvo cristalino con granos de forma y tamaño conocidos por vía directa.

## 2. Material y métodos

Se ha usado un difractómetro Phillips Pw1710 con monocromador de grafito, rendija fija  $1^\circ$ , radiación Cu  $K\alpha$ , microprocesador de control y conexión serial con microordenador. La toma de datos digital se ha realizado con registro estático durante 10 segundos cada  $0.02^\circ$  de  $2\theta$ . La separación de fracciones por tamaños se ha realizado en botes de sedimentación y la recogida de los sobrenadantes por sifón. En el estudio del tamaño y forma media de las fracciones se ha usado un Sistema de Análisis IBAS 2000.

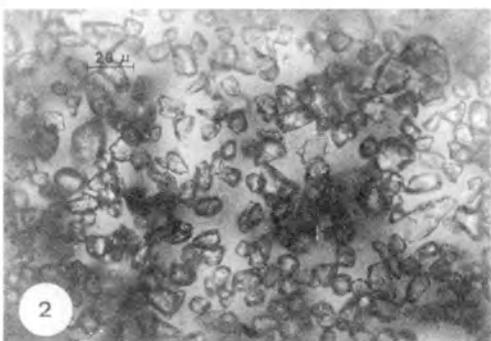
El primer paso en la metodología seguida fue la obtención de fracciones muy homogéneas en lo que a tamaño y forma de grano se refiere. Para ello se partió de una fluorita hidrotermal de alta cristalinidad de Minas Gloria (Córdoba) que se molió con un mortero mecánico durante tiempos variables según la fracción a obtener. Posteriormente mediante técnicas de sedimentación, y previa recogida de los volúmenes superiores de una columna según los tiempos indicados en Jackson et al. (1950) se obtuvieron las fracciones menores de determinados tamaños, procediéndose seguidamente a la eliminación de la fracción inmediatamente menor mediante sucesivas extracciones hasta que la parte superior de las correspondientes suspensiones quedaron totalmente claras. Con

ello se logró acotar el tamaño de los granos entre dos valores muy próximos.

Las fracciones desecadas se extendieron sobre un portaobjetos. Mediante microscopía óptica se comprobó las separaciones conseguidas. Se logró una granoselección muy homogénea para las fracciones  $1-2 \mu$  y  $10-15 \mu$  (Fotografías 1 y 2), por lo que se usaron como estándar en el presente estudio, llevándose a cabo un estudio estadístico de las mismas con una población de 1010 y 510 granos para las fracciones pequeña y grande respectivamente. Los parámetros



FOTOGRAFIA 1: Fracción comprendida entre 0.5 y 2 micras. Véase la excelente selección obtenida y la equidimensionalidad de los granos.



FOTOGRAFIA 2: Fracción comprendida entre 10 y 15 micras. Al igual que en la microfotografía anterior se observan excelentes granoselección y equidimensionalidad.

analizados mediante el Procesador de Imágenes sobre fotografía de lámina han sido el factor de forma, definido como  $4\pi A/p^2$  y el diámetro medio de cada grano (Gateau, 1978).

difracción de rayos X, filtrando la parte instrumental según método descrito en Sánchez Navas et al. (1988). Al perfil puro así obtenido se ajusta una función de la forma (in Vainstein, 1981)

Por otro lado, y en lo que a los métodos indirectos se refiere, se obtuvieron, de ambas fracciones, los perfiles experimentales de

$$I(x) = \frac{\text{sen}^2 ax}{x^2} \quad (1)$$

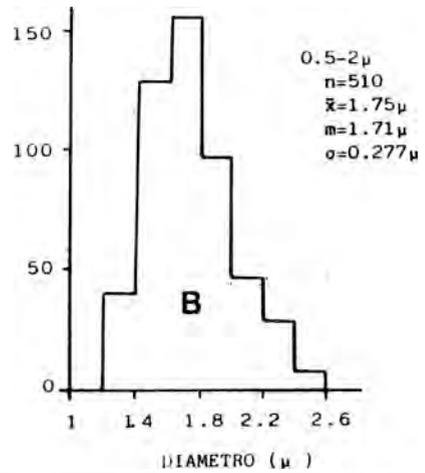
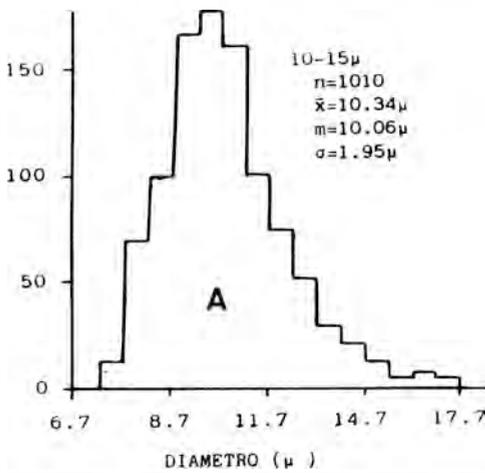


FIGURA 1: Distribución de frecuencias absolutas de los tamaños (diámetro medio) para las fracciones comprendidas entre 10-15 μm y 0.5-2 μm (n, número de medidas; x, media; m, mediana; σ, desviación típica).

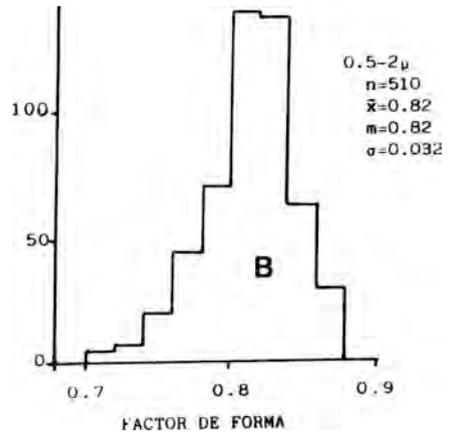
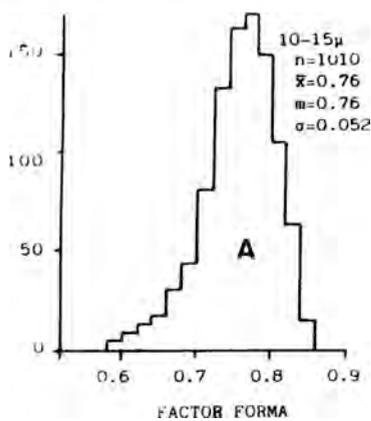


FIGURA 2: Distribución de frecuencias absolutas de las formas (factor de forma) para las fracciones comprendidas entre 10-15 μm y 0.5-2 μm (n, número de medidas; x, media; m, mediana; σ, desviación típica).

donde  $x=(2\theta_0-2\theta)$  y  $a$  es el espesor medio de los cristalitos, medido perpendicularmente a los planos reflectantes. Esta función  $I(x)$  es el cuadrado de la transformada de Fourier de

una función  $\sigma$  que valdría 1 dentro de un intervalo  $(-a/2, a/2)$  y 0 fuera del mismo; y que acota en el espacio la densidad electrónica. Esto es,

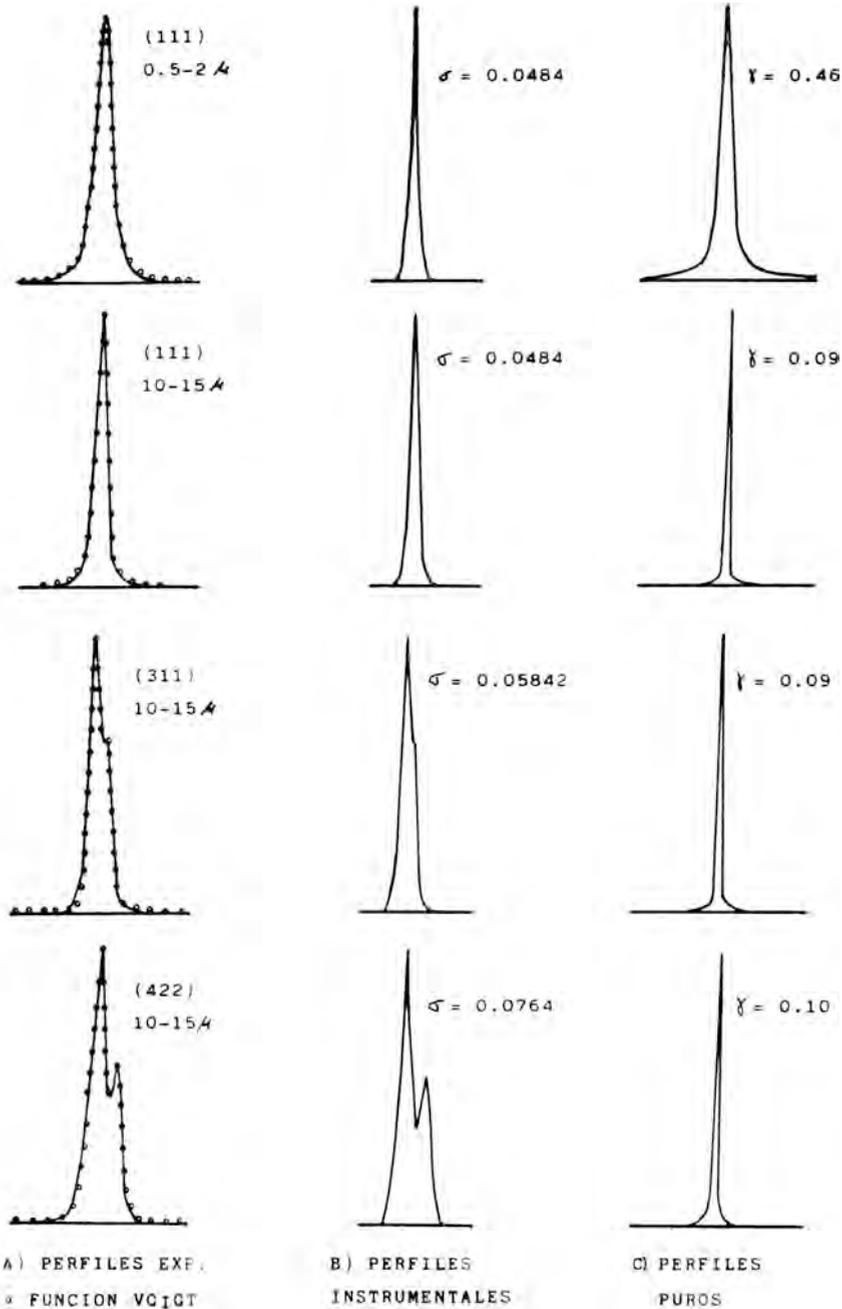


FIGURA 3: Perfiles experimentales, instrumentales y puros de las diversas reflexiones usadas en el presente estudio.

$$\rho(r) = \rho_{\infty}(r) \cdot \sigma(r) \quad (\text{Guinier, 1964})$$

donde  $\rho$  es la densidad electrónica del cristal finito, y  $\rho_{\infty}$  la del cristal considerada como infinito.

### 3. Discusión y resultados

Los valores obtenidos mediante el análisis de imagen sobre las dos fracciones separadas se muestran en la Figs. 1 y 2 observándose la gran equidimensionalidad y granoselección de los cristales, así como la bajísima dispersión de ambas variables; donde tenemos que el 65 % de los granos están entre 1.5 y 2  $\mu$  para la fracción pequeña, y el 70 % entre 8 y 12  $\mu$  para la más grosera.

El hecho de usar una fluorita hidrotermal con exfoliación octaédrica y densidad aproximadamente 2.7, ha permitido por un lado una buena separación por los métodos tradicionales de sedimentación en lo que a tamaños homogéneos se refiere; y por otro un ensan-

chamiento equivalente de los diversos picos de los perfiles puros de difracción de rayos X, dado que el espesor es el mismo según cualquier dirección cristalográfica por su manifiesta equidimensionalidad. En la figura 3 se muestran a modo de ejemplo, varias reflexiones usadas en la experiencia donde puede seguirse el procedimiento utilizado para la obtención de los perfiles puros de cada uno de ellos. Sobre estos perfiles puros, y cono-tamaños de grano obtenidos mediante este cálculo difieren en 0.08  $\mu$  del valor medio de cido el valor del parámetro  $a$  de la expresión 1 se ha ajustado el incremento con el que ha de calcularse dicha función. En todos las fracciones se ha usado como medida de tamaño el valor medio de los diámetros obtenidos experimentalmente. Los resultados se muestran en la figura 4, donde puede observarse la función SINC ajustada. Los la fracción 0.5-2  $\mu$  y en 0.2  $\mu$  para la fracción comprendida entre 10 y 15  $\mu$ .

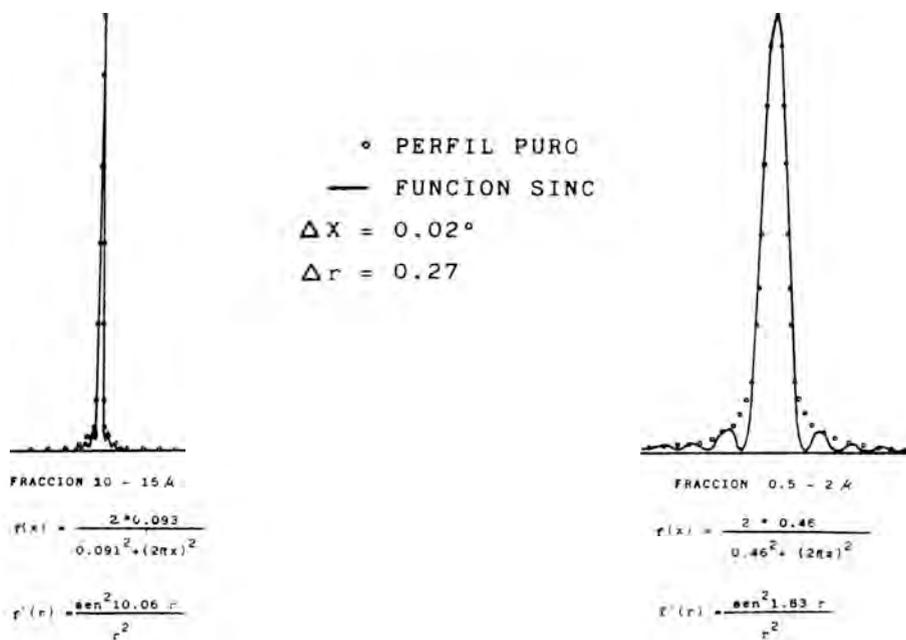


FIGURA 4: Ajuste de la función SINC usando los perfiles puros dados por las dos fracciones utilizadas.

#### 4. Conclusión

El presente método permite calcular con gran precisión (error estimado de  $\pm 0.2 \mu$ ) el tamaño medio absoluto de los granos de cualquier polvo cristalino por difracción de rayos X, mediante la comparación del perfil puro obtenido a partir del difractograma de una muestra, con una función previamente ajustada a partir de un polvo formado por granos de tamaño y forma media conocida. La aplicación es inmediata en diversos estudios de cristalinidad, particularmente cuando se utilizan tamaños de grano muy pequeños.

#### 5. Bibliografía

- GATEAU, C. (1978) L'analyse quantitative d'images et ses applications à la minéralogie. *Bull. Minéral.* 101, 305-514.
- GUINIER, A. (1964) *Theorie et Technique de la Radiocristallographie*, Ed. Dunod. Paris.
- JACKSON, M. L., WHITTING, L. D., & PENNINGTON, R. P. (1950) Segregation procedure for mineralogical analysis of soils *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 14, 77-81.
- LANGFORD, J. I. & WILSON, A. J. C. (1978) Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.* 11, 102-113.
- LANGFORD, J. I. (1981) The Renaissance of Power Diffraction. *Acta Cryst.* A166.
- LE BAIL, A. & LOUER, D. (1978) Smoothing and validity of Crystalline-Size Distributions from X-Ray line-Profile Analysis. *J. Appl. Cryst.* 11, 50-55.
- MORAWECK, B., DE MONTGOLFIER, PH & RENOUPREZ, J. (1977) X-Ray Line Profile Analysis. II Determination of the Crystallite-Diameter Distribution Function. *J. Appl. Cryst.* 10, 191-196.
- SANCHEZ NAVAS, A. y MARTIN RAMOS, J. D. (1988) Corrección instrumental de los perfiles de difracción de rayos X mediante la deconvolución de una función Gaussiana a una función "Voigt": A) Fundamento teórico. - II *Cong. Geol. de España, 1988. Comunicaciones, Vol. 2.*
- VAINSTEIN, B. K. (1981) *Modern Crystallography I* Springer Series in Solid-State Sciences. Ed. Hans-Joachim Queisser. Berlin.
- YUCEL, A., RAUTUREAU, M., TCHOUBAR, D. & TCHOUBAR, C. (1980) Calculation of the X-ray Powder Reflection Profiles of Very Small Needle-Like Crystal. I. Principles of the Method. *J. Appl. Cryst.* 13, 370-374.

## QUANTITATIVE ANALYSIS OF MINERALS BY XRD WITH A TEXTURAL ATTACHMENT.

Manuel RODRIGUEZ-GALLEGO and J.Daniel MARTIN-RAMOS.

Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias - Universidad de Granada (Spain). Instituto Andaluz de Geología Mediterránea.C.S.I.C.

**Abstract.**- An automaticed XRD texture attachment have been used in order to eliminate the preferrent orientation effect in the diffracted intensities and avoid errors dues to dishomogenities in the samples. Thanks to the higher area xrayed and the possibility of obtain a good value of the distribution of positions. The sample holder make a movement of integration.

**Key Words:** Quantitative analysis, Minerals, Xrd Texture.

**Resumen.**- El análisis cuantitativo de minerales se aborda mediante el uso de un difractor de texturas automatizado, con lo que se logra eliminar el problema de la orientación de los granos. La homogenización de las muestras se ha conseguido mediante la utilización de pastillas prensadas. Las medidas de intensidades se han efectuado haciendo uso del sistema integrador del difractor.

**Palabras Clave:** Análisis cuantitativo, minerales, Drx, Goniometría de texturas.

X-ray diffraction has been routinely used to identify the Clay Minerals. Many methods have been developed for quantitative XRD, i. e., external standard and more using internal standard (see Martín-Pozas et al., 1969). Some other eliminate standards (Zenin, 1977). For a detailed study see Melinger (1979).

Among the more important difficulties arises, variation in the chemical composition of Clays and preferrent orientation show to be the most serious inconvenients of methods based on XRD.

Chemical variation in the nature of the interlayered cations, can induce significative differences in the "reflectin power" or "diffraction efficiency" (up to 300% in montmorillonite. Martín-Vivaldi, Rodríguez-Gallego and Martín-Pozas, 1.968). Also isomorphic substitutions in the octahedral layer affect to the basal reflections intensities (Rodríguez Gallego, Martín-Pozas and Martín-Vivaldi,1968).

In order to eliminate or at least attenuate these difficulties, some cautions have to take into account: i. e.; homogenitation of the exchange complex, use as standard of the minerals extracted from the same materials to be studied, etc. Relate to the preferrent orientation Martín-Vivaldi, Rodríguez-Gallego and Martín-Pozas, 1968, proposed a modification of the standard powder diffractometer that included a goniometer head and developed a procedure for the measurement of diffraction peaks in which an orientation angular function is used.

Present paper shows an alternative procedure to obtain the same angular function with the

help of a texture goniometer (Philips PW 1078/24) fully automated and informatized. Several advantages evolves from the proposed attachment:

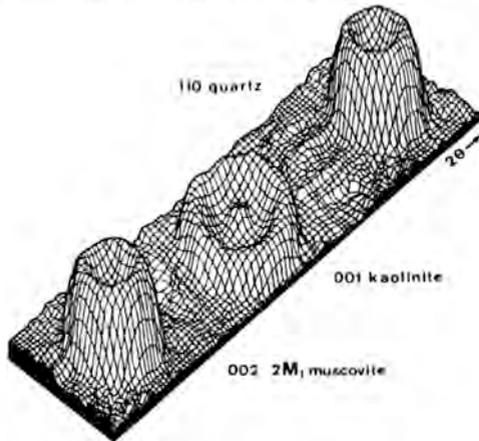


Figure 1.- Tridimensional graphic obtained with the texture goniometer.

Sample	Proportions	Kaolinite	Muscovite	Quartz
1	2/3 1/3 0	2240828	3144386	0
2	2/3 0 1/3	2233234	0	2252750
3	1/3 2/3 0	1734605	3034692	0
4	1/3 1/3 1/3	1864440	3270952	2251556
5	1/3 0 2/3	1763903	0	2193783
6	0 2/3 1/3	0	3091215	2117149
7	0 1/3 2/3	0	2077327	2187140

TABLE 1.- Absolute measured intensities (background subtracted).

Sample	Proportions	Kaolinite	Muscovite	Quartz
1	2/3 1/3 0	42	58	0
2	2/3 0 1/3	49	0	51
3	1/3 2/3 0	38	64	0
4	1/3 1/3 1/3	25	44	31
5	1/3 0 2/3	45	0	55
6	0 2/3 1/3	0	56	41
7	0 1/3 2/3	0	49	51

TABLE 2.- Relative intensities (background subtracted).

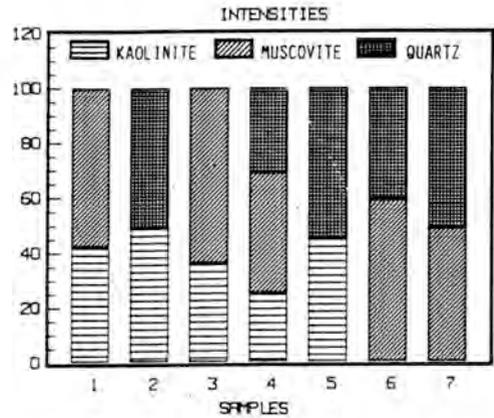


Figure 2.- Relative intensities of 002 2M1-muscovite, 001 kaolinite and 110 quartz, after background subtracted.

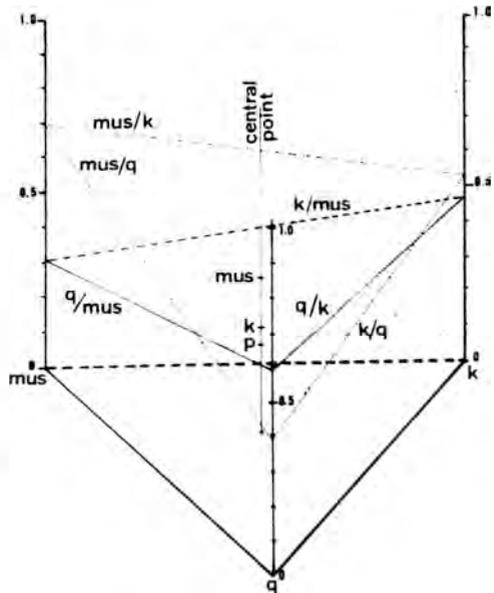


Figure 3.- Variation of intensity curves versus weight fraction in the standard samples.

First, a greater accuracy in the intensity measure, as a function of angular coordinates  $\theta$  and  $\Gamma$ . Second, a sample of 9 cm<sup>2</sup> of surface can be X-rayed, with obvious increase in

sensitivity and representativity. Third, a considerable reduction in the time taken in the whole experimental procedure.

Figure 1 shows a tridimensional graphic simulation of X-Ray intensities versus angular functions  $\phi$  and  $\Gamma$  from pressed samples of illite, kaolinite and quartz, with "ervasite" as binder.  $2\theta$  angles are fixed for prominent angular reflections of each minerals.

Table 1 shows the experimental data obtained with the texture attachment after background subtraction. Table 2 and figure 2 show the corrected relative intensities.

Figure 3 shows curves of intensities of prominent reflections of such minerals versus weight fraction in the sample. The excellent linearity reached, assures the correct estimation of the amount of mineral present.

## References

- MARTIN-POZAS, J., RODRIGUEZ-GALLEGO, M. y MARTIN-VIVALDI, J.L. (1969). Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de R.X. II. *Anal. R.S.E. Fis. Quím.*, 65, 19-23
- MARTIN-VIVALDI, J.L., RODRIGUEZ-GALLEGO, M. y MARTIN-POZAS, J. (1968). Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de Rayos X. Modificación del difractor para estudios de orientación preferencial. *Anal. R.S.E. Fis. Quím.*, 64, 101-105
- MELLINGER (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of Clay Minerals: An evaluation. Saskatchewan, Research Council Report n°. G.79-6, October, 1979
- RODRIGUEZ-GALLEGO, M., MARTIN-POZAS, J. y MARTIN-VIVALDI, J.L. (1969). Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de Rayos X, III. *Anal. R.S.E. Fis. Quím.*, 65, 25-29.
- ZEKIN, L.S. (1977). A method of quantitative phase analysis without standards. *Appl. Cryst.*, 10, 147-150
- Research supported by C.A.I.C.Y.T. Project number 1223/84



## INFLUENCIA DE LA CARGA LAMINAR DE MINERALES DE LA ARCILLA EN EL DESPLAZAMIENTO DE ALQUILAMONIO INTERLAMINAR POR CATIONES ORGANICOS.

Enrique.MORILLO\* y José.Luis. PEREZ RODRIGUEZ\*\*

\* Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. Apto. 1052. 41080 Sevilla.

\*\* Instituto de Ciencias de Materiales. Apto. 1115. 41071 Sevilla.

**Abstract.-** The interaction between the clay minerals montmorillonite and vermiculite (saturated with decylammonium cations) with water solutions of chlordimeform aminotriazole, diquat and paraquat pesticides, are studied.

The behaviour of the vermiculite-decylammonium and montmorillonite-decylammonium complexes when treated with the pesticides solutions are different. This behaviour depends on the lamellar charge of the clay minerals and the pesticide nature.

**Key words:** Interaction, pesticide, decylammonium, lamellar charge, displacement.

**Resumen.-** En el presente trabajo se realiza un estudio de la interacción de los minerales de la arcilla montmorillonita y vermiculita, saturados con cationes decilamonio, con soluciones acuosas de clordimeform, aminotriazol, dicuat y paracuat, compuestos orgánicos normalmente usados como plaguicidas. De los estudios se deduce el comportamiento diferente del complejo vermiculita-decilamonio con respecto al de montmorillonita-decilamonio al tratarlos con las soluciones de los plaguicidas, debido a la propia naturaleza y carga laminar de ambos minerales de la arcilla.

**Palabras clave:** Interacción, plaguicida, decilamonio, carga laminar, desplazamiento.

### 1. Introducción

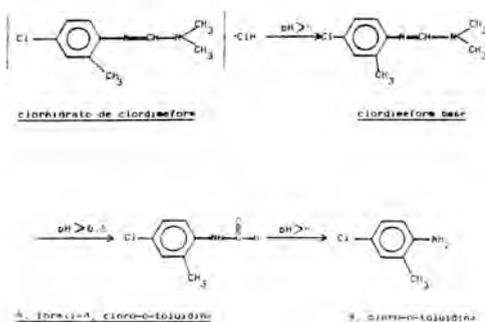
Los cationes presentes en el espacio interlaminar de los minerales de la arcilla juegan un papel muy importante en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos por dichos minerales (Pérez Rodríguez y Hermosín, 1979; Morillo y col. 1983). Existen numerosas especies orgánicas capaces de interactuar con los minerales de la arcilla para formar complejos organominerales (Rausell-Colom y Serratosa, 1987). Cuando estos complejos interactúan con otros cationes orgánicos se puede producir el desplazamiento de los que inicialmente saturaban el mineral, o bien la descomposición o degradación de estos o de las especies orgánicas que interactúan. Estos procesos vienen determinados por diversos factores: propiedades químicas de las especies que interactúan y que saturan el mineral, disolventes empleados, condiciones de tratamiento, etc., y además por el tipo de mineral empleado, ya que su densidad de carga laminar y origen de la misma influye en la orientación y disposición de las distintas especies orgánicas en el espacio interlaminar (Lagaly y Weiss, 1969) y por tanto en la mayor o menor facilidad para su desplazamiento.

### 2. Materiales y métodos experimentales

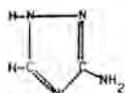
## 2.1. Materiales

La vermiculita empleada procede del yacimiento de Santa Olalla (Huelva) y fue previamente saturada en sodio. Se usó también montmorillonita de Wyoming en forma sódica. Los complejos de vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio han sido preparados siguiendo el método propuesto por Lagaly y Weiss (1969).

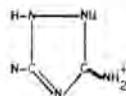
Los plaguicidas empleados en el presente trabajo son: clordimeform, aminotriazol, dicuat y paracuat. El clordimeform es el clorhidrato de N<sup>1</sup>-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilmetanoimidamida. Este plaguicida es muy estable en disolución acuosa hasta pH 6.5, por encima del cual se hidroliza según las siguientes etapas:



El aminotriazol (3-amino-1,2,4-triazol) es un plaguicida de fórmula estructural:

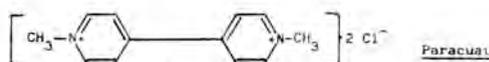
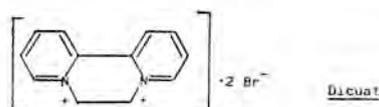


Es un plaguicida básico capaz de protonarse en solución acuosa dependiendo del pH. Al ser el pKa del mismo de 4.14 (Nearpass, 1970), fue necesario ajustar a 4 el pH de sus soluciones acuosas, de forma que el equilibrio en estas estuviera en parte desplazado hacia la forma catiónica, en la que el plaguicida no se presenta en la forma amino, como en la neutra, sino en la forma imino:



Los plaguicidas dicuat y paracuat son haluros de cationes divalentes orgánicos, formados por dos anillos de piridilio coplanares.

Sus fórmulas estructurales son:



Ambos son inestables a pH entre 9 y 12, teniendo lugar la oxidación y apertura de los anillos de piridina.

## 2.2. Métodos experimentales

Los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio se trataron con soluciones de los plaguicidas clordimeform, aminotriazol, dicuat y paracuat, todas ellas con una concentración de 25 mmol/l. El pH de la solución de aminotriazol se ajustó a 4. Las suspensiones se pusieron en estufa a 70 C agitándose frecuentemente. Las soluciones de los plaguicidas se cambiaban periódicamente, y se retiraba una parte del sólido, que se lavaba varias veces con agua destilada y se analizaba por difracción de Rayos X y espectroscopía de infrarrojos.

Los diagramas de difracción de Rayos X se realizaron sobre agregados orientados. Los espaciados interlaminares se determinaron usando varios órdenes de las reflexiones (001).

Los espectros de infrarrojos de las muestras se realizaron sobre pastillas de KBr. La zona barrida fue de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Tratamientos con solución de clordimeform

El tratamiento del complejo vermiculita-decilamonio con solución acuosa de clordimeform durante una semana da lugar a un complejo cuyo estudio por difracción de Rayos X muestra un incremento del espaciado basal  $d_{001}$  del complejo inicial desde 21.21 Å (Figura 1a) hasta 27.98 Å (Figura 1b). Después de dos semanas de tratamiento con solución de clordimeform, el espaciado de 27.98 Å y el resto de las reflexiones basales aparecen perfectamente definidos (Figura 1c). Este incremento de casi 7 Å indica una importante expansión del espaciado basal, la cual no puede atribuirse al proceso de formación del complejo vermiculita-clordimeform, mediante un mecanismo de cambio catiónico entre el plaguicida y los iones decilamonio del espacio interlaminar, pues este presentaría un espaciado basal de 14.6 Å

El estudio por espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre las especies presentes en el espacio interlaminar de la vermiculita. El espectro correspondiente al complejo obtenido tras el tratamiento de la muestra saturada con alquilamonio con solución acuosa de clordimeform se muestra en la figura 2b. No aparecen en él bandas de absorción correspondientes al clordimeform (Figura 2a), pero sí las pertenecientes a los iones decilamonio (grupo -CH<sub>3</sub>, 2950 y 1450 cm<sup>-1</sup>; grupo -CH<sub>2</sub>, 2920, 2850 y 1460 cm<sup>-1</sup>; grupo -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 3100, 1625, 1570 y 1500 cm<sup>-1</sup>). Además se presentan bandas de absorción a 1675, 1523 y 1300 cm<sup>-1</sup>, que pertenecen a un producto de hidrólisis del clordimeform que se produce cuando el pH que se alcanza es superior a 6.5 (Pérez Rodríguez y col., 1985). Las tres bandas anteriores corresponden a las bandas I, II y III de la amida secundaria, N,formil-4-cloro-ortotoluidina,

la cual se encuentra en el espacio interlaminar como molécula neutra junto a los cationes decilamonio, lo que da lugar a que el espaciado del complejo final (27.98 Å) sea superior al del complejo vermiculita -decilamonio (21.21 Å).

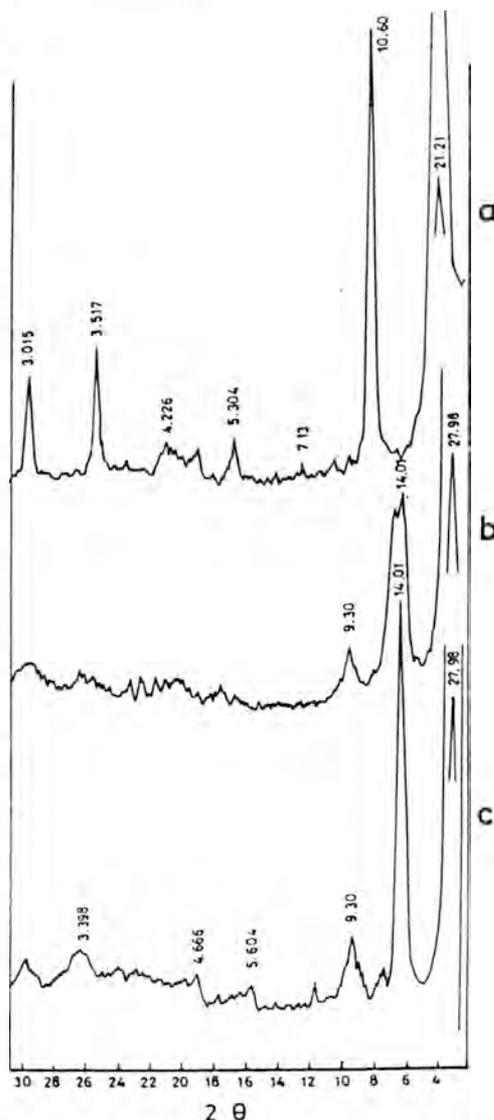


Figura 1.— Diagramas de difracción de rayos X: a) Vermiculita-decilamonio; b) Vermiculita-decilamonio tratada con solución acuosa de clordimeform durante una semana; c) Idem, durante siete semanas.

Con respecto al tratamiento del complejo montmorillonita-decilamonio con soluciones acuosas de clordimeform, el estudio por difracción de Rayos X no muestra prácticamente variación entre el espaciado  $d_{001}$  en los diagramas del complejo inicial y de éste tratado con el plaguicida. En cambio, en el espectro de infrarrojos del complejo montmorillonita-decilamonio tras el tratamiento con solución acuosa de clordimeform (Figura 2c), se aprecian claramente las bandas pertenecientes al clordimeform (Figura 2a) que se encuentra en el espacio interlaminar de la montmorillonita. Se observan bandas a  $1710\text{ cm}^{-1}$  (tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$ ),  $1480\text{ cm}^{-1}$  (tensión del enlace  $\text{C}=\text{C}$  aromático),  $1440\text{ cm}^{-1}$  (deformación del enlace  $\text{C}-\text{H}$  en  $\text{N}-\text{CH}_3$ ),  $1352\text{ cm}^{-1}$  (tensión del enlace  $\text{C}-\text{N}$  amínico). Además de las bandas del clordimeform, se observan también las de los iones decilamonio, pero en este caso parte de los mismos han debido ser sustituidos por clordimeform, ya que el espaciado basal del complejo montmorillonita-decilamonio ( $13.5\text{A}$ ) no varía tras el tratamiento con clordimeform, lo que se debe a que el tamaño del ión decilamonio y del clordi-

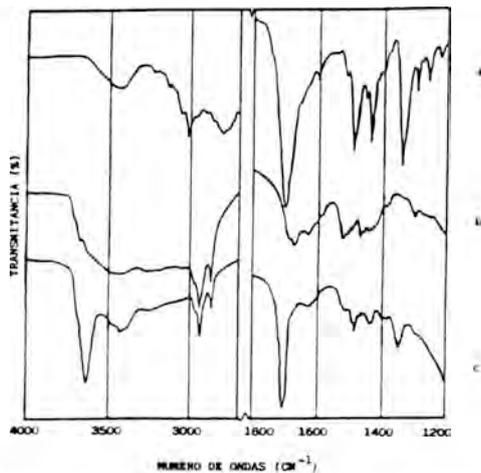


Figura 2.- Espectros de infrarrojos: a) Clordimeform; b) Vermiculita-decilamonio tratado con solución acuosa de clordimeform; c) Montmorillonita-decilamonio tratado con solución acuosa de clordimeform.

meform son bastante similares, por lo que la entrada de clordimeform y la salida de ión decilamonio no modifica apenas la distancia interlaminar.

### 3.2. Tratamientos con solución de aminotriazol a pH 4

El tratamiento del complejo vermiculita-decilamonio con solución acuosa de aminotriazol a pH 4 no da lugar a variación en el espaciado basal  $d_{001}$  de dicho complejo,  $21.21\text{A}$  (Figura 3a), hasta la sexta semana de tratamiento, obteniéndose un diagrama de Rayos X en el que desaparecen algunas difracciones del complejo vermiculita-decilamonio y se observan otras difracciones nuevas no bien definidas (Figura 3b). Las modificaciones incrementan con el tiempo hasta un período de cuatro meses en que se obtiene un espaciado final de  $13.68\text{A}$  (Figura 3c) que no varía al aumentar el tiempo de tratamiento, y que coincide con el que se había obtenido para el complejo vermiculita-aminotriazol (Figura 3d), aunque las difracciones no quedan perfectamente definidas y faltan algunos órdenes de las reflexiones  $00l$ .

El espectro IR obtenido tras el tratamiento del complejo vermiculita-decilamonio con solución de aminotriazol se muestra en la Figura 4b. Como puede apreciarse, aparecen en ellas las bandas correspondientes a los cationes decilamonio, asignadas anteriormente, las cuales se aprecian también en el complejo inicial vermiculita-decilamonio (Figura 4a). Del estudio del espectro de la Figura 4b, se deduce una menor presencia del catión decilamonio, por disminuir la intensidad de las bandas correspondientes a dicho catión, al mismo tiempo que se observa la presencia de bandas correspondientes al complejo vermiculita-aminotriazol (Figura 4c):  $1692\text{ cm}^{-1}$  (tensión del grupo exocíclico  $\text{C}=\text{NH}_2^+$ ; Bellamy, 1975),  $1580\text{ cm}^{-1}$  (tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$  del anillo),  $3150\text{ cm}^{-1}$  (tensión del enlace  $\text{N}-\text{H}$  del grupo  $\text{NH}_2$ ), y

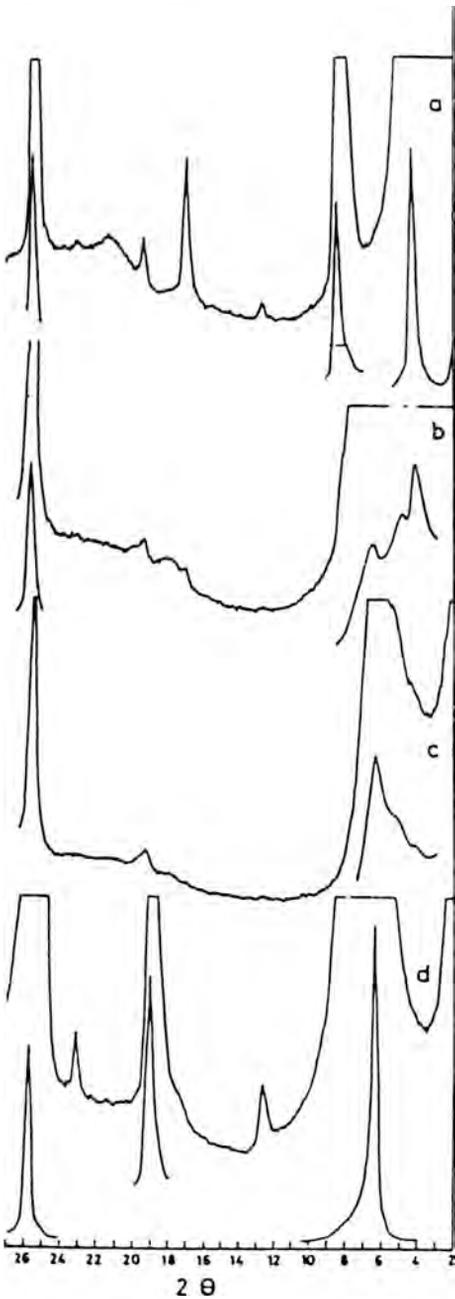


Figura 3.- Diagramas de difracción de rayos X: a) Vermiculita-decilamonio; b) Vermiculita-decilamonio tratado con solución de aminotriazol, a pH 4, durante seis semanas; c) Idem, durante dieciséis semanas; d) Vermiculita-aminotriazol.

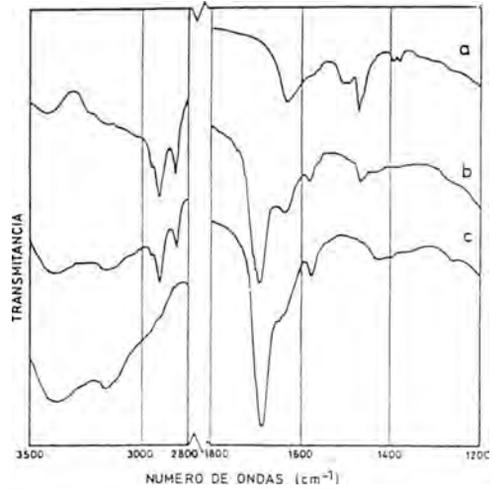


Figura 4.- Espectros de infrarrojos: a) Vermiculita-decilamonio; b) Vermiculita-decilamonio tratado con solución acuosa de aminotriazol, a pH 4, durante cuatro meses; c) Vermiculita-aminotriazol.

una o varias bandas en la zona de 1420-1400  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones de respiración del anillo).

De acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de Rayos X y espectroscopía infrarroja, se deduce que parte de los cationes decilamonio inicialmente saturantes de la vermiculita son desplazados de sus posiciones interlaminares, las cuales pasan a ser ocupadas por aminotriazol en forma catiónica produciéndose el desplazamiento durante cuatro meses. El diagrama de difracción de Rayos X del complejo final (Figura 3c) no aparece bien definido debido a que el mineral no está únicamente saturado por el catión aminotriazol, sino que permanecen también cationes decilamonio en el espacio interlaminar, pero en cantidades suficientemente pequeñas como para que el espacio final del complejo venga dado por el aminotriazol.

Los diagramas de difracción de Rayos X obtenidos tras la interacción de soluciones de aminotriazol a pH 4 con montmorillo-

nita saturada en decilamonio durante seis semanas, no muestran prácticamente variación del espaciado de dicho complejo antes y después del tratamiento, pues este presenta difracciones muy parecidas a las del complejo montmorillonita-aminotriazol. En cambio, el espectro de infrarrojos correspondiente a dicho tratamiento (Figura 5b), muestra las bandas correspondientes al catión decilamonio y las del aminotriazol: C=N exocíclico, 1698  $\text{cm}^{-1}$ ; C=N del anillo aromático 1580  $\text{cm}^{-1}$ ; bandas de respiración del anillo en la región de 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Estos datos muestran que se ha producido el intercambio de parte de los iones decilamonio por aminotriazol, durante seis semanas, pero no se ha conseguido desplazar por completo a los cationes inicialmente saturantes de la vermiculita, a pesar de haber prolongado el tratamiento de la muestra con aminotriazol durante seis meses.

### 3.3. Tratamientos con soluciones de dicuat

El tratamiento del complejo vermiculita-decilamonio con solución de dicuat durante

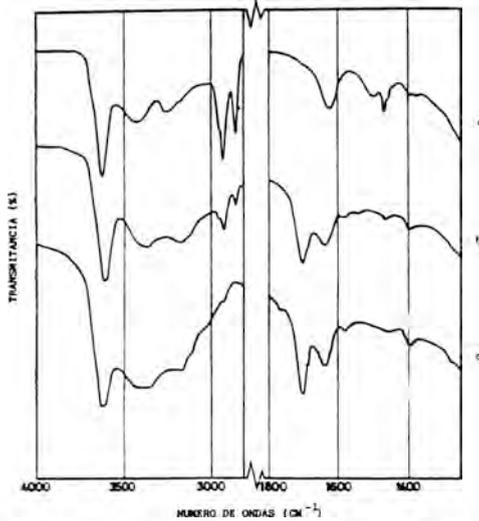


Figura 5.— Espectros de infrarrojos: a) Montmorillonita-decilamonio; b) Montmorillonita-decilamonio tratada con solución acuosa de aminotriazol, a pH 4, durante seis semanas; c) Montmorillonita-aminotriazol.

cinco meses no da lugar al desplazamiento de los cationes decilamonio interlaminares. En cambio, en el tratamiento del complejo montmorillonita-decilamonio con dicuat, se produce un desplazamiento parcial de los cationes interlaminares por el plaguicida durante dos semanas, el cual no prosigue aunque se prolongue el tratamiento durante cinco meses, observándose en el espectro correspondiente a este tratamiento (Figura 6c) las bandas de absorción del plaguicida (Figura 6a), y las de los cationes decilamonio que siguen ocupando posiciones interlaminares en la montmorillonita, tal como ocurría en el espectro del complejo inicial (Figura 6b).

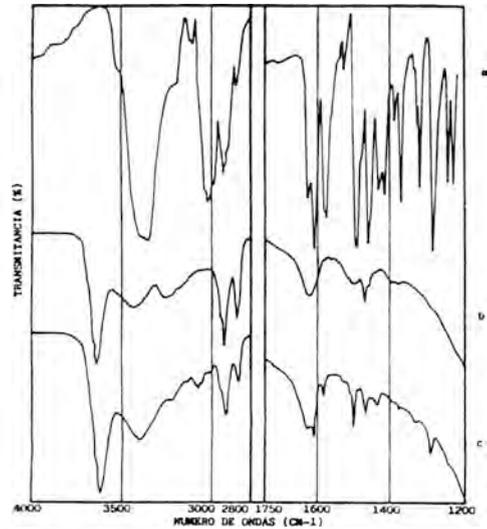


Figura 6.— Espectros de infrarrojos: a) Dicuat; b) Montmorillonita-decilamonio; c) Montmorillonita-decilamonio tratada con solución acuosa de dicuat durante dos semanas.

### 3.4. Tratamientos con soluciones de paracuat

Al igual que ocurre en el tratamiento del complejo vermiculita-decilamonio con el plaguicida dicuat, tampoco al tratar dicho complejo con soluciones de paracuat se produce el desplazamiento de los cationes decilamonio interlaminares. También existe

similitud en cuanto al tratamiento del complejo montmorillonita-decilamonio con dicuat (comentado anteriormente), y con paracuat, pues, tal como se observa en la Figura 7c, al tratar dicho complejo con soluciones de paracuat durante una semana se produce un desplazamiento parcial de los alquilamonio interlaminares por el plaguicida, aunque dicho desplazamiento no progresa con mayores tiempos de tratamiento.

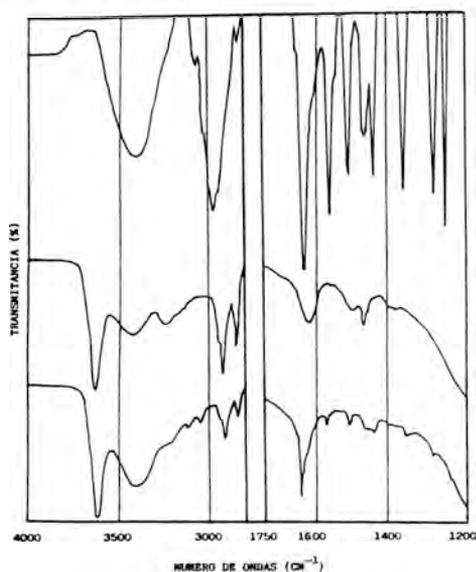


Figura 7.- Espectros de infrarrojos: a) Paracuat. b) Montmorillonita - decilamonio y c) Montmorillonita - decilamonio tratada con solución acuosa de paracuat durante una semana.

#### 4. Conclusiones

Los resultados relativos al tratamiento de vermiculita y montmorillonita saturadas con cationes decilamonio, con soluciones acuosas de los plaguicidas clordimeform, aminotriazol (a pH 4), dicuat y paracuat, indican que los cationes decilamonio interlaminares son desplazados, en general, más fácilmente de la montmorillonita que de la vermiculita. Ello es consecuencia de la orientación y disposición de tales cationes en

el espacio interlaminar de los minerales de la arcilla, pues los cationes decilamonio se sitúan en la montmorillonita paralelos a las láminas del mineral, pero en la vermiculita, que posee una carga laminar más alta, los cationes decilamonio se sitúan con una cierta inclinación en el espacio interlaminar (Lagaly y Weiss, 1969), de forma que la carga positiva que portan en uno de sus extremos interacciona con la carga negativa de la superficie del mineral más fuertemente que en el caso de la montmorillonita. Ha de tenerse en cuenta además que la localización de las cargas en la vermiculita es diferente a la de montmorillonita, pues en esta última está localizada en la capa de octaedros, y por tanto más alejada del espacio interlaminar, mientras en la vermiculita las cargas se encuentran en la capa tetraédrica de la lámina, es decir, en contacto directo con las cargas positivas de los cationes decilamonio, lo que produce una mayor atracción y una interacción más intensa. Además, existe una mayor densidad de moléculas de alquilamonio interlaminar en la vermiculita, lo que provoca una mayor dificultad al desplazamiento de dichos cationes interlaminares.

En los tratamientos con soluciones de clordimeform hay que destacar, además, que el hecho de que no se desplacen los cationes decilamonio del espacio interlaminar de la vermiculita, da lugar a que se produzca la degradación del plaguicida como consecuencia del pH que provocan dichos cationes, mientras que en la montmorillonita, al desplazarse fácilmente los cationes decilamonio, no llega a producirse la misma situación.

#### 5. Bibliografía

- BELLAMY, L.J. (1975). The infrared spectra of complex molecules. Vol. I. Chapman and Hall, London.
- LAGALY, G. y WEISS, A. (1969). Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Int. Clay Conf. To-

- kyo, 1969. Israel Universities Press. Jerusalem, Vol.I, 234-277.
- MORILLO, E., PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y HERMOSIN, M.C. (1983). Estudio del complejo interlaminar vermiculita-clordimeform. *Bol.Soc.Esp.Min.*, 7, 25-30.
- NEARPASS, D.C. (1970). Exchange adsorption of 3-amino-1,2,4-triazole by organic soil. *Soil Sci.*, 109, 77-84.
- PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y HERMOSIN, M.C. (1979). Adsorption of chlordimeform by montmorillonite. *Proc.Int.Clay Conf. Oxford*, 1978, 227-234.
- PEREZ RODRIGUEZ, J.L., MORILLO, E. y HERMOSIN, M.C. (1985). Interaction of chlordimeform with vermiculite-decylammonium complex in aqueous and butanol media. *Miner.Petrogr.Acta*, Vol. 29-A, 155-162.
- RAUSELL-COLOM, J.A. y SERRATOSA, J.M. (1987). Reactions of clays with organic substances. En: *Chemistry of clays and Clay Minerals*. ACD Newman (ed.). *Mineral. Soc. Monograph No. 6*.

## CAMBIOS MINERALOGICOS Y MICROESTRUCTURALES PRODUCIDOS EN UNA PIROFILITA MEDIANTE TRATAMIENTOS TERMICOS

Pedro José\* SANCHEZ SOTO y José Luis\*\* PEREZ RODRIGUEZ

\* Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología C.S.I.C. Apdo. 1052. 41080-Sevilla.

\*\* Instituto de Ciencia de Materiales. Universidad de Sevilla-C.S.I.C. Apdo. 1115. 41071-Sevilla

**Abstract.**- In this work, a study by DTA-TG, dilatometric analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy on the thermal behaviour of pyrophyllite, has been carried out. The formation of pyrophyllite dehydroxylated is established after 1050°C and its permanency above this temperature, with no changes in morphological features. When thermal treatment is progressive at higher temperature there is formation and crystallization of mullite, besides cristobalite. This treatment produces a new microstructure.

**Key words:** Pyrophyllite, mullite, cristobalite, thermal treatment, crystallization, microstructure.

**Resumen.**- En el presente trabajo se ha realizado un estudio por ATD-TG, dilatométrica, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de los procesos que tienen lugar cuando una muestra de pirofilita se somete a diversos tratamientos térmicos. Se comprueba la formación de pirofilita deshidroxilada y su persistencia por encima de 1050°C, sin cambios notables en la morfología del material. Sin embargo, la formación y cristalización de mullita y cristobalita mediante tratamientos térmicos, alteran sustancial-

mente la microestructura del material final obtenido.

**Palabras clave:** Pirofilita, mullita, cristobalita, tratamientos térmicos, cristalización, microestructura.

### 1. Introducción

Como se sabe, la pirofilita junto con el talco son filosilicatos 2:1 cuya estructura está basada en una lámina octaédrica de Al/Mg entre dos láminas de tetraedros SiO<sub>4</sub> unidos entre sí, resultando las fórmulas ideales Al<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> y Mg<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>, respectivamente.

Es uno de los minerales de la arcilla menos abundantes, aunque en los últimos años se contempla como un material de interés comercial (Rieger, 1981), siendo tecnológicamente importante como materia prima cerámica. Muy recientemente, se ha sugerido su aplicación en la preparación de nuevos materiales de gran importancia como son los "sialones" y el nitruro de silicio (Sugahara et al., 1987).

Con frecuencia este mineral aparece asociado a caolinita y mica, aunque también puede contener otros minerales en menor proporción como clorita, cuarzo, feldespa-

tos, hematites y rutilo. También se ha encontrado presente en suelos, lográndose su separación (Pérez Rodríguez, Maqueda y Justo, 1985; Maqueda, Pérez Rodríguez y Justo, 1986).

Debido a sus propiedades físicas, en ocasiones se ha confundido la pirofilita con el talco. Sin embargo, ambos minerales difieren notablemente en sus propiedades químicas, así como en su resistencia a las altas temperaturas (Harben, 1981).

Varios autores, mediante distintas técnicas experimentales como son DRX, TEM, RMN, etc..., han estudiado los procesos que tienen lugar cuando la pirofilita se somete a tratamientos térmicos (Brindley, 1975; Schomburg, 1985; MacKenzie et al., 1985). Se ha establecido que la deshidroxilación de este silicato según un mecanismo homogéneo, implica la reacción de grupos OH adyacentes para liberar agua, originando una fase cristalina muy similar a la original, primero denominada en la bibliografía "anhidra" (Heller, 1962; Brindley y Wardle, 1970), y después "deshidroxilada" (Wardle y Brindley, 1972).

Wardle y Brindley (1972) determinaron por difracción de rayos X la estructura cristalina de la pirofilita y su fase deshidroxilada. Estos mismos autores propusieron un modelo que implica la sustitución de dos iones OH<sup>-</sup> por O<sup>2-</sup> en una posición intermedia entre Al adyacentes, dando lugar a una configuración de bipirámide trigonal distorsionada. En consecuencia, el Al presentaría una coordinación (V).

Un hecho experimental que apoya este modelo es el valor de la distancia media Al-O que resulta ser de 1,80 Å, intermedia entre los valores 1,70 - 1,74 Å para el aluminio en coordinación (IV) y 1,90 - 1,94 Å para el aluminio en coordinación (VI), aunque también puede corresponder a una mezcla 1 : 1 de aluminio (IV) y (VI) (Wardle y

Brindley, 1972).

Cuando el tratamiento térmico es lo suficientemente elevado, la fase deshidroxilada se destruye y se forman nuevas fases de alta temperatura, como son la mullita y cristobalita, mediante una reacción de tipo topotáctico (Heller, 1962). En última instancia, estas nuevas fases formadas son las responsables de la resistencia de este material a altas temperaturas y justifican su uso como refractario.

El objetivo del presente trabajo es estudiar tanto las transformaciones mineralógicas como los cambios microestructurales que se producen en una pirofilita como consecuencia de tratamientos térmicos, para aportar nuevos datos acerca del comportamiento de este silicato que contribuyan a un mejor conocimiento del mismo. Para ello, muestras de pirofilita se han sometido a distintos tratamientos térmicos, estudiándose su evolución mediante DRX, IR y microscopía electrónica de barrido.

Los resultados obtenidos son de gran interés dentro de un amplio programa de investigación sobre la influencia de los tratamientos térmicos, mecánicos y químicos sobre distintas pirofilitas.

## 2. Materiales y métodos experimentales

Como material de partida se ha utilizado una muestra de pirofilita procedente de Hillsboro (Carolina del Norte, Estados Unidos), suministrada por la casa Ward's (Rochester, N.Y.). La caracterización de esta muestra así como la génesis del yacimiento se han indicado en trabajos previos (Zen, 1961; Sykes y Moody, 1978; Pérez Rodríguez, Maqueda y Justo, 1985). Esencialmente, la muestra contiene pirofilita en un 90%, acompañada de cantidades menores de caolinita (5%) y mica potásica (5%).

Los análisis térmico diferencial y termo-

gravimétrico se han realizado simultáneamente utilizando un aparato Rigaku Thermoflex PTC-10 A provisto de termopares Pt-Pt/Rh 13%, empleando una velocidad de calentamiento de 12°C/min y alúmina calcinada como material de referencia, en atmósfera estática de aire. En todos los casos se utilizaron crisoles de Pt y unos 33 mg de muestra molida y tamizada a 50 µm. El aparato va acoplado a un sistema de almacenamiento y proceso de datos DPS-1 y éste a un "plotter" marca Watanabe para obtener la gráfica correspondiente.

En la obtención de los dilatogramas, se utilizó un aparato Adamel-Lhomargy modelo D-24 provisto de un horno de resistencias de CSi, empleando una velocidad de calentamiento de 6°C/min y pastillas autosoportadas del material.

Para la obtención de los espectros IR se utilizó un aparato Perkin-Elmer modelo 377, empleando pastillas de KBr (2 mg de muestra y 300 mg de KBr).

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro Siemens Kristalloflex modelo D-500 a 26 mA y 36 KV, con radiación CuK $\alpha$  y filtro de Ni, empleando una velocidad de goniómetro de 1°(2 $\theta$ ) por minuto y una velocidad de carta de 1 cm/min en condiciones adecuadas de sensibilidad.

Los tratamientos térmicos prolongados se realizaron en un horno RT-1600 provisto de resistencias de CSi, empleando una velocidad de calentamiento de 60°C/h y navecillas refractarias de alúmina como soporte. Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantuvo durante 24 horas, dejando enfriar lentamente en el mismo horno.

### 3. Resultados experimentales y discusión

Los diagramas de ATD y TG obtenidos para la muestra estudiada se indican en la Fig. 1.

La curva de ATD presenta un ancho efecto endotérmico en la zona de temperaturas entre 600° y 800°C, con un máximo hacia 760°C que se asocia a la deshidroxilación progresiva del mineral por pérdida de los OH estructurales.

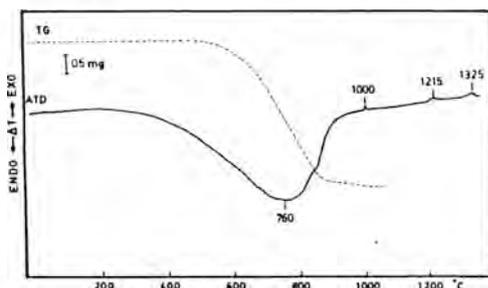


Figura 1.- Diagramas ATD-TG de la muestra estudiada.

Debido a sus características estructurales, se necesita una mayor temperatura para lograr la eliminación del agua enlazada químicamente que en el caso de la caolinita, donde los grupos OH no están entre dos láminas de tetraedros SiO<sub>4</sub>.

Aunque un análisis detallado de las curvas de análisis térmico ha sido realizado recientemente (Sánchez Soto y Pérez Rodríguez, 1988), en general los resultados obtenidos están de acuerdo con los publicados en la bibliografía (Mackenzie, 1970, 1986).

Asimismo, también se aprecian tres efectos exotérmicos poco intensos. El primero se produce a 1.000°C y los otros dos a 1.215°C y 1.325°C, respectivamente.

Por otra parte, la curva TG realizada simultáneamente con la de ATD indica una pérdida de peso por eliminación de los OH estructurales que comienza a unos 500°C, llega a ser importante en la zona entre 600-800°C y prácticamente constante a partir de los 900°C. La pérdida de peso calculada es de un 5,4%, en concordancia con el valor calculado teóricamente.

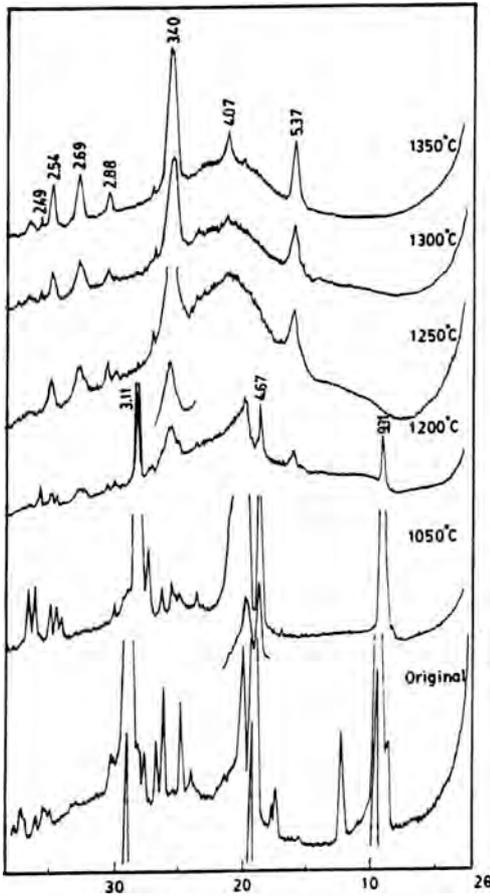


Figura 2.- Diagramas de difracción de rayos X de la muestra original y sometida a tratamientos térmicos entre 1.050° y 1.350°C.

Los diagramas de rayos X de las muestras sometidas a tratamientos térmicos dinámicos se incluyen en la Fig. 2. Estas experiencias se han llevado a cabo programando el calentamiento hasta alcanzar las temperaturas indicadas empleando el horno del equipo de ATD-TG, dejando enfriar en el mismo sistema. Como puede observarse, el diagrama de rayos X de la muestra calentada a 1.050°C se diferencia muy poco del correspondiente a la original, apareciendo los espaciados típicos de la pirofilita deshidroxilada (Wardle y Brindley, 1972), en contraste con la caolinita (Watanabe et al., 1987). El efecto

exotérmico a 1.000°C se asocia a la caolinita presente.

Las difracciones de la fase deshidroxilada aún siguen persistiendo a 1.200°C, detectándose ya a esta temperatura la formación de mullita por los espaciados característicos de esta fase, principalmente los de 5,37 y 3,42 Å. La práctica destrucción de la pirofilita deshidroxilada tiene lugar a 1.250°C, intensificándose las líneas de mullita a expensas de la paulatina desaparición de la anterior desde 1.200°C. Por tanto, la mullita que comienza a nuclearse a unos 1.200°C, cristaliza a 1.215°C, originando el segundo efecto exotérmico que aparece en la curva de ATD (Fig. 1).

Finalmente, cuando se alcanzan los 1.350°C, se detecta la formación de cristobalita por sus espaciados característicos a 4,07 y 2,49 Å, principalmente, justo después del tercer efecto exotérmico poco intenso a 1.325°C, que se asocia a la cristalización de esta fase, aunque hacia 1300°C comienza a nuclearse (Fig. 2, 1.300°C).

Los espectros de IR obtenidos para la pirofilita original y deshidroxilada a 1.050°C, se incluyen en la Fig. 3 junto al de mullita. Aunque el estudio realizado no es concluyente, se puede extraer alguna información con esta técnica sobre el comportamiento térmico de este silicato.

La deshidroxilación producida por tratamiento térmico origina pocos cambios estructurales, desapareciendo las bandas debidas a vibraciones de grupos OH ( $\nu$ -OH tensión) a 3.675  $\text{cm}^{-1}$  y la correspondiente a vibraciones de grupos Al-OH a 940  $\text{cm}^{-1}$ , desplazándose la banda Si-O (tensión) de 1.115  $\text{cm}^{-1}$  a más altos números de onda.

Aparece una nueva banda a 645  $\text{cm}^{-1}$  asignada, en principio, a vibraciones de grupos Si-O, intensificándose notablemente la de 730  $\text{cm}^{-1}$ , así como las correspondientes a 845

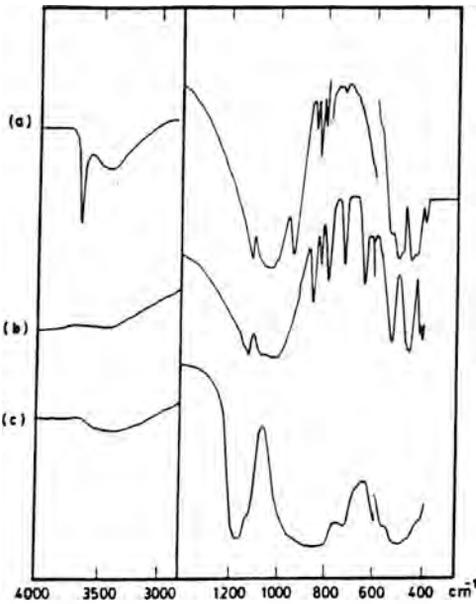


Figura 3.- Espectros IR correspondientes a la pirofilita original (a), sometida a tratamiento térmico a 1.050°C (b) y mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (c).

y  $795\text{ cm}^{-1}$ . Es difícil asignar algunas de estas bandas, ya que, por ejemplo, algunos autores asignan la banda que aparece a  $540\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones de grupos Si-O-Al(VI) (Hlavay et al., 1977) y una banda hacia  $800\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la formación de grupos Al(IV) (De Keyser, 1965; Moya et al., 1985). Otros autores (Serratos y Hidalgo, 1964; Farmer, 1974) asocian la banda a unos  $813\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones Al(IV)-O y la banda de  $745\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones Al(IV)-O-Si, así como la de  $670\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones del grupo Al-O-Al, que en este caso podrían corresponder con las observadas a  $795$  y  $730\text{ cm}^{-1}$  que se intensifican al pasar a la fase deshidroxilada, y  $645\text{ cm}^{-1}$  debido a los grupos Al-O-Al que deben aparecer en gran número al producirse la pérdida de dos grupos OH por tratamiento térmico, si bien la naturaleza del Al no queda claramente establecida.

Comparando con los espectros IR ante-

riormente comentados, el correspondiente a una mullita (Fig. 3) presenta la banda a  $1.165\text{ cm}^{-1}$  originada por vibraciones de grupos Si-O, la banda a  $820\text{ cm}^{-1}$  asignada a vibraciones de grupos Al(IV)-O y la de  $570\text{ cm}^{-1}$  de grupos Al(VI)-O.

El dilatograma obtenido para la muestra estudiada hasta la temperatura de  $1.300^\circ\text{C}$ , se indica en la Fig. 4. Prácticamente, la curva dilatométrica no experimenta variación hasta llegar a la zona en torno a  $500^\circ\text{C}$ , donde comienza una expansión rápida y continua, asociada a la eliminación del agua estructural, alcanzando su máximo a  $840^\circ\text{C}$ , cuando se ha formado la fase deshidroxilada detectada por difracción de rayos X (Fig. 2). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por ATD-TG.

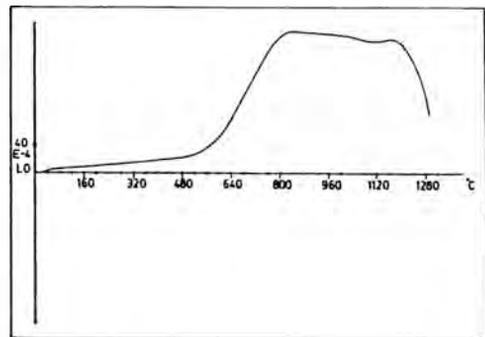


Figura 4.- Dilatograma hasta  $1.300^\circ\text{C}$  de la pirofilita original.

El máximo de la curva dilatométrica permanece prácticamente constante hasta unos  $1.100^\circ\text{C}$  y se detecta una ligera disminución (contracción). A partir de esta temperatura, la curva sólo experimenta un ligero aumento (dilatación) para comenzar a sufrir una contracción cada vez más rápida a partir de los  $1.200^\circ\text{C}$ , cuando se produce la formación de mullita y la práctica destrucción de la pirofilita deshidroxilada (Fig. 2), como indican los resultados obtenidos por ATD y DRX.

Probablemente, la formación de mullita

( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) a partir de pirofilita deshidroxilada y de ésta a partir de la propia pirofilita original, al ser un proceso continuo, requiera una disposición de la red que conlleve pequeñas variaciones estructurales que se traducen en el comportamiento observado por dilatometría e IR. En este sentido, Heller (1962), partiendo de fibras de pirofilita, sugiere la formación de mullita y cristobalita mediante una reacción topotáctica.

El examen mediante microscopía electrónica de barrido de la muestra original (Fig. 5) y sometida a tratamiento térmico como se dijo anteriormente hasta  $1.050^\circ\text{C}$  (Fig. 6), no indica ningún cambio de importancia en la morfología laminar del material al pasar a la fase deshidroxilada, por pérdida de los OH estructurales, de acuerdo con los resultados obtenidos previamente por DRX.

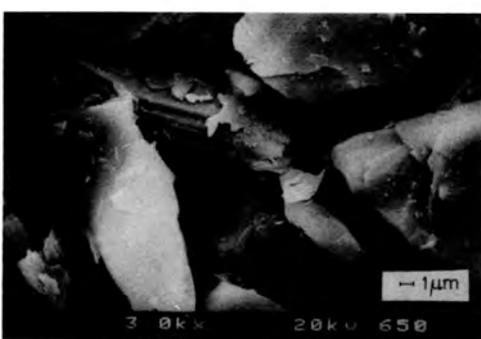
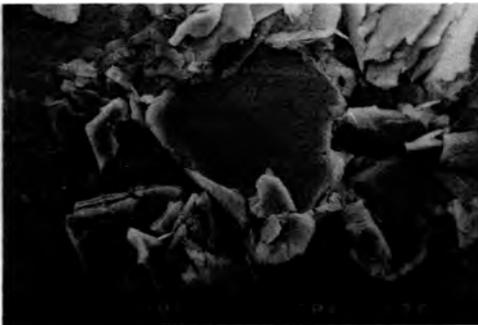


Figura 6.- Pirofilita calentada a  $1.050^\circ\text{C}$  (MEB).

Cuando se alcanza la temperatura de  $1.250^\circ\text{C}$ , es decir, después del efecto exotérmico del diagrama ATD (Fig. 1), comienzan a aparecer finas agujas de mullita en el material calentado, que aún conserva la estructura laminar (Fig. 7).

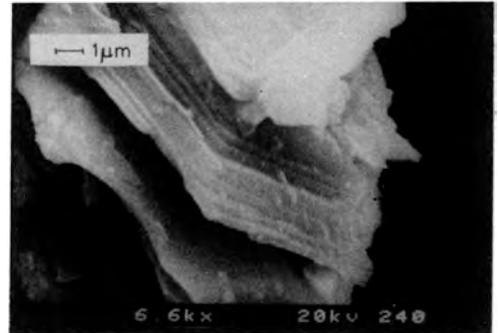


Figura 7.- Pirofilita calentada a  $1.250^\circ\text{C}$  (MEB).

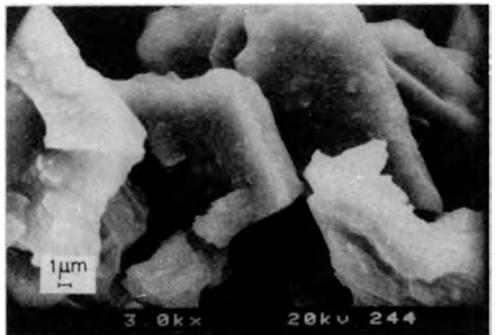


Figura 8.- Pirofilita calentada a  $1.350^\circ\text{C}$  (MEB).

A  $1.350^\circ\text{C}$  (Fig. 8), cuando se detecta cristobalita por DRX y después del efecto exotérmico de ATD a  $1.325^\circ\text{C}$ , la muestra ha perdido el carácter laminar y aparece con aspecto granulado, posiblemente debido al crecimiento de los cristales mullíticos previamente nucleados y a la formación de la propia cristobalita producida por tratamiento térmico. Además, la formación de una fase vítrea, líquida a las temperaturas estudiadas, altera sustancialmente la morfología final del material.

Se ha realizado también un estudio de la evolución de la pirofilita cuando se somete a tratamientos térmicos continuos, manteniendo muestras del mineral a temperatura constante un gran número de horas. En la Fig. 9 aparecen detallados los resultados obtenidos. Con 24 horas a 800°C, aparecen los espaciados característicos de la fase deshidroxilada, que se diferencia de la original en un ligero incremento de los espaciados. Por ejemplo, el 9,21 Å en la normal pasa a 9,31 en la deshidroxilada, el de 4,57 Å a 4,67 Å y el de 3,05 y 3,11 Å. Esta ligera expansión está asociada al comportamiento observado en el estudio dilatométrico.

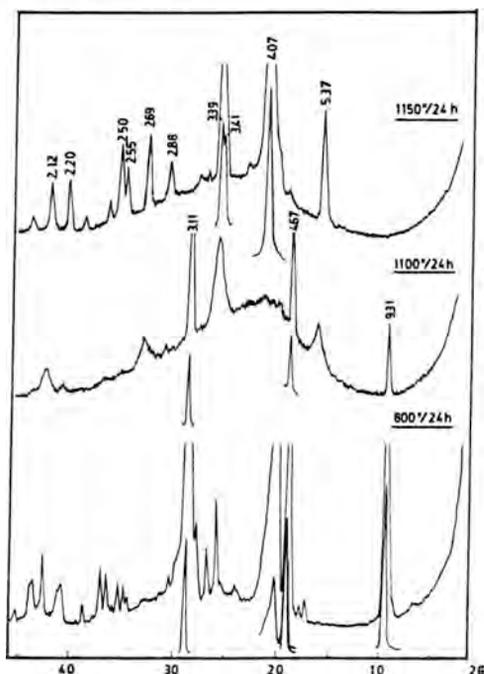


Figura 9.- Diagramas de difracción de rayos X de las muestras sometidas a distintos tratamientos térmicos.

En cambio, al someter a tratamiento térmico a 1.100°C durante 24 horas, comienza a destruirse la pirofilita deshidroxilada, aunque persisten los espaciados a 9,31, 4,67 y 3,11 Å, comenzando a desarrollarse la mullita.

También puede detectarse en el diagrama de rayos X la formación de una banda hacia 4,09 Å, que se asocia a la formación de cristobalita desordenada (James y Rao, 1986).

Con un tratamiento posterior a 1.150°C durante 24 horas, toda la pirofilita deshidroxilada ha desaparecido (Fig. 9). La mullita aparece bien cristalizada a juzgar por el diagrama obtenido y la resolución del doblete característico a 3,41 y 3,39 Å. La cristobalita se ha formado en gran proporción, observándose perfectamente sus espaciados a 4,07, 3,15 y 2.49 Å.

Por medio del análisis térmico diferencial (Fig. 10) también se detecta la formación de cristobalita por el débil efecto endotérmico que se produce al someter de nuevo a tratamiento térmico esta muestra, tratada

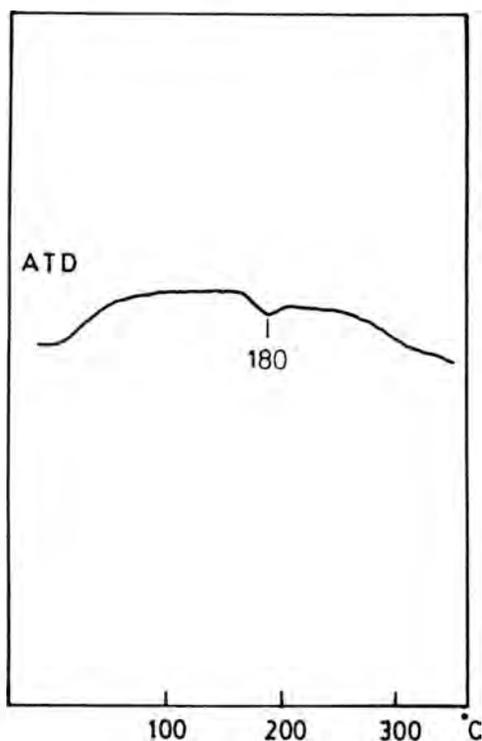


Figura 10.- ATD de la muestra tratada a 1.150°C durante 24 horas.

previamente a 1.150°C durante 24 horas. Este efecto se asocia al cambio enantiotrópico cristobalita (alfa)  $\rightleftharpoons$  cristobalita (beta) que se produce entre 160°C y 275°C, dependiendo de la perfección cristalina (Chester, 1973).

En el caso de la caolinita, se ha sugerido que la formación de la fase cristobalita por tratamiento térmico se produce cuando la mullita ya ha cristalizado, debido al proceso de devitrificación de una fase líquida de alto contenido en sílice (Anseau, Deletter y Cambier, 1981), lo que puede suceder análogamente en el caso de la pirofilita.

El examen por microscopía electrónica de barrido del material tratado térmicamente 24 horas a 800°C, consistente en pirofilita deshidroxilada, no revela cambios importantes en su morfología (Fig. 11) en relación a la muestra original (Fig. 5) y la sometida a calentamiento dinámico (Fig. 6). Tampoco hay que destacar cambios en el material tratado a 1.100°C durante 24 horas, cuando comienzan a disminuir las difracciones de la fase deshidroxilada y se forma la mullita (Fig. 9). Si acaso, puede destacarse una separación de algunos paquetes de láminas, como se muestra en la microfotografía (Fig. 12).

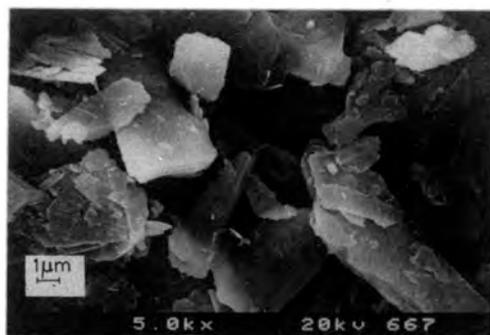


Figura 11.- Aspecto al MEB de la muestra previamente calentada a 800°C/24 horas.

Sin embargo, al someter la muestra a un tratamiento a 1.150°C durante 24 horas, y en

contraste con el caso anterior, la formación de cristobalita junto al crecimiento de los cristales mullíticos modifican la morfología del material, perdiendo éste su aspecto laminar y comenzando a producirse una microestructura vítrea, con formaciones cada vez más redondeadas y abundantes contactos entre las mismas (Fig. 13).

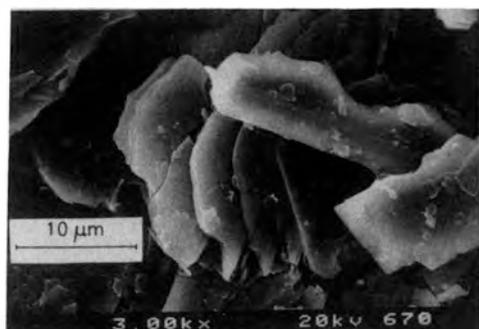


Figura 12.- Aspecto al MEB de la muestra previamente calentada a 1.100°C/24 horas.

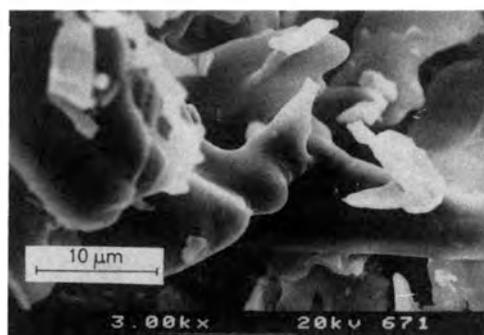


Figura 13.- Aspecto al MEB de la microestructura final obtenida mediante tratamiento térmico a 1.150°C durante 24 horas.

#### 4. Conclusiones

Cuando se somete la pirofilita a tratamientos térmicos, se forma una fase deshidroxilada que guarda cierta similitud, con posibles modificaciones estructurales, en relación al material original, presentando ambas la misma morfología. La fase deshidroxilada persiste en un amplio intervalo de temperaturas,

mostrando una expansión permanente que disminuye notablemente si los tratamientos térmicos progresan, destruyéndose y comenzando a formarse mullita y más tarde cristobalita, cristalizando estas fases a 1.215°C y 1.325°C, respectivamente.

Mediante tratamientos térmicos continuos, dependiendo de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico, es posible comprobar la formación de mullita a 1.100°C, sin modificarse tampoco la morfología original. Sin embargo, la cristalización de mullita y cristobalita a 1.150°C, influyen notablemente en la microestructura final del material obtenido.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. M. González Rodríguez la obtención del dilatograma y a D.E. Gómez Asencio su asistencia en el estudio por MEB. Asimismo, expresan su agradecimiento por la ayuda económica prestada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Junta de Andalucía a través del proyecto de investigación 613-125.

#### Bibliografía

- ANSEAU, M.R., DELETTER, M. y CAMBIER, F. (1981). The separation of sintering mechanism for clay-based ceramics. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 80, 142-146.
- BRINDLEY, G.W. (1975). Thermal transformations of clays and layer silicates. Int. Clay Conference México 1975. S.W. Bailey, ed. 119-129.
- BRINDLEY, G.W. y WARDLE, R. (1970). Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. *Am. Mineral.* 55, 1259-1272.
- CHESTER, J.H. (1973). Refractories production and properties. The Iron and Steel

Institute, London, 262-324.

- De KEYSER, W.L. (1965). Applications de la spectométrie infra-rouge a l'étude de matériaux céramiques. *Bull. Soc. Fr. Ceram.* 68, 43-50.
- FARMER, V.C. (1974). The layer silicates. En: "The infrared spectra of minerals", Min. Soc., London, 331-364.
- HARBEN, P.W. (1981). Pyrophyllite stands on its own. En: "Industrials minerals consumer survey". B.M. Coope y E.M. Dickson, eds. Metal Bulletin Ltd. London, 125-129.
- HELLER, L. (1962). The thermal transformation of pyrophyllite to mullite. *Am. Mineral.* 47, 156-157.
- HLAVAY, J., JONAS, K., ELEK, S. y INCZEDY, J. (1979). Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods. I. Investigations on clay minerals. *Clays Clay Miner.* 25, 451-456.
- JAMES, J. y RAO, M.S. (1986). Characterization of silica in Rice Husk Ash. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65, 1177-1180.
- MACKENZIE, R.C. (1970). Differential thermal analysis. Academic Press, London and New York, 498-537.
- MACKENZIE, R.C. y LAYE, P.G. (1986). Thermal analysis. *Chem in Britain* 23, 1004-1011.
- MACKENZIE, K.J.D., BROWN, I.W.M., MEINHOLD, R.H. y BOWDEN, M.E. (1985). Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolution solid-state <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si Nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 266-272.

- MAQUEDA, C., PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y JUSTO, A. (1986). Estudio de pirofilita presente en un suelo Ultic Haploxeralf de la provincia de Huelva. *Bol. Soc. Esp. Min.* 9, 107-113.
- MOYA, J.S., SERNA, C.J. e IGLESIAS, J.E. (1985). On the formation of mullite from kandites. *J. Mater. Sci.* 20, 32-36.
- PEREZ RODRIGUEZ, J.L., MAQUEDA, C. y JUSTO, A. (1985). Pyrophyllite determination in mineral mixtures. *Clays Clay Miner.* 33, 563-566.
- RIEGER, K.C. (1981). Talc, pyrophyllite and wollastonite. *En: Proc. Min. and Chem. in Glass and Ceramics-the next decade.* B.M. Coope y P.W. Harben, eds. Metal Bulletin PLC, New York, 37-44.
- SANCHEZ SOTO, P.J. y PEREZ RODRIGUEZ, J.L. (1989). Thermal analysis of pyrophyllite transformations. *Thermochim. Acta* 138, 267-276.
- SERRATOSA, J.M. y HIDALGO, A. (1964). The IR spectra of micas in the 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  region and its dependence on crystal orientation. *Appl. Opt.* 3, 315-316.
- SCHOMBURG, J. (1985). Thermal investigations of pyrophyllites. *Thermochim. Acta* 93, 521-524.
- SUGAHARA, Y., FUKAISHI, A., KURODA, K. y KATO, C. (1987). The carbothermal reduction process of 2:1 type clay minerals. *Clay Sci.* 7, 29-40.
- SYKES, M.L. y MOODY, J.B. (1978). Pyrophyllite and metamorphism in the Carolina slate belt. *Am. Mineral.* 63, 96-108.
- WATANABE, T., SHIMIZU, H., NAGASAWA, K., MASUDA, A. y SAITO, H. (1987).  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$ -MAS/NMR study of the thermal transformations of Kaolinite. *Clay Miner.* 22, 37-48.
- WARDLE, R. y BRINDLEY, G.W. (1972). The crystal structures of pyrophyllite - 1Tc and of its dehydroxylate. *Am. Mineral.* 57, 732-750.
- ZEN, E. (1961). Mineralogy and Petrology of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  in some pyrophyllite deposits of North Carolina. *Am. Mineral.* 46, 52-66.

## MINERALOGIA DE SUELOS DESARROLLADOS A PARTIR DE ANFIBOLITAS DE LA SIERRA DE ALMENARA (MURCIA)

Roque ORTIZ SILLA, M<sup>a</sup> Teresa FERNANDEZ TAPIA y Mercedes LATORRE TORA.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia. Campus Espinardo. 30100 — Murcia

**Abstract.**— A mineralogical study of several soils developed from amphibolites rocks of the Nevado-Filabride Tectonic Complex located in the Sierra de Almenara (Murcia province) was carried out.

The amphibolites show a porphyroblastic or granoblastic texture; their main components are plagioclases and amphiboles intercrossed. The amphibole minerals are essentially hornblende, actinolite and glaucophana, partly replaced by calcite and chlorite.

The weathering and the pedogenetic processes of these rocks under climatic conditions corresponding to an aridic moisture regime and a thermic temperature regime, have originated Haplic Calcisols and Eutric Leptosols.

The predominant minerals in the 50-250  $\mu$  fraction is hornblende with minor proportions of epidote, garnet, tourmaline, etc.. The < 2  $\mu$  fraction extracted from these soils contains smectite as essential constituent and minor amounts of chlorite and illite; locally illite-smectite interstratified is present. The smectite is constituted by a mixture of montmorillonite and a swelling phyllosilicate belonging to the beidellite-nontronite series. Finally, several aspects about the origin of these minerals are discussed.

**Key Words:** Nevado-Filabride Tectonic Complex, amphibolites, clay mineralogy, smectites, Calcisols, Leptosols.

**Resumen.**— Se realiza un estudio mineralógico de suelos formados a partir de anfibolitas del Complejo Nevado-Filábride en Sierra de Almenara (Murcia).

Las anfibolitas presentan texturas porfiroblásticas o granoblásticas, siendo sus principales componentes plagioclasas y anfíboles entrecruzados. Los anfíboles son esencialmente hornblenda, actinolita y glaucofana y la mayoría de ellos se encuentran parcialmente reemplazados por calcita y clorita. La meteorización de estas rocas y los procesos de edafogénesis, en unas condiciones climáticas con unos regímenes de humedad árido y de temperatura térmico, han conducido a la formación de Calcisoles háplicos y Leptosoles eútricos.

El mineral predominante en la fracción 50-250  $\mu$  es hornblenda, seguido de epidota, granate, turmalina, etc.. La fracción < 2  $\mu$  extraída de estos suelos contiene esmectita como constituyente esencial y cantidades menores de illita y clorita; localmente les acompañan también interestratificados illita-esmectita. Se ha comprobado que estas esmectitas están constituidas por una mezcla de montmorillonita y un filosilicato hinchable de la serie beidellita-nontronita. Finalmente se discuten diversos aspectos sobre la génesis de estos minerales.

**Palabras Clave:** Complejo Nevado-Filábride, anfibolitas, mineralogía de arcillas, esmectitas, Calcisoles, Leptosoles.

## 1.- Introducción

En el sector suroccidental de la región de Murcia hay, en la base de la serie Filábride superior del complejo Nevado-Filábride de la zona Bética s. str., diversos afloramientos de anfibolitas, generalmente de pequeña extensión, con diferentes tipos texturales que van desde anfibolitas no orientadas a otras nematoblásticas o porfiroblásticas. Estratigráficamente, estos afloramientos de edad triásica se encuentran emplazados por contacto mecánico sobre cuarcitas y esquistos de la serie Filábride inferior, apareciendo por encima niveles carbonatados, micaesquistos y micacitas muy ricos en granates.

Las anfibolitas, de color verdoso más o menos oscuro, tienen gran parecido en el campo con los afloramientos de metabasitas, que aparecen en los complejos Ballabona-Cucharón y Alpujárride dentro de la geografía murciana, y que han sido estudiados por Simon (1963), Kampschuur (1972), Arana y Ortiz (1981), Arana y col. (1983) y Jaén y col. (1986).

Estas anfibolitas han sufrido diversos procesos que han ido variando su composición mineralógica original. A los efectos del metamorfismo regional le sucedieron los producidos por una fase hidrotermal tardía, al igual que ocurre en las metabasitas, que condujeron al relleno de las fisuras y diaclasas por diversos minerales secundarios: carbonatos, óxidos y cantidades poco importantes de sulfuros. Por último, han sido afectadas por una alteración superficial consistente en una meteorización físico-química que ha conducido a una progresiva transformación de los minerales preexistentes convirtiendo a la roca en superficie en un material desagregado a partir del que se han desarrollado suelos poco evolucionados en alguno de los cuales se observa una clara acumulación de carbonato cálcico.

En el presente trabajo se estudia la mineralogía de las fracciones arcilla y arena fina extraídas de los distintos horizontes de los suelos desarrollados a partir de estas anfibolitas, determinando previamente sus características macromorfológicas y analíticas generales con el fin de aplicarlas a la adecuada caracterización tipológica de estos suelos.

## 2. Métodos experimentales

Se determinaron los contenidos en carbono orgánico (Anne, 1945), nitrógeno total (Duchaufour, 1975), carbonato cálcico equivalente (Calcímetro de Bernard), los valores de capacidad de cambio catiónico (Chapman, 1965), pH (Peech, 1965), conductividad eléctrica del extracto de saturación (Bower y Wilcox, 1965) y textura (Sedimentación y extracción con pipeta de Robinson). La fracción arcilla se obtuvo tras la dispersión de las muestras después de haber eliminado los carbonatos (Ostrom, 1961) y la materia orgánica (Kunze, 1965).

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un equipo Philips, modelo PW-1130/00, provisto de monocromador, goniómetro vertical y panel de registro, empleándose radiación  $\text{CuK}_\alpha$  y filtro de Ni. Se realizaron los diagramas de polvo y agregado orientado de todas las muestras. Para estos últimos se saturaron previamente las arcillas con magnesio y potasio (Jackson, 1956) y se solvataron con etilenglicol y glicerina (Bradley, 1945; Brindley, 1966). Asimismo, se efectuó tratamiento térmico y ataque ácido (Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961). Debido a la abundancia de esmectitas en todas las muestras ha sido necesario saturar con litio y realizar los tratamientos recomendados por Green-Kelly (1953). A partir de los difractogramas se identificaron los minerales de la arcilla efectuándose una estimación semicuantitativa (Martín Pozas, 1968).

La fracción arena fina se estudió por microscopía de polarización mediante preparaciones montadas en bálsamo de Canadá, después de eliminar los carbonatos, materia orgánica y óxidos de hierro (Mehra y Jackson, 1960) y realizar la separación con bromoformo de las fracciones pesada y ligera.

Los datos mineralógicos de las anfibolitas se obtuvieron por difracción de rayos X a partir de los diagramas de polvo y por microscopía de polarización, después del estudio de las correspondientes láminas delgadas.

### 3. Suelos

Se seleccionaron dos perfiles representativos de suelos con diferente grado de evolución (según muestra su macromorfología) desarrollados a partir de anfibolitas. La situación de estos perfiles viene representada en la figura 1.



El clima de la zona, atendiendo al coeficiente de Emberger, es de tipo mediterráneo semiárido con inviernos templados, con unos valores de temperatura media anual de 16.5°C y una precipitación media anual de 282 mm. El edafoclima de los suelos está caracterizado, según Soil Survey Staff. USDA (1975) por un régimen de humedad arídico y un régimen de temperatura térmico.

La vegetación de estos suelos pertenece a la

última etapa de la serie de vegetación del piso mesomediterráneo inferior con ombroclima semiárido en la provincia corológica Murciano-Almeriense. Esta última etapa corresponde al matorral de la asociación *Teucrio lanigeri - Sideritetum flavovirentis* cuyas especies características son *Anthyllis cystisoides*, *Rosmarinus officinalis* y *Cistus clusii*, apareciendo también como especies acompañantes *Stipa tenacissima*, *Thymelaea hirsuta* y *Asphodelus cerasiferus*, entre otras.

Se dan a continuación las características macromorfológicas de los perfiles siguiendo la Guía para la descripción de suelos de FAO (1977), asignándoles unos colores a los horizontes según las tablas MUNSELL (1954), así como los datos analíticos generales. Los suelos han sido clasificados según la taxonomía de FAO-UNESCO (1985).

#### 3.1. Perfil I

Situación: Camino que conduce a la finca "La Quinta" en el término municipal de Mazarrón (Murcia). Coordenadas U.T.M. 636.5-4168.9 de la hoja 1:50000 nº 976.

Posición fisiográfica: ladera O de cerro, a 420 m. de altitud.

Vegetación: *Anthyllis cystisoides*, *Asphodelus cerasiferus*, *Dorycnium pentaphyllum*, *Cistus clusii*, *Rosmarinus officinalis*, *Stipa tenacissima*, *Teucrium murcicum*.

Material original: Anfibolita.

Erosión: Hídrica laminar moderada.

Clasificación: Calcisol háplico.

#### MACROMORFOLOGIA

Hor. Prof.cm.

A 0-18 Color pardo amarillento os-

curo (10YR 4/4) en estado húmedo y pardo (10YR 5/3) en seco. Textura franca con estructura migajosa media moderada. Ligeramente adherente; ligeramente plástico; muy friable; ligeramente duro. Frecuentes poros muy finos y finos y pocos medianos. Frecuentes gravas y muy pocas piedras angulosas de la roca subyacente. Calizo. Muy pocas raíces muy finas y medianas y pocas finas. Límite neto, plano e irregular.

- ACK 18-40 Color pardo amarillento oscuro (10YR 4/4) en estado húmedo y pardo a pardo claro (10YR 5.5/3) en seco. Frecuentes manchas medianas y pocas grandes, definidas, de límite neto y blancas. Textura franca con estructura migajosa muy fina débilmente desarrollada. Ligeramente adherente; ligeramente plástico; muy friable; ligeramente duro. Frecuentes poros muy finos y pocos finos. Frecuentes gravas y muy pocas piedras angulosas de la roca subyacente. Las gravas están totalmente recubiertas de CO<sub>3</sub>Ca, incluso presentan pedúnculos en su cara inferior. Calizo. Muy pocas raíces muy finas y grandes y pocas finas. Límite gradual e irregular.

- Ck 40-85 Pardo grisáceo oscuro (2.5Y 4/2) en estado húmedo y pardo grisáceo (2.5Y 5.5/2) en seco. Muchas manchas grandes, definidas, de límite difuso y de color amarillento-anaranjado. Textura franco arenosa con estructura masiva. Ligeramente

adherente; ligeramente plástico; muy friable; ligeramente duro. Pocos poros finos y medianos. Pocas gravas y muy pocos pedregones angulosos de la roca subyacente. Las gravas están recubiertas de CO<sub>3</sub>Ca. Ligeros encostramientos calizos rellenan algunas grietas sin cementar. Calizo. Pocas raíces finas y muy pocas muy finas. Límite neto e irregular.

- R +85 Anfibolita. Presenta fisuración transversal, apareciendo las grietas rellenas de CO<sub>3</sub>Ca, que destacan sobre el color verde de la roca.

### 3.2. Perfil II

Situación: 500 m. al O de los cortijos "Las Casicas" en el término municipal de Lorca (Murcia). Coordenadas U.T.M. 629.0-4164.9 de la hoja 1:50000 nº 975.

Posición fisiográfica: Penediente cóncava en ladera de colina, a 550 m. de altitud.

Vegetación: *Anthyllis cytisoides*, *Artemisia barrelieri*, *Rosmarinus officinalis*, *Sedum sediforme*, *Thymelaea hirsuta*, *Teucrium murcicum*.

Material original: Anfibolita.

Erosión: Hídrica laminar moderada.

Clasificación: Leptosol eútrico.

### MACROMORFOLOGIA

Hor. Prof. cm.

- A 0-10 Color pardo amarillento (10YR 5/4) en estado húmedo y pardo amarillento claro

(10YR 6/4) en seco. Textura franca con estructura migajosa fina moderada. Ligeramente adherente; ligeramente plástico; friable; ligeramente duro. Muchos poros muy finos y frecuentes poros finos. Frecuentes gravas y muy pocas piedras, angulosas, de la misma naturaleza que la roca subyacente. Calizo. Pocas raíces muy finas y finas y muy pocas raíces comunes. Límite neto, plano e irregular.

masiva. Ligeramente adherente ligeramente plástico; friable; ligeramente duro. Abundantes piedras angulosas de la misma naturaleza que la roca asubiyacente. Muy pocas raíces finas. Límite brusco, irregular e interrumpido.

CR 10-22 Color pardo (10YR 5/3) en estado húmedo y pardo claro (10YR 6/3) en seco. Frecuentes manchas medianas, definidas, difusas y blanquecinas. Textura franca con estructura

R +22 Anfibolita. Presenta frecuentes manchas medianas, definidas, netas y blanquecinas.

En la tabla I se dan los datos analíticos generales de los dos perfiles estudiados. Se observan unos contenidos relativamente bajos de materia orgánica, de acuerdo con las condiciones bioclimáticas de edafogénesis de estos suelos, si bien en el Calcisol háplico son algo superiores debido a la mayor densidad de vegetación que tiene. La re-

I A B L A I  
DATOS ANALITICOS GENERALES

Hor.	%	%	mg/100g	%	pH		mmh/cm	meq/100g	
					C/N	CO <sub>3</sub> Ca		H <sub>2</sub> O	ClK
PERFIL I									
A	2,96	1,72	173,3	9,6	11,9	8,0	7,3	0,80	16,2
ACK	2,19	1,27	153,3	8,3	31,5	8,2	7,3	0,86	10,7
Ck	0,73	0,43	56,1	7,6	21,1	8,2	7,1	0,96	4,3
PERFIL II									
A	1,96	1,14	91,7	12,4	25,8	8,1	7,1	1,31	10,4
CR					36,3				
GRANULOMETRIA (%)									
Hor.	<2u	2-20u	20-50u	50-100u	100-250u	250-1000u	1000-2000		
PERFIL I									
A	9,1	24,6	16,3	11,0	12,8	19,6	6,2		
ACK	17,1	21,5	13,7	7,0	11,2	22,4	6,3		
Ck	7,1	14,2	11,5	8,5	17,4	34,1	7,0		
PERFIL II									
A	15,1	21,3	18,9	8,5	11,7	18,7	5,8		
CR	14,6	24,8	18,1	8,4	11,5	17,3	5,4		

lación C/N muestra en superficie unos valores próximos a 10, por lo que se deduce, atendiendo, además, al contenido en carbonato cálcico y valores de pH, que el humus es un mull calizo. Todos los horizontes tienen un importante contenido en carbonato cálcico equivalente, presentando unas variaciones significativas en el perfil I que demuestra, junto con sus características macromorfológicas, la presencia de un horizonte diagnóstico de tipo cálcico. Los valores de pH medidos en agua son ligeramente superiores a 8 y los determinados en ClK aproximadamente una unidad menos. La conductividad eléctrica del extracto de saturación es baja, con un valor ligeramente superior a 1.31 mmhos/cm en el horizonte A del perfil II. La capacidad de cambio catiónico es moderada, a pesar del bajo contenido en materia orgánica y arcilla. De acuerdo con estos datos analíticos el complejo de cambio de estos suelos se encuentra totalmente saturado.

Por último, los resultados del análisis granulométrico muestran que existe un cierto equilibrio entre las distintas fracciones, por lo que la textura de los diferentes horizontes es franca, excepto la del horizonte inferior del perfil I que es franco arenosa.

#### 4. Estudio mineralógico

##### 4.1. Perfil I

La roca del perfil I presenta una textura granoblástica de tamaño de grano grueso, en la que las plagioclasas, en grandes cristales alargados, se entrecruzan con los cristales de anfíbol, los dos componentes mayoritarios de la roca. Las plagioclasas muestran las maclas de albita, periclina y Carlsbad. Los anfíboles, en gran parte sustituidos parcialmente por calcita y clorita, presentan un pleocroísmo de amarillento a verde azulado y, en ocasiones, en tonos violáceos. Por las características ópticas corresponden a

hornblenda, en algún caso actinolita, y a glaucofana.

Hay también biotita, laminar, encontrándose preferentemente en los intersticios de los anteriores minerales. Otros minerales minoritarios son: cuarzo (escaso y en granos redondeados), menas metálicas diseminadas y algún cristal de granate y esfena.

Los minerales pesados de la fracción 50-250  $\mu$  están constituidos casi en un 80% por opacos de alteración, que por su hábito parecen corresponder a anfíboles, mientras que son escasos los opacos naturales. Entre los minerales transparentes predominan los anfíboles: hornblenda y glaucofana, seguidos de epidota, turmalina y granate. En escasa proporción se encuentran esfena, zircón, rutilo, anatasa y clinopiroxeno. La moscovita es relativamente abundante, así como la clorita, observándose también agregados cristalinos con inclusiones carbonosas no orientadas.

Los diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sometida a diversos tratamientos, muestran que el material predominante es esmectita, siguiéndole en abundancia clorita y, en menor proporción, illita e interestratificado illita-esmectita (Tabla II).

Efectivamente, los diagramas de agregado orientado de las arcillas saturadas con magnesio muestran, entre otras, unas significativas reflexiones a 24.60, 14.48, 10.04 y 7.19 Å. La primera reflexión, débil en intensidad, pasa a 26.95 Å al solvatar con etilenglicol y la atribuimos a un interestratificado illita-esmectita. El pico a 14.48 Å, con diferencia el más intenso de todos, pasa en su mayor parte a la zona de 17 Å cuando se solvata la muestra con etilenglicol o glicerol, aunque persiste algo a 14 Å, por lo que el mineral predominante es esmectita. A ella se debe una intensa reflexión a 12.81 Å en la arcilla saturada con litio, que colapsa a la

TABLA II

## COMPOSICION MINERALOGICA SEMICUANTITATIVA DE LA FRACCION ARCILLA

	Hor.	Ilita	Esmectita	Clorita	I (I-Esm.)
Perfil I	A	+	++++	++	+
	ACI	+	++++	++	+
	CK	t	+++++	++	+
Perfil II	A	t	+++++	+	
	CR	t	+++++	+	

## Abundancia relativa

+++++	> 75 %	++	10-30 %
++++	50-75 %	+	< 10 %
+++	30-50 %	t	trazas

zona de 10 Å tras calentamiento a 250°C y pasa, sólo parcialmente, a 17.45 Å después de solvatar con glicerol líquido (Test de Green-Kelly, 1953). Por tanto, se trata de una mezcla de esmectitas: montmorillonita y un término de la serie beidellita-nontronita. Además, en los diagramas de polvo aparece una significativa reflexión a 1.50 Å, ancha e intensa, que atribuimos a estas esmectitas dioctaédricas.

El espaciado a 14.49 Å junto con las reflexiones a 7.19 y 3.55 Å corresponden a clorita. Estas reflexiones aparecen tanto en la muestra magnésica solvatada como en las saturadas con potasio o litio, persistiendo también una clara difracción en la zona de 14 Å en los diagramas de la muestra sometida a calentamiento de 550°C. Mediante el diagrama de la arcilla sometida a ataque ácido se ha podido comprobar la ausencia de caolinita.

Por último, la persistencia de las reflexiones a 10.04, 4.99 y 3.33 Å en todos los tratamientos demuestra la presencia de ilita, pues corresponden a los índices (001), (002) y (003) de este filosilicato. TABLA II

## 4.2. Perfil II

La anfibiota del segundo perfil se encuentra bastante alterada y presenta una textura entre granoblástica y porfiroblástica. La matriz está constituida por cristales de pequeño tamaño de feldspatos y anfíboles de tonalidad verde azulada que, en ocasiones, se encuentran formando haces radiales. Sobre la matriz destacan grandes cristales de homblenda muy alterados, epidota y esfena, en muchos casos transformada en leucóxeno. Asimismo, se observan algunos cristales de hematites, formas radiales de clorita y zonas de recristalización de calcita.

Entre los minerales pesados de la fracción 50-250 µ predominan los anfíboles, fundamentalmente homblenda y más escasa glaucofana, seguidos de epidota y rutilo, que se presenta en cristales grandes. Otros minerales minoritarios son turmalina, esfena y diópsido. Son también escasos clorita y moscovita, apareciendo, además, algunos agregados cristalinos con inclusiones carbonosas.

La fracción arcilla de este perfil está constituida por esmectita como mineral mayoritario, una débil proporción de clorita (menor del 10%) y un escaso contenido en illita, sin que se observen variaciones semicuantitativas entre sus horizontes (Tabla II).

Para reconocer el tipo de esmectitas presente se ha realizado el test de Green-Kelly (1953) que ha permitido distinguir, al igual que en el caso anterior, montmorillonita y un filosilicato hinchable de la serie beidellita-nontronita. Debido al gran predominio de esmectitas en estas arcillas se ha podido calcular, a partir de las reflexiones (060) de los diagramas de polvo, su parámetro  $b_0$ , que oscila entre 9.004 y 9.015 Å.

#### 4.3. Aspectos genéticos

Atendiendo a los resultados ya expuestos se aprecian una superposición de procesos en la formación de los minerales presentes.

Las anfibolitas, aunque en profundidad tienen un aspecto muy compacto, al estudiarlas al microscopio presentan un acusado grado de alteración, que viene incrementado por el desarrollo de algunos sistemas de fisuras y diaclasas que favorecen las transformaciones de algunos minerales con aparición, por ejemplo, de calcita y hematites.

A la paragénesis metamórfica inicial se le ha superpuesto una alteración supergénica consistente en una meteorización físico-química, más o menos importante según los lugares. Más recientemente, se han producido unos procesos de edafogénesis consistentes en una humificación, producida por la incorporación de compuestos húmicos en superficie al descomponerse los restos de la cubierta vegetal, y un no muy acusado lavado de carbonatos que ha originado, en algunos casos, la formación de horizonte cálcico.

Debido a estos procesos aparece en super-

ficie sobre las anfibolitas un material desagregado que está constituido en su fracción arenosa por minerales heredados de la roca madre con un lógico enriquecimiento relativo de los minerales más resistentes como rutilo, zircón, anatasa, etc. que apenas se detectan en el material original.

Algunos de los minerales de la fracción arcilla de estos suelos son heredados, como ocurre con la clorita y la illita. Sin embargo, las esmectitas se han originado, en buena parte, por procesos de transformación a partir de las micas y la illita, mediante pérdida de potasio y aluminio tetraédrico y ganancia de silicio y cationes hidratados de acuerdo con Mortland (1958), Scott y Smith, (1967) y Robert (1973). La presencia de interestratificados illita-esmectita en el perfil I parece corroborar esta agradación. La transformación se ha producido debido al pH básico de los suelos (Scott y Smith, 1966) y al pequeño tamaño de las partículas arcillosas tal y como sugieren, entre otros, Reinchenbach (1973) y Ross y Rich (1973). Asimismo, ha influido la fuerte saturación en bases del medio, debido a su continua liberación por anfíboles cálcicos y plagioclasas, y la semi-aridez climática, con escaso drenaje en los suelos, que han dado en conjunto unas condiciones adecuadas para la formación de esmectitas. Por último, la mezcla de las dos esmectitas dioctaédricas se justifica por débiles oscilaciones del pH del medio, así como ligeras variaciones en su composición iónica a lo largo de la alteración supergénica y de los procesos de edafogénesis.

#### 5. Bibliografía

- ANNE. (1945), *Ann. Agrob.*, 2, 161-172
- ARANA, R., JAEN, M. y ORTIZ, R. (1983), *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia)*. I.- Características generales

- y estudio microscópico. II.- Estudio por difracción de rayos X. *Anal. Univ. Murcia. Ciencias.* XXXIX-XL, 27-54.
- ARANA, R. y ORTIZ, R. (1982), Mineralizaciones de hierro asociadas a metabasitas de Santomera (Murcia). *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, 5, 135-147.
- BOWER, C.A. y WILCOX, L.V. (1965), Soluble salts. En *Methods of soil analysis Part. 2*. Ed. Black, Amer. Soc. Agr. Inc. Madison, Wis. 933-940.
- BRADLEY, W.F. (1945), Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctioned organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 975-981.
- BRINDLEY, G.W. (1966), Ethylenglicol and glicerol complex of smectites and vermiculites. *Clay Min.*, 6, 119.
- CHAPMAN, H.D. (1965), Cation exchange capacity. "En *Methods of soil analysis, Part 2*", Ed. C.A. Black. Am. Soc. Agron., Inc. Madison, Wis. 891-900.
- DUCHAUFOR, Ph. (1975), *Manual de edafología*. Toray-Masson, S.A. Barcelona, 476 pp.
- FAO (1977), *Guía para la descripción de perfiles del suelo*. 2ª Ed. Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, 70 pp.
- FAO-UNESCO (1985), *Soil Map of the World*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- GREEN-KELLY, R. (1953), The identification of montmorillonoids in clays. *J. Sci.*, 4, 233-237.
- JACKSON, M.L. (1956), *Soil chemical analysis. Advanced course*. Dp. of Soils. Univ. Wis., Madison, Wis, 32 pp.
- JAEN, M.; ARANA, R. y LOPEZ-AGUAYO, F. (1986), Procesos de alteración de algunas metabasitas de la provincia de Murcia. *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, 9, 81-88.
- KAMPSCHUUR, W. (1972), Geology of the Sierra de Carrascoy, SE Spain, with emphasis on alpine polyphase deformation. *GUA papers*, 1, 1-114.
- KUNZE, G.W. (1965), Pretreatment for mineralogical analysis. En "Methods of soil analysis, Part 1". Ed. C.A. Black, Am. Soc. Of Agron., Inc. Madison, Wis., 573-574.
- MARTIN POZAS, J.M. (1968), Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- MARTIN VIVALDI, J.L. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1961), Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction. I.- Chlorite-Kaolinite mixtures. *Clay Min. Bull.*, Vol. 4, nº26, 2288-292.
- MEHRA, O.P. y JACKSON, M.L. (1960), Iron oxide removal from soils and clays by a dithionate citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clay Minerals*, 7th Conf., Pergamon Press, London, 317-327.
- MORTLAND, M.M. (1958), Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22, 503-508.
- MUNSELL COLOR COMPANY, I.N.C. (1954), *Munsell color Charts*. Baltimore, USA. 23 pp.
- OSTROM, M.E. (1961), Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid. *J. Sed. Petrol.*, 31, 123-129.

- PEECH, M. (1965), Hydrogen-ion activity. 77-81.  
En "Methods of soil analysis. Part 2". Ed.  
C.A. Black. Am.Soc. of Agron., Inc.  
Madison Wis., 914-916.
- REICHENBACH, H.G.V. (1973), Exchange equilibrie of interlayer cations in different particle size fractions of biotite and phlogopite. In: Proc. Int. Clay Conf. Madrid.
- ROBERT, M. (1973), The experimental transformation of mica toward smectite; relative importance of total charge and tetrahedral charge. *Clays and clay Min.*, 21, 167-174.
- ROSS, G.J. y RICH, C.I. (1973), Effect of particle thickness on potassium exchange from phlogopite. *Clays and clay Min.* 2,
- SIMON, O.J. (1963), Geological investigations in the Sierra de Almagro, S.E. Spain. Thesis Univ. Amsterdam, 1949.
- SCOTT, A.D. y SMITH, J. (1966), Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium. *Clays and clay Min.*, 14, 69-81.
- SCOTT, A.D. y SMITH, J. (1967), Visible changes in macro micaparticles that occur with potassium depletion. *Clays and clay Min.*, 15, 357-373.
- USDA (1975), Soil Taxonomy. National Cooperative Soil Survey. Washington D.C.

## ESTUDIO TECNOLÓGICO DE CERÁMICAS GRAFITADAS DE LA PROVINCIA DE GUADALAJARA (PERIODO DE TRANSICIÓN DE LA EDAD DEL BRONCE A LA EDAD DEL HIERRO).

Ana María DE ANDRES GOMEZ DE BARREDA(\*); José M<sup>a</sup> PALACIOS LATASA (\*\*); Pilar MENENDEZ APARICIO(\*)

\* Instituto de Ciencia de Materiales, C.S.I.C., Serrano 113 bis, 28006 Madrid.

\*\* Instituto de Química-Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 117, 28006 Madrid.

**Abstract.** - Ceramics sherds have been studied of three archaeological sites from river Henares' region (province of Guadalajara, Central Spain) in the transition Bronze Age to Iron Age.

In this paper, a study of technological aspects of some ceramics has been conducted by SEM-EDX, OM, XRD and TGA in order to achieve: material composition, applied surface treatment, the firing techniques used and graphite-painted technique.

From the study it can be deduced that the classification based on typological aspect is almost coincident with another manufacture. There are two ceramics groups that can be respectively assigned to a "Facies Ríosalido" and other sherds are formed in settlements close river Henares ("Poblados de Ribera").

At last can be established different ways in order to elucidate possible analogies between them.

**Key words:** Pottery, Scanning Electron Microscope, X-Ray Diffraction, Bronze Age, Iron Age, non-calcareous clay, firing temperature, firing atmosphere.

**Resumen.** - Se han estudiado varias muestras cerámicas de tres yacimientos arqueológicos de la provincia de Guadalajara, correspondientes al período de transición Edad del Bronce-Edad del Hierro. Se trata de unas cerámicas grafitadas que

pertenecen a diferentes tipos de asentamientos, localizados en el Valle del río Henares. Se ha estudiado la técnica del grafitado, composición mineralógica y química, temperatura y atmósfera de cocción, utilizando diferentes métodos: SEM-EDX, DRX y ATG.

Los resultados obtenidos nos conducen al establecimiento de tres grupos que coinciden con la clasificación tipológica realizada desde el punto de vista arqueológico; permitiendo su asignación a la "facies Ríosalido" o a los "Poblados de Ribera".

Toda la información obtenida puede utilizarse como base para posibles estudios de correlación entre yacimientos de este período.

**Palabras clave :** Arqueometría, Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido, Cerámicas Prehistóricas Grafitadas, Edad del Hierro, Arcillas no calcáreas, Mineralogía de Cerámicas, Edad del Bronce.

### 1. Introducción

En los últimos años se han localizado en la provincia de Guadalajara una serie de yacimientos que pueden ayudar a aclarar el complicado panorama del paso de la Edad de Bronce a la Edad del Hierro en la Meseta Occidental (Valiente, 1984) (Valiente, 1986) (Valiente y col., 1988). En ellos se encontraron abundantes fragmentos de cerámicas

decoradas con grafito (Valiente, 1982).

El origen del uso de la técnica del grafitado en cerámicas se remonta a la cultura Maritza, localizada al sur de los Balcanes, y adquiere una notable difusión por toda Europa Central y Nórdica a lo largo del período Eneolítico.

En el momento de introducción del grafitado en la Península Ibérica, se mantiene aún la importante cultura del Bronce Final de la Meseta, Cogotas I, pero los nuevos hallazgos permitieron distinguir dos tipos de cerámicas grafitadas que corresponden a dos tipos de asentamiento: "Poblados de Ribera" y la "facies de Ríosalido" (Valiente y col., 1986) (Valiente y col., 1988).

Estos dos grupos están formados por varios yacimientos de los que en una primera fase se han seleccionado solamente algunos de ellos: Dehesa de Alovera, que forma parte de los "Poblados de Ribera" y Cerro Almudejo de Sotodosos, que pertenece a la "facies Ríosalido".

A estas muestras añadimos otras procedentes de un asentamiento que en principio no conseguimos adscribir a ninguno de los grupos anteriores: el "Cerro del Castillo" de Atienza. (Fig. 1).



Figura 1.- Situación de los yacimientos arqueológicos estudiados en este trabajo.

La distinción entre unos y otros se hizo teniendo en cuenta las diferencias en la zona de asentamiento, ubicación de los hábitats, formas y decoración de las cerámicas, grafitado (utilizado como elemento decorativo). Con este trabajo se pretende hacer un estudio más profundo de esta técnica y de las cerámicas sobre las que se aplica, con dos finalidades:

- Comprobar si las diferencias entre las cerámicas grafitadas de los dos grupos se deben a distintas tecnologías o son cuestión estética.

- Incorporar alguna de las dos fases citadas las muestras procedentes del "Cerro del Castillo".

Tanto los "Poblados de Ribera" como la "facies Ríosalido" presentan unas tipologías cerámicas características y claramente diferenciadas, pero la consideración única de los aspectos tipológicos no puede por sí sola contestar a un gran número de interrogantes y, como han revelado numerosos estudios llevados a cabo con otro tipo de cerámicas, la consideración de los aspectos tecnológicos involucrados en la fabricación puede constituir una valiosa fuente adicional de información.

## 2. Métodos experimentales

Se ha seleccionado una serie de cerámicas grafitadas procedentes de distintos yacimientos porque su tipología se puede considerar típica de la respectiva facies cultural a la que se asignaron. Así las cerámicas procedentes de Alovera corresponden a la "facies Pico Buitre" (Valiente y col., 1984), las de Cerro Almudejo a la "facies Ríosalido" (Valiente y col., 1988) (de Andrés y col., 1988), y las del Castillo de Atienza, presentan una difícil adscripción por sus características intermedias (Valiente y col., 1984).

Se han publicado los datos arqueológicos y la

descripción tipológica de alguna de ellas: Alovera 85-52, 85-80, 85-83 y 85-85, que corresponden a 16, 17, 18 y 15 respectivamente (Espinosa, 1987), Cerro Almudejo

SO 7 (Ref. 5) y SO 17 (Ref. 5.3) (Valiente, 1986). Los datos arqueológicos de las restantes referencias no se han publicado.

Yacimiento	MUESTRA	Tamaño desgrasado (mm)	C O L D R			GRAFITADO		Mica en superf.	Señales en superficie	Homogeneidad de la pasta	Atmósfera de cocción	Otros
			Superf. externa	Corazón	Superf. interna	Superf. externa	Superf. interna					
Defensa de Alovera	85-52	< 0.1	R	N	R	—	si	—	—	pasta rica y homogén.	alternante	
	85-80	1.2-0.1	R	R	R	restos	si	—	—	bastante homogénea	oxidante	
	85-83	0.4-0.1	R	N	R	—	si	si	—	muy fina y homogénea	alternante	cuarzo triturad.
	85-85	< 0.1	R	N	R	c.d.	si	si	—	cara interna rayada	alternante	
Cerro Almudejo	SO 5	< 0.5	N	N	N	muy deteriorada	si	—	—	bastante homogénea	reductora	cuarzo redond.
	SO 17	0.6-0.4	R	R	R	c.d.	si	—	—	rayado muy perf. ext.	oxidante	
Castillo de Atienza	ATCC-11	0.6-0.2	N	N	N	c.d.	c.d.	si	—	rayas en cara int.	reductora	
	ATCC-13	0.5-0.1	N	N	N	restos huecos	si	—	—	pasta finísima	reductora	
	ATCC-14	0.4-0.1	N	N	N	si	si	si	—	pasta fina	reductora	

Tabla 1.- Características de los fragmentos cerámicos estudiados. R (rojo), N (negro), c.d. (casi desaparecido).

La caracterización llevada a cabo en el trabajo incluye: estudio de los materiales utilizados, los procedimientos aplicados para la obtención del acabado superficial, particularmente la técnica del grafitado, y por último las técnicas de cocción. Para los estudios morfológicos se ha utilizado la microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). El análisis químico elemental de los materiales y de las superficies se realizó mediante energía dispersiva de rayos-X (EDX), técnica acoplada al propio SEM.

La composición mineralógica de las especies cristalinas se determinó por difracción de rayos-X (DRX) con un difractómetro Siemens D-500, modelo KRISTALLO-FLEX, con radiación CuK alfa en muestras limpias y trituradas sobre mortero de ágata.

También se realizó un barrido térmico, por medio del análisis termogravimétrico (TG). La temperatura de cocción máxima fue estimada teniendo en cuenta las temperaturas de transición de los diagramas TG, la escala mineralógica y el conocimiento del estado de vitrificación.

### 3. Resultados experimentales

Las cerámicas estudiadas presentan una composición elemental y mineralógica bastante parecida entre los componentes de cada grupo, por otra parte, la diferencia de composición entre grupos es bastante acusada. En la tabla 2 se da el resultado de los análisis elementales por SEM-EDX de la masa cerámica (llamada bulk). En ellos se observa que el conjunto de cerámicas de Alovera tiene

Yacimiento	MUESTRA	Porcentaje en peso referido a los óxidos						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	FeO	TiO <sub>2</sub>
Ivrea de Alovera	85-52	69.5	19.8	0.8	1.7	3.8	4.4	—
	85-80	72.7	18.0	1.0	1.6	3.5	3.4	0.3
	85-83	72.7	17.8	1.2	1.2	4.0	3.5	0.3
	85-85	72.8	18.6	0.7	1.3	3.2	3.2	0.2
Cerro Almudejo	SO 5	66.6	25.4	—	2.5	0.8	4.1	0.8
	SO 17	66.4	24.7	—	2.1	1.0	5.0	0.8
Castillo de Atienza	ATCC-11	62.4	21.9	2.8	1.5	5.3	4.9	1.2
	ATCC-13	65.5	21.7	2.5	1.2	5.0	3.8	0.3
	ATCC-14	64.6	19.7	4.7	1.4	4.9	4.4	0.3

Tabla 2.- Composición química de las cerámicas grafitadas por EDX de la masa de la cerámica.

el mayor contenido en  $\text{SiO}_2$  y menor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como un contenido medio en  $\text{MgO}$  con respecto a los otros grupos.

Las cerámicas procedentes de Cerro Almudejo se caracterizan por tener un mayor porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la ausencia de  $\text{MgO}$  y una cantidad de  $\text{K}_2\text{O}$  muy baja, encontrándose su contenido en  $\text{SiO}_2$  en un porcentaje intermedio ente los dos grupos 2 restantes.

En cuanto a las del Castillo de Atienza tienen el menor contenido de  $\text{SiO}_2$ , destacando el alto porcentaje de  $\text{MgO}$ , especialmente en la ATCC-14 que igualmente presenta el porcentaje más alto en  $\text{K}_2\text{O}$  de todas las muestras, siendo su contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  medio.

Todas las cerámicas estudiadas son no calcáreas, ya que presentan un bajísimo contenido en  $\text{CaO}$ , menor del 6% (Maniatis, 1981).

Yacimiento	MUESTRA	Porcentaje en peso referido a los óxidos								
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{FeO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}_2$	
Dehesa de Alovera	85-52	E	57.3	27.4	2.0	2.7	5.1	5.5	-	-
		I	52.4	31.6	1.8	5.4	5.4	3.4	-	-
	85-80	E	58.7	25.0	3.6	2.5	4.6	5.6	-	-
		I	53.0	27.9	4.6	4.9	4.0	5.6	-	-
	85-83	E	62.7	22.1	1.2	2.3	4.4	7.3	-	-
		I	59.7	25.8	2.7	3.6	4.1	4.1	-	-
	85-85	E	59.3	20.6	1.5	3.6	7.2	7.8	-	-
		I	53.2	30.9	1.4	2.6	5.9	6.0	-	-
Cerro Almudejo	SO 5	E	61.0	25.3	1.2	1.3	1.7	8.6	0.9	-
		I	62.0	23.8	0.9	1.9	1.2	8.5	1.7	-
	SO 17	E	65.5	21.5	-	2.1	2.6	6.8	1.5	-
		I	64.8	21.4	-	2.1	4.0	6.6	1.1	-
Castillo de Atienza	ATCC-11	E	51.7	19.2	1.5	7.8	5.6	6.6	-	7.6
		I	56.0	18.9	1.7	4.9	6.6	11.9	-	-
	ATCC-13	E	61.3	24.2	4.5	1.1	4.7	4.2	-	-
		I	54.0	26.9	4.3	2.0	6.0	6.8	-	-
	ATCC-14	E	59.7	20.4	3.3	6.1	5.7	4.8	-	-
		I	62.2	19.4	5.5	1.5	5.5	5.9	-	-

Tabla 3.- Composición química de la superficie interna (I) y externa (E) de las cerámicas grafitadas por EDX.

Los análisis de DRX realizados nos permiten identificar las especies cristalinas presentes después del proceso de cocción, (Brindley,

1980) (Heimann, 1982), lo cual es casi equivalente a decir, las especies presentes antes de la cocción, como ya será comen-

tado posteriormente, dado que la temperatura alcanzada en la cocción de las cerámicas estudiadas fue muy baja, alrededor de 750°C. En todas ellas el cuarzo aparece como la fase más relevante (Tabla 4). Es posible apreciar que la gran abundancia de magnesio y potasio en las cerámicas del Castillo de Atienza (tabla 2) se debe a la

presencia de paligorskita, mica e illita. En las del Cerro Almudejo aparecen como más destacables los minerales de la arcilla, dada la abundancia de Al, puede deberse a fracciones poco cristalinas. En las muestras de Alovera, merece destacarse la sustitución parcial de la mica e illita por feldespatos.

Yacimiento	MUESTRA	Composición mineralógica													
de Alovera	85-52	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;&gt;</sup>	M <sup>&gt;</sup>	I <sup>&gt;</sup>	MI <sup>&gt;</sup>	H <sup>&gt;</sup>	P <sup>&gt;&gt;</sup>	D <sup>&gt;</sup>						
	85-80	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;</sup>	M <sup>&gt;</sup>	I <sup>&gt;</sup>		H <sup>&gt;</sup>								
	85-83	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;</sup>		I <sup>&gt;</sup>			P <sup>&gt;</sup>		A <sup>&gt;&gt;</sup>	C-S <sup>&lt;&lt;</sup>				
	85-85	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;&gt;</sup>	M <sup>&gt;</sup>	I <sup>&gt;</sup>			P <sup>&gt;&gt;</sup>							
Cerro Almudejo	SO 5	Q <sup>x</sup>		M <sup>&gt;</sup>	I <sup>&gt;</sup>		H <sup>&gt;&gt;</sup>			M <sup>&gt;</sup>	A <sup>&gt;&gt;</sup>				
	SO 17	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;&gt;</sup>	M <sup>&gt;</sup>	I <sup>&gt;</sup>		H <sup>&gt;</sup>				R <sup>&gt;</sup>				
Castillo de Atienza	ATCC-11	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;</sup>	M <sup>&gt;&gt;</sup>	I <sup>&gt;&gt;</sup>	MI <sup>&gt;</sup>	H <sup>&gt;</sup>			A <sup>&gt;</sup>	S <sup>&lt;&lt;</sup>	T <sup>&lt;&lt;</sup>	C>	Il>	H>
	ATCC-13	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;</sup>				H <sup>&gt;</sup>	P <sup>&gt;</sup>		K <sup>&gt;&gt;</sup>		Pa <sup>&gt;&gt;</sup>	Mont>		Ca <sup>&gt;</sup>
	ATCC-14	Q <sup>x</sup>	F <sup>&gt;</sup>	M <sup>&gt;&gt;</sup>	I <sup>&gt;&gt;</sup>	MI <sup>&gt;&gt;</sup>	H <sup>&gt;</sup>			A <sup>&gt;</sup>			Mont>		

Los símbolos x, >>, >, <, << indican intensidades relativas I/I<sub>0</sub> de mayor a menor  
 El símbolo x corresponde al espaciado de 1/I<sub>0</sub> máximo  
 Q = cuarzo, F= feldespatos, M= mica, H= hematites, P= plagiocasa, I= illita, D= dolomita, A= anatasa,  
 c-s= clorita esmectita, Il= ilmenita, Ca= calcita, Pa=paligorskita, T= talco, Mont= montmorillonita

Tabla 4.- Composición mineralógica obtenida por DRX de las muestras cerámicas de los diferentes yacimientos.

En ninguno de ellos se observa la presencia de especies cristalinas que se forman a temperaturas superiores a 850°C. (Heimann, 1982) (Maggetti, 1982).

Es interesante observar que XRD apoya la clasificación deducida de la composición elemental y la justifica por la presencia de minerales de composición determinada.

Análisis locales mediante EDX junto con los análisis por DXR revelan que la pasta está constituida de una matriz arcillosa y grandes partículas de cuarzo como desgrasante. Las cerámicas difieren unas de otras en la abundancia del desgrasante y en la granu-

lometría de la matriz. Dichos aspectos se consideran a continuación. La abundancia de desgrasante viene correlacionada por la proporción de SiO<sub>2</sub> en la pasta y teniendo en cuenta este dato se puede establecer la siguiente clasificación: cerámicas de Alovera con una alta concentración de SiO<sub>2</sub>, 72%, a continuación las de Cerro Almudejo, 66%, por último las del Castillo de Atienza con un 64 %.

La granulometría de la pasta utilizada hace cambiar notablemente el aspecto morfológico de la misma, la de Cerro Almudejo es la que presenta más desgrasantes y menos fina la pasta, es de grano más grueso que

las restantes y, por tanto, tienen un aspecto de pasta menos depurada.

De acuerdo con el criterio de menor a mayor depuración de la pasta, la clasificación de las muestras en orden creciente de depuración sería: Alovera, Cerro Almudejo y Castillo de Atienza.

#### Estado de las superficies

En la tabla 3 se presentan los análisis de las superficies, tanto externa como interna. Estos análisis tienen interés en la detección de los engobes utilizados para su terminación, así como la posible presencia de elementos de Mn, Cu, Fe que nos indiquen una utilización de materias primas especiales, que intervienen en el tratamiento de la superficie (Shepard, 1976).

Estudios realizados sobre cortes transversales muestran que los engobes superficiales no presentan variaciones en su composición química con el resto del bulk. Las capas que presentan las cerámicas suelen estar comprendidas entre 60 y 70 micras e impiden que los granos de desgrasante emerjan hasta la superficie.

Las cerámicas en que la matriz presenta grano grueso es posible apreciar que la granulometría de dicha capa es más fina. En ellas la proporción de SiO<sub>2</sub> en la superficie respecto al bulk disminuye notablemente, como en el caso de Alovera. Sin embargo, en aquellas cerámicas en que la matriz ya presenta grano muy fino la presencia de dicha capa es más difícil de apreciar.

La proporción de SiO<sub>2</sub> entre la superficie y el bulk es escasamente variable, como en las cerámicas de Cerro Almudejo y Castillo de Atienza, que se encuentran en estado intermedio.

Es necesario observar que teniendo en cuenta el tratamiento superficial aplicado, la muestra ATCC-11 del Castillo de Atienza, ofrece la singularidad de que la superficie además de grafito es fácilmente detectable el

manganeso, probablemente aplicado en forma de MnO<sub>2</sub> que contribuiría a acrecentar el color negro de la muestra.

Especial objeto de estudio lo ha constituido el grafito presente en todas las cerámicas. En algunas de ellas aparece, macroscópicamente, como una capa densa que recubre la superficie interna y en ocasiones también la externa. Microscópicamente la película de grafito es de espesor muy irregular, a veces tan fina que resulta indetectable y otras veces rellenando grandes poros de varias decenas de micrómetros de espesor. Se encuentra en estado muy puro y solamente en escasas ocasiones, se ve impurificado por partículas del propio material cerámico, probablemente como consecuencia del proceso de tratamiento superficial. En algunas muestras aparece una gran proliferación de rayas suaves en todas las direcciones, lo que sugiere la aplicación de objetos blandos para trabajar la superficie en las fases finales de su fabricación. En la figura 2 se observa la eventual existencia de algunas rayas más pronunciadas provocadas por objetos duros que arrastraron simultáneamente material y grafito cuando dicho material poseía ciertas propiedades plásticas. Dichas observaciones sugieren que el grafito pudo ser aplicado después del secado, previamente a la cocción ("leather point").

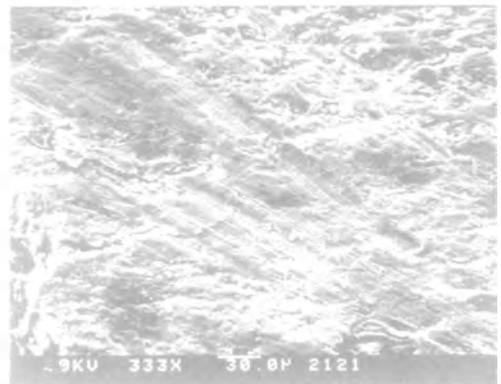


Figura 2.- Superficie de una cerámica de Cerro Almudejo.

El grafitado, sin embargo, aparte del mayor o menor espesor de la capa o la mayor o menor coherencia de la misma, no ha

permitido el hacer distinciones entre los diferentes tipos de cerámicas.

Yacimientos MUESTRAS T(°)	Dehesa de Alovera				Cerro Almudejo		Castillo de Atienza		
	85-52	85-80	85-83	85-85	SO 5	SO 17	ATCC-11	ATCC-13	ATCC-14
< 210	2.2	4.4	2.3	2.2	7.4	3.2	4.4	9.9	2.2
210-480	1.1	2.2	1.1	7.7	9.5	2.2	1.1	4.9	-
480-650	2.2	-	-	2.2	11.7	-	-	-	4.5
650-800	11.1	5.5	5.8	7.7	11.7	13.3	15.5	14.8	13.5
800-950	22.2	18.8	18.6	20.0	5.3	16.6	12.5	-	19.1
% pérdida total	38.8	38.9	27.8	39.8	45.6	35.3	33.5	29.6	39.3
Temperatura de transformación	600	750	700	700	400	650	730	620	520

Tabla 5.- Resultados ATG.% (Pérdida de peso en diferentes intervalos de temperatura).

En la tabla 5 aparece la temperatura de transformación y las pérdidas de peso obtenidas en sendos barridos térmicos mediante ATG (Mackenzie, 1970) correspondientes a las cerámicas de los distintos yacimientos. Para todas ellas la temperatura de transformación resulta inferior a 750°C, lo que equivale a establecer una cota máxima para la temperatura de cocción. La presencia de minerales, que son transformados a bajas temperaturas (escala mineralógica) y la escasa vitrificación observada mediante SEM avalan la conclusión de que en todos los casos la temperatura máxima de cocción fué inferior a los 750°C (Maniatis, 1981) (Tite, 1982). Además, del aspecto general oscuro de las cerámicas y su rápida transformación en colores rojos cuando son calentadas en atmósfera reductora (Scott, 1979).

#### 4. Discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos, a todas las cerámicas estudiadas les fue

aplicada la técnica del grafitado y fueron sometidas a un proceso de cocción en atmósfera reductora a baja temperatura. Sin embargo, la composición de los materiales, la mayor o menor abundancia de desgrasantes deducida a partir de la proporción de SiO en la masa de la cerámica y la variación de dicha concentración en la superficie respecto a la masa (bulk) permiten establecer que cada uno de los tres conjuntos de cerámicas corresponde a la clasificación hecha por su procedencia. Perteniendo las cerámicas del Castillo de Atienza, que eran de difícil adscripción, a la "facies de Ríosalido".

De la homogeneidad de la composición química observada en los materiales de cada grupo de cerámicas es posible pensar en el probable origen local de las mismas.

Prescindiendo de la naturaleza química de los materiales utilizados, la consideración de los restantes aspectos permite deducir que las cerámicas estudiadas pueden clasificarse en tres grupos fundamentales: Las cerámicas de

Alovera, hechas con abundante desgrasante y matriz de grano medio o más grueso, con un acabado superficial medio. Las de Cerro Almudejo que presentan pastas similares a las del conjunto anterior con un mayor acabado superficial, que ha conseguido aplicando una capa más externa, probablemente del mismo material pero con granulometría más fina. En cuanto a las del Castillo de Atienza, son cerámicas hechas con pastas de granulometría fina y escasa presencia de desgrasante. En este caso no siempre se detecta la presencia de la capa externa.

Yacimiento	Pasta		Superficie		
	SiO <sub>2</sub> (%)	Granulometría	Δ SiO <sub>2</sub>	espesor (μ)	Grafito
Beloso de Allovera	72	a	15	70	*
Cerro Almudejo	65-68	f	0	60	*
Castillo de Atienza	64	f	10	50	**

Tabla 6.- Características esquemáticas de las cerámicas grafitadas. g (grueso), sg (semigrueso), f (fina), e (escaso), sa (semi-abundante), a (abundante).

En la tabla 6 esta clasificación obtenida en base a datos tecnológicos se compara con la conseguida en base a datos tipológicos, que como puede observarse, coinciden en los aspectos generales.

Del estudio de los datos tecnológicos involucrados en la fabricación de algunas cerámicas grafitadas del período de transición de la Edad del Bronce al Hierro, se deduce la complementariedad de dichos datos a los obtenidos en base únicamente a los aspectos tipológicos. De la extensión de este tipo de estudios a cerámicas procedentes de yacimientos próximos, sería posible obtener una visión más completa de las influencias culturales recibidas en la Meseta previas a su celtización.

## 5. Referencias bibliográficas

BRINDLEY, G. W. and BROWN, G. (1980):

Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society. London.

DE ANDRES, A.; PALACIOS, J.M. and MENENDEZ, P. (1988): Caracterización de Ceramic Sherds from the Period Transition of Bronze to Iron Ages in the Central Region of Iberian Peninsula. International Symposium on Archaeometry. Mayo. Toronto.

ESPINOSA GIMENO, G. y CRESPO CANO, M.L. (1987): Un yacimiento de transición del Bronce al Hierro en Alovera (Guadalajara). I Congreso de Historia de Castilla la Mancha.

HEIMAN, R.B. (1982): Firing Technologies and Their Possible Assessment by Modern Analytical Methods. *Archaeological Ceramics. Smithsonian Institution Press.* Washington 1, 89-108.

MACKENCIE, R.C. (1970): Differential Thermal Analysis. Academic Press. N.Y.

MAGGETTY, M. (1982): Phase Analysis and its Significance for technology and Origin. *Archaeological Ceramics. Smithsonian Institution Press.* Washington. 1, 121.133.

MANIATIS, Y. and TITE, M.S. (1981): Technological Examination of Neolithic Bronze Age pottery from Central and Southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science.* 8, 59-76.

SCOTT, L. (1979): Pottery. A History of Technology. Oxford at Clarendon of Press. London. 376-412.

SHEPARD, O.A. (1976): Ceramics for the Archaeologist. Carn. Inst. of Wash.

TITE, M.S.; FREESTONE, I.C. and

- MEEKS, N.D. (1982): The use of Scanning Electron Microscopy in the Technological Examination of Ancient Ceramics. *Archaeological Ceramics*. Smithsonian Institution Press. Washington. 1, 1099-120.
- VALIENTE MALLA, J. (1982): Cerámicas Grafitadas de la Comarca Saguntina. *Wad-Al-Hayara*. 9, 117-135.
- VALIENTE MALLA, J. (1984): Pico Buitre (Espinosa de Henares, Guadalajara). La Transición del Bronce al Hierro en el Alto Henares. *Wad-Al-Hayara*. 11, 9-58.
- VALIENTE MALLA, J.; CRESPO ESPINOSA, M.L. y ESPINOSA JIMENO, C. (1986): Un Aspecto de la Celtización en el Alto y Medio Henares. Los Poblados de Ribera. *Wad-Al-Hayara*. 13, 47-70.
- VALIENTE MALLA, J. y VELASCO COLAS, M. (1986): El Cerro Almudejo (Sotodosos, Guadalajara). Un Asentamiento de Transición del Bronce al Hierro. *Wad-Al-Hayara*. 13, 71-90.
- VALIENTE MALLA, J. y VELASCO COLAS, M. (1988): Ermita de la Vega (Cubillejo de la Sierra, Guadalajara). Yacimiento de tipo Ríosalido. *Wad-Al-Hayara*. 15, 24.



## ESTUDIO DE LA DESHIDRATACION DEL YESO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Fernando RULL (\*), Anselmo ACOSTA (\*\*) y José María ALIA (\*\*)

(\*) Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid

(\*\*) Laboratorio de Edafología y Mineralogía. Universidad de Castilla La Mancha. 13071 Ciudad Real.

**Abstract.-** Gypsum to bassanite transformation kinetics is followed through infrared spectroscopy, using the symmetric stretching bands in the 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  region. Isothermal data, obtained at different temperatures in the range 115-135°C, are consistent with a random growth, first order mechanism. Evaluation of the rate constants according to Arrhenius plot, give an activation energy of 24.6 kcal/mole. This energy is consistent with our TGA results.

**Key Words:** gypsum, bassanite, dehydration, IR spectroscopy.

**Resumen.-** Se estudia la cinética de transformación de yeso a basanita mediante espectroscopía infrarroja. Las bandas utilizadas han sido las correspondientes a la torsión simétrica del agua, en la zona 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Los datos obtenidos a diferentes temperaturas en el rango 115-135°C se ajustan a un mecanismo de crecimiento aleatorio de primer orden. Se han obtenido las constantes de velocidad correspondientes a cada temperatura, así como la energía de activación del proceso, que resulta ser 24.6 kcal/mol. Tal energía es acorde con los datos obtenidos mediante ATG.

**Palabras clave:** yeso, basanita, deshidratación, espectroscopía-IR, ATG

### 1. Introducción

Resulta sorprendente constatar la poca aten-

ción que desde el punto de vista del análisis vibracional ha recibido en la última década la serie yeso-basanita-anhidrita. Tal hecho sería comprensible, si los espectros IR y Raman sobre polvo cristalino y cristal orientado estuvieran interpretados de forma exhaustiva y la relación entre estos espectros y los datos estructurales de difracción de R-X y neutrones perfectamente establecida. No obstante, en nuestra opinión, esta situación está aún lejos de la realidad.

Así, en el caso del yeso, mientras la atribución de las vibraciones internas del ión sulfato dentro del grupo factor del cristal ha sido estudiada en profundidad (Haas y Shutherland, 1956; Seild et al., 1969; Ryskin, 1974; Ross, 1974) y parece bien establecida, no sucede lo mismo con las moléculas de agua de hidratación.

El primer intento de analizar el papel estructural del agua de hidratación en cristales de yeso orientados, mediante espectroscopía Raman se debe a Cabannes et al. (1953). En él, no obstante, se discute si la banda existente a 1620  $\text{cm}^{-1}$ , hoy perfectamente asignada a la flexión del agua, tiene su origen en movimientos del grupo sulfato. Además, la conclusión más importante sobre la posible distorsión de las moléculas de agua en la estructura está basada en un cálculo del tensor polarizabilidad molecular derivado de dicha molécula que contiene datos

actualmente erróneos.

En base a los datos estructurales de difracción de neutrones (Atoji y Rundle, 1958) el espectro vibracional de las moléculas de agua en el yeso ha sido interpretado generalmente como proveniente de los movimientos simétrico y antisimétrico de dichas moléculas, consideradas todas estructuralmente equivalentes o consideradas en dos familias no estrictamente equivalentes donde los oxígenos se encuentran todos en posición general pero los enlaces O-H tienen diferente longitud.

Estas hipótesis, a nuestro juicio, no permiten zanjar la cuestión ya que la banda  $\nu(\text{OH})$  experimentalmente observada presenta una gran complejidad que difícilmente puede ser interpretada solo en los términos antes considerados.

Así, por ejemplo, no se ha encontrado mención sobre la existencia de una resonancia de Fermi entre el primer armónico de la vibración de deformación y los modos  $\nu(\text{OH})$ , la cual contribuye apreciablemente a la intensidad de la banda del agua en la zona de 3250  $\text{cm}^{-1}$  (Rull y Saja, 1986).

Tampoco el estudio de la deshidratación del yeso se encuentra suficientemente detallado desde el punto de vista espectroscópico. Un trabajo reciente (McConnell, 1987) que resume la bibliografía disponible al respecto menciona artículos cuya antigüedad media es de unos 27 años.

Todo esto nos ha llevado a realizar un estudio exhaustivo de la dinámica vibracional de la serie yeso-basanita-anhidrita dentro del cual, el análisis de la dinámica del agua de hidratación resulta fundamental dado el papel estructural que juega en las fases hidratadas de dicha serie. Este papel, que pudiera parecer perfectamente establecido a tenor de los resultados de difracción de R-X y neutrones resulta, desde el punto de

vista espectroscópico, bastante más complejo.

Ello se entiende, en parte, por el hecho de que las técnicas de difracción permiten posicionar con gran precisión los átomos de oxígeno pero aportan escasa información acerca de los correspondientes átomos de hidrógeno.

## 2. Material instrumentación y metodología de estudio

El material de partida es un yeso laminar procedente de la colección del Prof. García Cervigón (q.e.p.d.), recogido por él mismo y uno de los autores del presente trabajo (A. Acosta) en la zona norte de la provincia de Almería. La pureza de la muestra se ha verificado a través de DRX así como, mediante análisis químicos y termogravimétricos. Los espectros IR se han realizado en un espectrofotómetro Philips Pye Unicam PU9520, procesándose posteriormente mediante un ordenador IBM XT provisto del software BIRD 9500 (Philips). La técnica utilizada para la preparación de muestras ha sido, en todos los casos, la mezcla al 1% en KBr. Las pastillas, de 13 mm de diámetro, se obtuvieron prensando 200 mgrs de mezcla a 10 Tm/ $\text{cm}^2$  durante 7 minutos.

Los difractogramas de Rayos X (técnica de polvo) se han obtenido en un difractómetro Philips PW1729 dotado de rendija de divergencia. Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo en un sistema de análisis Perkin-Elmer TGS-2, controlado con el microcomputador System 4.

La metodología de deshidratación fue la siguiente: 100 mgrs de muestra, cuya porción de agua zeolítica se eliminó desecándola a presión y temperatura ambientales mediante P4O10, se depositaron en un crisol de porcelana, introduciendo éste en el horno de deshidratación que se encontraba a 40°C como temperatura inicial. Dicho horno es, en

realidad, una estufa cromatográfica que mantiene la temperatura con una precisión de  $\pm 0.25^\circ\text{C}$ , y permite la posibilidad de elevarla controladamente. Se utilizó una velocidad de subida de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  y, una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se mantuvo la muestra durante el tiempo correspondiente a cada experiencia. Concluido el mismo, el crisol se depositó en un desecador hasta su enfriamiento a temperatura ambiente. Se homogeneizó la muestra y se preparó la pastilla de KBr según lo descrito más arriba. Cada experiencia se realizó por triplicado, obteniéndose en conjunto un coeficiente de variación del 2.3%.

Para el estudio de los espectros obtenidos, que responden, por decirlo simplificado, a mezclas yeso/basanita, se utilizó la técnica propuesta por Morris (1963), que consiste, esencialmente, en calcular la relación de intensidades absolutas entre los picos que aparecen a  $3408\text{ cm}^{-1}$  (característico del yeso) y  $3610\text{ cm}^{-1}$  (basanita). Si se representa esta relación frente al porcentaje de uno de los dos componentes en una mezcla sintética de concentraciones conocidas, se obtiene una curva polinómica que utilizaremos como curva de calibrado. El método presenta un error típico inferior al 0.5%, y permite discriminar mezclas en las cuales la presencia del componente minoritario sea superior al 0.7%.

## 2. Resultados experimentales

En la Fig. 1 presentamos los espectros IR de la serie yeso-basanita-anhidrita en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos previamente en la literatura (Ver, a este respecto: Seidl et al, 1969; Hass, 1956; Ryskin, 1974; Ross, 1974).

Sin embargo, cabe resaltar algunos aspectos concretos que en estos trabajos no aparecen suficientemente detallados.

En la región de vibraciones internas del

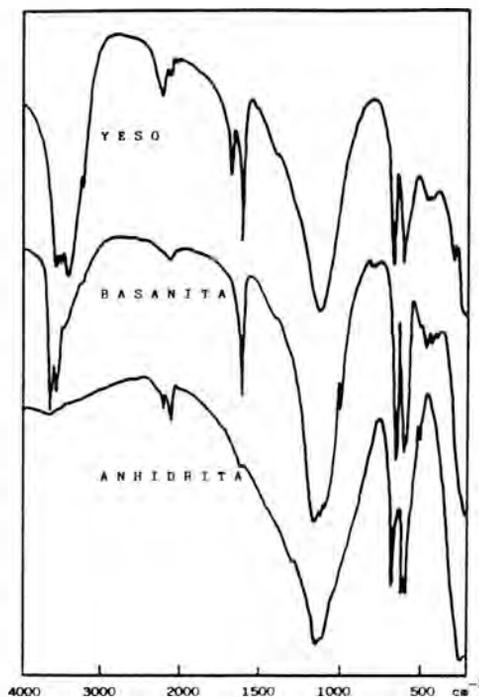


Fig. 1. Espectros IR del yeso, basanita y anhidrita en la región  $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

grupo sulfato puede verse la aparición de una banda aguda a  $1005\text{ cm}^{-1}$  en la basanita que no aparece en el yeso ni en la anhidrita. Este pico corresponde a la vibración totalmente simétrica  $\nu_1$  del grupo  $\text{SO}_4$ . También dentro de las vibraciones internas de dicho anión es interesante destacar los resultados observados en la región de la deformación antisimétrica  $\nu_4$  ( $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ). Se puede apreciar en ellos (ver Fig. 2) la perturbación creciente del campo cristalino estático y dinámico sobre el ión en el paso yeso-basanita-anhidrita. Esta perturbación resulta importante frente a la que se observa en la celestina, por ejemplo, cuyo espectro se incluye por comparación.

La interpretación de los modos internos de las moléculas de agua presenta dificultades que a nuestro juicio no están suficientemente

aclaradas en la literatura. Así, en el yeso, se observan al menos 4 bandas en la región 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ . De estas, solo los máximos principales han sido analizados y atribuidos, encontrándose que la mayor parte de los autores los asignan a movimientos de los OH diferenciados de una misma clase de moléculas de agua.

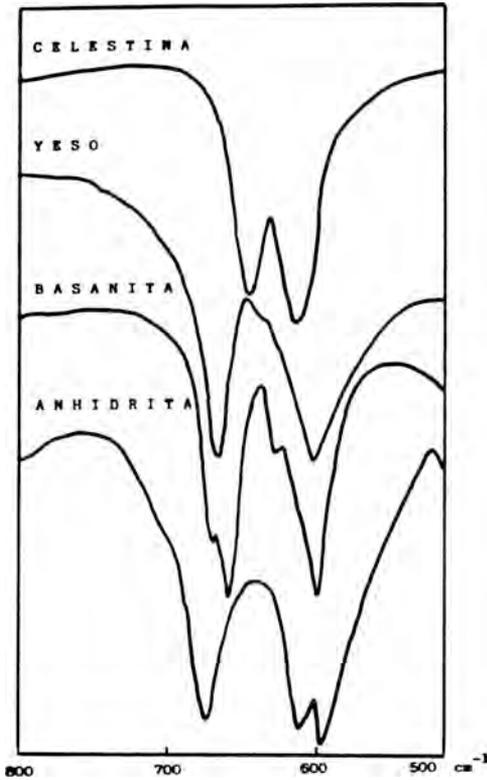


Fig. 2. Espectros IR comparativos del yeso, basanita y anhidrita en la zona de vibraciones de deformación angular  $\nu_4$  del ión sulfato. El espectro de la celestina se presenta por comparación.

En la región de movimientos de flexión (1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) se observan dos bandas intensas y claramente separadas. Esta separación (60  $\text{cm}^{-1}$ ) es importante y aunque una parte de los autores mencionados ignoran este hecho, Haas y Sutherland (1956)

y posteriormente Seild et al. (1969) la interpretan sobre la base del acoplamiento dinámico en el cristal.

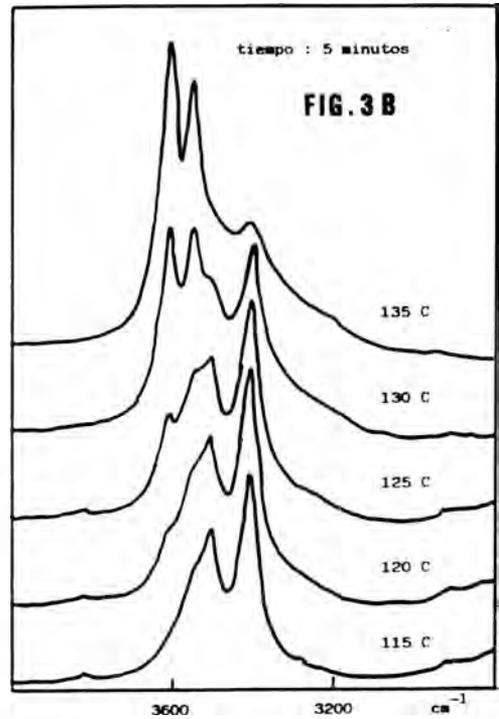
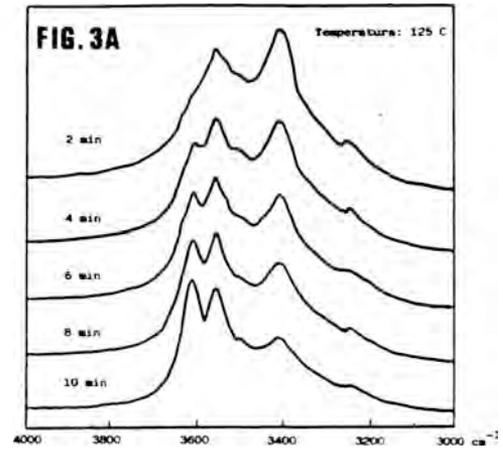


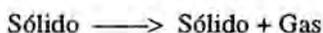
Fig. 3. Evolución de la banda  $\nu(\text{OH})$  del agua de hidratación en el yeso para diferentes temperaturas a), y para una misma temperatura y diferentes tiempos de reacción b).

En la deshidratación, este acoplamiento vibracional desaparecería y la banda resultante debería estar en una posición intermedia. Sin embargo, si se comparan los espectros del yeso y la basanita se aprecia claramente que una banda desaparece mientras la otra permanece prácticamente en su posición (Ver Fig.1).

Los resultados espectroscópicos obtenidos parecen entonces ser consistentes con la existencia de dos tipos de moléculas de agua vibracionalmente diferenciadas en la estructura del yeso. Este hecho, no revelado por los estudios de difracción de R-X y neutrones puede ser compatible con el hecho de que los oxígenos correspondientes de estas moléculas se encuentren todos en una posición general. Un estudio detallado de este punto se encuentra en curso y será publicado posteriormente.

La evolución de la banda de tensión  $\nu$  (OH) sometida a temperaturas experimentales diferentes así como los espectros obtenidos a 125°C, para tiempos de reacción distintos, están representados en las Figs. 3a y 3b respectivamente. Se puede ver claramente, sobre todo en la primera Figura, la aparición de dos bandas en la zona de altas frecuencias, típicas de la basanita y la desaparición de dos bandas en la zona de bajas frecuencias, típicas del yeso.

En la Fig.4 presentamos las curvas isotermas de deshidratación donde, como es habitual,  $\alpha$  representa la fracción de yeso transformada en basanita. Resulta interesante comprobar, como, las diferentes curvas siguen formas de tipo sigmoideo. Sin embargo, los posibles mecanismos que se consideran en la descomposición de sólidos mediante reacciones del tipo :



se ajustan al orden uno (Tabla Ia), donde, en general:

$$\text{Velocidad} = K \cdot \text{Tiempo}$$

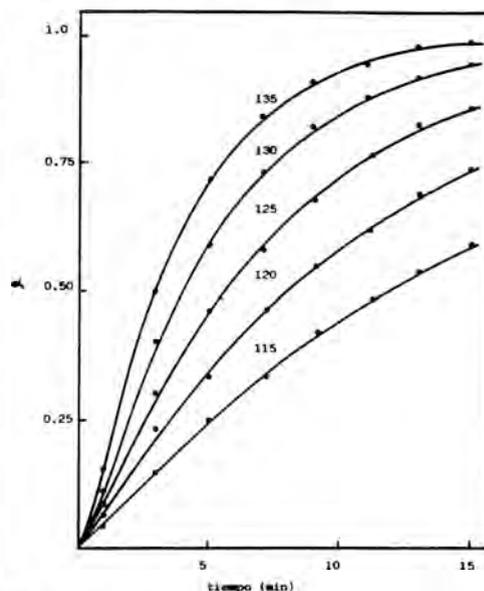


Fig. 4. Curvas isotermas experimentales de la deshidratación del yeso en función del tiempo a diferentes temperaturas.  $\alpha$  representa la fracción de yeso que se transforma en basanita obtenida como se explica en el texto.

Tabla Ia  
Algunas funciones cinéticas, g(M), en forma integral

Mecanismo	g(M)	Interpretación
Nucleación		
Las potencias	$x^n$	$n = 0$ orden cero $n = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$
Crecimiento	$(1-x)^{-n} - 1$	$n = 0$ orden cero $n = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$
Nucleación-Crecimiento	$(1-x)^{-n} - 1$	$n = 1 \rightarrow R1$ $n = 2 \rightarrow R2$ $n = 3 \rightarrow R3$

Tabla Ib  
Resultados experimentales

Temperatura (°C)	Ecuación Cinética	K	r
115	$x = 1 - 0,9991e^{-0,0597t}$	0,0597	0,9990
120	$x = 1 - 0,9853e^{-0,0888t}$	0,0888	0,9850
125	$x = 1 - 0,9495e^{-0,1387t}$	0,1387	0,9490
130	$x = 1 - 0,9516e^{-0,1943t}$	0,1943	0,9500
135	$x = 1 - 1,1626e^{-0,2853t}$	0,2853	0,9886

Tabla I. Representación de algunas funciones cinéticas, Ia (véase Comejo y Rendón (1981)) y ajuste de los datos experimentales obtenidos en el yeso mediante un mecanismo de crecimiento aleatorio I.b, donde K es la constante de velocidad y r el coeficiente de correlación.

Esta cuestión, ha merecido amplios comentarios en la bibliografía (Fatemi et al., 1986; Romero y García, 1986). Habitualmente, se considera la cinética en su conjunto y se busca el mecanismo que mejor ajuste linealizado proporcione. Dado que, por otra parte, cada mecanismo conduce a una determinada constante de velocidad, linealizando tal ecuación obtenemos, para cada conjunto de constantes, nuevos coeficientes de correlación.

De este modo, se aceptará aquel mecanismo que suministre: (1) mejor ajuste isotermico y (2) mejor ajuste de las constantes de velocidad. Este procedimiento presenta un problema serio, en cuanto que se elige el mecanismo en función de consideraciones puramente numéricas, sin considerar el sentido físico del mismo. Ello ha conducido a datos dispares; por ejemplo, Cornejo y Rendón (1981) estudian la deshidratación de la goethita, obteniendo una energía de activación de 23.2 kcal/mol; Goss (1987), trabajando en el mismo margen de temperaturas obtiene una energía de 40.6 kcal/mol. Además, los mecanismos propuestos son distintos en cada caso.

Por nuestra parte, hemos preferido acotar los márgenes de entre 0.2 y 0.8, y trabajar sobre

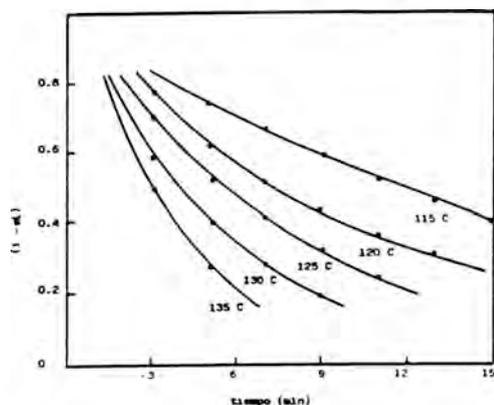


Fig. 5. Curvas isotermas experimentales de la deshidratación del yeso y ajuste de la función  $(1-\alpha)$  mediante un mecanismo de crecimiento aleatorio ( $n=1$ ).

tales datos, para obviar posibles cambios mecanísticos a lo largo del proceso. De este modo, se considera la porción linealizable de las curvas isotérmicas (Escuer, 1986), obteniendo unos resultados extrapolables a la globalidad del proceso. Así las cosas, obtenemos muy buenos ajustes (Tabla Ib) si consideramos un mecanismo de crecimiento aleatorio (F1), que, al menos para las zonas medias de la cinética, parece responder bien a la realidad (McNaughton y Mortimer, 1975). La Figura 5 presenta las curvas  $(1-\alpha)$  frente al tiempo a tenor del mecanismo considerado. Con varias constantes de velocidad se obtiene finalmente un buen ajuste lineal (logarítmico), de cuya pendiente deducimos una energía de activación  $E_a = 24.6$  kcal/mol (Figura 6).

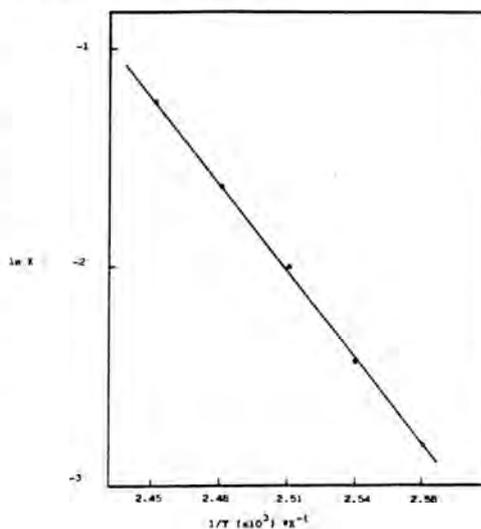


Fig. 6. Diagrama de Arrhenius de la constante de velocidad de la deshidratación del yeso.

Al realizar la experiencia mediante ATG y ajustar los datos bajo condiciones isotérmicas (Ribas et al., 1988), obtenemos una energía de activación igual a 23.7 kcal/mol. En este caso importa poco el mecanismo de reacción, ya que la modificación en el sistema radica exclusivamente en variar la velocidad de calentamiento.

#### 4. Conclusiones

Se ha realizado un estudio sobre la transformación del yeso a basanita mediante la técnica espectroscópica de absorción infrarroja. Los resultados obtenidos sobre la energía de la transformación son conformes con los obtenidos mediante ATG.

No obstante, el método espectroscópico seguido presenta la ventaja de permitir el seguimiento de la reacción "paso a paso" por lo que se puede obtener información sobre los estados intermedios de la misma. Un estudio cuantitativo de estos estados (determinación de las diferentes etapas y de sus parámetros cinéticos) necesita, sin embargo, de un método de análisis del perfil de las bandas observadas y su descomposición en posibles componentes. Actualmente en nuestro grupo se realizan medidas mediante un método de deconvolución por transformada de Fourier del perfil de estas bandas con resultados prometedores.

#### 5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Prof. Jesus Martín Gil, Química Inorgánica, E.T.S.I.I., Universidad de Valladolid la colaboración prestada en la realización de los análisis mediante ATG.

#### 6. Referencias

- ATOJI, M. y RUNDLE, R.E. (1958) Neutron diffraction study of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Phys.* **29**, 1306-1311
- CABANNES, J.; COUTURE, L. y MATHIEU, J.P. (1953) Spectra Raman de l'eau de cristallisation dy Gypse. *J. Chim. Phys.* **50**, C89-C90
- CORNEJO, J. y RENDON, J.L. (1981) Estudio comparativo de diversos mecanismos de deshidratación de goetita. *Soc. Esp. Mineralogía*, **2**, 75-80
- ESCUER, A. (1986) Simple g(a) non dependant method to solve the kinetic parameters by isothermal thermogravimetry. *Thermochim. Acta.* **104**, 309-319
- FARMER, V.C. (Ed) (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society. London. 539 pp.
- FATEMI, N.; WHITEHEAD, R.; PRICE, D. y DOLLIMORE, D. (1986) Some comments on the use of the Avrami-Erofeev expressions and solid state decomposition rate constants. *Thermochim. Acta.* **104**, 93-100
- GOSS, C.J. (1987) The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. *Mineral. Mag.* **51**, 437-452
- HASS, M. y SUTHERLAND, G.B.B.M. (1956) The IR spectrum and crystal structure of gypsum. *Proc. R. Soc.* **236A**, 427-445
- KLING, R. y SCHIFFER, J. (1969) The potential environment about the water molecule in gypsum. *Chem. Phys. Lett.* **3**, 64-66
- McCONNELL, J.D.C.; ASTILL, D.M. y HALL, P.L. (1987) The pressure dependence of the dehydration of gypsum to bassanite. *Mineral. Mag.* **51**, 453-458
- McNAUGHTON, J.L. y MORTIMER, C.T. (1975) Differential Scanning Calorimetry. *IRS Phys. Chem.* **2**, 1-57
- MORRIS, R.J. (1963) Infrared spectrophotometric analysis of calcium sulphate hydrates using internally standardized mineral oil mulls. *Analyt. Chem.* **35**, 1489-1492

- RIBAS, J.; ESCUER, A.; SERRA, M. y VICENTE, R. (1988) Solid state kinetic parameter and chemical mechanism of the dehydration of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  *J. Chem. Educ.* **65**,85-87
- ROMERO SALVADOR, A. y GARCIA CALVO, E. (1986) Kinetic analysis of TG data: study of calcium oxalate monohydrate dehydration with a non-separable variables model. *Thermochim. Acta.* **104**,71-76
- ROSS, S.D. (1974) Sulphates and other oxyanions of Group VI. *in* Farmer (ed) op. cit. 383-422
- RULL F. Y SAJA J.A. (1986) Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solution. *J. Raman Spectrosc.* **17**, 167-172.
- RYSKIN, Y.I. (1974) The vibrations of protons in minerals: hydroxyl, water and ammonium. *in* Farmer (ed) op. cit. 137-182
- SEIDL, V.; KNOP, O. y FALK, M. (1969) Infrared studies of water in crystalline hydrates: gypsum. *Can. J. Chem.* **47**,1361-1368

## CARACTERIZACION DE ALGUNAS CELESTINAS ESPAÑOLAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E IR.

Fernando RULL<sup>1</sup>, Francisco LOPEZ<sup>2</sup>, Rafael ARANA<sup>3</sup>, José ALIA<sup>4</sup>, A. Carmelo PRIETO<sup>1</sup>, Anselmo ACOSTA<sup>4</sup>.

1 - Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.

2 - Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad de Zaragoza.

3 - Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

4 - Dpto. Edafología y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Castilla la Mancha.

**Abstract.-** In this paper we attempt a spectroscopic study of Spanish celestites by means of IR and Raman techniques. The main purposes of such analysis are, a) contribute to a better structural characterisation of these minerals from a vibrational point of view and b) establish the methodological basis of spectroscopic study of minerals as complementary against XRD and physical properties.

**Key Words:** Celestite, Raman, Ir, Mineralogy.

**Resumen.-** Se pretende en este trabajo un estudio espectroscópico de celestinas españolas mediante IR y Raman con el ánimo por un lado, de contribuir a la caracterización estructural de estos minerales desde el punto de vista dinámico y por otro, con el ánimo de establecer una metodología de análisis mineral complementaria a la difracción de RX y las propiedades físicas.

**Palabras Clave:** Celestina, Raman, Ir, Mineralogía.

### 1. Introducción

Si bien existen en la bibliografía, estudios previos sobre el análisis estructural de celes-

tinias que incluyen el refinamiento de la estructura (Miyake et al., 1978), los espectros de IR (Farmer, 1974), y Raman (Griffith, 1970), no hay a nuestro conocimiento análisis espectroscópicos que incluyan la caracterización vibracional detallada por IR y Raman, usando radiación polarizada y cristales orientados.

Por ello, se ha realizado la caracterización de una serie de celestinas españolas a través de la espectroscopía IR y Raman utilizando muestras de diferentes yacimientos y con diferente morfología, cristalinidad y composición química. El presente trabajo se enmarca dentro de un plan de investigación más amplio, que pretende la caracterización de minerales españoles por medio de técnicas espectroscópicas (básicamente Raman e IR) relacionando el comportamiento espectroscópico con la estructura y la composición química.

Los ejemplares seleccionados, corresponden a cinco yacimientos del SE de España, localizados en las provincias de Granada, Jaén, Almería y Murcia. Tres de ellos, relacionados con diferentes procesos hidrotermales, encajando en materiales carbonatados de distin-

tas edades, corresponden a los yacimientos de La Hortichuela y Saltador (Murcia) y a Las Gacias (Almería), (Arana y López Fenoy, 1982, 1983 y Arana, 1984). La celestina proveniente de Montevives, es claramente sedimentaria, generada en un proceso diagenético temprano de reemplazamiento de carbonatos con estructura estromatolítica (Martinet et al., 1984) y finalmente, la celestina de Jaén, también sedimentaria y diagenética, reemplazando dolomías triásicas (Sanz de Galdeano et al., 1984).

## 2. Experimental

Los espectros Raman fueron realizados con un espectrofotómetro Ramanor HG-2S iluminado con un laser de Ar a las longitudes de onda de 488,0 nm. y 514.5 nm. La sensibilidad espectral fue en todos los casos de  $\cdot 1 \text{ cm}^{-1}$ . Para obtener los espectros polarizados se usó un conjunto de polarizadores y analizadores consistente en láminas de media onda y filtros Polaroid.

Los espectros IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Philips Pye UNICAM PU 9520 por transmisión, con radiación no polarizada.

En el caso de los espectros de difusión Raman las muestras seleccionadas en forma de polvo (con composición química conocida y tamaño de grano  $< 50 \mu$ ) fueron directamente colocados frente al espectrofotómetro sin ningún tipo de preparación. También se tomaron espectros sobre las mismas muestras en forma masiva, no observándose diferencias apreciables.

En el caso de los espectros de absorción IR, se prepararon mezclas pulverulentas en KBr al 1% y a partir de ellas, se obtuvieron pastillas prensadas de idéntico peso.

Los espectros Raman polarizados obtenidos sobre la celestina de Jaén, precisaron del tallado y pulido de los cristales seleccionados

así como de su orientación mediante el microscopio polarizante.

## 3. Modos normales de vibración en celestinas

Los cristales de celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) son ortorrómbicos con el grupo espacial  $Pnma (D_{2h})$  conteniendo la celdilla unidad cuatro unidades fórmula ( $Z=4$ ). Los parámetros de celdilla obtenidos a partir de difracción de R-X son  $a=8.359 \text{ \AA}$ ,  $b=5.352 \text{ \AA}$  y  $c=6.866 \text{ \AA}$  (Wyckoff R. 1963). Un refinamiento posterior debido a Miyake et al. (1978) ofrece los valores  $a=6.870 \text{ \AA}$ ,  $b=8.371 \text{ \AA}$  y  $c=5.355 \text{ \AA}$  con el grupo espacial  $Pbnm$ . Es interesante destacar que en la descripción estructural de los cristales ortorrómbicos del tipo  $\text{MSO}_4 (M=\text{Ba}, \text{Sr})$  o los isoestructurales  $\text{M}_2\text{SO}_4 (M=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$  se han usado tradicionalmente diferentes orientaciones para los ejes  $a, b, c$  contribuyendo entre otras cosas a que la comparación de los resultados vibracionales sea difícil y confusa.

El número de modos normales de vibración del cristal de Celestina es  $3N-6=66$  donde  $N$  es el número de átomos contenidos en la celda unidad.

Aunque la descripción rigurosa de estos modos de vibración cristalinos es muy compleja se puede obtener una aproximación bastante aceptable si suponemos que dichos modos se pueden interpretar como movimientos internos de los grupos poliatómicos constituyentes (intramoleculares) y movimientos externos de estos grupos (movimientos intermoleculares). Esta aproximación suele ser bastante buena en el caso de cristales moleculares y cristales iónicos del tipo que nos ocupa (ver Poulet y Mathieu, 1970).

En nuestro caso tenemos 4 grupos  $\text{SO}_4$  y 4 Sr y el conjunto de sus movimientos dentro de la celdilla unidad repartidos en movimientos internos y externos es representado en la Tabla I.a. Un análisis detallado de estos

a)- Distribución de movimientos

Vibraciones internas del grupo	$SO_4^{2-}$	4 x 9 = 36
Vibraciones externas	$SO_4^{2-}$ R, T	4 x 6 = 24
	$Sr^{2+}$ T	4 x 3 = 12
		Total = 72

Modos de conjunto de la celdilla = 6

Modos de vibración internos de la celdilla = 66

b)- Diagrama de correlación de especies de simetría del ión  $SO_4^{2-}$

SIM. LIBRE		SIM. SITE		G.F. CRISTAL
Td		Cs (xz)		D <sub>2h</sub>
$\nu_1 (A_1)$	→	A'	→	$A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u}$
$\nu_2 (E)$	→	A' + A''	→	$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} +$ $+ B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} + A_u$
$\nu_3, \nu_4 (F_2)$	→	2(A' + A'')	→	$2(A_g + B_{2g} + B_{1g} + B_{3g} +$ $+ 2B_{1u} + 2B_{3u} + B_{2u} + A_u)$

TABLA I: Análisis de los modos normales de vibración de la celdilla unidad en cristales de celestina.(R = rot.; T = tras.).

movimientos puede realizarse dentro de las representaciones irreducibles del grupo factor del cristal (especies de simetría) mediante el método de correlación entre las especies de simetría de los grupos considerados en estado libre, en su posición local (grupo de site) y en relación con sus homologos por los elementos de simetría del cristal.

En el presente trabajo vamos a concentrar nuestra atención en el análisis de las frecuencias internas del grupo  $SO_4$  dejando el estudio de las frecuencias externas para un trabajo posterior en que serán analizadas conjuntamente con las de la barita y anglesita debido a la importancia que la naturaleza del catión tiene en esta zona del espectro.

Los iones  $SO_4$  tienen como grupo de simetría libre Td (43m) y ocupan una posición local (de site) con simetría Cs (m) apoyando el átomo de azufre y dos de oxígeno sobre el plano xz. El número de vibraciones internas es de 9:  $\nu_1$  de tipo  $A_1$ ,  $\nu_2$  de tipo E y  $\nu_3$  y  $\nu_4$  de tipo  $F_2$  (Ver Nakamoto 1978).

Estas vibraciones dan lugar en el cristal a 36 movimientos cuyos tipos de simetría están enumerados en la Tabla I.b (Ver Wilson et.al 1955; Ferraro y Ziomek, 1969 para la nomenclatura).

Siendo activas en IR las de tipo  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  y  $B_{3u}$ ; en Raman, las de tipo  $A_g$ ; simultáneamente en IR y Raman  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  y  $B_{3g}$  y fi-

nalmente inactivas las de tipo Au.

De esta distribución de especies de simetría por su actividad en difusión o absorción de la radiación se deduce la importancia de utilizar la espectroscopía IR y Raman simultáneamente a la hora de caracterizar vibracionalmente un cristal, ya que las conclusiones obtenidas a partir de una sola de ellas son cuando menos limitadas. El conjunto en cambio puede ser utilizado con eficacia incluso para verificar o no el grupo espacial propuesto.

Experimentalmente, la asignación de todos los modos de vibración teóricamente deducidos a bandas observadas en el espectro necesita, por un lado, de buenos cristales perfectamente orientados y de otro, del uso de radiación polarizada en IR y Raman. En el caso presente, esto ha sido solo posible para las celestinas de Jaén y para la espectroscopía Raman.

Los elementos del TPD correspondientes a los modos de vibración activos en Raman tienen la forma :

$$A_g = ({}^{xx}yy_{zz}) B_{1g} = ({}^{xy}) B_{2g} = ({}^{xz}) B_{3g} = ({}^{yz})$$

Estos elementos se obtienen experimentalmente mediante combinaciones de polarización de la radiación incidente y difundida en tres orientaciones distintas del cristal.

En la Fig. (1) se muestran los espectros Raman correspondientes a los modos no polares de tipo Ag y en la Fig (2) los correspondientes a los modos polares  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , y  $B_{3g}$ .

Si descontamos bandas residuales y hombros, cuyo origen pudiera deberse a la no perfecta orientación de los ejes cristalográficos con relación a las direcciones del campo eléctrico incidente, encontramos 18 bandas experimentales. Todas ellas pueden asignarse perfectamente a los movimientos del ion  $SO_4$  dentro del grupo factor del cristal

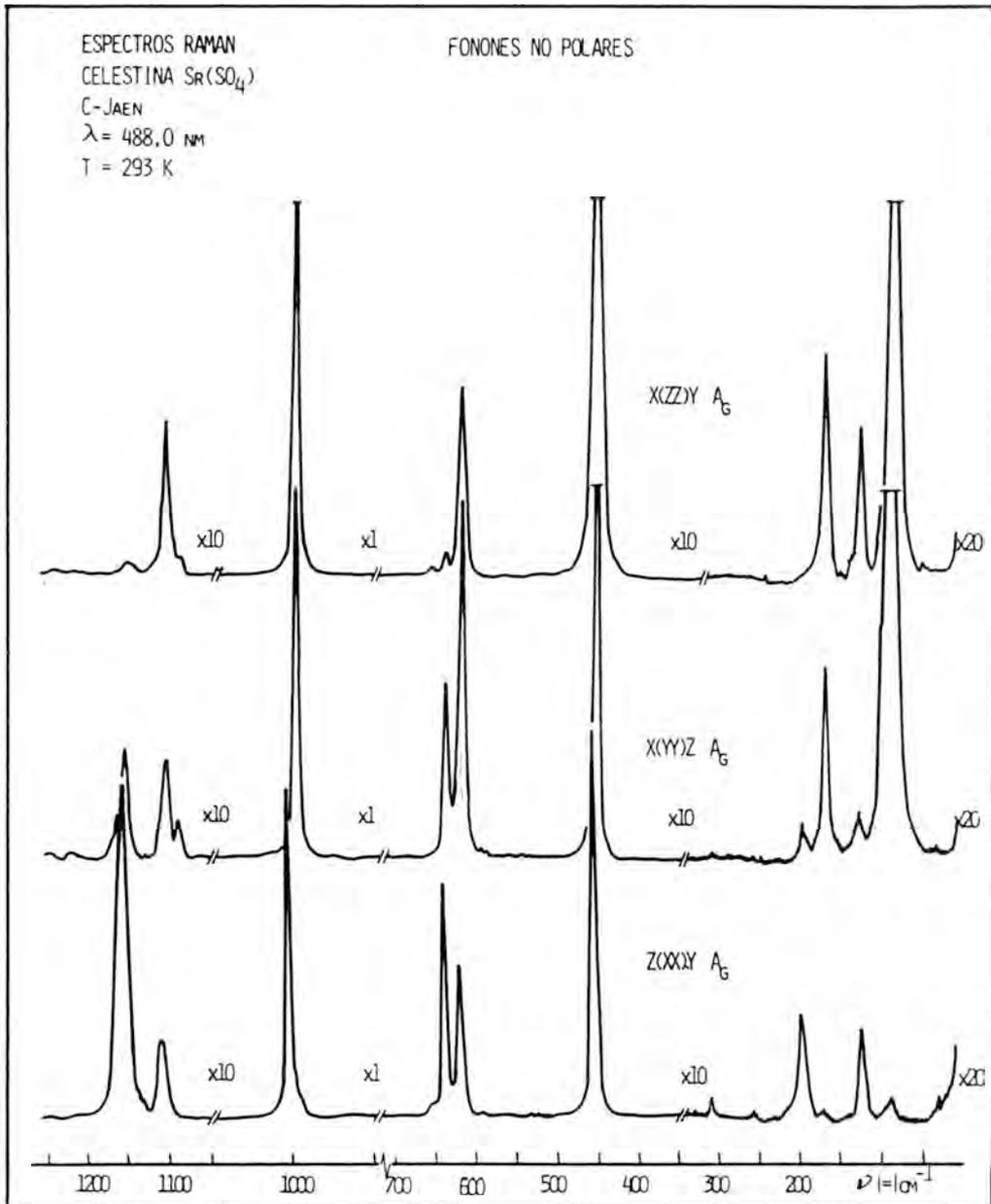
y en la posición de site  $Cs(xz)$ , Tabla II. Tal y como predice la teoría de grupos, el campo cristalino dinámico alrededor del ion  $SO_4$  rompe totalmente la degeneración de sus modos internos. La amplitud de esta ruptura medida por la separación de frecuencias en los modos  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  y  $\nu_4$  muestra que es superior a la observada en la serie isoestructural  $(K,Rb,Cs,Tl)_2SO_4$  (Montero S., 1974) y también en la barita.

Por otra parte, el valor medio de las frecuencias observadas en este cristal comparado con el observado para el ion libre traduce la intensidad del campo cristalino estático alrededor del anión y es en este caso superior al de la serie anteriormente citada y también al de la barita. Este hecho está en completo acuerdo con la diferencia de las electronegatividades de los cationes implicados.

De estos resultados se deduce que el anión  $SO_4$  se encuentra mas deformado en la celestina que en la barita y que en la serie isoestructural citada y también que el empaquetamiento espacial es mayor. Como consecuencia de ello, las distancias S-O seran menores y las frecuencias internas mas altas, tal y como es observado. Estas conclusiones concuerdan plenamente con los datos de RX obtenidos por Miyake et al. (1978) en la serie celestina, barita y anglesita.

Si observamos ahora el espectro IR obtenido (Fig. 3) vemos que aparecen 6 bandas perfectamente diferenciadas. De entre ellas, cabe señalar la presencia de una componente a 995  $cm^{-1}$  (asignada a  $\nu_1$ ) la cual es prohibida en IR para el grupo de simetría Td pero cuya aparición en el cristal es consecuencia del acoplamiento dinámico por los elementos de simetría del grupo factor del cristal y de la deformación del anión.

Tambien es de destacar la ausencia de componentes en la región de la vibración  $\nu_2$  (450  $cm^{-1}$ ) mientras que se observan dos componentes bien diferenciados en la región de  $\nu_4$  y



**Fig. 1.** Espectro Raman polarizado de un cristal orientado de celestina proveniente de Jaén. Modos no polares.

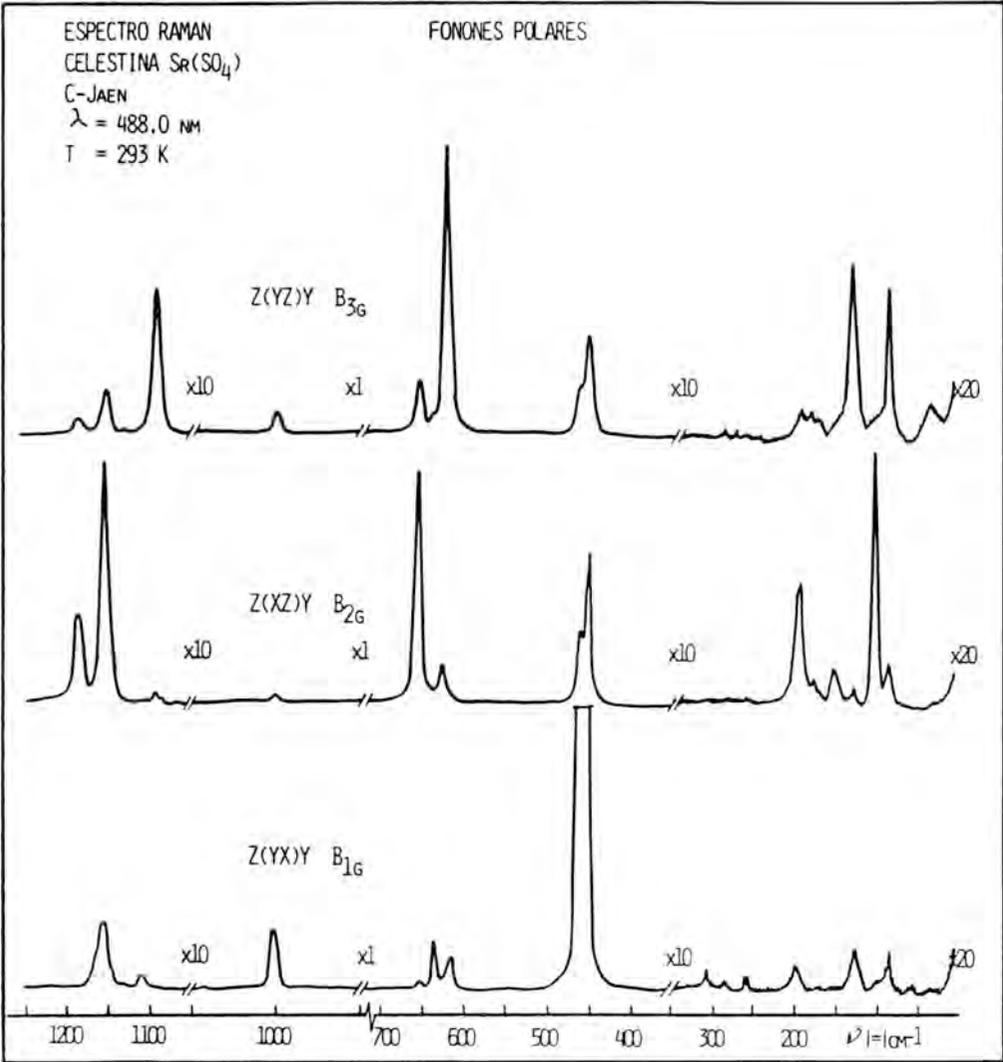


Fig. 2. Espectro Raman polarizado de un cristal orientado de celestina proveniente de Jaén. Modos polares.

FRECUENCIA	RAMAN DE MONOCRISTAL ORIENTADO DE CELESTINA.										C - JAEN
ION LIBRE	ESPECIE		DE		SIMETRIA			ATRIBUCION			
	Ag	Ag	Ag	B1g	B2g	B3g					
-1 cm	Z(XX)Y	X(YY)Z	X(ZZ)Y	Z(YX)Y	Z(XZ)Y	Z(YZ)Y					
										37 dd	
			54 dd	60 dd							
	74 dd										Libracione
	99 dd	88 ff	88 ff	89 dd	88 dd	89 d	103 m				(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
	126 d	130 dd	128 d	130 dd	131 dd	133 d	153 dd				
	174 dd	170 d	171 m					173 dd			
					179 dd	184 dd					
	200 d	200 dd	198 dd	200 dd	195 d	195 dd					v(M---O)
					262 dd						
	310 dd				312 dd						
451 (E)	454 ff	453 ff	454 ff		450 m	454 d					v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
					460 f	461 rsd	462 rsd				
	620 m	620 ff	620 m								
619 (F2)					624 dd	630 dd	625 f				v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
	638 f	640 m	640 dd		638 d						
						654 f	658 d				
980 (A1)	1001 ff	1000 ff	1000 ff	1002 dd	1002 dd	1001 d					v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
		1094 dd	1095 dd			1094 dd	1095 m				
1017 (F2)	1110 d	1110 d	1110 m	1110 dd							
	1161 f	1160 d	1158 dd	1160 d	1156 f	1156 dd					v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
					1190 d						

ff: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: debil, dd: muy debil, hb: hombro, rsd: residuo

**TABLA 2:** Relación de frecuencias e intensidades relativas de los espectros Raman polarizados de cristales de celestina de Jaén.

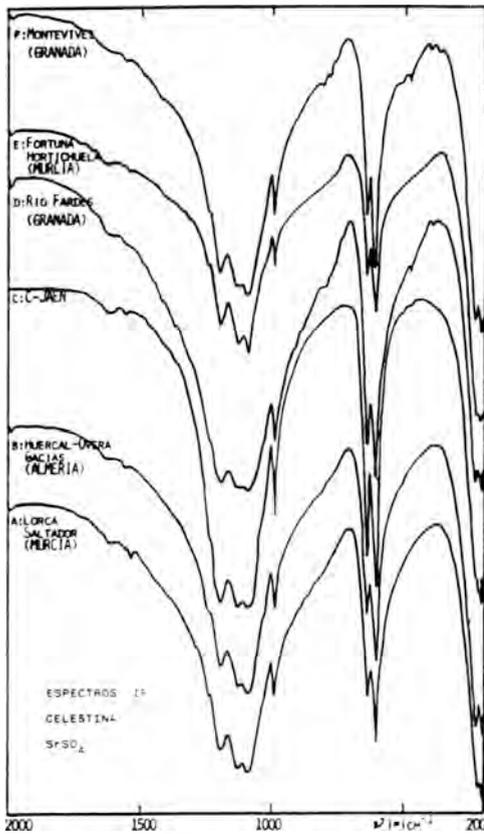
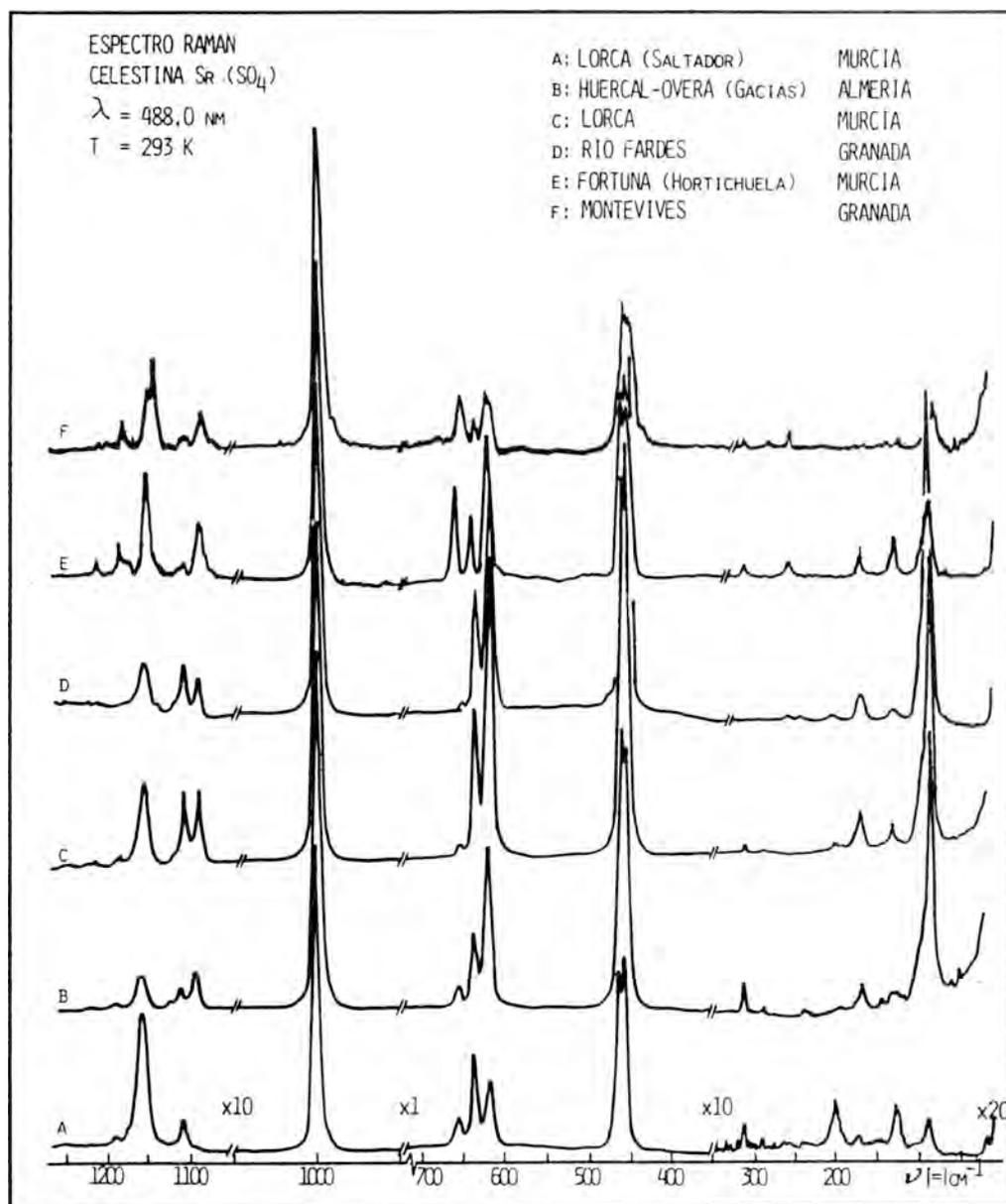


Fig. 3. Espectro IR sobre polvo prensado en KBr de algunas celestinas españolas en la región de los modos internos del ión sulfato.

tres en la de  $\nu_3$ . Estas características permanecen para todas las celestinas estudiadas provenientes de diferentes yacimientos tal y como se aprecia en la Fig.3. Ello signi-

fica que, independientemente de las características morfológicas de los minerales (muy diferentes en este caso) y de la sustitución catiónica en mayor o menor grado, el espectro vibracional del anión es una característica esencial para determinar el mineral. Análogamente, el espectro Raman realizado para esas mismas muestras presenta características comunes como la posición de las bandas y la ruptura de la degeneración de los modos internos (Fig.4). En cambio las intensidades observadas presentan variaciones debidas a cambios en la polarizabilidad inducidos por la presencia de iones sustituyentes. Esto es de particular importancia a la hora de distinguir entre dos compuestos isoestructurales como p.ej. barita y celestina o a la hora de tratar de caracterizar las peculiaridades del mineral debidas al yacimiento.

Así, mientras la posición de las bandas depende muy poco de la sustitución catiónica, la intensidad Raman, asociada a las modificaciones de polarizabilidad molecular y la intensidad IR asociada a las de momento dipolar molecular son un parámetro muy sensible a dichas sustituciones. No obstante, la interpretación detallada de la variación de intensidad necesita de un preciso análisis químico y estructural que al menos debería contener la cuantificación de los elementos menores y el refinamiento de la estructura. Estos tipos de estudios son raros en la literatura referidos a minerales españoles y en nuestra opinión sería de desear que abundaran.



**Fig. 4.** Espectro Raman no polarizado sobre muestras policristalinas de algunas celestinas españolas.

#### 4. Referencias

- ARANA, R. (1984). Itinerarios Geológicos por la Región Murciana. ICE. Universidad de Murcia 156 pp.
- ARANA, R. y LOPEZ FENOY, V. (1982). Estudio mineralógico del yacimiento de celestina de las Gacias ,Huercal-Overa (Almería). *Bol. Soc. Esp. Min.* 5, 123-133.
- ARANA, R. y LOPEZ FENOY V. (1983). Estudio mineralógico del yacimiento de celestina del Saltador, Lorca (Murcia). Lib. Homen. a C. Felgueroso, 21-33.
- FARMER, V. (1974), The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Soc. London.
- FERRARO, J. y ZIOMEK, J. (1969), Introductory Group Theory. Plenum Press. New York.
- GRIFFITH, W. (1970), Raman studies on rock-forming minerals. II. Minerals Containing  $MO_3$ ,  $MO_4$  and  $MO_6$  groups. *J. Chem. Soc. (A)*, 286-291.
- MARTIN, J. M.; ORTEGA, M. and TORRES-RUIZ, J. (1984), Genesis and evolution of strontium deposits of the Granada basin (Southeastern Spain): Evidence of diagenetic replacement of a stromatolitic belt. *Sedimentary Geology*, 39, 281-298.
- MONTERO, S. y SCHMOLZ, R. (1974), Raman spectra of orthorhombic Sulphate syngle crystals  $K_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ , and  $Tl_2SO_4$ . *J. Raman Spect.* 2, 101-113.
- POULET, H. et MATHIEU H. (1970), Spectres de vibration et symetrie des molecules, Gordon and Breach, Paris.
- SANZ DE GALDEANO, C.; ORTEGA, M.; RODRIGUEZ, J. y VELILLA, N. (1984). Mineralizaciones de celestina en olistrosmas de la depresión del Guadalquivir (NE de Jaén, España). *Bol. Geol. y Min.* 95, 268-276.
- WYKOFF, R. (1963), Crystal Structures, III. Wiley. New York.

## ESTUDIO MINERALOGICO DE DIFERENTES PREHNITAS ASOCIADAS A ROCAS OFITICAS DE LA PROVINCIA DE CADIZ.

Salvador DOMINGUEZ BELLA (\*); Matilde FORTEZA (\*\*); Juan CORNEJO (\*\*\*) y M<sup>a</sup> Angeles ALVAREZ (\*\*).

(\*) Departamento de Estructura y Propiedades de los Materiales. Facultad de Ciencias. Apdo. 40. Puerto Real 11510. Cadiz.

(\*\*) Departamento de Geología. Facultad de Químicas. Apdo. 553. 41080. Sevilla.

(\*\*\*) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. C.S.I.C. Apdo. 1052. 41080. Sevilla.

**Abstract.**- Different prehnites (generally radial aggregates) have been found associated to basic subvolcanic rocks (ophites) of the southwest of the Subbetic zone (province of Cádiz), in Algodonales, Alcalá de los Gazules, Medina Sidonia and Conil.

In the samples from Medina Sidonia the presence of hornblende (kaersutite) with needle-shaped crystals has been evidenced by X-ray diffraction.

A comparative study by XRD, DTA-TG and IR spectroscopy has been carried out for those samples. The XRD results from samples heated at different temperatures were carefully discussed in order to evaluate the possibility of two structural domains P 2cm and P 2/n.

Finally, no structural modifications have been detected from prehnite IR study below hydroxyl loss temperature (about 750°C). The broad exothermic band observed by DTA-TG, between 20-400°C, has been attributed to a slight structural rearrangement.

**Key words:** Prehnite, XRD, DTA-TG, IR spectroscopy, SEM, Thermal treatment.

**Resumen.**- En los afloramientos de rocas subvolcánicas básicas (ofitas) del extremo occidental de la zona Subbética (provincia de

Cádiz) se han encontrado diferentes prehnitas (generalmente en forma de agregados radiales) en las localidades de Algodonales, Alcalá de los Gazules, Medina Sidonia y Conil. En las muestras de Medina Sidonia se han observado, sobre la prehnita, cristales aciculares asignados por DRX a hornblenda (kaersutita) en asociación con cuarzo y calcita.

Se presenta un estudio comparativo de estas muestras por DRX, ATD-TG y espectroscopía de I.R. Con especial interés, se discuten y comparan los resultados obtenidos por DRX tras el tratamiento térmico de las muestras a diferentes temperaturas, con objeto de comprobar la probabilidad de dominios estructurales P 2cm y P 2/n.

Finalmente, por espectroscopía IR se comprueba que no existe modificación estructural en la prehnita hasta que no comienza la pérdida de grupos (OH) (temperatura del orden de 750°C), tan sólo existe una ligera reordenación estructural, puesta de manifiesto en los diagramas ATD-TG, donde se observa una ancha banda exotérmica en el intervalo de 20-400°C.

**Palabras clave:** Prehnita, DRX, ATD-TG, MEB, Espectroscopía IR, Tratamiento térmico.

## 1. Introducción

La prehnita es un silicato frecuente entre los materiales resultantes de la alteración de rocas volcánicas (ofitas) de la zona Subbética de España. Incluso su presencia es citada como importante en yacimientos que han experimentado una intensa actividad hidrotermal, más o menos conectada con mineralizaciones de hierro (hematites y/o magnetita) (Sanz de Galdeano, 1975; García Cervigón, 1975; García Cervigón et al., 1976 y Pérez Sirvent et al., 1985).

En el extremo occidental de la zona Subbética (provincia de Cádiz) se han encontrado afloramientos de rocas ofíticas con prehnita en las localidades de Algodonales, Alcalá de los Gazules y Medina Sidonia, así como en Conil, ya citado en la bibliografía (Martín Ramos et al., 1982; Galán y García Guinea, 1984). En estas localidades, la prehnita aparece en concentraciones discretas, estrechamente asociada a los afloramientos de ofitas, rellenando cavidades en el seno de la roca; también aparece en nódulos esféricos constituidos por agregados radiales, cementados por arcillas y carbonatos. Sobre estos nódulos se ha observado el desarrollo de cristales aciculares (clinoanfíbol) en asociación con cuarzo y calcita.

La prehnita  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , caracterizada como filosilicato por su perfecta exfoliación basal, puede definirse en base a una "estructura promedio" aproximadamente descrita por el grupo espacial P ncm (Papike and Zoltai, 1976) y presentando dominios estructurales con diferente simetría P 2cm y P 2/n. Está formada por cadenas estratificadas que dan lugar a capas paralelas a (001) y al eje "b"; en ellas, los átomos de Si ocupan dos huecos tetraédricos diferentes T1 y T2. El Al reemplaza parcialmente al Si en las capas de tetraedros  $\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ , sin embargo, no existe acuerdo en cuanto a la sustitución ordenada de Al por Si en las cuatro posiciones tetraédricas T2 dis-

ponibles (Smith and Bailey, 1963; Preisinger, 1965). Estas capas de tetraedros se unen lateralmente por átomos de Al en coordinación octaédrica M1 poco distorsionada, formada por cuatro oxígenos y dos grupos (OH). Finalmente, los iones Ca se sitúan en huecos irregulares coordinados a cinco oxígenos y dos grupos (OH).

El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio y caracterización mineralógica de diferentes muestras de prehnitas de una misma zona, en un intento de contribuir al mejor conocimiento de su estructura -equiprobabilidad de los polimorfos P 2cm y P 2/n-

Es de especial interés en la interpretación de la cristalquímica de la prehnita, el estudio de la distribución de átomos de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica, así como la posibilidad de diferentes distribuciones ordenadas para el aluminio tetraédrico (Dominguez Bella et al., 1987).

## 2. Materiales y métodos experimentales

Para el presente trabajo se han seleccionado ocho muestras de prehnitas (de color verde claro), dos por cada una de las localidades en estudio: Algodonales (A1-A2), Alcalá de los Gazules (AG3-AG4), Medina Sidonia (MS5-MS6) y Conil (C7-C8). Al mismo tiempo, se han recogido muestras de los cristales aciculares (clinoanfíbol) desarrollados sobre nódulos de prehnita, ya observados en Medina Sidonia y recientemente encontrados también en Alcalá de los Gazules y Conil.

Los análisis químicos de las muestras de prehnita se han realizado por espectrofotometría de absorción atómica, previa fusión con metaborato de litio. Los resultados obtenidos son muy similares para todas las muestras en estudio, no observándose ninguna anomalía significativa frente a los datos ya conocidos para prehnitas; tan sólo hay que

destacar, el bajo contenido en hierro total de las mismas (Tabla I).

La caracterización de las muestras por DRX (equipo PHILIPS, PW 1050/81, microprocesador PW 1710/00) demostró su alto grado de pureza, no detectándose ninguna otra fase. En base a los difractogramas obtenidos, utilizando Si como standar interno y evitando las reflexiones de tipo axial, se calcularon los parámetros de la celda (ajustados según el programa PARAM) aceptándose la hipótesis de una "estructura promedio" de simetría rómbica, grupo espacial P ncm. Los resultados se incluyen en la Tabla I.

	A1-A2	A3-A2'	M5-M5'	O7-O6
Si (%)	43,25	43,25	42,93	44,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,68	24,58	24,97	24,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	2,87	2,01	2,26	2,48
CaO	25,76	27,07	26,98	26,54
PARAMETROS:				
a <sub>p</sub> (Å) (x.21)	4,82	4,84	4,82	4,84
b <sub>p</sub> (Å) (x.10)	5,48	5,48	5,48	5,47
c <sub>p</sub> (Å) (x.07)	18,43	18,47	18,47	18,51

(Contenido en elementos mayoritarios expresado en % en Oxidos...)

TABLA I

Análisis químico y parámetros reticulares de prehnitas de la provincia de Cádiz

% Oxidos	CA-1 (Alcalá de los Gazules)	CA-2 (Medina-Sidonia)	CA-3 (Conil)
SiO <sub>2</sub>	41,90	44,16	40,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,44	11,54	8,12
MgO	9,90	8,21	7,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,74	14,18	15,48
CaO	18,03	18,47	20,31
Ti <sub>2</sub> O	5,99	9,48	8,60

TABLA II

Análisis químico puntual de agregados aciculares (clinoanfíbol) Sistema KEVEX. Datos recalculados a 100%

Por otra parte, en las muestras CA1, CA2 y CA3, correspondientes a los cristales aciculares recogidos sobre nódulos de prehnita, se ha realizado análisis puntual semicuantitativo (Tabla II) con un microscopio electrónico de barrido ISI, mod. SS40, con sistema KEVEX incorporado. Análogamente, se realizaron estudios por DRX para su identificación.

Los espectros de IR de las muestras han sido registrados con un espectrofotómetro DIGILAB FTS-IHS, utilizando la técnica convencional de molturado de la muestra con KBr. El barrido se ha realizado entre el rango de frecuencias de 400 y 4000 cm<sup>-1</sup>. Finalmente, el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) se ha llevado a cabo utilizando un aparato RIGAKU, mod. PTC-10A, siendo la velocidad de calentamiento de 12°/min y los tempores de Pt-Pt/Rh.

### 3. Resultados

#### 3.1. Microscopía electrónica de barrido

Todas las muestras de prehnita en estudio se presentan al microscopio electrónico de barrido como láminas u hojas con buen acoplamiento mutuo, mostrando un crecimiento paralelo (Fig. 1) y perfecta exfoliación basal. En la prehnita de Conil se han observado erborescencias en roseta (Fig. 2) de naturaleza silicea, que deben corresponder a restos de sílice producidos durante un proceso de limpieza con CIH al que se sometió previamente esta muestra.

Las muestras de cristales aciculares recogidas en la prehnita (CA1, CA2 y CA3) presentan diferentes tonalidades, desde verde muy claro (casi incoloro) a verde muy oscuro, y en el estudio por microscopía electrónica (Fig. 3 y 4) se observa su aspecto columnar, cristales alargados según (001) con simetría monoclinica.



Fig. 1. Aspecto morfológico general de las prehnitas estudiadas, mostrando un crecimiento paralelo y exfoliación basal (MEB).



Fig. 2. "Erborescencias en roseta" de sílice-radiolario (?), desarrolladas sobre láminas de la prehnita de Conil (MEB).



Fig. 3. Aspecto general de los cristales de anfíbol desarrollados sobre la prehnita (MEB).



Fig. 4. Detalle morfológico de los cristales de anfíbol (MEB).

### 3.2. Difracción de rayos-X

Se ha realizado un estudio comparativo de las muestras de prehnita por difracción de rayos-X después de ser sometidas a diferentes temperaturas (calentadas a 200°, 600° y 950° C y estabilizadas durante un mínimo

de 24 horas). Los resultados obtenidos son comparables para todas las muestras en estudio. La Tabla III resume el comportamiento térmico de las principales reflexiones observadas en estas prehnitas de localidades próximas; se indican los espaciados observados así como su intensidad relativa.

hk1	20° C		200° C		600° C	
	d(Å)	I/I <sub>r</sub>	d(Å)	I/I <sub>r</sub>	d(Å)	I/I <sub>r</sub>
002	9.31	19	9.33	30	9.34	12 (*)
001	5.29	27	5.28	44	5.29	80
100,004	4.63	25	4.65	37	----	--
110	3.54	14	3.54	24	3.55	48
111	3.48	17	3.48	30	3.48	74
112,104	3.28	13	3.30	19	3.28	46
006,015	3.08	100	3.08	100	3.08	100 (*)
114	2.81	8	2.81	18	2.81	28
022	2.63	9	2.63	23	2.63	29
106,115	2.56	13	2.56	21	2.56	44
017,024	2.36	11	2.36	21	2.36	37
116,008	2.31	46	2.31	70	2.31	63 (*)
108,204	2.07	3	2.07	9	2.07	10
118,214	1.93	3	1.93	9	1.94	17
0010,215	1.85	8	1.85	23	1.85	19 (*)
119,220	1.77	5	1.77	12	1.77	19
0.1.10	1.75	2	1.75	9	----	--
217	1.66	3	1.66	7	1.66	12
135,0012	1.54	15	1.54	45	1.54	37 (*)
034	1.70	3	1.70	9	----	--

(\*) 1100) 200°C = 1100) 200°C = 2 1100) 600°C para las mismas condiciones de registro.

TABLA III

Comportamiento térmico de las principales reflexiones observadas en las prehnitas de Cádiz (Algodonales)

En todos los diagramas estudiados a diferentes temperaturas, los espaciados coinciden con el de la prehnita (ASTM 7-333). En las muestras de Algodonales, Conil y Medina Sidonia, se ha observado un aumento progresivo de la intensidad de las reflexiones con la temperatura (Tabla III) a excepción de aquellas correspondientes a familias de planos basales, cuya intensidad disminuye en el intervalo de 200-600° C. Por el contrario, en las muestras procedentes de Alcalá de los Gazules, no se manifiesta este comportamiento regular; la intensidad de las reflexiones disminuye en el intervalo

20-200°C y aumenta, en la mayor parte de ellas, en el intervalo 200-600°C.

Por otra parte, los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras tratadas a 950°C confirman la aparición de dos fases nuevas: anortita y wollastonita, no observándose en ningún caso fases derivadas de SiO<sub>2</sub>.

Finalmente, se ha realizado un estudio por DRX de los pequeños cristales aciculares, desarrollados sobre las prehnitas; su pequeño tamaño no ha permitido un estudio más completo por técnicas de monocristal. En

todos los diagramas de polvo estudiados, los espaciados coinciden con el diagrama de hornblenda y/o kaersutita (ASTM 21-149 y ASTM 17-478).

### 3.3. Espectroscopía de Infrarrojos

En la Figura 5 se resumen los resultados

obtenidos para las muestras de prehnita en estudio después de su tratamiento térmico; se indican las frecuencias vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ) a las que aparecen las principales bandas de absorción. Los espectros presentados corresponden al ejemplar de Conil, aunque resultados similares se han obtenido para los restantes ejemplares.

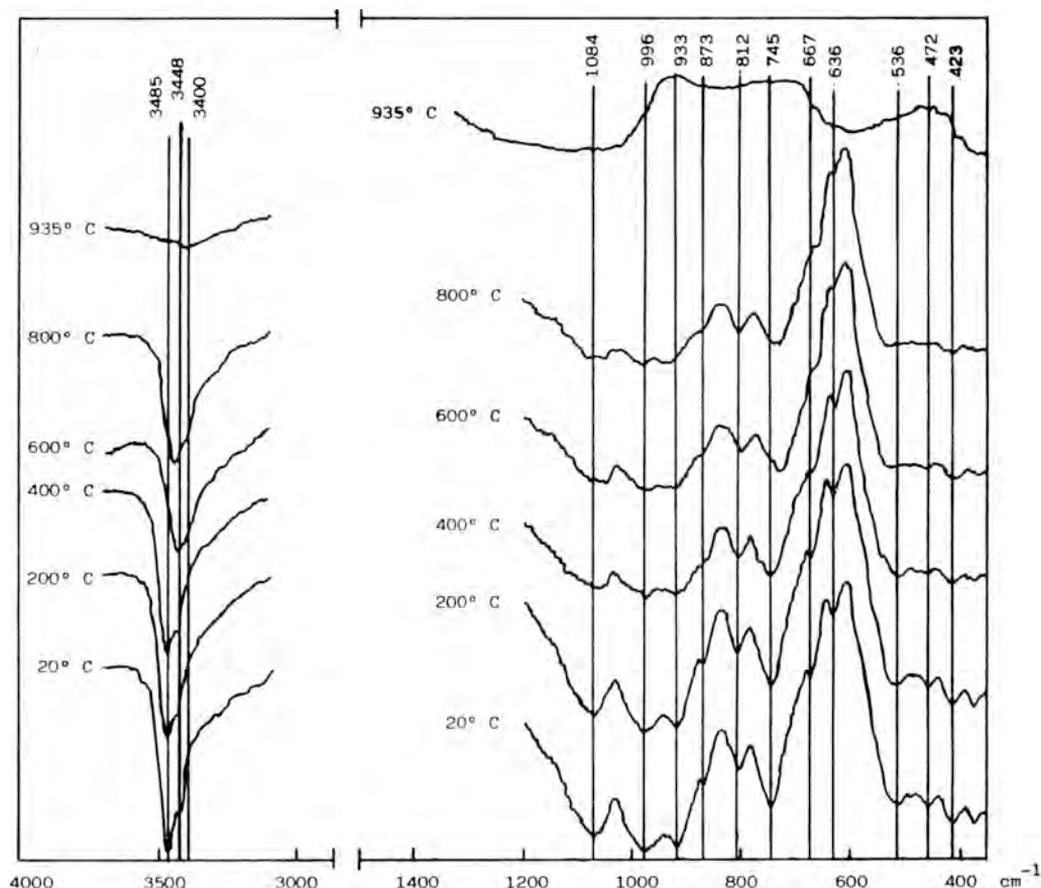


Fig. 5. Espectros IR de prehnita (Conil) a diferentes temperaturas.

De la observación de estos datos es posible comprobar que no existe modificación, ni en frecuencias vibracionales, ni en intensidad, en las principales bandas de absorción medidas entre 400 y  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , hasta superar los  $400^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, la región comprendida entre  $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  (correspon-

diente a modos "Si-O bending" acoplados con vibraciones de cationes octaédricos - Al, Fe- y vibraciones de traslación de grupos (OH), presenta mala definición de modos vibracionales y parece evolucionar hacia una banda ancha a temperaturas superiores. Un fenómeno análogo se presenta para los

modos vibracionales observados en la región comprendida entre  $850$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  (bandas a  $873$ ,  $933$ ,  $996$  y  $1084\text{ cm}^{-1}$ ). Por el contrario, la zona intermedia, bandas a  $812$ ,  $745$  y  $667\text{ cm}^{-1}$  asignadas ya para otros filosilicatos (Stubican and Roy, 1961; Farmer, 1974; White, 1974) como vibraciones de enlaces Al-O-Al, Al-O-Si y Al-O, presenta el mismo comportamiento, incluso a temperaturas superiores,  $800^\circ\text{C}$ .

Las bandas a  $3485$  y  $3448\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de dilatación de los grupos (OH) presentes en la estructura ( $\nu$ -OH stretching), se mantienen constantes hasta temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ ; sin embargo, a partir de  $600^\circ\text{C}$  parecen evolucionar hacia una única banda, indicando en consecuencia un único grupo (OH).

A  $950^\circ\text{C}$ , temperatura próxima a la completa disolución térmica de la prehnita, el espectro infrarrojo obtenido carece de resolución; se contemplan tres bandas anchas centradas aproximadamente en las frecuencias de  $440$ ,  $675$  y  $930\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Estudio ATD-TG

Finalmente, se ha realizado un análisis térmico diferencial y termogravimétrico de cada una de las prehnitas seleccionadas. La Figura 6 corresponde a los diagramas ATD-TG de las muestras de Algodonales y Alcalá de los Gazules, que representan los dos extremos de los resultados obtenidos. En todos los casos se observan dos efectos endotérmicos de alta temperatura, centrados entre  $790$ - $805^\circ\text{C}$  y  $820$ - $835^\circ\text{C}$ , y un efecto exotérmico, centrado en  $980^\circ$ , atribuible a la reorganización estructural del residuo. Es de destacar la ancha banda exotérmica, observada en todas estas prehnitas, en el intervalo de  $20$ - $400^\circ\text{C}$ , que no permite aceptar la hipótesis de agua zeolítica en los huecos irregulares ocupados por iones Ca, y que sólo parece justificable aceptando una ligera reordenación estructural de la prehnita.

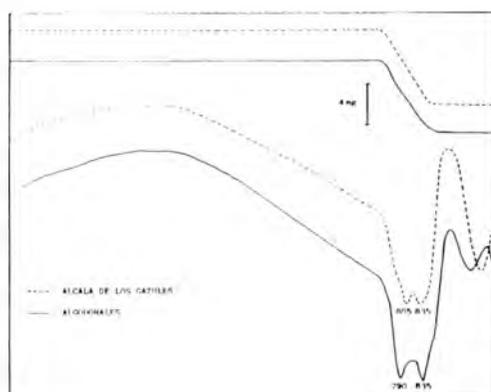


Fig. 6. Curvas de ATD-TG correspondientes a dos muestras de prehnita (Algodonales y Alcalá de los Gazules).

## 4. Discusión

Los resultados obtenidos por DRX para las prehnitas en estudio, ponen de manifiesto un comportamiento similar para las muestras procedentes de Algodonales, Conil y Medina Sidonia; su evolución regular con la temperatura parece corresponder a idénticas estructuras y en consecuencia, a idénticas proporciones de polimorfos P 2cm (empaquetado de capas tetraédricas AA) y P 2/n (empaquetado de capas tetraédricas AB, B relacionada con A por rotación de  $180^\circ$ ). En cualquier caso, sólo es significativa la modificación de las intensidades correspondientes -familias de planos basales-. Las muestras procedentes de Alcalá de los Gazules no manifiestan este comportamiento regular y en ellas la proporción de los polimorfos P 2cm y P 2/n debe ser diferente.

Por otra parte, cuando se comparan los espaciados e intensidades obtenidos para la reflexión (002) (Tabla IV), se observa que la muestra de Alcalá de los Gazules presenta una intensidad significativamente menor, indicando una menor proporción de hierro sustituyendo al Al en posiciones octaédricas (M1).

	d(Å)	I/I <sub>r</sub>
Algodonales	9.31 (±.01)	28.5
Conil	9.31 (±.01)	25.9
Medina Sidonia	9.32 (±.01)	16.4
Alcalá de los Gazules	9.30 (±.01)	10.2

(para las mismas condiciones difractométricas)

TABLA IV

#### Estudio de la reflexión 002 para diferentes muestras de prehnita

Del estudio y comparación de los resultados obtenidos por DRX e IR en las prehnitas puede deducirse que no tienen lugar procesos de relajación importantes en su red hasta temperaturas superiores a 800°C. Sin embargo, los diagramas ATD-TG manifiestan una ligera reordenación estructural que termina aproximadamente a 400°C; este hecho resulta concordante con lo observado por espectroscopía IR: no existe modificación en las principales frecuencias vibracionales, correspondientes a vibraciones de enlaces Al(octaédrico)-O-Si(tetraédrico), Al-O-Al, Al(tetraédrico)-O y oscilación de grupos (OH)<sup>-</sup> (capa tetraédrica AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>), mientras que por el contrario las restantes estructuras vibracionales observadas tienden a resolverse en bandas anchas. Es posible aceptar entonces que esta reordenación estructural a baja temperatura, sólo puede corresponder a ligeros desplazamientos de los iones Ca alojados en huecos grandes e irregulares conectados entre sí a lo largo del eje "a".

A partir de 400°C, los espectros IR indican además la evolución de dos grupos (OH)<sup>-</sup> con diferentes energías de enlace, hacia uno solo; a 600°C solamente se observa una banda en la región de 3480 cm<sup>-1</sup>, indicando con ello la evolución de las dos posibles unidades P 2cm y P 2/n hacia un único polimorfo P ncm. Esta evolución sólo es compatible con la rotación libre de las capas

tetraédricas de la estructura de la prehnita (Dominguez Bella et al., 1987).

Finalmente, los resultados obtenidos para los cristales aciculares recogidos sobre muestras de prehnita en la provincia de Cádiz, son compatibles con una hornblenda que por su composición química (rica en Ti) puede corresponder al término Kaersutita.

#### 5. Bibliografía

- DOMINGUEZ BELLA, S.; GALVAN, J.C. y ALVAREZ, M.A. (1987). "Estudio térmico de prehnitas naturales". *Bol. Soc. Española Mineral.* 10, 205-212.
- FARMER, V.C. (1974). The Layer Silicates in "The Infrared Spectra of Minerals". *Min. Soc. London*, 331-364.
- GALAN, E. y GARCIA GUINEA, J. (1984). "Precious and semi-precious stones of Spain". *Procc. of 27th International Geol. Congress*, 15, 355-375.
- GARCIA - CERVIGON BELLON, A. (1975). "Estudio mineralógico y geoquímico de las rocas volcánicas del N.W. de la provincia de Murcia". *Tesis Doctoral. Serv. Publ. Univ. de Granada*, 685 pp.
- GARCIA-CERVIGON BELLON, A.; RODRIGUEZ GALLEGO, M. y PEREZ DEL VILLAR, L. (1976). "Estudio de la prehnita de origen hidrotermal de Caravaca (Murcia)". *Estudios Geol.*, 32, 199-224.
- MARTIN RAMOS, J.D.; GARCIA-CERVIGON BELLON, A. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1981). "Estudio de una prehnita de Conil. Discusión y refinamiento de su estructura". *Revista Acad. Ciencias Granada.*, 125-134.
- PAPIKE, J.J. and ZOLTAI, T. (1967). "Or-

- dering of tetrahedral aluminium in prehnite  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}_3\text{Al}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ". *Am. Miner.*, 52, 7-8, 974-984.
- PEREZ SIRVENT, C.; ARANA, R. y GALVEZ, J. (1985). "Estudio mineralógico de la prehnita de Cehegin (Murcia)". *Bol. Soc. Española Mineral.*, 8, 137-143.
- PREISINGER, A. (1965). "Prehnit-ein neuer Schichtsilikattyp". *Tschm. Mineral Petrol. Mitt.*, 10, 491-504.
- SANZ DE GALDEANO, C. (1975). "Geología de la Transversal Jaén-Murcia (provincia de Jaén)". *Tesis Doctoral. Serv. Publ. Univ. de Granada*, 274 pp.
- SMITH, J.V. and BAILEY, S.W. (1963). "Second review of Al-O and Si-O tetrahedral distances". *Acta Crystallogr.*, 16, 801-811.
- STUBICAN, V. and ROY, R. (1961). "Infrared spectra of layer structure silicates". *Journ. Am. Ceram. Soc.*, 44, 625-627.
- TROGER, W.E. (1979). Optical determination of Rock-Forming Minerals, Part I, E. Schwelzerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 168 y 171.
- WHITE, W.B. (1974). Order-disorder effects. The infrared spectra of minerals. Ed. Farmer, 87-110.



## THE MINERAL PARAGENESES AND MINERALOGICAL EVOLUTION OF THE OPHIOLITIC ECLOGITES AND RELATED ROCKS FROM THE SIERRA NEVADA (BETIC CORDILLERA, SOUTHEASTERN SPAIN)

Encarnación PUGA(1), Eva FEDIUKOVA(2), Antonio DIAZ DE FEDERICO(1) and Lauro MORTEN(3)

(1) Instituto Andaluz de Geología Mediterránea (CSIC) and Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada, Spain.

(2) Geological Survey of Czechoslovakia. Malonstranske Namesti n° 19. 11821 Praha, Czechoslovakia.

(3) Dipartimento di Scienze della Terra, Università della Calabria. I-87030 Castiglione Cosentino Stazione CS, Italy.

**Abstract.-** The textural relationships and chemical composition of the minerals making up the ophiolitic metabasites of the Sierra Nevada Complex coming from four representative outcrops, Camarate, Cauchiles, Puntal de la Caldera and Soportujar, are described. These outcrops belong to the Jurassic ophiolitic nappe which forms part of the Mulhacén Group of nappes of the Betic Cordillera. The minerals developed through five stages of blastesis, which can be grouped into two metamorphic events, the eo-Alpine (A, B and C stages) and the Alpine s.s. (D and E stages). Two parageneses corresponding to type Eclogite facies, followed by other in glaucophane schist and greenschist ones, developed during the Upper Cretaceous eo-Alpine event. During the Oligocene Alpine s.s. event paragenesis in albite-epidote amphibolite facies developed, followed by other in greenschist facies. 56 microprobe analyses of garnet, 34 of pyroxene and 28 of amphibole, which are the main phases in these metabasites, were carried out. 1 kyanite, 2 micas, 2 epidotes and 1 plagioclase were also

analyzed. The garnets fall into the following compositional range: Alm (52-60), Pyr (12-24), Spess (2-6), Gro (16-29), And (1-5). The clinopyroxene is an omphacite with a jadeite content varying between 35% and 50%. Among the amphiboles two groups may be distinguished: a) scarce, eo-Alpine, glaucophanes; b) abundant, Alpine barroisites, accompanied to a lesser extent by Mg-kataphorites, hastingsites and actinolites. The Fe-Mg distribution coefficients for the clinopyroxenes and garnets range from 34 at the cores and 11 at the rims. For 40% jadeite at the cores and 50% at the rims, these KD values correspond to 470°C and 10 Kbar and to 640°C and 16 Kbar, respectively. These physical conditions must have prevailed during the beginning of the A stage and the climax of the B stage, both in eclogitic facies. The stable coexistence of barroisite-albite-epidote, chloritoid-stauroilite and antigorite, indicates that the climax of the Alpine s.s., amphibolite stage D, did not exceed 580°C and 9Kbar.

**Key Words:** Ophiolitic eclogites. Textural analysis. Mineral chemistry. Low to

medium-gradient metamorphism. Polyphasic and plurifacial metamorphism. P-T-t paths. Alpine orogeny. Betic Cordillera. Nevado-Filábride, or Sierra Nevada, Complex. Sierra Nevada.

**Resumen.** - En el presente trabajo se describen las relaciones texturales y la composición química de los minerales de las metabasitas ofiolíticas del Complejo de Sierra Nevada pertenecientes a cuatro afloramientos representativos: El Camarate, Cauchiles, El Puntal de la Caldera y Soportujar. Estos afloramientos pertenecen al manto ofiolítico de edad jurásica, que forma parte del Grupo de mantos del Mulhacén de la Cordillera Bética. Los minerales se han formado a través de cinco estadios de blastesis que se agrupan en dos acontecimientos metamórficos, el eoalpino (estadios A, B y C) y el alpino s.s. (estadios D y E). Durante el acontecimiento eoalpino (Cretáceo superior) se desarrollaron las paragénesis correspondientes a las facies de las eclogitas tipo C, seguidas por otras de esquistos de glaucófana y de esquistos verdes. Durante el acontecimiento alpino s.s. (Oligoceno) se desarrolló una paragénesis en facies de anfibolitas de albita-epidota, seguida por otra en facies de esquistos verdes. Se han efectuado 56 análisis con microsonda electrónica de granate, 34 de piroxeno y 28 de anfíbol, que son los minerales principales en estas metabasitas, así como 1 de distena, 2 de mica, 2 de epidota y 1 de plagioclasa. Los granates presentan los siguientes márgenes de composición: Alm (52-60), Pyr (12-24), Espes (2-6), Gros (16-29), And (1-5). Los clinopiroxenos son onfacitas con un contenido en jadeita entre 35% y 50%. En los anfíboles pueden distinguirse dos grupos: a) escasas glaucofanas eoalpinas, y b) abundantes barroisitas alpinas s.s., acompañadas por kataforitas magnésicas, hastingsitas y actinolitas en pequeñas proporciones. Para 40% de jadeita en los núcleos y 50% en los bordes estos valores de KD corresponderían a 470°C y 10 Kbar, y a 640°C y 16 Kbar, respectivamente. Estas condiciones físicas

marcarían el comienzo del estadio eclogítico A y el climax del estadio eclogítico B respectivamente. El climax del estadio anfíbolítico D no debió superar los 580°C y 9 Kbar, teniendo en cuenta la coexistencia estable de barroisita-albita-epidota, de cloritoide-estauroлита y de antigorita.

**Palabras Clave:** Eclogitas ofiolíticas. Análisis textural. Química mineral. Metamorfismo de gradiente bajo a medio. Metamorfismo polifásico y plurifacial. Diagramas P-T-t. Orogenia alpina. Cordillera Bética. Complejo de Sierra Nevada, o Nevado-Filábride. Sierra Nevada.

## 1. Introduction and geological outline

The eclogitized metabasites of the Nevado-Filábride, or Sierra Nevada, Complex make up part of the ophiolitic nappe of the Betic Cordillera (Puga et al., 1988, 1989, in press a), which is placed between the Caldera and the Sabinas nappes of the Mulhacén Group (Fig.1). These metabasites are related genetically and sometimes spatially with more-or-less-serpentinized harzburgites (Fig.1), cut across by amphibolitized or rodingitized porphyric basalt dykes, and overlain by an ankerite-garnet-calcschist level containing thin beds or lenses of marble and quartzite. Within the metabasite outcrops, which are no more than some hundreds of metres thick, textures inherited from various protoliths, such as cumulitic gabbros, gabbros, dolerites, basaltic porphyries and basalts, can be identified. This lithologic association of originally ultramafic and basic rocks with oceanic sediments has been interpreted as being a dismembered-ophiolitic complex coming from the Mesozoic Ligurian oceanic basin, and metamorphosed during the Alpine orogeny. In fact the chemical composition of these metabasites is similar to that of the Jurassic ophiolites from the western Tethys and also to that of basalts dredged from P-type ridges (see Puga et al., in press b).



Fig 1.- Tectonic sketch-map of the Sierra Nevada ( Nevado- Filabride) Complex in the Central part of the Betic Cordillera, showing the location of the metabasite outcrops from which the minerals studied come, together with other outcrops in the area. Symbols: vertical ruling = Veleta Group of nappes; 1, 2 and 3= Sabinas, Caldera + Ophiolitic and San Francisco nappes of the Mulhacén Group; solid black areas= metabasites; S= serpentinites; horizontal ruling = Alpujarride Complex; dotted area= post-nappe deposits.

The object of this work is to describe the textural evolution and chemical composition of the minerals making up these ophiolitic metabasites and to deduce their successive mineral parageneses and the thermodynamic conditions involved in their genesis.

## 2. Mineralogenesis and mineralogical evolution

A microtextural analysis of the Sierra Nevada metabasites reveals that five stages of blastesis occurred. These stages can in turn be grouped into two metamorphic events, the eo-Alpine and Alpine s.s. which have been identified in the Sierra Nevada Complex with radiometric datings (Puga et al., in press b; Portugal et al., 1988). During the first three stages, A, B and C, corresponding to the upper Cretaceous-Paleocene, eo-Alpine event, type C eclogite facies developed followed by diaphthoretic glaucophane-schist and greenschist facies. During the upper Eocene-Oligocene, Alpine s.s. event, the D and E blastesis stages developed, with albite-epidote-amphibolite facies and greenschist facies respectively. Figure 2 shows the mineral blastesis in these metabasites throughout the Alpine orogeny, discernable from both the particular evolution of each mineral and also their mutual relationships.

The types of rock originated from the eo-Alpine parageneses were: eclogites (E), omphacite felses (OF) and garnet glaucophanites (GG). The parageneses developed during the Alpine s.s. event transformed the previous types of rock into albite-epidote amphibolites (AE), amphibolitized omphacite felses (AOF) and amphibolitized garnet glaucophanites (AGG). These rocks and their genetic conditions have been described in Puga et al. (in press b).

### 2.1.-Metamorphic transformations of the primary igneous minerals

In the less deformed eclogites the following pseudomorphic sequence from the original igneous phases can be deduced:

**Olivine** is replaced by an omphacite aggregate rimmed by a garnet corona (Photo

Photo 1.- Coronas of garnets (to the left) surrounding aggregates of small omphacite and amphibole crystals, pseudomorphs from olivine, separated by aggregates of sericite, clinozoisite and amphibole, replacing magmatic plagioclases. Omphacite porphyroblast, speckled with rutile, replacing igneous pyroxene (to the right). Crossed polarizers.

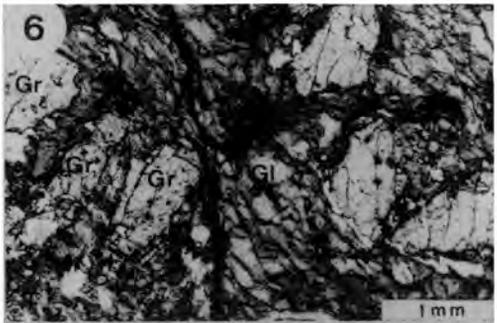
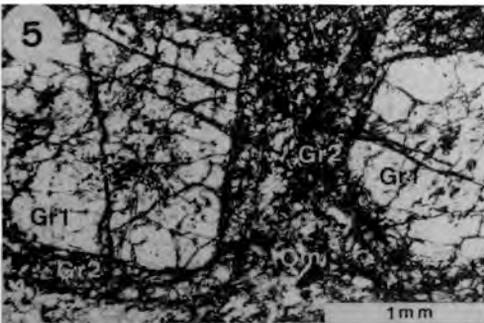
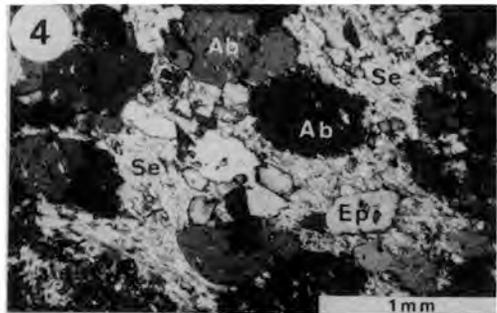
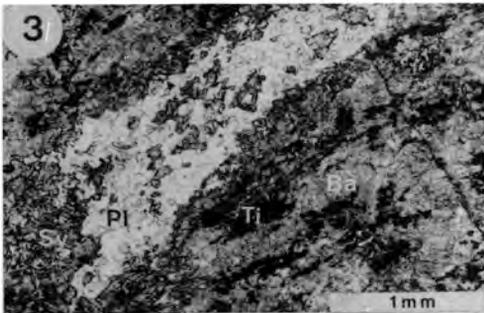
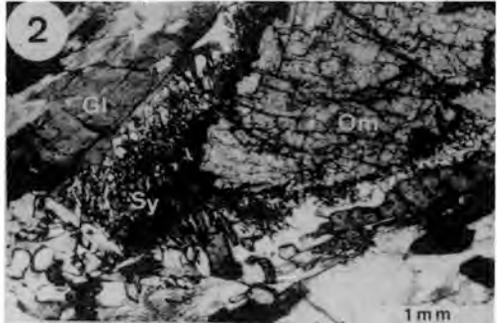
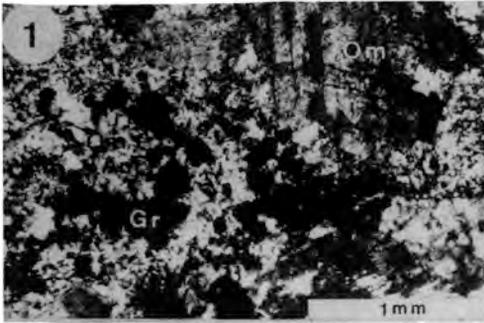
Photo 2.- Phenoblast of Eo-Alpine omphacite transformed at its periphery to an Alpine s.s. albite-barroisite-symplectitic intergrowth. Glaucophane crystal, about Imm long (on the left), overgrown by barroisite. Plane polarized light.

Photo 3.- Porphyroblast of igneous plagioclase pseudomorphosed by poikiloblastic albite, epidote and paragonitic sericite in a (AOF). The matrix is composed of symplectitic intergrowths of albite and amphibole (derived from omphacite), together with deccussate aggregates of barroisite, albite poikiloblasts and lenticular groupings of titanite rimming rutile. Plane polarized light.

Photo 4.- Detail of the porphyroblast in photo 3. Subparallel association of oriented paragonitic sericite and clinozoisite, formed during the retrograde Eo-Alpine stage pseudomorphosing a phenocryst of igneous plagioclase. Albite poikiloblasts, barroisite and pistacite, netly bigger than the pre-existing sericite and clinozoisite, were developed on the plagioclase pseudomorph during the prograde stage of the Alpine s.s. event. Crossed polarizers.

Photo 5.- Zoned garnets with idiomorphic cores (Gr1) and thin poikiloblastic rims (Gr2), within a nematoblastic matrix of fine-grained omphacite. Rutile and omphacite inclusions, more abundant in the garnet peripheral outgrowth, are oriented subparallelly to the external schistosity. Plane polarized light.

Photo 6.- Abundant fragments of garnet (initially up to 1 cm in diameter) separated by a matrix made up essentially of glaucophane, rimmed by barroisite, with minor quantities of rutile and white mica in a (AGG). The garnets have subparallel inclusions of glaucophane, rutile and white mica, and locally cut an external schistosity developed by the glaucophane and mimetized by the barroisite rims. Plane polarized light.



	EOALPINE EVENT			ALPINE EVENT	
	(A) PREDEFORMATION ECLOGITIC STAGE	(B) POSTDEFORMATION ECLOGITIC STAGE	(C) BLUESCHIST TO GREENSCHIST STAGE	(D) ANPHIBOLITIC STAGE	(E) GREENSCHIST STAGE
Lawsonite pseudomorphs	~				
Almandine	~ Pyr 10	~ Pyr 20	---		
Omphacite	~ Jd 40	~ Jd 50	---		
Rutile	---		---		
White mica (Po+Phen±Ms)	---				---
Sericite					
Kyanite		---			
Humite			---		
Glaucofane					
Mg-Katophorite				---	
Hastingsite				---	
Barroisite				---	
Actinolite					
Ab-Amph Symplectite					
Zoisite	---				
Clinzoisite	---			---	
Epidote			---		
Albite			---		
Sphene			---		
Ores			---		
Chlorite					---
Green biotite					---

Fig 2.- Schematic diagram showing mineral assemblages and metamorphic stages in the Sierra Nevada eclogites and related rocks. Dashed lines signify occasional occurrences.

1 a 6). These garnets grew as reaction products at the interface between olivine and igneous plagioclase. During later stages, the omphacite may have been totally or partially replaced by barroisite and/or chlorite and white mica. When this transformation is only partial these hydrous minerals are at the boundary between the omphacite aggregate and its garnet corona.

Igneous **pyroxene** is pseudomorphosed by omphacite porphyroblasts (Photos 1 and 2), often speckled by rutile, during stage A, both in the (E) and in the (AOF) rocks. This replacement process pre-dated the intense deformational stage which affected the omphacite to greater or lesser extents, causing its irregular fracturation and/or granulation. As a result of this tectonization the original omphacite phenoblasts, of some several millimetres in length, were also fragmented into indented pieces of less than 0.02 mm with wavy extinction and, locally, with different optical orientations. During and after this deformational stage (Fig. 2)

some of these fragments were rimmed by omphacite 2, without rutile inclusions. This omphacite also appears within the fractures of the omphacite 1 porphyroblasts, and as minute crystals in the matrix of the rocks. Omphacite 1 and 2 may also be rimmed by albite-barroisite symplectite, which originated during stage D of the Alpine metamorphic event (Photo 2).

Igneous **plagioclase** in the (E) has been totally replaced by an aggregate of garnet, paragonitic sericite, clinzoisite, pistacite and barroisite. These pseudomorphs sometimes preserve the external shapes and mutual spatial relationships of the original phenocrysts in the primitive igneous rocks, but more frequently they are deformed into millimetric lenses, oriented according to the foliation.

The textural analysis suggests that the different minerals of these pseudomorphs originated in the following stages (Fig. 2): discontinuous garnet coronas grew during the

A and B eclogitic stages where the plagioclase was in contact with olivine, followed by sericite and clinozoisite, which replaced the remaining plagioclase during the retrograde stage C. Finally, pistacite, barroisite and sometimes phengite, which are more concentrated in the external zone of the pseudomorphs, were formed during stage D. This latter assemblage, characteristic of the albite-epidote-amphibolite facies prevailing during the Alpine event, also partially replaced the garnet coronas and grew extensively in the surrounding matrix.

In the (AOF), especially in those coming from porphyritic basalts with plagioclase phenocrysts of up to 2 cm in length, the successive transformation products of these latter can easily be deduced. They are similar to those previously described for the (E) except that there is no garnet between the transformation products, their having instead albite poeciloblasts which formed during stage D. These poeciloblasts, preferentially concentrated in the periphery of the pseudomorphs, are from 0.2 mm to 0.5 mm in length and include sericite and clinozoisite grains smaller than 50 microns, which constitute the main part of the pseudomorphs (Photos 3 and 4). In some (AOF) in which the amphibolitic assemblage is more developed the plagioclase pseudomorphs contain less sericite, which may be confined only to the core of the largest pseudomorphs or even totally included in the albite poeciloblasts.

The mutual relationships among the minerals making up these pseudomorphs suggest that the paragonitic sericite (with or without clinozoisite) may have formed during the retrograde stage C of the eo-Alpine event (Fig 2), characterized by increasing  $H_2O$  pressure, just when the conditions corresponding to curve 10 (Fig 8) were reached. Albite poeciloblasts, phengite, barroisite and epidote became constituents of the pseudomorphs during the prograde stage D of the Alpine event (Fig 2).

## 2.2.-Blastesis and transformation of the metamorphic minerals

The metamorphic minerals enumerated in Fig. 2 are described below, beginning with those only formed during the eo-Alpine stages of blastesis and following with those developed during the Alpine s.s. stages.

The possible existence of **lawsonite** in these rocks, as indicated in figure 2, is based on the following arguments: 1) In some plagioclase pseudomorphs from the Puntal de la Caldera outcrop (Fig 1) coronitic garnets include minute, partially sericitized, prismatic minerals, with optical properties corresponding to those of lawsonite. This suggests that some of the igneous plagioclase might have been transformed to lawsonite at their peripheries, during the initial prograde metamorphism, previous to the garnet formation in the eclogitic stage A (Fig 2 and 8). 2) In the rims of some plagioclase pseudomorphs from the same rocks, tiny crystals of kyanite also appear, possibly as a result of the breakdown of lawsonite by a reaction corresponding to that represented by curve 4 (Fig 8).

The mineralogical and textural analyses in the Sierra Nevada eclogites do not, however, indicate a pervasive replacement of plagioclase by lawsonite during the eo-Alpine prograde metamorphism, previous to the development of the sericite aggregates, as suggested by Gomez Pugnaire et al.(1985,1987) for similar rocks from the Sierra de Baza. On the contrary, it is noteworthy that in other Nevado-Filábride metabasite outcrops in the Lubrin and Cobdar regions the magmatic plagioclase is frequently preserved in spite of the eclogitic conditions (Morten et al.,1987; Puga et al. 1988, in press a); this may likely be explained by the short time span (from the Upper Cretaceous to the Paleocene) for the eo-Alpine subduction process originating the eclogitic facies. On the other hand, in the less

transformed rocks it can be seen that The chlorite minerals formed during the two retrograde stages C and E. The crystals associated with stage C (chlorite 1) are much less abundant and are richer in magnesium. This type of chlorite is found fundamentally in the (AGG) and sometimes it may be optically classified as a sheridanite. The chlorites formed during the final retrograde stage E are much more abundant and are present in all rock types. It is generally an iron-rich chlorite 2, with the optical characteristics of clinocllore.

Green biotite is always present as a minor phase, generally replacing chlorite and white mica. Its occurrence as a late transformation

product of garnet, as replacement of white mica and chlorite mimicking the Alpine schistosity, and as infilling of microfractures that cut across this schistosity, proves that it formed during the final part of retrograde stage E.

### 3. Mineral Chemistry

The data concerning the chemical composition of the most important mineral phases of the Sierra Nevada eclogites and related rocks are shown below (Table 1). The phases are classified according to their composition (Fig.3 to 6) and the P and T conditions under which these minerals formed are inferred (Fig. 8).

Table 1.- Average and selected analyses of significant minerals from Sierra Nevada eclogites and related rocks.

	GARNET		CLINOPYROXENE		AMPHIBOLES			KYANITE	WH MICA	BIOTITE	EPIDOTE	ALBITE
	core	rim	core	rim	Barrois	Mg-Kataph	Glaucoph					
SiO <sub>2</sub>	38.68	38.70	56.72	57.74	47.33	45.98	57.54	36.74	48.37	37.10	39.26	65.54
TiO <sub>2</sub>	-	-	0.08	0.09	0.41	0.37	0.03	-	0.19	0.53	0.03	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.77	22.09	9.59	11.05	13.61	15.96	10.85	62.02	40.00	18.70	26.89	20.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.84	-
FeO	27.80	25.88	7.23	6.38	12.51	11.88	12.43	0.61	0.84	20.10	-	0.48
MnO	1.31	0.73	0.07	0.01	0.11	0.14	0.00	-	-	0.53	0.07	-
MgO	3.13	4.66	7.87	7.16	11.47	10.94	9.03	-	0.13	10.45	0.06	-
CaO	8.49	8.65	11.79	10.55	7.10	6.85	1.02	-	0.21	-	22.92	0.89
Na <sub>2</sub> O	-	-	7.15	7.23	4.17	5.31	6.75	-	6.63	0.30	-	11.47
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0.44	0.57	0.02	-	0.76	9.70	-	-
Si	3.021	3.000	2.018	2.033	6.734	6.538	7.908	1.000	6.054	5.539	3.226	2.924
Al (IV)	-	-	-	-	1.246	1.462	0.092	-	1.946	2.461	-	1.064
Al (VI)	1.988	1.995	0.394	0.463	1.023	1.213	1.664	1.990	3.958	0.829	2.605	-
Ti	-	-	0.002	0.003	0.043	0.040	0.003	-	0.018	0.059	0.002	-
Fe <sub>3</sub>	-	-	0.104	0.037	0.762	0.516	0.545	-	-	-	0.608	-
Fe <sub>2</sub>	1.781	1.647	0.147	0.153	0.732	0.871	0.884	0.014	0.088	2.509	-	0.018
Mn	0.087	0.048	0.002	-	0.013	0.018	-	-	-	0.067	0.005	-
Mg	0.364	0.539	0.417	0.381	2.430	2.319	1.850	-	0.024	2.325	0.008	-
Ca	0.709	0.718	0.450	0.412	1.080	1.044	0.151	-	0.028	-	2.017	0.043
Na	-	-	0.493	0.509	1.151	1.463	1.799	-	1.609	0.087	-	0.992
K	-	-	-	-	0.079	0.105	0.003	-	0.121	1.847	-	-

#### 3.1.-Analytical techniques

The microprobe analyses were carried out at the Central Geological Survey of Prague using ARL-EMX and ARL-SEM-Q

instruments and at the Mineralogisk-Geologisk Museum of Oslo, using an ARL-EMX analyzer fitted with a Link energy-dispersive analytical system. Standards included pure metal, synthetic oxides and

natural minerals.

3.2.-Garnets

The garnet analyses in table 1 are average values of the three representative cores and rims analyses. The total Fe was calculated as FeO, since the analyses of four mineral separates give Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> values of less than 1%. The chemical composition of the garnets shows that they are higher than 50% in almandine content, as might be expected of garnets occurring in eclogitic rocks of ophiolitic affinity (Coleman et al.,1965; Smulikowski, 1965). The composition of a high number of analyzed garnets is represented in Figs. 3 and 4.

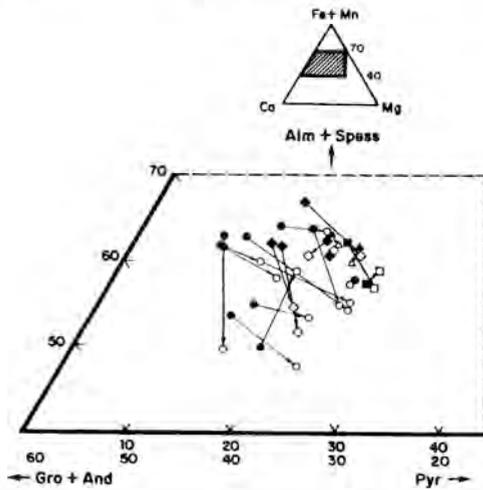


Fig 3.- Compositional zoning of garnets. Symbols for localities: diamond= Camarate; triangle= Cauchiles; circle= Puntal de la Caldera; square= Soportujar. Solid symbols= garnet cores; open symbols = garnet rims.

The more Mg-rich and Fe-poor garnets are those from the Soportujar amphibolitized eclogite, those with the highest Ca content are from the Puntal de la Caldera amphibole-eclogites and the most ferruginous are those from the Puntal de la Caldera amphibole-eclogites and from the Camarate

amphibolitized eclogites. The chemical peculiarities of the garnets are controlled by the bulk composition of the host rocks, and also by the thermodynamic conditions of their formation (Fediukova, 1973). Fig. 4 shows that the Pyr/Alm ratio is a function of the MgO/MgO+FeO = [Mg] of the host rocks and that for zoned garnets this ratio increases towards the rims, presumably due to changes in the P-T conditions.

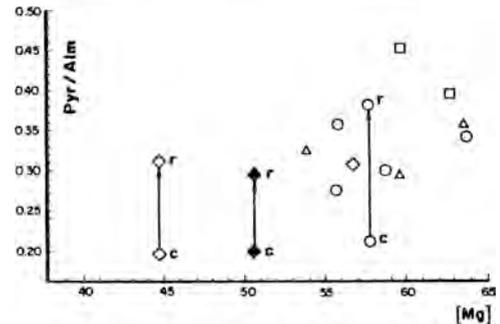


Fig 4.- Diagram showing the Pyr/Alm ratio in the garnets of the Sierra Nevada eclogites compared to the MgO/MgO+FeO=[Mg] ratio of the bulk rock. The arrows show the Pyr/Alm ratio increase from core(c) to rim(r) of each zoned garnet. Symbols for localities as in Fig 3.

The compositional zoning of the Sierra Nevada garnets is not very pronounced. It is represented in the enlarged part of the garnet-end-member diagram (Fig.3). The Mg content tends to increase towards the rims. Three cases of an apparent reversal in this trend were analyzed but these values are within the limit of analytical error. The garnet cores are enriched in Fe and Ca. The differences between core and rim compositions are most conspicuous in garnet from the Puntal de la Caldera amphibole-eclogites, with a maximum difference of up to 15% of grossularite + andradite and /or pyrope. The average pyrope content of garnets from all the localities is 13% for the cores and 21% for the rims. The garnets from both the amphibolitized and the amphibole-

eclogites at Soportujar and Cauchiles are almost unzoned.

The average Mn contents are low but differences do exist in the Mn content between some rims and cores (Table 1). The garnet cores are frequently enriched in Mn, giving the classic "bell shaped" diagram. The origin and significance of the compositional zoning patterns are summarized by Tracy (1982). Among the processes indicated are: growth-fractionation during prograde metamorphism, which would account for the bell-shape of the Mn, diffusion and reaction exchange, depletion and changes in P and T conditions. The depletion of Mn in the rims of the Sierra Nevada garnets cannot be entirely explained by fractionation-depletion and/or by diffusion models alone, and it points to growth during a progressive metamorphism from A to B stages, (see also Velilla, 1983).

The maximum Fe in the garnet cores differs from the usual type of zoning. The decrease in Ca and increase in Mg at the rims suggests that both temperature and pressure were higher during the growth of the rims. This is also consistent with the increased jadeite content of the coexisting pyroxene.

The Soportujar and Cauchiles garnets were partly homogenized during the metamorphic events. The degree of homogenization, i.e. the lack of preserved zoning, is probably related to the length of time that the rocks were subject to P-T changes (Blackburn, 1969; Anderson and Olimpico, 1977; Woodsworth, 1977); this period was short in the Alpine events, and probably also varied locally, as the different KD values indicate.

3.3.-Pyroxenes

The chemical composition of 34 pyroxenes is shown in Fig. 5a and 5b, and some representative analyses are given in Table 1. The pyroxene end-members have been calculated according to Cawthorn and

Collerson's method (1974).

In the enlarged section of the Ca-Mg-Fe triangle (Fig.5a) the Ca-pyroxenes can be seen to plot within the augite and the salite groups. The pyroxenes from different localities differ in composition; those with the highest calcium variations come from the Puntal de la Caldera amphibole-eclogites, while those with the highest Fe content are from the Cauchiles amphibole-eclogites, and those with the lowest from the Puntal de la Caldera.

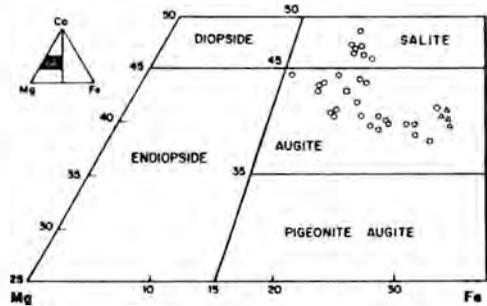


Fig. 5a.- Chemical composition of clinopyroxenes. Symbols for localities as in Fig. 3.

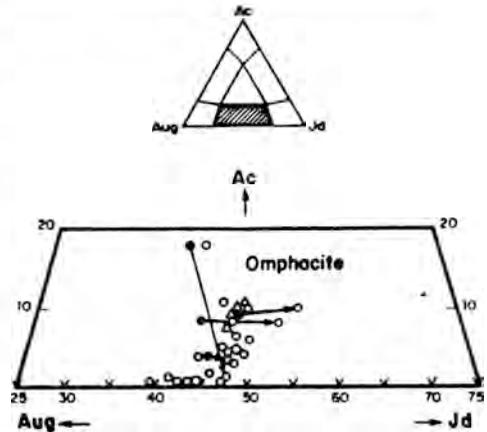


Fig 5b.- Clinopyroxenes plotted on the classification diagram of Essene and Fyfe (1967). Symbols for localities as in Fig 3. For some zoned omphacites the core is represented by solid and the rim by open symbols.

The chemical composition of the pyroxenes is classified on the basis of the sodium content in Essene and Fyfe's (1967) diagram. All the pyroxenes are relatively rich in Na, with an average of 7%  $\text{Na}_2\text{O}$ . They are omphacites, with the jadeite content ranging from 35% to 50%. These omphacites are fairly homogeneous, except for some samples, such as those from the Puntal de la Caldera, plotted in Fig.5b, which show a variation in jadeite content from core to rim of up to 15%. The aegyrine content also varies from 0% to 17%, even in samples from the same outcrop. The average composition of these omphacites is Jd44 - Aug50 - Ac6.

The zoned pyroxenes show increase in the jadeite content from the core towards the rim indicating a rise in pressure after the early nucleation of the omphacite, i.e. from the A to B stage (Fig.2 and 8). This agrees with the zoning patterns of the majority of the garnets (an increase in Pyr content from core to rim). Gomez Pugnaire and Fernandez Soler (1987) report an inverse zonation for the omphacite from the Nevado-Filábride metabasites of the Sierra de Baza, with jadeite decreasing from cores to rims, despite of which they argue for an increase in pressure during the eclogitic stage.

### 3.4.-Amphiboles

The chemical composition of 28 amphiboles from the Sierra Nevada eclogites is plotted in Fig.6a (Na versus Ca atoms per formula unit), and the average of the more abundant representative analyses are shown in Table 1. The structural formulae and  $\text{Fe}_3/\text{Fe}_2$  proportions were determined by the method of Robinson et al.(1982).

The amphiboles can be divided into four types according to Leake (1978).

1.- Sodic-amphiboles, with  $\text{NaB} = 1.85$  to  $1.86$ ,  $(\text{Na}+\text{K})\text{A} = 0$ ,  $\text{Fe}_3/\text{Fe}_2 = 0.1$  to  $0.3$  and  $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}_2 = 0.61$  to  $0.74$ , correspond

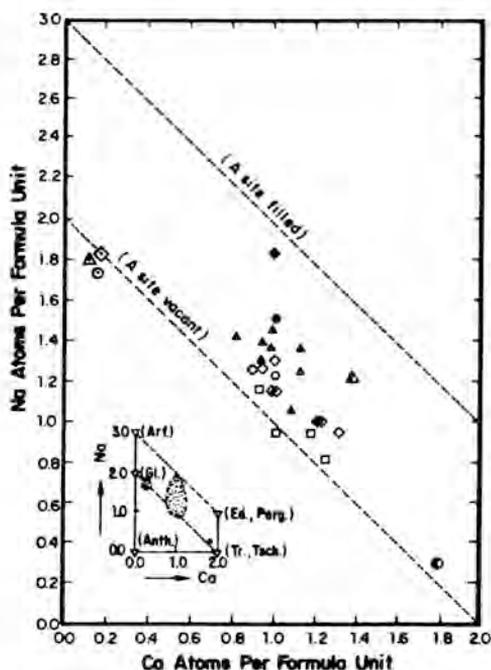


Fig 6a.- Proportions of Na and Ca atoms per formula unit in the analysed amphiboles. Symbols for localities as in Fig 3. Symbols containing a dot= glaucophanes; open symbols= barroisites; solid symbols= Mg-kataphorites; half-solid triangle= hastingsite; half-solid circle= actinolite.

to the glaucophane type. These represent about 10% of the Sierra Nevada metabasites amphiboles.

2.- Sodic-calcic amphiboles of subgroup A with  $\text{NaB}$  between  $0.69$  and  $1.18$ ,  $(\text{Na}+\text{K})\text{A} = 0.13$  to  $0.47$ , corresponding to barroisitic type and representing about 70% of the Sierra Nevada amphiboles, are plotted in Figs. 6a and 6b. The barroisites are almost uniform in composition although those from Soportujar and some of those from Camarate are slightly different in composition, containing less Na and relatively more Ca compared to the others.

3.- Sodic-calcic amphiboles of the subgroup

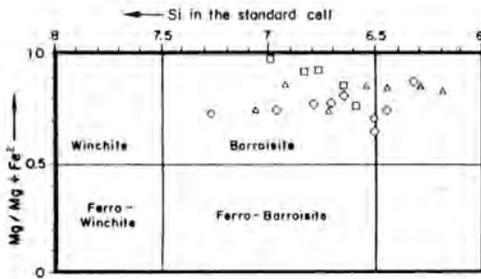


Fig 6b.- Plot of barroisitic amphiboles in Leake's diagram (1978). Symbols for localities as in Fig 4.

B, with  $\text{NaB} = 0.87$  to  $1.005$ ,  $(\text{Na}+\text{K})\text{A} = 0.51$  to  $0.91$  represent about 13% of the Sierra Nevada amphiboles. They belong to the Mg-kataphorite type with  $\text{Si} = 6.53$  to  $6.89$  and  $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}2 = 0.6$  to  $0.76$ , and their average chemical composition is represented in table 1. They all have approximately the same composition, although those from Cauchiles have a slightly higher Al content compared to those from Camarate and a higher Na content (up to about 1.84). They are plotted in figures 6a.

4.- Calcic-amphiboles with  $(\text{Ca}+\text{Na})\text{B} = 2$  and  $\text{NaB} = 0.614$  are the least abundant. They correspond to the hastingsite type with  $(\text{Na}+\text{K})\text{A} = 0.69$ ,  $\text{Fe}3 > \text{AlVI}$  and  $\text{Ti} = 0.06$ , and also to the actinolite type with  $(\text{Na}+\text{K})\text{A} = 0.121$ ,  $\text{Ti} = 0.013$  and  $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}2 = 0.85$ . They are plotted in Fig. 6a, and each represents about 3% of the total Sierra Nevada amphiboles.

When the various Sierra Nevada amphibole types are plotted in the Brown's (1977) diagram (Fig 13 in Puga et al. in press b) it can be seen that they fall into three groups, each corresponding to different stages of blastesis indicated in Fig 2. The scarce remains of glaucophane, which formed in the eo-Alpine retrograde stage under glaucophane-schist facies conditions (Fig.2 and 8), plot in the upper-left-hand corner of the diagram,

corresponding to conditions of low temperatures and pressures of about 7 kbar. kelyphytic amphibole coronas, surrounding olivine embedded in plagioclase, were the usual nucleation domains of the late coronitic garnets and essential for their development. This fact, together with the abundance of similar garnet coronas in the Sierra Nevada eclogites, imply that the igneous plagioclase was not transformed to lawsonite but maintained its contacts with the olivine during the prograde metamorphism previous to stage A. At these contact zones kelyphytic amphiboles developed first, followed by garnet coronas, whereas the remaining plagioclase subsequently replaced by sericite and clinozoisite (Curve 10, Fig 8).

**Garnet** with a coronitic texture is only present in the eclogites derived from lithotypes containing olivine (Photo 1). In the other eclogites it forms porphyroblasts from one to several millimetres in diameter, idiomorphic or hypidiomorphic, and often containing subparallel or helicitic rutile, omphacite and/or glaucophane inclusions. Many garnets have rims richer in inclusions (photo 5), which follow an internal schistosity, generally oblique to and less marked than the external one. Some zoned garnets have subidiomorphic cores with fractures filled in by omphacite and glaucophane.

The garnet in the (AGG) forms also porphyroblasts abundant and up to one centimetre in diameter. They are frequently hypidiomorphic and contain numerous inclusions of rutile and glaucophane, minor clinozoisite and white mica, and occasional clinohumite. Some garnets show fractures, infilled by hastingsite or barroisite-rimmed glaucophane, or are even cataclased (photo 6).

The metabasite garnets developed during the eo-Alpine event (Fig 2), while the Alpine s.s. event, which took place under Ab-Ep-

amphibolite and greenschist facies conditions, produced no garnets contrary to the assumptions of Gomez Pugnare and Fernandez Soler (1987). By the opposite, the garnets in the Alpine s.s. event were generally

more or less replaced, and occasionally pseudomorphosed by barroisite-epidote-albite-ore- phyllosilicates (photo 7) or albite-chlorite-green biotite-ore assemblages in the Alpine s.s. event.

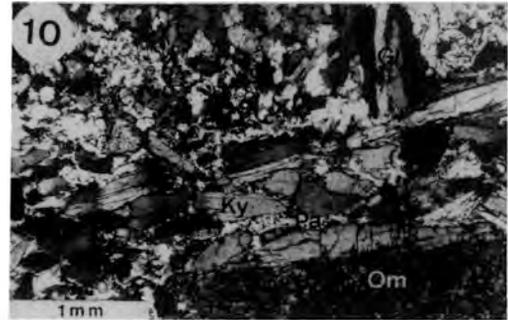
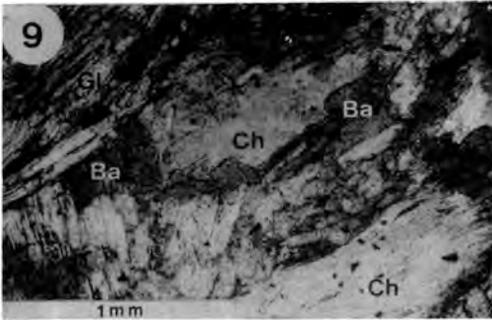
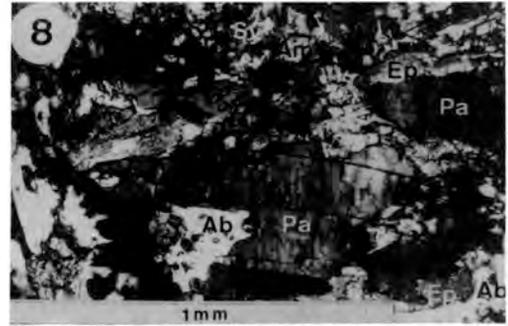
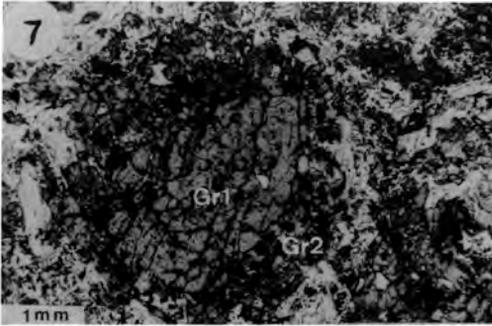


Photo 7.- Zoned Eo-Alpine garnet with a reaction border composed of the Alpine s.s. association: pistacite, ores, white mica, barroisite and minor quantities of chlorite, green biotite and albite. The enveloping matrix is composed of the same Alpine association with a symplectitic and poikiloblastic texture. Plane polarized light.

Photo 8.- Xenomorphic phenoblast of Eo-Alpine paragonite overgrown by a thin rim of Alpine pistacite. The paragonite is also partially transformed into poikiloblastic albite with epidote inclusions (bottom left of the paragonite phenoblast). The matrix is composed of barroisite, either idiomorphic or making symplectitic intergrowths with albite, epidote and ores. Crossed polarizers.

Photo 9.- Variesly oriented chlorite porphyroblasts (Ch), pseudomorphosing Eo-Alpine white mica, transformed along their periphery and within fractures into Alpine barroisite. The nematoblastic matrix is composed essentially of Eo-Alpine glaucophane, regrown by Alpine barroisite, together with minor amounts of epidote, ores and phyllosilicates. Plane polarized light.

Photo 10.- Kyanite and paragonite vein formed during the retrograde C stage of the Eo-Alpine event, cutting another vein composed of glaucophane (at the top right), and an omphacite porphyroblast, speckled by rutile, pseudomorphosing an igneous augite (at the bottom right). Crossed polarizers.

**Omphacite** porphyroblasts has been described as replacement of igneous olivine and clinopyroxene (photos 1 and 2). Omphacite also grew, during the eclogitic eo-Alpine phases, forming small, oriented prisms, in stable coexistence with Na-amphibole, in the matrix of some (E) and (AOF) (photo 1). It is frequently zoned with more jadeite content towards the rims, indicating an increase of pressure from stage A to B (Fig. 2 and 8). These omphacite prisms are partly included in the garnets especially in their overgrowth zones (photo 5), and are less markedly oriented within the poeciloblasts and their pressure shadows than in the matrix of the rocks, where they are reoriented according to the Alpine foliation.

The **rutile** in the (E) and the (AOF) often forms aggregates, up to 2 mm long, that replace igneous ilmenite crystals. These aggregates are usually flattened into thin elongated lenses parallel to the foliation. Some rutile has originated by exsolution from titanium-bearing igneous pyroxene and, more rarely, from intercumulus biotite and amphibole (Morten et al., 1987).

In the matrix of the (AE) the rutile grains are larger than those included in the garnet poeciloblasts of the eclogitic parageneses, indicating that some rutile recrystallized during the amphibolitic stage D (Fig 2 and 8). Nonetheless, the rutile of other (AE) and (AOF) was overgrown by sphene during this same stage.

**White mica** is present in the (AGG) and in some (E) and (AE) as xenomorphic phenoblasts without preferred orientation (photo 8), and also as small crystals making up part of the rock matrix and oriented according to the more conspicuous Alpine foliation. These paragonitic and, less frequently, phengitic phenoblasts were formed during the A and B eclogitic stages (Fig 2 and 8), and epidotes have frequently nucleated to form a rim around them (photo

8). They often contain tiny rutile inclusions, smaller than those of the rock matrix, and may be partially replaced by Mg-chlorite overgrown by barroisite. The replacement of mica by chlorite may have occurred during the retrograde stage C of the eo-Alpine event and the partial transformation of this chlorite by barroisite along fissures and on its periphery (Photo 9) must have taken place during the transition towards stage D of the Alpine s.s. event (Fig 2).

The white mica of the matrix, recrystallized or newly formed during stage D, was partially replaced by green biotite, as a result of the later greenschist-facies metamorphic stage. This white mica may be isoclinally folded in some (AE), in which it is an abundant mineral.

**Kyanite** occurs in some of the eclogites and related rocks in the Puntal de la Caldera outcrop where it forms veinlets, several millimetres thick, which cut across other similarly sized veins of Na-amphibole (photo 10). The kyanite is folded but its deformation is weaker than that of the omphacite 1 porphyroclasts in the same rocks. This indicates that the kyanite developed after the deformational intra-eclogitic stage (Fig 2).

Bearing in mind that the  $Al_2O_3$ -content of the kyanite-bearing eclogites from the Puntal de la Caldera is within the average of the other Sierra Nevada eclogites (Table 1 in Puga et al., in press b), the occurrence of this mineral in veinlets and the fact that the host rocks of this outcrop are kyanite-rich micaschists, all suggests a metasomatic origin for this mineral. This metasomatism must have occurred during the retrograde C stage of the eo-Alpine event. Nevertheless, the presence of occasional tiny crystals in the periphery of plagioclase pseudomorphs from the same outcrop suggests that small quantities of kyanite may have formed during the prograde stage A, as a breakdown product of pre-existing lawsonite.

**Humite** is a very rare mineral in the Sierra Nevada eclogites (Puga et al., in press b, Fig 9). It is a clinohumite, yellow and very pleochroic because of its iron content, which must have formed during the eclogitic stages A or B as it is included in some garnets of the (AGG). It is also a minor component in some (AE), where it forms part of the omphacite aggregates that replaced the igneous olivine.

**Amphiboles** formed in minor quantities in the Sierra Nevada eclogitic rocks, during the eo-Alpine event, with the exception of the (GG). During the Alpine s.s. event, on the other hand, they were abundantly formed in all the eclogitic rocks originating the (AE), (AOF) and (AGG). The eo-Alpine amphibole is a glaucophane, whereas the Alpine s.s. amphiboles are barroisite and minor Mg-kataphorite, hastingsite and actinolite (Fig 2).

The **glaucophane** first grew during the prograde development towards the A stage, as it forms inclusions within the core of the garnet porphyroblasts in the (GG) and the (E). It also formed during and after the intra-eclogitic deformational stage, filling microfractures in the garnet cores together with omphacite. This amphibole occurs mainly as xenomorphic cores, up to 0.5 mm long, overgrown by barroisite, in the matrix of the (AGG) (Photo 6) and in some (AE) and (E) (Photo 2).

**Barroisite** is by far the most abundant amphibole in the eclogites and related rocks of the Sierra Nevada. In some samples it is accompanied by minor quantities of green **Mg-kataphorite**. Both these amphiboles were formed during the amphibolitic stage of the Alpine metamorphic event alone. They frequently form subparallel oriented prisms, sometimes with Na-amphibole cores, defining the conspicuous Alpine s.s. schistosity in these rocks (Photo 6). Barroisite may also be present as crystal aggregates, without preferred orientation, where it replaces eo-Alpine minerals such as garnet

(Photo 7) and omphacite (Photo 2) and, less frequently, white mica, chlorite and sericite.

**Hastingsite**, is even less abundant in these rocks than the Mg-kataphorite and occurs, also in association with barroisite, especially as a transformation product of some garnets.

**Actinolite** associated with chlorite occurs in some (AGG) and (AE), replacing barroisite and garnet; this points to the existence of a later retrograde stage (E in Fig. 2 and 8) in greenschist-facies conditions.

**Epidote** minerals are present in the majority of the Sierra Nevada eclogites. Clinzoisite predominates in the eo-Alpine event and pistacite in the Alpine s.s. event, but both minerals may coexist in the same rocks during stages C and D (Fig. 2).

**Zoisite** occurs only occasionally. It is included within some eclogite-garnet cores, which suggests that it formed during the evolution path towards stage A (Fig. 2). It also occurs as a minor phase in some plagioclase pseudomorphs.

**Albite** is found in all the types of rocks belonging to the eclogite outcrops, although it is more abundant in the (AE) and (AOF). This mineral first formed during stage D, together with barroisite, but it continues to crystallize during the retrograde stage E. It commonly forms a symplectitic intergrowth with barroisite replacing eo-Alpine omphacite (Photo 2). It is also common, together with other minerals, as a replacement of garnets and igneous plagioclase (Photo 4). Albite forms also poikiloblasts of up to several millimetres in the (AE) and (AOF) matrix.

The **ores** in these rocks, mainly magnetite, always constitute minor phases. They developed during the D and E Alpine stages, although their formation may have started during the previous eo-Alpine stage C

(Fig.2). They occur as a by-product of garnet replacement, together with albite and phyllosilicates, and also in the matrix of the rocks in which the amphibolitic paragenesis developed. During stage E ores are also found associated with albite, quartz and chlorite, filling fissures that cut across the Alpine schistosity. The magnetite is partially transformed into hematite.

The barroisites, together with the Mg-kataphorites and hastingsites, originated in the prograde metamorphic stage of the Alpine s.s. event, make up a band to which would correspond intermediate temperatures and about 9 Kbar of pressure. Lastly, the actinolite produced by diaphthoresis of barroisitic amphibole, plots in Brown's diagram in an area corresponding to low temperatures and 3 Kbar, which would agree with this amphibole having originated during the E retrograde stage of the Alpine s.s. event (Fig. 2 and 8).

### 3.5.-Other minerals

We have also analyzed one white mica and one kyanite crystal, both minerals attributable to the retrograde C stage of the eo-Alpine event; two epidotes and one albite from the prograde D stage of the Alpine s.s. event, and one biotite formed during the retrograde E stage of this same event. The results are given in table 1.

The **kyanite**, from an eclogite of the Puntal de la Caldera outcrop, is part of the vein shown in photo 10. The composition of this kyanite is close to stoichiometric  $Al_2SiO_5$ . Its cation sum is 3.004 based on one formula unit. A small quantity of Fe (0.014) is present, substituting the octahedrally coordinated aluminium.

The **white mica** constitutes a phenoblast, similar to that rimmed by epidote that appears in photo 8. This mica occurs in an amphibolitized eclogite from the Camarate

outcrop. Its composition, based on the Na:K:Ca ratios, is paragonite, with 6.9% muscovite and 1.6% margarite components

One of the **epidotes** analyzed forms a rim around the white mica described above (Photo 8); the other is associated with albite and barroisite as transformation products of a garnet rim during the prograde stage of the Alpine s.s. event, in an amphibole-eclogite from the Camarate outcrop. The composition of both corresponds to an intermediate term between pistacite and clinozoisite, in the following ranges: pistacite = 57.4% to 54.9%, clinozoisite = 41.8% to 44.9%, and piemontite = 0.7% to 0.2%.

The **albite**, paragenetic to the previously described epidote, has the following composition: albite = 95.9%, anorthite = 4.1%. This crystal contains no potassium and very little FeO (0.48%).

The **biotite** is a green aluminous biotite with Mg/Mg+Fe<sub>2</sub> ratios of 0.18 and was formed as a late product of the Alpine transformation of garnets and barroisites in the amphibole-eclogite from the Camarate outcrop.

### 3.6.-Distribution coefficients (KD)

The distribution coefficients (KD) of Fe<sub>2</sub>/Mg between coexisting clinopyroxene and garnet depend on temperature and pressure (Banno, 1970) and also on the calcium content of the garnets (Ellis and Green, 1979; Brown and Forbes, 1986). Experimental values relating the KD Fe-Mg with T and P have been obtained for garnet-clinopyroxene pairs by Raheim and Green (1974) and Ellis and Green (1979), and applied to natural eclogites by Ryburn et al. (1975), Desmons and Ghent (1977), Evans et al. (1979), Oberhänsli (1980), Graham and Powell (1984) and Ghent et al. (1987) among others. The temperature values obtained from Raheim and Green's geothermometer are lower than those from Ellis and Green's.

There has been repeated recent criticism of Ellis and Green's geothermometer, however the comparison of oxygen isotope thermometry with garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometry has shown reasonable agreement (e.g. Mathews and Schliedstedt, 1984). On the other hand Brown and Forbes (1986) found a strong correlation between XCa in garnet and Ln KD, and argument that the temperature estimates are too high for garnets with XCa > 0.30. The garnets from the present study, used in thermometry, have XCa = 0.18-0.29.

Another problem attached to these geothermometers is that posed by the relative distribution of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> from the total Fe obtained with the microprobe analyses. In the analyses of clinopyroxene we used Cawthorn and Collerson's method (1974) and for garnet we have taken all the iron to be Fe<sup>2+</sup>. The clinopyroxene and garnet pairs analysed were, mainly in-contact rims, but some of the

cores have also been analysed in order to study the temperature variation during the eclogitic stage. In plots of the distribution coefficients of the pairs which appear most clearly to have attained equilibrium, the KD values vary from 34.3 to 11.2, (Fig 7). Nevertheless, some other values obtained correspond to values as low as KD = 5.2. The corresponding temperature ranges are drawn with a solid line for Ellis and Green's geothermometer and a dashed line for Raheim and Green's (Fig.8).

The KD values for the garnet-clinopyroxene pairs decrease outwards, indicating an increase in T during the blastesis under eclogitic-facies conditions. A similar outward decrease in the KD values has been reported in eclogites coming from various high-pressure terrains, such as California (Ryburn et al. 1975), the Sesia Lanzo zone of the Alps (Desmons and Ghent, 1977) and other Nevado-filábrides eclogites from the Sierra de Baza (Gomez Pugnair y Fernandez Soler, 1987). Figure 7 shows a comparison between the California and Sesia-Lanzo KD values and those obtained from the Sierra Nevada eclogites. The greater discrepancies between the core and rim KD values in the Sierra Nevada eclogites might be due to a higher degree of zoning both in the pyroxenes and in the garnets, indicating a wider range in P and T from the beginning to the end of the crystallization process under eclogitic conditions (stages A and B, Fig.8). For a jadeite content of 40% (curve 6, Fig.8) corresponding to stage A, the KD values according to Ellis and Green, indicate about 10 kbar and 470°C, and according to Raheim and Green 9 kbar and 400°C. During the subsequent B stage, in which the jadeite content reached 50%, the P-T conditions for a KD of 11.2 were about 16 Kbar and 640°C according to Ellis and Green and 15 Kbar and 600°C according to Raheim and Green.

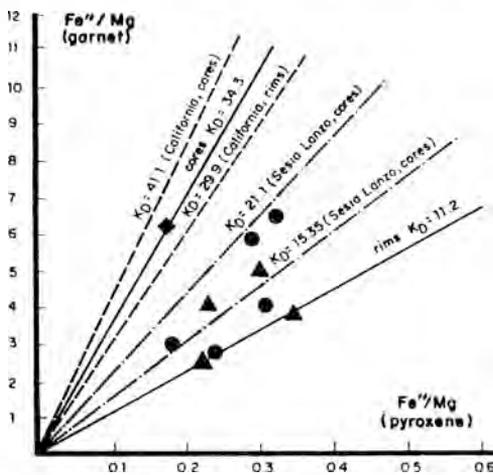


Fig 7.- Fe<sup>2+</sup>/Mg distribution coefficient (KD) for coexisting omphacites and garnets from the Sierra Nevada eclogites. Symbols for localities: solid diamond= Camarate; dots= Puntal de la Caldera; solid triangle= Cauchiles. KD values of California eclogites by Ryburn et al. (1975) and of Sesia-Lanzo eclogites by Desmons and Ghent (1977).

#### 4. Successive mineral parageneses

It can be deduced from the previous sections

that the characteristic minerals of the **eclogitic stage** are: Omphacite (Jd 35-50), almandine (pyr 10-20), rutile and subordinate quantities of hydrous minerals, mainly glaucophane and minor clinozoisite, white mica and probably lawsonite. The minerals that grew during eclogitic stage A, especially omphacite and garnet, were affected by intense tectonization. The mineral phases belonging to stage B were formed during and after this deformational stage and overgrew the previous garnet and omphacite, or else made a second generation of these phases in the matrix of the rock, among the prophyroclasts of the previous one. During this stage both the pyrope content of the garnet and the jadeite content of the omphacite increased.

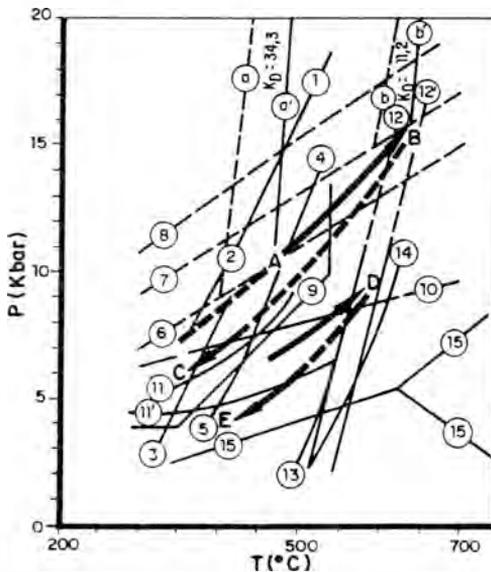


Fig 8.- P-T diagram showing the experimentally determined and calculated equilibrium curves, together with the estimated metamorphic conditions during the formation of the eclogites and related rocks of the Sierra Nevada Complex. Arrows indicate probable prograde and retrograde paths for Eo-Alpine and Alpine metamorphic events. A, B and C are the successive metamorphic stages distinguished in the eo-

Alpine event. D and E are the stages corresponding to the Alpine s.s. event. Encircled numbers on the curves correspond to the following reactions: (1-2)  $Law+Jd=Zoi+Pa+Q+H_2O$ ; (3)  $5Law=2Zoi+Ma+2Q+8H_2O$  (Nitsch, 1974); (4)  $Law=Zoi+Ky+Q+fluid$  (Newton and Kennedy, 1963); (5)  $Law=An+fluid$  (Newton and Kennedy, 1963); (6)  $Ab+Di=Onf(Jd40)+Q$  (Kushiro, 1969); (7)  $Ab+Di=Onf(Jd50)+Q$  (Kushiro, 1969); (8)  $Ab=Jd+Q$  (Kushiro, 1969); (9) Glaucophane stability field (Maresh, 1977); (10)  $4An+Ab+2H_2O=Pa+2Zoi+2Q$  (Franz and Althaus, 1977); (11-11') Barroisitic amphibole stability field (Ernst, 1979); (12-12') Chloritoid and staurolite co-existence field (Hoschek, 1969); (13)  $S=6Fo+T+9H_2O$  (Scarfe and Wyllie, 1967); (14) upper stability of antigorite (Evans et al., 1976); (15)  $And=Ky=Sill$  (Richardson et al., 1969), a and a' = minimum estimated temperature deduced from  $KD(Fe_2/Mg)$  for the cores of omphacite-garnet pairs at stage A, according to Raheim and Green's (1974) and Ellis and Green's (1979) geothermometers respectively; b and b' = maximum estimated temperature for stage B, deduced from the Fe-Mg distribution in omphacite-garnet rim pairs, according to the same authors.

The hydrous phases formed during the prograde path towards the A stage, such as epidote and glaucophane included in omphacite and garnet, and lawsonite coming from the igneous plagioclase, indicate the presence of a fluid phase. This may be explained by the existence in the precursor rocks of hydrous igneous phases (biotite and/or amphibole), which has been preserved either as intercumulus minerals in some less-transformed metabasites of the same complex (Morten et al., 1987), or else as infilling of vesicles and fissures produced by an ocean-floor metamorphism (Bodinier et al., 1987; Puga et al., in press a).

The mineral associations and textures of the Alpine s.s. event, in which two blastesis stages may be distinguished, were superimposed on those of the eo-Alpine s.s. event (Fig. 2). In **amphibolitic stage D** the preexisting eclogitic minerals, and those formed during the retrogression toward stage C, became unstable and were substituted by a barroisite-albite-epidote-sphene association. White mica, ores, Mg-kataphorite and hastingsite were also formed in lesser quantities. In the final retrograde E stage the barroisite became unstable, forming actinolite, and the garnets were transformed into chlorite, green biotite, ores, pistacite and albite, thus originating a greenschist-facies paragenesis.

### 5. Physical conditions of metamorphism and concluding remarks

Bearing in mind the mineral parageneses described above and the experimental evidence concerning phase equilibrium, it is possible to make certain inferences about the physical conditions that prevailed in each of the successive stages of blastesis. In Fig. 8 the P and T conditions deduced for the different blastesis stages and the P-T-t path for the eo-Alpine and Alpine s.s. events, originated by a double subduction-surrection process (Puga and Diaz de Federico, 1976, Puga et al., in press b), are shown.

The equilibrium curves selected and represented in Fig. 8 correspond to the thermodynamically better-known eclogite minerals and give some idea as to the genetic conditions of these rocks. Thus, curves 1 to 3 would indicate the breakdown conditions for the presumed lawsonite, originated during the initial prograde metamorphism toward stage A at the beginning of the eo-Alpine subduction. Curves 1-2, which assume the coexistence of jadeite and lawsonite formed from plagioclase, would give place to an association of zoisite and paragonite through the reaction  $Law + Jd = Zoi + Pa + Q + H_2O$ .

Curve 3 does not require the existence of jadeite and indicates lawsonite breakdown conditions, forming margarite instead of paragonite by means of the reaction  $4 Law = 2Zoi + Ma + 2Q + 8 H_2O$ . Curve 4 would represent the breakdown of lawsonite at the beginning of the eclogitic stage A, producing zoisite plus kyanite. This association, found at the periphery of some plagioclase pseudomorphs, may have been formed through the reaction  $Law = Zoi + Ky + Q + fluid$ . Curves a and a' represent the temperature ranges corresponding to the highest values of  $K_d Fe/Mg$  obtained for the cores of coexistent omphacite and garnet during stage A, using Raheim and Green's and Ellis and Green's geothermometers respectively. The intersections of these curves with curve 6, corresponding to omphacite with 40% jadeite, in the pyroxene cores, indicate about 10 Kbar and 470°C (according to Ellis and Green's geothermometer) or some 9 Kbar and 400°C (according to that of Raheim and Green).

The  $K_d Fe/Mg$  curves for the coexistent omphacite and garnet rims are represented in Fig. 8 by the b and b' curves (according to Raheim and Green's, and to Ellis and Green's geothermometer respectively), and denote the temperature ranges for the climax of the eclogitic B stage. The intersection of these curves with curve 7, corresponding to the omphacite with 50% jadeite at the clinopyroxene rims, would indicate thermodynamic conditions of about 16 Kbar and 640°C, according to Ellis and Green geothermometer, and of 15 Kbar and 600°C, according to Raheim and Green.

These thermodynamic conditions deduced for the climax of the eo-Alpine metamorphic event are in accordance with the stability of antigorite in the serpentinites associated with these metabasites (curves 13 and 14), and also with the coexistent chloritoid and staurolite in the Sierra Nevada micaschists, which must have been metamorphosed under similar

conditions to those of the ophiolitic nappe.

Glaucophane, the lower stability limit of which is represented by curve 9, was formed during the retrograde metamorphism caused by the eo-Alpine surrection. Some of the scarce remains of this mineral that were not transformed into barroisite during the Alpine s.s. event, have a chemical composition indicating an origin at about 7 Kbar (according to Fig. 13 in Puga et al., in press b) which would have been reached towards the end of the retrograde stage C. In this last part of the C stage the conversion of plagioclase relics to sericite and clinozoisite would have taken place through the hydration reaction  $4An + Ab + 2H_2O = Pa + 2Zoi + Q$  (curve 10).

The development of hydrous minerals both in the retrograde C stage and at the beginning of the prograde path towards stage A, suggest that the Pf during the formation of the Sierra Nevada eclogites was higher than zero and probably approximate to the lithostatic pressure. This fluid phase would be fundamentally aqueous, with a small CO<sub>2</sub> content, as the presence of rutile instead of sphene indicates (Hunt and Kerrick, 1977).

The physical conditions prevalent during the prograde D stage of the Alpine s.s. event, caused by a second subduction process (see Puga and Diaz de Federico, 1976; Puga et al., in press b) correspond to albite-epidote-amphibolite facies that just reached the limit with almandine-amphibolite facies at the metamorphic climax. During this stage Na-Ca amphiboles such as barroisite (the stability field of which is bounded by curves 11 and 11') and, in lesser quantities, Mg-kataphorite developed. The projection of the composition of these amphiboles onto Brown's diagram (Figure 13 in Puga et al., in press b) constitutes a band to which formation conditions of about 9 Kbar would correspond. The climax of this metamorphic stage must have reached a temperature of no more than 580°C, at a pressure of 9 Kbar, in accordance

with the stable persistence of antigorite in the associated serpentinites (curves 13 and 14), and with that of chloritoid along with some staurolite in the micaschists of the same complex (curves 12 and 12').

During the subsequent retrograde path, caused by the second surrection process (see Puga et al., in press b), the albite-epidote-amphibolite facies field was crossed again and stage E was reached; this is situated within the greenschist facies field, and below curve 11' corresponding to the lower stability limit of barroisite. At this stage the barroisite was partially replaced by an actinolite, the chemical composition of which would indicate a formation pressure of about 3 Kbar (Fig. 13, in Puga et al., in press b). The blastesis conditions of stage E persisted within the stability field of kyanite, which is the only polymorph of the aluminium silicates formed in the Sierra Nevada Complex during the whole Alpine orogeny.

The replacement of eo-Alpine anhydrous phases, such as omphacite and garnet, by Alpine hydrous ones, mainly amphibole, epidote and phyllosilicates, either as phenoblasts or as vein infillings, indicates that the Pf increased during the Alpine event. The development of magnetite and hematite during stages D and E, and the presence of sphene instead of rutile during stage D, both indicate that this fluid phase must have been richer in water than that of the eo-Alpine event.

**Acknowledgements:** Dr. J. Desmons (Nancy) and Dr. R.L. Torres-Roldan (Granada) are thanked for critical reading of the manuscript. The authors would like to acknowledge the support received from their Research Institutions: CSIC (Spain), Geological Survey (Czechoslovakia) and CNR (Italy). This study was partly financed by Project PB85/0408 (CAICYT, Spain).

## References

- ANDERSON, D.E. AND OLIMPIO, J.C. (1977): Progressive homogenization of metamorphic garnets, South Morar, Scotland: Evidence for volume diffusion. *Canadian Mineral.* 15, 205-216.
- BANNO, S. (1970): Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin. *Phys. Earth Planet. Interiors.* 3, 405-521.
- BLACKBURN, W.H. (1969): Zoned and unzoned garnets from the Grenville Gneisses around Gananoque, Ontario. *Canadian Mineral.* 9, 691-698.
- BODINIER, J.-L., MORTEN, L., PUGA, E. and DIAZ DE FEDERICO, A. (1987): Geochemistry of metabasites from the Nevado-Filabride Complex, Betic Cordilleras, Spain: Relics of a dismembered ophiolitic sequence. *Lithos.* 20, 235-245.
- BROWN, E.H. (1977): The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrol.* 18, 53-72.
- BROWN, E.H. and FORBES, R.A. (1986): Phase petrology of eclogitic rocks in the Fairbanks District, Alaska. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 164, 155-167.
- CAWTHORN, R.G. and COLLERSON, K.D. (1974): The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *Am. Mineral.* 59, 1203-1208.
- COLEMAN, R.G., LEE, D.E., BEATTY, L.B. and BRANNOCK, W.W. (1965): Eclogites and eclogites: their differences and similarities. *Geol. Soc. Am. Bull.* 76, 483-508.
- DESMONS, J. and GHENT, D. (1977): Chemistry, zonation and distribution coefficients of elements in eclogitic minerals from the eastern Sesia Unit, Italian Western Alps. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 57, 397-411.
- ELLIS, D.J. and GREEN, D.H. (1979): An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.* 71, 13-21.
- ERNST, W.G. (1979): Coexisting sodic and calcic amphiboles from high-pressure metamorphic belts and the stability of barroisite amphibole. *Mineral. Mag.* 43, 269-278.
- ESSENE, E.J. and FYFE, W.S. (1967): Omphacite in Californian metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63, 621-640.
- EVANS, B.W., JOHANNES W, OTERDOOM H. TROMMSDORFF V. (1976): Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweiz. mineral petrogr. Mitt.* 56, 79-93.
- FEDIUKOVA, E. (1973): Zoning of garnets in the rocks from Moldanubicum. (in czech, english summary). *Sbornik Geol. ved. G.* 24: 7-72.
- FRANZ, G. and ALTHAUS, E. (1977): The stability relations of the paragenesis paragonite-zoisite-quartz. *N. Jb. Miner. Abh.* 130, 159-167.
- GHENT, E.D., BLACK, P.M. and STOUT, M.Z. (1987): Eclogites and associated albite-epidote-garnet paragneisses between Yambe and Cape Colnett, New Caledonia. *Jour. Petrol.* 28, 4, 627-643.

- GOMEZ PUGNAIRE, MT., VISONA, D., F RANZ, G. (1985): Kyanite, margarite and paragonite in pseudomorphs from Betic Cordilleras eclogites, Spain. *In*: Smith, D.C., Franz, G. and Gebauer, D. (Guest-eds): Chemistry and Petrology of eclogites. *Chem. Geol.* 50, 129-141.
- GOMEZ PUGNAIRE, MT. and FERNANDEZ-SOLER, J.M. (1987): High-pressure metamorphism in metabasites from the Betic Cordilleras (S.E. Spain) and its evolution during the Alpine orogeny. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95, 231-244.
- GRAHAM, C.M. and POWELL, R. (1984): A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing and application to the Pelona schist, Southern California. *Jour. Petrol.* 28, 2, 13-32.
- HUNT, J.A. and KERRICK, D.M. (1977): The stability of sphene, experimental redetermination and geologic implications. *Cosmochim. Acta*, 41, 279-288.
- HOSCHEK, G. (1969): The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 22, 208-232.
- KUSHIRO, I. (1969): Clinopyroxene solid solutions formed by reaction between diopside and plagioclase at high pressure. *Miner. Soc. Am. Spec. Paper*, 2, 179-191.
- LEAKE, B.E. (1978): Nomenclature of amphiboles. *Amer. Mineral.* 63, 1023-1052.
- MARESH, W.V. (1977): Experimental studies on glaucophane: an analysis of present knowledge. *Tectonophysics*. 43, 109-125.
- MATHEWS, A. and SCHLIEDSTEDT, M. (1984): Evolution of the blueschist and greenschist facies rocks of Sifnos (Cyclades), Greece: a stable isotope study of subduction-related metamorphism. NATO Adv. Study Inst. on Metasomatism and Mass Transfer (in press).
- MORTEN, L., BARGOSSO, G.M., MARTINEZ MARTINEZ, J.M., PUGA, E. and DIAZ DE FEDERICO, A. (1987): Metagabbro and associated eclogites in the Lubrin area, Nevado-Filabride Complex, Spain. *J. Metamorphic Geol.* 5, 155-174.
- NEWTON, R.C. and KENNEDY, G.C. (1963): Some equilibrium reaction in the join  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ . *J. Geophys. Res.* 68, 2967-2983.
- NITSCH, K.H. (1974): Neue Erkenntnisse zur Stabilität von Lawsonit. *Fortschr. Mineral.* 51, 34-35.
- OBERHÄNSLI, R. (1980): P-T Bestimmungen anhand von Mineralanalysen in Eklogiten and Glaucophaniten der Ophiolite von Zermatt. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 60, 215-235.
- PORTUGAL FERREIRA, M., FERREIRA, J.T., PUGA, E. AND DIAZ DE FEDERICO, A. (1988): Geochronological contribution to the petrogenetic picture of the Betic Chain (SE Spain). II Congreso Geológico de España. Comunicaciones 2. 55-58.
- PUGA, E. and DIAZ DE FEDERICO, A. (1976): Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética). Implicaciones geodinámicas. *Reun. Geodin. Cordillera Bética y Mar de Alborán. Granada*. 79-111.
- PUGA, E., DIAZ DE FEDERICO, A. and MORTEN, L., 1988: The petrological and

- geochemical characterization of the Nevado. Filábride ophiolitic metabasites from the Cobdar Formation (Betic Cordillera, S.E.Spain). Symp. Geol. Pyrener and Betic, p. 13.
- PUGA, E., DIAZ DE FEDERICO, A., MORTEN, L., FENOLL, P. AND BARGOSSO, G. (1989) : The ophiolitic nappe of the Betic Cordillera (Southern Spain). *Terra Cognita*, 1, 168.
- PUGA, E. DIAZ DE FEDERICO, A., BARGOSSO, G.M. and MORTEN, L. (in press a) The Nevado-Filábride meta ophiolitic association from Cobdar region: Preservation of pillow structures and development of coronitic eclogites, *Acta Geodinamica*.
- PUGA, E., DIAZ DE FEDERICO, A., FEDIUKOVA, E., BONDI, M. and MORTEN, L. (in press b): Petrology, geochemistry and metamorphic evolution of Ophiolitic eclogites and related rocks from the Sierra Nevada (Betic Cordillera, Southeastern Spain). *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*
- RAHEIM, A. and GREEN, D.H. (1974): Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting clinopyroxene and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.* 48, 179-203.
- RICHARDSON, S.W., GILBERT, M.C. and BELL, P.M. (1969): Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria: the aluminium silicate triple point. *Am. J. Sci.*, 267, 259-272.
- ROBINSON, P., SPEAR, F.S., SCHUMACHER, J.C., LAIRD, J., KLEIN, C., EVANS, B.W. and DOOLAN, B.L. (1982): Phase relations of metamorphic amphiboles: natural occurrence and theory. In: VELEN, D.R. and RIBBE, P.H. (eds): Amphibole: Petrology and experimental phase relations. *Reviews in Mineralogy*. Vol 9B *Miner. Soc. Amer.* 1-227.
- RYBURN, R. J., RAHEIM, A. and GREEN, D.H. (1975): Determination of the P,T paths of natural eclogites during metamorphism- record of subduction. *Lithos.* 9, 161-164.
- SCARFE, C.M. and WYLLIE, P.J. (1967): Serpentine dehydration curves and their bearing on serpentine deformation orogenesis. *Nature.* 215, 945-946.
- SMULIKOWSKI, K. (1965): Chemical differentiation of garnets and clinopyroxenes in eclogites. *Bull. Acad. Poloniae des Sci.* VIII, 1.
- TRACY, R.J. (1982): Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals. In: Ferry J.M. Ed. Characterization of metamorphism through mineral equilibria. *Min. Soc. Am. Revs. in Mineral* 10: 355-397.
- VELILLA, N. (1983): Los granates del Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética). *Tesis. Universidad de Granada.* 441 pp.
- WOODSWORTH, G. J. (1977): Homogenization of zoned garnets from pelitic schists. *Canadian Mineral.* 15, 230-242.



## MINERALOGIA DE LOS DEPOSITOS LACUSTRES DEL TERCARIO DE BORJA-LA MUELA (BORDE SUR DE LA DEPRESION DEL EBRO ).

María Pilar MATA; Antonio PEREZ; Francisco LOPEZ AGUAYO.

Departamento de Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. 50009

**Abstract.** - The SW sector of the Ebro Basin, is represented by a stratigraphic sequence of evaporitic and fine detritic materials, which are disposed horizontally, comprising practically all the Miocene. In the Borja - La Muela area 5 stratigraphic profiles has been raised, which include the T.S.U. described by Pérez et al (1988).

The mineralogical analysis permites to distinguish 3 different mineralogical association as function of the presence or absence of certain minerals. The basic association are built by carbonates (calcite and/or dolomite), gypsum, quartz and clay minerals, with minor amounts of feldspars. The clay minerals presents are: illite, chlorite/ kaolinite and smectites with an heterogeneous distribution according to the units and profile considered. The crystallochemical parameters do not present significative variations.

From a genetic point of view, the lower units correspond to one process of sedimentation of alluvial fan with lacustrine interdigitations, while the upper units correspond to the evolution of shalow carbonatic lakes.

**Key words:** Clay minerals, carbonates, Ebro Basin, Lacustrine environments.

**Resumen.** - El sector SO de la Depresión del Ebro está representado por una sucesión de materiales evaporíticos y detríticos finos, que se disponen subhorizontalmente y abarcan practicamente el Mioceno. En la zona de

Borja - La Muela, se han levantado 5 perfiles estratigráficos que se incluyen dentro de las tres primeras unidades tectosedimentarias definidas por Pérez et al. (1988) para este sector de la depresión

El análisis mineralógico permite distinguir tres asociaciones mineralógicas distintas marcadas por la presencia o ausencia de determinados minerales. La asociación básica está constituida por carbonatos (calcita y/o dolomita), yeso, cuarzo y minerales de la arcilla, con cantidades menores de feldespatos.

Los minerales de la arcilla presentes son: illita, clorita/caolinita y esmectitas, con una distribución variable según la unidad y el perfil considerado. Los parámetros cristalquímicos no presentan, por su parte, variaciones significativas.

Desde el punto de vista genético la unidad inferior responde, dentro del sector estudiado, a una sedimentación de llanura aluvial con interdigitaciones lacustres, mientras que las unidades superiores responden a una evolución de lagos carbonatados someros.

**Palabras clave:** Minerales de la arcilla, carbonatos, cuenca del Ebro, medios lacustres.

### 1. Introducción

El sector SW de la Depresion del Ebro está constituido por un conjunto de formaciones de caracter esencialmente evaporítico y detrítico, que abarcan practicamente casi la to-

talidad del Mioceno. Se trata de una sucesión subhorizontal con cierta inclinación hacia el río Ebro. Los relieves en esta región son de tipo tabular y constituyen las formaciones conocidas localmente con el nombre de "muelas".

Pérez et al.(1988) definen para el Neógeno de este sector de la depresión cuatro unidades tectosedimentarias cuyos límites vienen dados por rupturas sedimentarias que se manifiestan como saltos o cambios de signo en la evolución secuencial. Todas estas unidades se corresponden con diferentes formaciones descritas entre otros por Quirantes (1969) e I.G.M.E..(1977 a y b).

Desde el punto de vista mineralógico, el unico antecedente referido a esta misma zona corresponde a un trabajo previo de los mismos autores (Mata et al , 1988), quienes estudian de manera detallada un perfil que abarca practicamente todo el Mioceno de la región.

En este trabajo se trata de realizar un estudio comparado de los diferentes perfiles seleccionados , sector Borja- La Muela (fig. 1); así como de las relaciones entre evolución sedimentológica y mineralógica de los mismos.

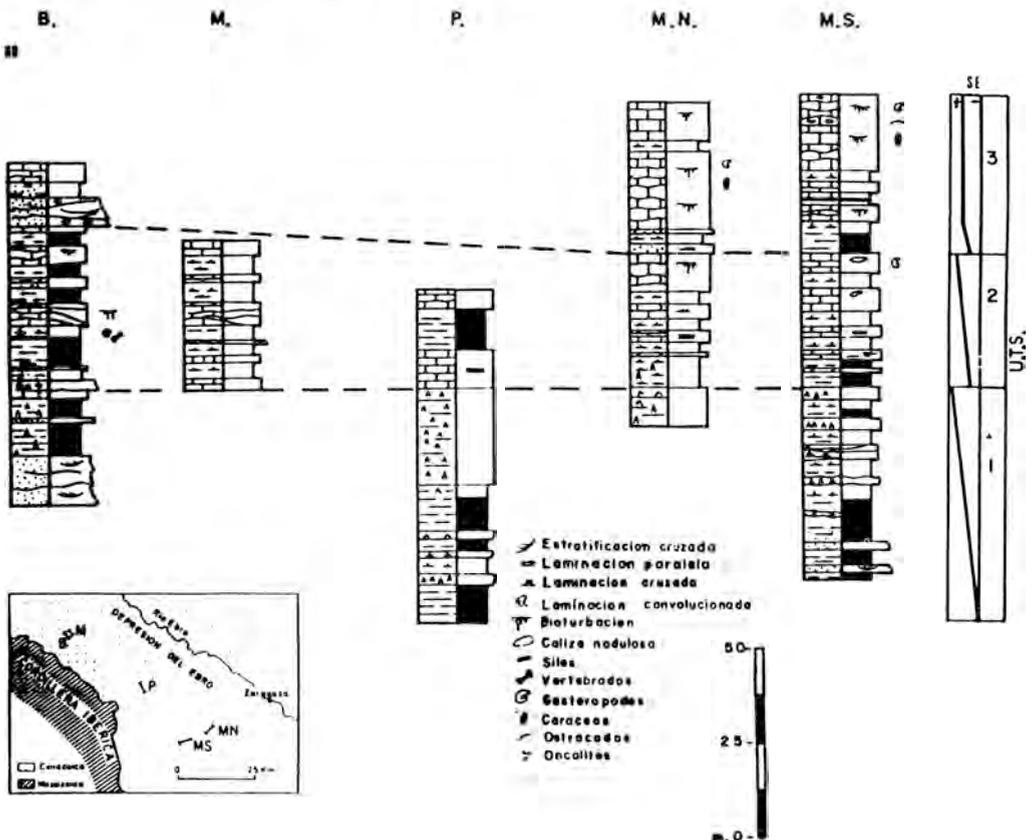


Fig. 1. Esquema geológico del sector de Borja-la Muela. Perfiles estudiados, correlación y situación: M.S.-La Muela Sur; M.N.- La Muela Norte; P. Pozuelo; B. Borja; M. M. Malejan.

## 2. Estratigrafía

Los perfiles estudiados en el presente trabajo se sitúan dentro de las tres primeras unidades definidas por Pérez et al (op.cit.). Tal afirmación es evidente para los perfiles de Maleján y Borja, pues se localizan en la región comprendida por estos autores. La correlación con el resto de los perfiles situados más hacia el Este (Fig. 1) se efectúa para la primera unidad en base a su continuidad física de afloramiento, abstracción hecha de los recubrimientos cuaternarios, y para el resto de las unidades en función de su situación estratigráfica sobre la unidad subyacente y la identificación de rupturas sedimentarias.

Las características en cuanto a litofacias, y evolución sedimentológica de las unidades estudiadas en este trabajo son las siguientes:

### UNIDAD 1

Litológicamente se trata de lutitas con intercalaciones de areniscas que alternan con importantes tramos de yeso. Estas sucesiones con una potencia de unos 70 m. representan la parte superior de la unidad. En la vertical presenta una evolución positiva. Las facies lutíticas y arenosas presentes en la unidad representan facies distales de abanicos aluviales.

Los yesos aparecen como yesos nodulosos alabastrinos, o con formas de cristales lenticulares dispersos entre la lutita, o bien en estratos constituidos por yesos seleníticos. Es frecuente la existencia de secuencias dadas por un tramo basal de lutitas con yeso intersticial y otro superior constituido por los yesos seleníticos. Tales secuencias se interpretan como ciclos de llanura lutítica-lago salino, teniendo lugar en la llanura lutítica, procesos de bombeo evaporítico que generan el yeso intersticial y en los lagos salinos la precipitación de yeso bajo lámina de agua.

### UNIDAD 2

Está constituido por margas grises y calizas. Las margas son masivas y a veces intercalan niveles oscuros ricos en materia orgánica. Las calizas aparecen en estratos irregulares con geometría en montículos y fuerte bioturbación por raíces, o bien en niveles tabulares que internamente aparecen masivos o presentan laminación paralela y cruzada. Es frecuente el desarrollo de formas lenticulares correspondientes a pseudomorfos de yeso y pseudomorfos de cristales tolva. Como microfácies consisten en micrita masiva, biomicrita, intramicritas y oomicritas.

Estas litofacias se ordenan en la vertical según una evolución positiva dando lugar a una secuencia cuya potencia oscila entre 30 y 50 m.

Desde el punto de vista sedimentológico Pérez et al (1988) establecen para esta unidad el desarrollo de sistemas lacustres carbonatados someros en los cuales se diferencian una zona marginal, caracterizada por las calizas con geometrías en montículos y fuerte bioturbación por raíces, y otra más interna en la cual se desarrollan las facies de biomicritas y calizas con laminaciones. Estos sistemas sufrían emersiones totales como lo evidencia el desarrollo de pseudomorfos de cristales lenticulares de yeso.

### UNIDAD 3

Únicamente se han estudiado los 35m. basales de la misma. En la región de La Muela se inicia por areniscas sobre las que se desarrolla una sucesión de margas y calizas (biomicritas) con abundantes fragmentos de gasterópodos, ostrácodos y caráceas, estas calizas aparecen en estratos irregulares o con geometrías en montículos, frecuentemente con fuerte bioturbación por raíces. En el sector de Borja-Maleján la unidad está caracterizada por una alternancia de areniscas y calizas. Las areniscas dominan hacia techo

de la unidad y presentan un desarrollo generalizado de estratificación cruzada en surco, identificándose en la base de los sets depósitos residuales constituidos por la acumulación de oncolitos.

La evolución sedimentológica responde igualmente a sistemas lacustres carbonatados someros influenciados, directamente por los aportes arenosos que dan lugar a dispositivos fluvio-lacustres. En ocasiones se han reconocido en las facies arenosas elementos arquitecturales correspondientes a macroformas de foresets, interpretados como lóbulos

deltaicos.

### 3. Mineralogía

Las muestras recogidas en los diferentes perfiles se han estudiado de forma sistemática por difracción de rayos X. La metodología empleada se recoge en González López et al (1986). El n<sup>o</sup> total de muestras es de 117. Los resultados obtenidos se han tratado estadísticamente para simplificar la presentación de los mismos, por lo que la tabla I contiene el resumen de los datos medios para los tramos diferenciados.

Tabla I. MINERALOGIA MEDIA (DRX)

	TRAM.	CALCITA	DOL.	CUARZO	YESO	FPTO	M.ARC.	ILITA	CL+K	ESMEC.	D/C	CO <sub>3</sub> Mg
M.S.	T-3.	73.86	0.00	9.35	0.00	0.61	16.26	55.82	1.35	42.83	0.00	1.11
	T-2.	58.00	9.25	9.00	0.00	0.21	23.54	44.33	3.46	51.75	0.16	8.00
	T-1.	5.10	12.10	30.10	12.30	3.20	37.20	71.70	3.80	23.50	2.37	5.82
M.N.	T-3.	75.86	0.00	8.14	0.00	0.57	16.00	65.29	3.71	31.00	0.00	0.86
	T-2.	14.00	43.60	10.20	0.60	0.40	34.20	76.60	10.80	12.60	3.11	20.92
P.	T-2.	14.71	58.00	6.29	0.00	1.43	19.58	68.70	10.72	20.57	3.94	28.72
	T-1.	0.00	21.83	19.00	19.08	4.00	46.50	24.33	7.84	67.83	>100	10.71
M.	T-2.	62.54	0.00	12.81	0.00	1.63	23.02	28.36	5.23	61.06	0.00	0.97
B.	T-3.	39.18	0.00	38.17	0.00	2.50	30.25	38.00	5.75	56.25	0.00	0.43
	T-2.	43.54	2.18	20.27	0.00	2.45	31.56	30.30	4.30	65.40	0.05	1.69
	T-1.	21.00	10.75	25.50	14.25	5.25	23.25	40.00	7.00	55.00	0.51	5.41

M.S. La Muela Sur, M.N. La Muela Norte; P. Pozuelo  
M. Malejan; B. Borja.

Por otra parte los parámetros de la ilita y esmectitas también se incluyen de forma resumida en la tabla II. La comparación entre los mismos en los distintos perfiles se representa en la figura 2.

Finalmente, la determinación del contenido en CO<sub>3</sub>Mg de los distintos carbonatos, así como sus valores medios por cada tramo se reflejan también en la tabla I.

Tabla II. PARAM. ILITA/ESMECTITAS Y COEFICIENTES DE CORRELACION

	MALEJAN	BORJA	POZUELO	MUELA N	MUELA S
T.C. (A)	1199.00	1199.00	175.00	1186.00	1205.00
d(001)	9.98	9.98	9.98	9.98	9.98
do/A	9.02	9.02	9.01	9.02	9.01
V/P	0.86	0.88	0.64	0.66	0.71
T.C. (x) *	0.61	0.54	0.67	0.52	0.20
do/001 *	0.94	0.14	0.10	0.44	0.09
r1/00	0.30	0.43	0.03	0.19	0.19
(Fe+Mg/Ns) *	0.46	0.44	0.42	0.15	0.29

\*1) Coeficientes de correlación entre: 1.- Tamaño cristalino clorita/ilita; 2.- do/do01; 3.- Relación de intensidades 002/001 versus do; 4.-  $\Sigma$  Fe+Mg/Ns.

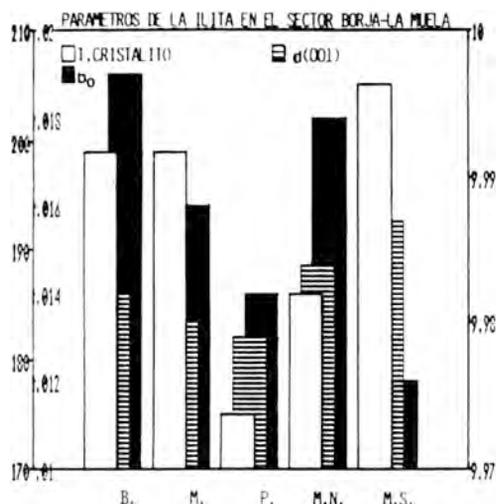


Fig. 2. Análisis comparado de los parámetros medios de la illita en los diferentes perfiles. Ordenada izquierda: Tamaño de cristalito y  $b_0$ , ordenada derecha: espaciado basal.

Parece interesante resaltar varios aspectos que se deducen del análisis comparado de la mineralogía. En primer lugar, se observa un cambio mineralógico cualitativo en la asociación principal, que pasa de tener yeso en el tramo I, a la práctica desaparición en los restantes tramos. En segundo lugar, la relación entre los distintos carbonatos también varía considerablemente, pues hacia el techo del tramo superior tiende a desaparecer la dolomita.

Finalmente en relación con la mineralogía de arcillas es destacable el cambio en el contenido de esmectitas, ligado a la desaparición del yeso, con valores significativos que representan, en ocasiones, la duplicación de este mineral.

En relación con los parámetros medidos no aparecen diferencias entre los distintos tramos diferenciados. No obstante, el grado de cristalinidad de las esmectitas (V/P de Biscaye), presenta variaciones según el perfil considerado, existiendo una buena

correlación positiva entre el porcentaje y dicho índice.

#### 4. Discusión

Las variaciones de la composición mineralógica de los distintos perfiles permite establecer una serie de tramos caracterizados por la presencia o ausencia de determinados minerales. Así el yeso es un mineral que aparece hasta un determinado nivel, que se corresponde según Pérez et al (op.cit.) con la existencia de una ruptura sedimentaria. De esta forma se puede establecer en este primer tramo una correlación directa entre evolución mineralógica y evolución sedimentológica de la cuenca (Fig. 3).

En un trabajo previo (Mata et al.1988) se estudió el modelo químico de evolución aplicable a los materiales de este tramo en el perfil de La Muela Sur, este modelo es extensible a los perfiles que se incluyen en este tramo mineralógico.

La presencia sistemática de dolomita junto con el yeso, permite realizar algunas precisiones sobre el subambiente de depósito, efectivamente, aplicando el diagrama de Nesbitt (recogido en Wolfbauer et al 1978), se trataría de una zona de tipo playa-lake, con un incremento del carácter evaporítico en el sector representado por el perfil de Pozuelo.

En este tramo la asociación de minerales de la arcilla constituida por illita, esmectita, clorita-caolinita presenta variaciones cuantitativas que indican una mayor proximalidad relativa del Sector de La Muela frente a Borja y Pozuelo. En este último perfil el desarrollo de procesos químicos representados por la aparición de esmectita es realmente importante.

Los dos tramos superiores están caracterizados por la desaparición del yeso y la

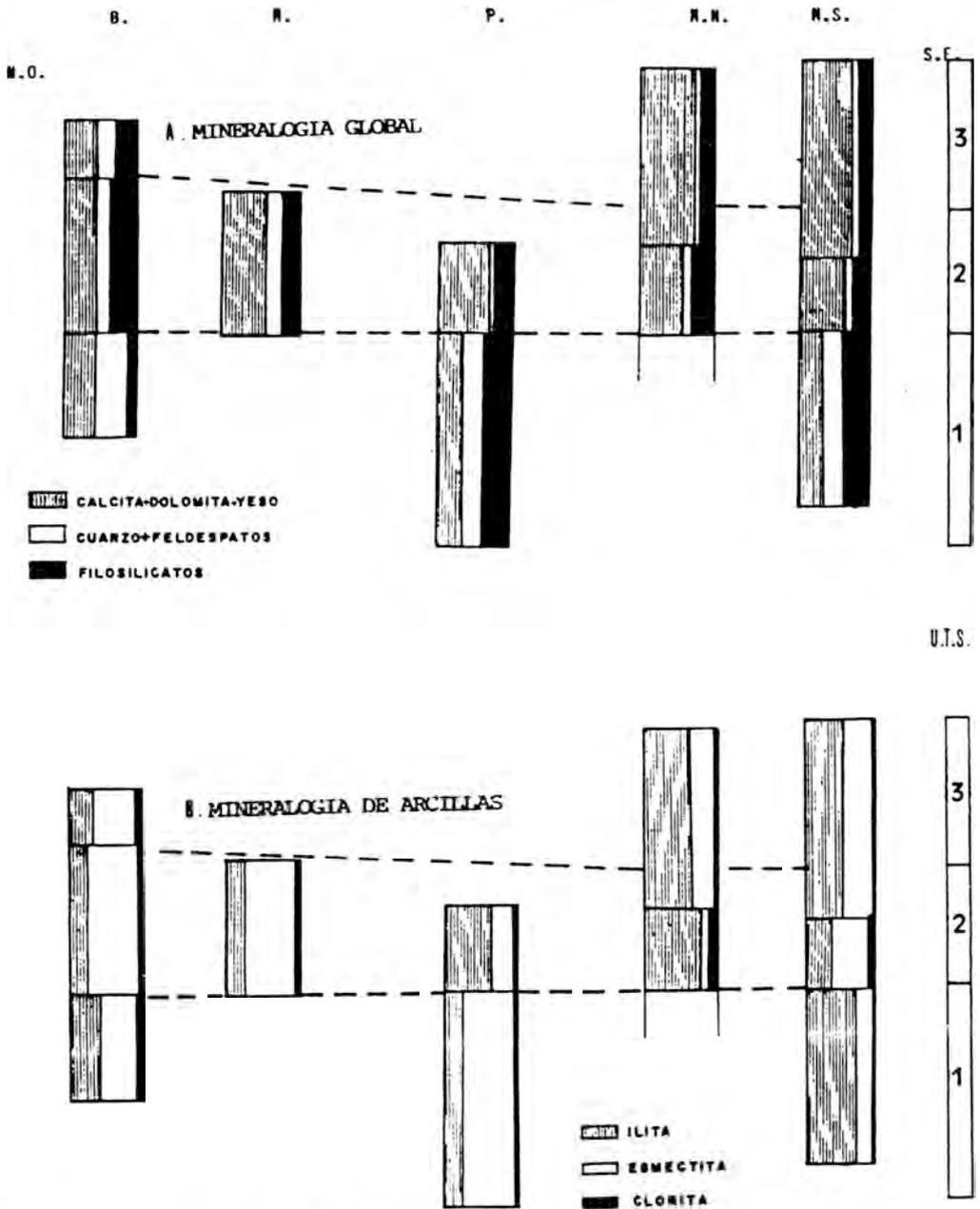


Fig. 3. Analisis comparado entre la evolucion sedimentológica (uts 1,2,3) y la evolucion mineralógica. Los distintos tramos corresponden a valores-medios.

variación relativa de las relaciones D/C. En este caso la práctica desaparición de dolomita permite diferenciar los dos tramos. La variación mineralógica entre estos dos tramos no

se corresponde con las unidades tectosedimentarias definidas por Pérez et al (op. cit.), encontrándose que el cambio mineralógico se produce con anterioridad a la aparición de

la ruptura sedimentaria entre ambas unidades.

Las relaciones mineralógicas en detalle dentro del tramo 2 son relativamente complejas ya que en algunos perfiles (Maleján y Borja) la práctica ausencia de dolomita debería permitir incluirla en el tramo superior. No obstante, desde el punto de vista sedimentológico se trata de la segunda unidad tectosedimentaria correlacionable sedimentológicamente con los restantes perfiles en los que el contenido en dolomita es relativamente importante. Esta variación en el contenido en dolomita parece corresponder a una mayor distalidad de estos dos perfiles en el dispositivo sedimentario con precipitación bajo lámina de agua.

El modelo químico de evolución de este tramo indica el desarrollo de medios claramente subsaturados con precipitación exclusiva de calcita y calcita-dolomita. Por otra parte, sedimentológicamente es observable una cierta variación del medio hacia el NO en el que parecen producirse procesos de precipitación química bajo lámina de agua. Si se tiene en cuenta que la distribución de la dolomita en los distintos perfiles no es homogénea, probablemente este tramo representa una etapa de carácter fluctuante en relación con una lámina de agua.

La variación cuantitativa de la mineralogía de las arcillas en estos perfiles, parece indicar una distalidad relativa hacia el NO, con un desarrollo más importante de los procesos químicos, reflejada en el incremento significativo en el contenido en esmectitas.

El tramo superior representa de forma generalizada la desaparición de dolomita en el área y la precipitación sistemática de calcita. Estos cambios mineralógicos se justifican aceptando que determinados cambios sedimentológicos modificarían las relaciones de balance químico entre distintos elementos,

tales como Ca y Mg.

Sus características sedimentológicas indican se trata de facies correspondientes a calizas de carácter lacustre (Freytet, 1984) generadas en lagos someros.

Desde el punto de vista mineralógico la precipitación exclusiva de calcita indica un grado de saturación de las aguas menor que en los tramos anteriores, esto supone que el balance hidrológico en el área ha ido cambiando en la vertical. Por otra parte, el incremento de la precipitación hacia la región SE parece indicar un cierto cambio de la posición de estos perfiles en el dispositivo sedimentario. Efectivamente la zona de mayor distalidad relativa se situaría para esta unidad hacia el SE.

En relación con la mineralogía de arcillas en este tramo, el contenido en esmectitas, así como la aparición esporádica de sepiolita, apoyan la idea de un proceso de precipitación química bajo lámina de agua en medios de carácter lacustre.

En este mismo sentido el desarrollo de nódulos de sílex, constituyendo niveles discontinuos concordantes con la estratificación, parecen indicar este mismo tipo de procesos, si se tienen en cuenta las ideas de Wells (1983), Arribas y Bustillo (1985) y Saez (1987).

La asociación de minerales de la arcilla permite realizar algunas precisiones acerca de los procesos de diagénesis en medios de carácter lacustre y relacionados. De acuerdo con Jones (1986) los procesos diagenéticos observables corresponden a la aparición de esmectitas dioctaédricas, presumiblemente originadas en un proceso de transformación por adición (Millot, 1964) en el que se produce la fijación del Mg y del K respectivamente. Las etapas posteriores de aparición de minerales magnesianos quedan interrumpidas en este área probablemente en

función del escaso grado de saturación de las aguas en relación con el Mg.

Por otra parte la falta de correlación significativa entre los distintos parámetros de la illita, parece apoyar la hipótesis de la existencia de procesos diagenéticos que afectan a este mineral, esencialmente heredado, ya que estos procesos influyen en los parámetros de forma diferente.

## 5. Bibliografía

- ARRIBAS, A.; BUSTILLO, M.A. ; (1985) Modelos de silicificación en los carbonatos lacustres y palustres del Paleógeno del borde NE de la cuenca del Tajo. *Bol. Geol. Min.* 96, pp. (325-343).
- FREYTET, P. (1984) les sediments lacustres carbonatés et leurs transformations par émersion et pédogenèse. Importance de leur identification pour les reconstructions paléogéographiques. - *Bull. C. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, 8(1): 223-257.
- GONZALEZ LOPEZ, J.M.; GONZALEZ MARTINEZ, J.; FERNANDEZ-NIETO, C.; LOPEZ AGUAYO, F.; (1986) Mineralogía de los niveles pelíticos del Cámbrico de la Ibérica en la zona de Jarque (Prov. Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 9, pp.283-290.
- I.G.M.E. (1977 a).- Mapa geológico de España. Escala 1/50.000. 2 serie 282 (Tudela).- *Serv. Publ. Ministerio industria*, Madrid.
- I.G.M.E. (1977 b ).- Mapa geológico de España. Escala 1/50.000. 2 serie. 320 (Tarazona).- *Serv. Publ. Ministerio industria*, Madrid.
- JONES, B.F. (1986) Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *IN: Mumpton, F.A. (Ed.) Studies in diagenesis*. V.S. Geological Survey Bulletin, 1578, 291-300.
- MATA, M.P.; PEREZ, A.; LOPEZ AGUAYO, F.; (1988). Mineralogía del perfil de La Muela, Terciario del sector central de la Depresión del Ebro. (Prov. Zaragoza). *Est. Geol.* 44: 135-143.
- PEREZ, A.; MUÑOZ, A.; PARDO, G.; ARENAS, C.; VILLENNA, J (1988): Características de los sistemas lacustres en la transversal Tarazona- Tudela (Sector navarro-aragones de la cuenca Terciaria del Ebro). *Simposio sobre :Aportación al PICG. II congreso Geológico de España*, Granada, pp 519-527.
- QUIRANTES, J. (1969) Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario Continental de los Monegros. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Publicada por Inst. Fernando el Católico. C.S.I.C, Zaragoza. (1978) 200 pp.
- RIBA, O.; (1964).- Estructura sedimentaria del Terciario continental de la depresión del Ebro en su parte Riojana y Navarra. - *XX Congr. Geográfico Internacional*, 127-138. Reino Unido.
- SAEZ, A. (1987) Estratigrafía y sedimentología de las formaciones lacustres del Tránsito Eoceno-Oligoceno del NE de la cuenca del Ebro. Tesis doctoral. Univ. Barcelona. 319 pp.
- WELLS, N. A. (1983) Carbonate deposition, physical limnology and environmentally controlled chert formation in Paleocene-Eocene Lake Flaggstaff central Utah. *Sedimentary geology*, 35, 14, 263-297.
- WOLFBAUER, C.A.; SURDAM, R.C.; (1974); Origin of non marine dolomite in Eocene Lake Gosiute, Green River Basin, Wyoming. *Geol. Soc. of Am. Bull.* Nov, vol 85, num 11.

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

## EL ANALISIS MINERALOGICO APLICADO A LA EVOLUCION PALEO-GEOGRAFICA DEL TERCIARIO EN EL SECTOR SE DE LA DEPRESION DEL EBRO

Constanza FERNANDEZ-NIETO; Angel GONZALEZ; Jose Manuel GONZALEZ LOPEZ; Jose GONZALEZ MARTINEZ y Francisco LOPEZ AGUAYO.

Dpto. Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. 50009

**Abstract.**- The studied area is located in the SE sector of the Ebro Basin. Its materials have been included by González et al. (1988) in two different tectosedimentary units ( $T_4$  and  $T_5$ ) attributed at Upper Oligocene-Lower Miocene. Lithologically, these units are built by sandstones, lutites and conglomerates in the most southern area, and by fine detritic and calcareous facies at the North. These facies correspond to processes of sedimentation in alluvial fans with interdigitations of shallow lacustrine systems in the most distal zones.

The sampling has been made on lutitic levels in the three selected profiles. The basic mineralogical association is constituted by clay minerals, calcite and/or dolomite and quartz, with feldspar in minor amounts and, occasionally, gypsum. Among the clay minerals the most abundant is illite followed by chlorite and kaolinite as minor components, whilst smectites are distributed in different forms in each profile.

The analysis of the results points out the existence of a clear correlation between the Alcañiz and Nonaspe profiles, whilst that corresponding to Vizcuerno should can represent an area of the same system with possible interdigitations of other alluvial fans.

**Key words:** Clay minerals, carbonates, Tertiary, Ebro Basin.

**Resumen.**- El área estudiada está situada en el sector SE de la Cuenca del Ebro. Sus materiales han sido incluidos por González et al. (1988) en las Unidades tectosedimentarias  $T_4$  y  $T_5$  que han atribuido al Oligoceno sup.-Mioceno inf. Litológicamente, estas unidades están constituidas por areniscas, lutitas y conglomerados en el área más meridional, y por facies detríticas finas y calcáreas en la septentrional. Estas facies responden a procesos de sedimentación en llanuras aluviales con interdigitaciones de sistemas lacustres someros en las zonas más distales. El muestreo corresponde a niveles de carácter lutítico en los tres perfiles seleccionados. La asociación mineralógica básica está constituida por minerales de la arcilla, calcita y/o dolomita y cuarzo, con feldspatos en cantidades menores y, en ocasiones, yeso. Entre los minerales de la arcilla destaca la illita con clorita y caolinita como minoritarios, mientras que las esmectitas se distribuyen de diferente forma en cada perfil.

El análisis comparado de los resultados revela la existencia de una clara correlación entre los perfiles de Alcañiz y Nonaspe, mientras que el de Vizcuerno parece representar un área del mismo sistema con posibles interdigitaciones de otros abanicos aluviales.

**Palabras clave:** Mineralogía de arcillas, carbonatos, Terciario, Cuenca del Ebro.

**1. Introducción**

El área estudiada se localiza en el sector

central o Aragonés de la Depresión del Ebro, caracterizado fundamentalmente por estar relleno de materiales neógenos (fig. 1).

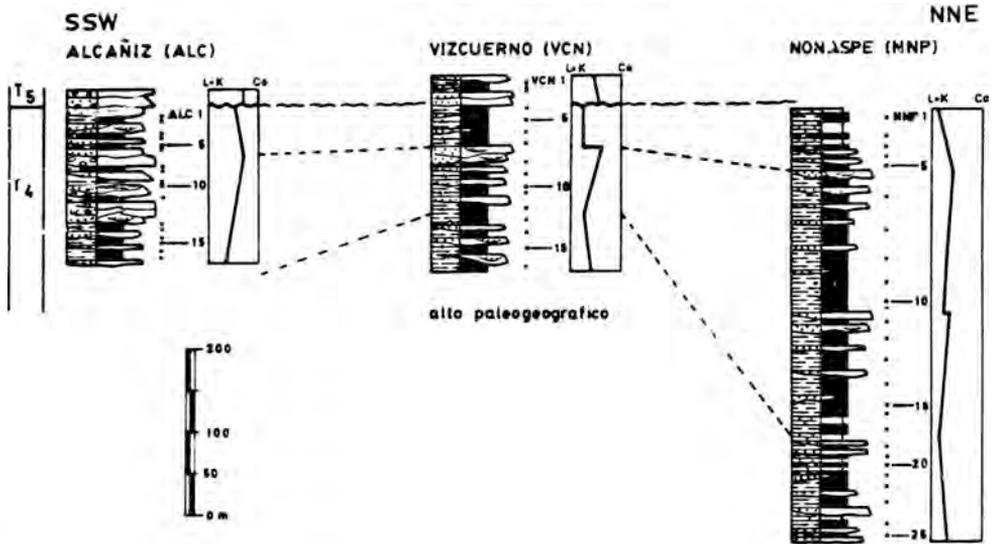
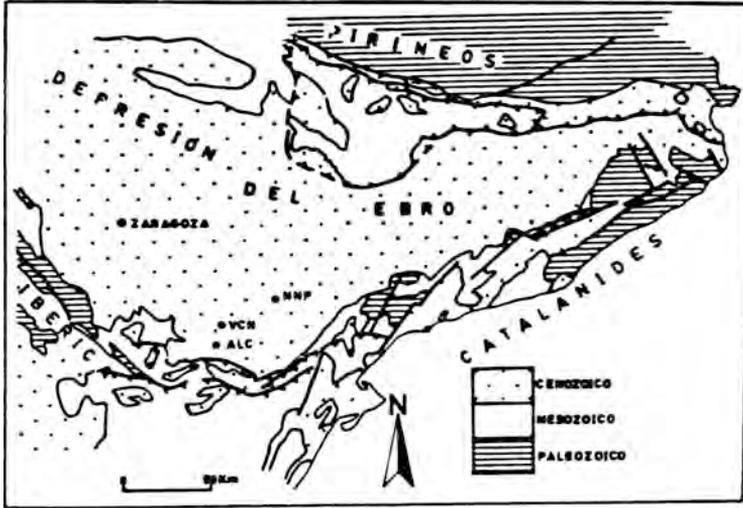


Fig. 1.- Esquema geológico de la Depresión del Ebro, situación de los perfiles, columnas estratigráficas con situación de las muestras y diagramas de evolución sedimentológica. ALC: Alcañiz; VCN: Vizcuerno y NNP: Nonaspe; L+K: Lútitas más carbonatos; Co: Conglomerados.

Los antecedentes de trabajos estratigráficos se encuentran en Quirantes (1969 y 1978) y

Cabrera (1983) que diferencian una serie de unidades correspondientes a distintas facies

de sistemas fluviales y lacustres asociadas.

Los antecedentes mineralógicos se encuentran en el trabajo de González López et al. (1985) sobre la mineralogía de formaciones similares en la Depresión del Ebro, y en el de González Martínez et al. (1986) para este sector central.

## 2. Estratigrafía

Los materiales estudiados han sido incluidos por Gonzalez et al. (1988) en las unidades tectosedimentarias  $T_4$  y  $T_5$  que atribuyen al Oligoceno sup.- Mioceno inf.

Litológicamente la unidad  $T_4$  está constituida por facies fundamentalmente detríticas: areniscas, lutitas y conglomerados, en el área mas meridional (perfil de Alcañiz); por facies de lutitas con yeso y de areniscas, en el área central (perfil de Vizcuerno) y por facies detríticas finas y calcareas, en el área septentrional (perfil de Nonaspe). La unidad  $T_5$ , representada en los perfiles de Alcañiz y Vizcuerno, está compuesta por areniscas, lutitas y conglomerados (fig. 1).

Para la unidad  $T_4$  las facies responden a la sedimentación en amplias llanuras aluviales (Alcañiz), sometidas en sus zonas más distales a procesos de bombeo evaporítico (Vizcuerno). Hacia el norte estas llanuras aluviales se interdigitan con sistemas lacustres someros (Nonaspe). Para la unidad  $T_5$  las facies responden exclusivamente a la sedimentación en llanuras aluviales.

La evolución vertical de la unidad  $T_4$  es compleja, y viene dada por un ciclo basal (granodecreciente-granocreciente) al que se le superpone una secuencia con evolución vertical granodecreciente. Esta evolución refleja intervalos de retrogradación-progradación-retrogradación de los sistemas aluviales condicionados por la actividad diástrófica en el área fuente. La unidad  $T_5$  presenta una evolución vertical granodecreciente que

refleja un periodo de retrogradación de los sistemas aluviales.

Por otra parte, las variaciones de potencia registradas, para la unidad  $T_4$ , en el sector estudiado revelan la existencia de un umbral o alto paleogeográfico de orientación E-W situado en el área de Vizcuerno (fig. 2).

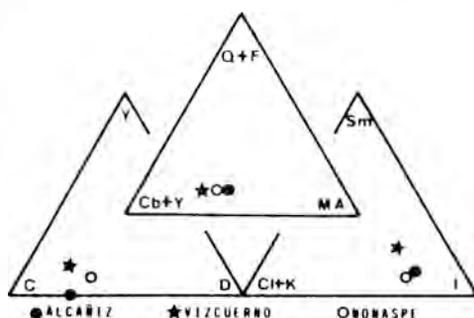


Fig. 2.- Diagramas triangulares representando la mineralogía global media, la distribución de minerales de precipitación y los minerales de la arcilla (filosilicatos).

## 3. Mineralogía

Las muestras seleccionadas en los tres perfiles corresponden sistemáticamente a niveles de carácter lutítico y/o margoso y su distribución está reflejada en la figura 1.

Todas las muestras fueron analizadas por DRX, tanto globalmente como en la fracción  $<20\mu$ . La metodología utilizada se recoge en un trabajo previo (González Martínez et al., 1986).

La asociación mineralógica global de los tres perfiles es bastante similar y está constituida en orden de abundancia por filosilicatos, carbonatos (calcita y/o dolomita) y cuarzo, con yeso y feldespatos en cantidades menores. Los resultados del análisis mineralógico se presentan en las tablas I, II y III.

TABLA I.- ANALISIS MINERALOGICO SEMICUANTITATIVO. NONASPE

N	Mineralogía global						Fracción < 20 micras				
	Q	Cc	Dl	Y	Fs	Ft	Il	K	Cl	Sm	Pi
1	8	43	0	0	46	t	63	5	17	15	0
2	10	27	8	t	49	t	67	7	9	17	0
3	7	29	38	9	17	0	69	9	13	9	0
4	6	36	16	t	37	t	74	14	12	0	0
5	8	18	29	t	42	0	64	18	18	0	0
6	9	20	35	5	31	0	68	11	21	0	0
7	9	39	0	0	52	0	73	11	16	0	0
8	5	16	12	35	32	0	62	5	13	20	0
9	14	40	8	0	33	5	76	8	16	0	0
10	9	38	14	t	36	0	58	10	8	24	0
11	18	35	20	0	17	10	78	8	14	0	0
12	6	34	10	6	41	t	72	10	18	0	0
13	13	41	6	t	33	6	73	12	15	0	0
14	10	46	7	0	34	t	73	16	11	0	0
15	8	43	23	t	22	t	62	13	11	14	0
16	10	18	35	t	33	t	80	8	12	0	0
17	8	37	51	0	t	t	66	13	16	5	0
18	5	23	7	34	28	t	61	8	13	18	0
19	9	50	24	0	13	t	48	5	10	37	0
20	6	40	11	t	40	0	63	10	7	20	0
21	11	31	9	5	42	t	75	10	15	0	0
22	7	52	19	t	19	0	68	16	13	t	0
23	7	38	19	0	36	0	41	13	8	38	0
24	7	28	22	16	26	t	52	13	9	5	20
25	5	29	31	13	22	0	64	11	17	8	0

Q=Cuarzo; Cc=Calcita; Dl=Dolomita; Y=Yeso; Fs=Filosilicatos;  
 Ft=Feldspatos; Il=Ilita; K=Caolinita; Cl=Clorita; Sm=Esmeclita;  
 Pi=Pirofilita; t=<5.

TABLA II.-ANALISIS MINERALOGICO SEMICUANT. ALCAÑIZ

	Mineralogía global						Fracción < 20 micras			
	Q	Cc	Dl	Y	Fs	Ft	Il	K	Cl	Sm
1	8	48	9	0	32	t	33	5	9	53
2	t	65	14	0	19	0	36	6	t	56
3	12	32	5	t	48	t	74	11	13	t
4	8	32	12	0	44	t	73	15	12	0
5	10	32	17	0	41	0	73	12	15	0
6	7	35	19	0	37	t	78	8	14	0
7	8	31	35	0	26	0	75	8	17	0
8	14	40	0	0	46	0	70	15	15	0
9	15	48	7	0	29	t	75	10	15	0
10	11	27	23	0	39	0	56	6	10	28
11	13	47	12	0	25	t	69	7	11	13
12	13	27	14	0	46	0	64	8	11	17
13	7	38	9	0	46	0	76	10	14	0
14	19	41	12	0	26	t	65	10	15	10
15	20	38	9	0	33	0	68	15	14	t
16	9	36	5	0	50	0	72	14	14	0
17	8	42	14	0	36	0	70	17	13	0

TABLA III.-ANALISIS MINERALOGICO SEMICUANT. VIZCUERRO

	Mineralogía global						Frac. < 20 micras			
	Q	Cc	Dl	Y	Fs	Ft	Il	Cl	K	Sm
1	7	5	0	0	88	0	52	8	5	35
2	11	55	t	0	30	0	64	18	10	8
3	10	55	8	0	20	5	56	27	9	8
4	11	30	11	28	20	0	64	16	10	10
5	7	46	16	9	22	0	51	15	5	29
6	t	44	38	5	9	0	60	10	t	26
7	t	29	11	42	13	t	42	12	t	41
8	15	38	8	0	37	t	59	17	t	20
9	10	52	14	0	24	0	57	18	6	19
10	12	50	t	0	34	0	43	14	8	35
11	7	38	6	26	23	0	74	11	5	10
12	t	24	5	26	41	0	53	25	9	13
13	t	40	20	20	13	t	47	14	t	37
14	t	58	20	0	18	0	53	15	8	24
15	13	41	13	8	24	t	36	18	14	32
16	13	48	0	0	38	t	46	12	10	32

Los valores medios del porcentaje en moles de carbonato magnésico en calcita y dolomita para las tres series se recogen en la tabla IV, en la que también se incluye el contenido medio en carbonatos y yeso. Los porcentajes medios en carbonatos son similares. El porcentaje en moles de  $\text{CO}_3\text{Mg}$  en la serie de Nonaspe casi duplica al de las otras series, lo que representa un importante incremento de la dolomita de la misma. El yeso presenta un comportamiento diferente según el perfil que se considere; así, en Alcañiz está ausente, en Vizcuerno se concentra en dos tramos definidos y finalmente, en Nonaspe se distribuye a lo largo de todo el perfil, en proporciones bajas salvo en dos niveles en que supera el 30%.

TABLA IV.- Valores medios en Carbonatos/Yeso

	% (C + Y)	% $\text{CO}_3\text{Mg}$	Dol./CAL.	% Yeso.
ALC	51.47	11.78	0.33	---
VCN	62.30	10.20	0.27	10.25
NNP	58.00	17.31	0.53	5.80

La asociación básica de minerales de la arcilla está constituida por illita + clorita + caolinia  $\pm$  esmectita; con carácter excepcional en un nivel de Nonaspe aparece pirofilita. Los resultados del análisis mineralógico de la fracción  $<20\mu$  se resumen en las tablas I, II y III. Es interesante destacar la variación de la relación caolinita/clorita en los tres perfiles, que va desde 0.45 en Vizcuerno a 1.32 en Alcañiz, pasando por 0.89 en Nonaspe.

Por otra parte, las esmectitas presentan, en general, un índice de Biscaye menor de 0.5,

salvo en dos muestras de la base del perfil de Alcañiz con un valor medio de 0.7, por lo que aquellas pueden ser consideradas, en el sentido de Reynolds (1980), como interstratificados illita-esmectita, con un contenido en capas hinchables que oscila entre el 50 y el 60%.

Los parámetros cristaloquímicos de las illitas son homogéneos en cada uno de los perfiles, por lo que en la tabla V solo se recogen los correspondientes valores medios. La principal diferencia que se observa es el alto valor del  $b_0$  en Vizcuerno, reflejo del carácter celadonítico de las micas, y su baja cristalinidad (L.C.  $0.65^\circ 2\theta$ ). No obstante, el método aplicado en la determinación del  $b_0$  a partir de muestras en polvo (carga lateral) es poco fiable, ya que se producen interferencias de otras reflexiones de la propia illita a las que hay que añadir las de las esmectitas, cuando estas aparecen en porcentajes notables. Por otra parte, el contenido en esmectitas es también superior y su índice de Biscaye es sensiblemente más bajo. Otro hecho a considerar es la distribución homogénea de las esmectitas a lo largo del perfil de Vizcuerno, mientras que en los otros dos, especialmente en el de Alcañiz, se encuentran concentradas en algunos tramos.

#### 4. Discusión

El análisis comparado de los datos medios de la mineralogía global para los tres perfiles se recoge en un diagrama triangular (fig. 2), en el que también se representan los minerales de la arcilla y las fases no silicatadas. Destaca la similitud de composición

TABLA V.- Valores medios en parámetros de micas y esmectitas

	N	% IL	$b_0$	FE+MG	$d_{001}$	I.C.	% SM	V/P
ALC	17	66.29	9.011	0.52	9.94	0.28	10.70	0.58
VCN	16	54.00	9.035	1.12	9.99	0.65	23.75	0.43
NNP	25	66.00	9.010	0.50	9.99	0.31	9.32	0.50

mineralógica general, especialmente si se tiene en cuenta que la posición relativa de los tres perfiles en el dispositivo sedimentario es netamente diferente. Probablemente, este hecho puede estar relacionado con el carácter poligénico de los carbonatos.

Efectivamente, en los niveles de areniscas muchos de los granos corresponden a carbonatos, por lo que hay que pensar que el carácter heredado de parte de estos minerales también se observe en los niveles de lutitas. Esta idea puede apoyarse en la falta de una correlación significativa entre la calcita y los minerales típicamente detríticos.

No obstante, cuando se comparan entre sí los carbonatos y el yeso se observa una clara diferencia entre las tres series, ya que en Nonaspe hay un incremento notable del contenido en dolomita, explicable por la mayor distalidad del perfil, con el consecuente incremento de los procesos de precipitación química. Por otra parte, la ausencia de yeso en Alcañiz podría ser también indicativa de la mayor proximalidad de este perfil.

El perfil de Vizcuerno presenta una posición intermedia en el dispositivo sedimentario, hecho que se ajusta bien con el contenido en calcita y dolomita. Sin embargo, el contenido anómalo en yeso hace pensar en dos posibilidades diferentes, de una parte podría tratarse de un área restringida por la existencia del posible umbral de Puigmoreno-Maella y de otra, que los niveles lutíticos de esta serie correspondan a llanuras distales de otros sistemas sedimentarios.

Desde el punto de vista de la mineralogía de las arcillas destaca el alto contenido en esmectitas de Vizcuerno, así como su distribución homogénea en el perfil, frente a su menor contenido en los otros dos perfiles en los que solo aparece en determinados niveles.

La presencia sistemática de esmectitas es indicativa, en general, de medios de clara

distalidad dentro del dispositivo sedimentario. A este respecto, las series de Alcañiz y Nonaspe se correlacionan bien, sobre todo si no se consideran las dos muestras de la base de Alcañiz, cuyo porcentaje en esmectitas desvirtúa los resultados. La desviación estándar en este caso es del 18.29% sobre un valor medio del 11%. La serie de Vizcuerno se desvía considerablemente con relación a las anteriores; ello sugiere que su situación en el dispositivo sedimentario es anómala, apoyando de nuevo la doble posibilidad sugerida anteriormente.

Las correlaciones simples y múltiple de las esmectitas con los restantes minerales de la arcilla son sistemáticamente negativas y con un elevado grado de significación, especialmente con la illita ( $r=-0.93$ ), lo que sugiere un origen diferente para estos minerales. Si se acepta, en general, que la illita es un mineral básicamente heredado, la esmectita parece representar los procesos de neoformación. En este sentido, los valores de los índices de Biscaye corresponden a interestratificados (Reynolds, op.cit.), lo que permite suponer que el proceso más probable sea el de una transformación degradante de los minerales preexistentes, con lo que quedarían justificadas las correlaciones encontradas.

El estudio comparado de los parámetros de la illita pone de manifiesto diferencias significativas entre Vizcuerno y Alcañiz y Nonaspe. Efectivamente, el  $b_0$  en el primer caso (9.035 Å) corresponde a micas de clara ascendencia celadonítica, mientras que en los otros dos son claramente moscovíticas (9.010 y 9.011 Å). En este mismo sentido se observan diferencias entre los índices de cristalinidad.

De acuerdo con los datos previos hay que suponer que la illita es un mineral básicamente heredado, por lo que las diferencias que presentan en los perfiles permiten establecer probables variaciones en la composición mineralógica de las áreas fuentes, así como

distintas distancias relativas a las mismas.

En el perfil de Vizcuerno, el aparente desajuste entre los valores del índice de cristalinidad y del parámetro  $b_0$  de las micas apoya la hipótesis de un cambio de área fuente para estos materiales. No obstante, resulta difícil justificar las desviaciones entre estos dos parámetros; se pueden sugerir dos posibilidades: de una parte, que el área fuente correspondiera a una zona de metamorfismo de alta presión, con valores del  $b_0$  de las micas superiores a 9.040 Å (Guidotti y Sassi, 1976), con lo que junto a la disminución de la cristalinidad, se produciría durante el transporte una pérdida de Fe+Mg; y de otra, que el incremento relativo de este parámetro respecto al observado en los otros perfiles sea debido a un proceso diagenético de "glauconitización" en un medio algo restringido.

Estas diferencias de área fuente se reflejan también en la razón caolinita/clorita, ya que para Vizcuerno el valor es inferior y distinto que para Alcañiz y Nonaspe.

Consecuentemente cabe pensar que las series de Alcañiz y Nonaspe corresponden al mismo dispositivo sedimentario y representan la evolución desde zonas proximales a zonas de cierta distalidad. Por su parte, la posición de la serie de Vizcuerno en este dispositivo es problemática, ya que si bien la dirección de aporte marcada por los paleocanales indica la misma dirección, todos los datos mineralógicos de los niveles finos apuntan hacia un área fuente de diferente naturaleza y localización, lo que supondría la imbricación de otros abanicos aluviales en sus áreas más distales.

El modelo hidroquímico de evolución de cada uno de los perfiles es claramente diferente, reflejo de su posición relativa en el dispositivo sedimentario. En la serie de Alcañiz el ambiente corresponde a zonas de llanuras aluviales con desarrollo de cemento

calcítico y/o dolomítico. De acuerdo con Hardie et al. (1978) se estaría en una etapa de subsaturación, en condiciones de concentración similares de Ca y Mg frente a  $\text{HCO}_3$ . En el diagrama de Wolfbauer y Surdam (1974) la relación  $\text{CO}_3\text{Ca}/\text{CO}_3\text{Mg}$  sería mayor que uno.

Por su parte, la serie de Nonaspe de carácter más distal representaría la etapa de formación de la dolomita con una relación Mg/Ca mayor que uno y en la que aparecen cristales de yeso formados en un proceso químico de movimiento vertical de salmueras subsuperficiales por bombeo evaporítico (Rouse y Sherif, 1980).

En la serie de Vizcuerno la etapa de precipitación sería similar a la anterior, si bien con un cierto cambio en las relaciones iónicas, ya que la escasez relativa de dolomita y el incremento en yeso podría corresponder a una evolución en la que las relaciones Ca+Mg/ $\text{HCO}_3$  y Ca/Mg fueran mayores que uno, con lo que la secuencia de precipitación varía. Este cambio en el quimismo de las aguas podría ser un reflejo de la imbricación de otros abanicos aluviales con aportes de áreas fuentes diferentes.

## 5. Bibliografía

- CABRERA, L. (1983). Estratigrafía y sedimentología de las formaciones lacustres del tránsito Oligoceno-Mioceno del SE de la Cuenca del Ebro. *Tesis Univ. Barcelona*. 443p.
- GONZALEZ, A.; PARDO, G. y VILLENA, J. (1988). El análisis tectosedimentario como instrumento de correlación entre cuencas. 2ª Congr. Esp. Geología Vol. Simp. 135-184.
- GONZALEZ LOPEZ, J.M.; GONZALEZ MARTINEZ, J.; FERNANDEZ-NIETO, C.; LOPEZ AGUAYO, F.; PEREZ, A.; PARDO, G. y VILLENA, J. (1985). Mi-

- neralología del Paleógeno de la cubeta de Montalbán (Teruel). Relación con su evolución paleogeográfica. *Bol. Soc. Española Mineral.* 8, 285-294.
- GONZALEZ MARTINEZ, J.; FERNANDEZ-NIETO, C.; GONZALEZ LOPEZ, J.M.; GONZALEZ, A. y LOPEZ AGUAYO, F. (1986). Mineralogía del perfil de Sastago (Terciario del sector central de la Depresión del Ebro, Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Española Mineral.* 9, 53-61.
- GUIDOTTI, Ch. V. (1984). Micas in metamorphic rocks. *In*: Bailey, S.W. (Ed.). Micas. *Rev. in Mineralogy*, 13. *Min. Soc. Am.* 357-467.
- GUIDOTTI, Ch. V. y SASSI, F. P. (1976). Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *N. Jahrb. Mineral.* 127, 97-142.
- HARDIE, L.A.; SMOOT, J.S. y EUGSTER, H.P. (1978). Saline lakes and their deposits: a sedimentological approach. *Spec. Pub. Int. Ass. Sed.* 2, 7-41.
- PALOMO, I. (1987). Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico inferior de las Cordilleras Béticas (SE de España). *Tesis Univ. Granada*, 344 p.
- QUIRANTES, J. (1969). Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros. *Tesis Univ. Granada*, 101 p.
- QUIRANTES, J. (1978). Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros. *Inst. Fernando el Católico, C.S.I.C. Zaragoza*, 200 p.
- REYNOLDS, R.C. (1980). Interstratified clay minerals. *In*: Brindley, G.W. and Brown, G. (Eds). Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. *Min. Soc. London*. 249-303.
- ROUSE, J. E. y SHERIF, N. (1980). Major evaporite deposition from groundwater remobilized salts. *Nature*. 285, 470-472.
- WOLFBAUER, C.A. y SURDAM, R.C. (1974). Origin of nonmarine dolomite in Eocene lake Gosint, Green River Basin, Wyoming. *Geol. Soc. Am. Bul.* 85, 1733-1740.
- Este trabajo forma parte del proyecto de investigación n° 826/84 de la CAICYT.

## ASPECTOS QUIMICO-MINERALOGICOS DE LA MINERALIZACION DE CROMO DE HERBEIRA (COMPLEJO DE CABO ORTEGAL, NW DE ESPAÑA)

Seraffín MONTERRUBIO, Rosario LUNAR y Roberto OYARZUN

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

**Abstract.-** This paper describes the mineralogical and chemical characteristics of the Herbeira (NW Spain) chromite mineralization. This mineralization occurs as lensoid-type bands of disseminated and massive chromites of up to 30 cm thick and several metres long in highly serpentinized dunite facies of the Herbeira ultramafic Massif (Cabo Ortegal Complex). The Cr-spinel mineral phase is Al-rich and Fe<sup>+3</sup>-poor, and transitional between the magnesiochromite and chromite end members of the chromite series.

**Key words:** Cape Ortegal, Spain, mineralization, chromite, ultramafics.

**Resumen.-** Este trabajo describe las características químico-mineralógicas de la mineralización cromitífera de Herbeira (NW de España). Esta mineralización se presenta como bandas lensoides de cromita diseminada y masiva de hasta 30 cm de espesor y varios metros de largo en dunitas intensamente serpentinitizadas del Macizo de Herbeira (Complejo de Cabo Ortegal). La fase mineral de cromo-spinela es rica en Al y pobre en Fe<sup>+3</sup>, siendo transicional entre los términos extremos magnesiocromita y cromita de la serie de cromita.

**Palabras clave:** Cabo Ortegal, España, mineralización, cromita, ultramáficos.

### 1. Introducción

En 1987 se detectó la presencia de un cuerpo

mineralizado de cromita diseminada y semi-masiva en bandas en el Macizo ultrabásico de Herbeira (Complejo de Cabo Ortegal, Galicia; Fig. 1; Monterrubio et al., 1988). Parte del estudio que se está realizando en esta mineralización encajada en dunitas ha consistido en el análisis mineralógico y químico de estas cromitas, a fin de caracterizar su composición con vistas a un posible uso industrial. Las principales conclusiones se exponen a continuación.

### 2. Marco geológico de la mineralización

El Macizo ultrabásico de Herbeira está situado dentro del Complejo de Cabo Ortegal (Fig. 1), sector de Galicia que ha sido materia de diversos estudios a lo largo de los últimos veinte años (Maaskant, 1970; Engels, 1972; Van Overmeeren, 1975; Fernández Martínez y Fernández Pompa, 1977; Van Calsteren, 1977; Bayer y Matte, 1979; Kuijper, 1979; Marcos et al., 1984; Arenas, 1985; entre otros).

El núcleo del Complejo de Cabo Ortegal o Unidad Alóctona Superior (Arenas, 1985) está formado por tres conjuntos litológicos principales: 1) Metasedimentario (gneises de Cariño, Chimparra y Bandedos), 2) Metabásico (anfíbolitas, granulitas y eclogitas) y 3) Metaperidotitas. Estas rocas han sufrido una compleja evolución tectonometamórfica que ha dejado huellas diferentes según la

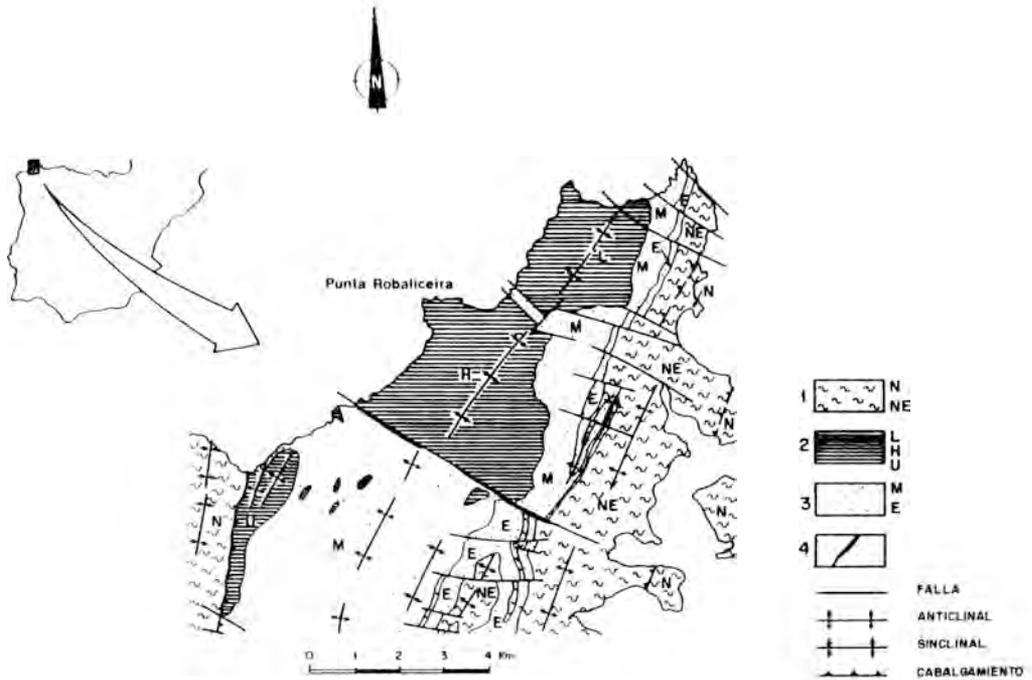


Fig. 1.- Esquema geológico de Cabo Ortegal. 1) N: gneises, NE: gneises y eclogitas; 2) rocas ultrabásicas, H: Macizo de Herbeira, L: Macizo de Limo, U: Macizo de Uzal; 3) M: rocas metabásicas, E: eclogitas; 4) dique de cuarzo (Basado en Fernández Pompa y Fernández Martínez, 1977).

litología afectada. El metamorfismo se ha desarrollado en cuatro fases que van desde el catazonal en facies de eclogita y granulita hasta el epizonal de esquistos verdes.

Las rocas ultrabásicas del núcleo del Complejo afloran en los macizos de Limo, Herbeira, Uzal y en pequeños cuerpos aislados de menor importancia areal. El tipo de roca principal de estos macizos es una peridotita con pargasita, espinela (s.l.) y  $\pm$  clorita, con un grado de serpentinitización elevado.

Esta litología presenta heterogeneidades dentro del Macizo de Herbeira (fig. 2), que incluye un conjunto litológico orientado según NNE, donde se pueden distinguir dos zonas, una principalmente lherzolítica al

este, y una más compleja al oeste con bandas de dunitas, piroxenitas y peridotitas anfíbolicas. La mineralización de cromita se encuentra restringida al sector occidental y localizada en las bandas de dunita.

### 3. Mineralogía, texturas y química de la mineralización de cromita

#### *Aspectos generales*

El área donde encaja la mineralización (Fig. 2) presenta un bandeado según una fábrica planar muy homogénea N20°W a N10°E, buzando 25°-60° W. La mineralización de cromita se encuentra diseminada en la roca y concentrada en bandas masivas y semi-masivas concordantes con el bandeado. Su morfología es lenticular-planar con poten-

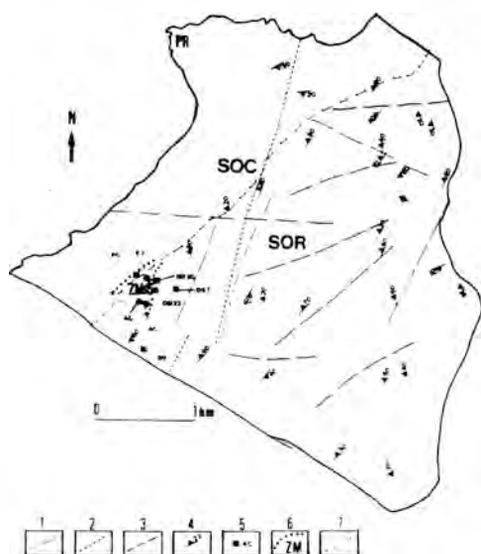


Fig. 2.- Zona con mineralización cromítica en el Macizo de Herbeira. SOC: sector occidental; SOR: sector oriental; PR: Punta Robalceira. 1: contacto; 2: contacto inferido; 3: falla; 4: foliación; 5: cromita analizada; 6: zona mineralizada; 7: escarpe del acantilado de Herbeira.

cias de hasta 30 cm. y amplitud de varios metros.

Las dunitas presentan un grado de serpentinitización muy elevado (aproximadamente el 80% de la roca). La textura es de tipo granular a hipidiomórfica granular, con tamaño de grano medio generalmente entre 1 y 3 mm. La serpentinitización del olivino se ha producido a través de las fracturas y bordes de grano. Además de minerales de la serpentina se ha formado magnetita, a partir del componente fayalítico del olivino, la cual se concentra preferentemente en las fracturas iniciales de los olivinos y bordes de granos.

Las cromitas diseminadas en las dunitas presentan generalmente tamaños de grano inferiores a 1 mm. y morfologías redon-

deadas o tabulares (Fig. 3A). Los granos, aunque aislados, no se distribuyen al azar entre los olivinos, sino que muestran tendencia a alinearse unos con otros en pequeñas bandas, definiendo una fábrica planar en la roca. Aparte de la cromita existen menores cantidades de anfíboles (hornblendas magnésicas), cloritas y sulfuros intersticiales del tipo pirrotina, pentlandita y millerita.

Las bandas de cromita masivas o semimasivas (Fig. 3B) presenta una serpentinitización total del olivino intersticial. Los granos son de tamaño 1 a 2 mm., subredondeados, con presencia moderada de interferencias poligonales, presentando un desarrollo imperfecto de particiones {111}.

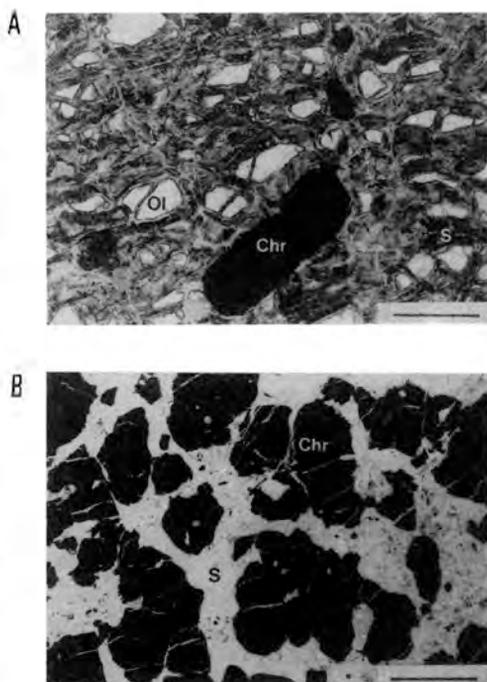


Fig. 3.- A: Cromita (Chr) tabular diseminada en peridotita con relictos de olivino (Ol) en matriz de serpentinita (S), escala = 0.25 mm, LT, nicol paralelos (Herbeira). B: Mineralización de cromita (Chr) semimasiva en matriz de serpentinita (S), escala = 1 mm, LT, nicol paralelos (Herbeira).

*Química de las cromitas*

Composicionalmente las cromitas de la mineralización de Herbeira son una transición entre los términos magnesiocromita y cromita (s.s.). Los contenidos en  $Fe^{+2}$  y Mg son prácticamente similares, a la vez que existen importantes sustituciones de Cr por

Al y menores cantidades de  $Fe^{+3}$ , constituyendo así fases minerales del tipo magnesiocromita y cromita aluminicas. En lo que respecta a los sectores adyacentes a la zona mineralizada, las fases minerales de espinela corresponden a cromita (s.s.) rica en  $Fe^{+3}$  y Al, y picotita rica en Cr y con importante participación de  $Fe^{+3}$  (Tablas 1, 2, 3).

TABLA 1. Variaciones composicionales en cromitas de muestras mineralizadas (fórmula en base a 4 O), N = núcleo, B = borde.

N ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.53-0.55</sub>Mg<sub>0.45-0.46</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.17-0.18</sub>Al<sub>0.32-0.37</sub>Cr<sub>1.42-1.46</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.54-0.55</sub>Mg<sub>0.45</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.22-0.24</sub>Al<sub>0.35</sub>Cr<sub>1.35-1.37</sub>) O<sub>4</sub>

Herbeira, cromita, muestra 4C, 6 análisis.

N ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.45-0.46</sub>Mg<sub>0.51-0.52</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.14-0.16</sub>Al<sub>0.52-0.55</sub>Cr<sub>1.25-1.30</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.45-0.50</sub>Mg<sub>0.45-0.55</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.11-0.20</sub>Al<sub>0.57-0.62</sub>Cr<sub>1.17-1.25</sub>) O<sub>4</sub>

Herbeira, magnesiocromita, muestra 4D, 8 análisis.

N ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.45-0.47</sub>Mg<sub>0.52-0.55</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.15</sub>Al<sub>0.55</sub>Cr<sub>1.12-1.14</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.44</sub>Mg<sub>0.55</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.15</sub>Al<sub>0.72-0.73</sub>Cr<sub>1.05-1.09</sub>) O<sub>4</sub>

Herbeira, magnesiocromita, muestra E2, 4 análisis.

N ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.25-0.31</sub>Mg<sub>0.71-0.72</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.04-0.05</sub>Al<sub>0.72-0.75</sub>Cr<sub>1.15-1.16</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.27-0.31</sub>Mg<sub>0.70-0.74</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.04-0.07</sub>Al<sub>0.71-0.75</sub>Cr<sub>1.17-1.22</sub>) O<sub>4</sub>

Moeche, magnesiocromita, muestra MCH47, 10 análisis.

N ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.45-0.55</sub>Mg<sub>0.32-0.35</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.05-0.08</sub>Al<sub>0.52-0.52</sub>Cr<sub>0.55-1.00</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>+2</sup>)<sub>0.50-0.74</sub>Mg<sub>0.22-0.37</sub>) ((Fe<sup>+3</sup>)<sub>0.02-0.15</sub>Al<sub>0.51-0.55</sub>Cr<sub>0.22-1.04</sub>) O<sub>4</sub>

Calzadilla de los Barros, cromita, muestra BAD-2, 16 análisis.

Con el fin de estudiar las posibles variaciones composicionales a nivel de granos individuales de cromita de la zona mineralizada de Herbeira, se realizaron análisis químicos puntuales en el centro y borde de cada cristal. No se detectan variaciones importantes en cationes divalentes (Mg,  $Fe^{+2}$ ; Tablas 1, 2, 3), en tanto que los trivalentes, en particular Al y Cr, presentan una clara tendencia de varia-

ción inversa, siendo los núcleos ligeramente más ricos en Cr y pobres en Al, en tanto que en el borde disminuye el cromo y aumenta el aluminio. Este hecho permite descartar dentro del material estudiado la presencia de ferritocromita a nivel de zonación críptica (en el sentido de Bliss y MacLean, 1975), ya que en tal caso se produciría un fuerte empobrecimiento en aluminio y cromo hacia el borde.

TABLA 2. Variaciones composicionales en cromitas (s.l.) de zonas adyacentes al sector mineralizado de Herbeira (peridotitas de hornblenda-piroxeno-olivino serpentinitizadas excepto B2-20 = piroxenita) (formula en base a 4 O), N = núcleo, B = borde.

N ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.66-0.70</sub>Mg<sub>0.30-0.33</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.51-0.53</sub>Al<sub>0.46-0.48</sub>Cr<sub>0.88-0.99</sub>) O<sub>4</sub>

Cromita, muestra B2-20, 4 análisis.

N ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.66-0.70</sub>Mg<sub>0.23-0.32</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.41-0.44</sub>Al<sub>0.51-0.56</sub>Cr<sub>0.88-0.99</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.67-0.71</sub>Mg<sub>0.28-0.33</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.42-0.45</sub>Al<sub>0.51-0.56</sub>Cr<sub>0.97-1.02</sub>) O<sub>4</sub>

Cromita, muestra OB-22, 6 análisis.

N ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.73</sub> Mg<sub>0.26</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.51</sub> Al<sub>0.57</sub> Cr<sub>0.86</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.75</sub> Mg<sub>0.27</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.48</sub> Al<sub>0.58</sub> Cr<sub>0.87</sub>) O<sub>4</sub>

Cromita, muestra 09, 2 análisis.

N ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.40-0.42</sub>Mg<sub>0.58-0.59</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.15-0.16</sub>Al<sub>1.42-1.44</sub>Cr<sub>0.39-0.40</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.38-0.40</sub>Mg<sub>0.59-0.61</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.12-0.14</sub>Al<sub>1.42-1.52</sub>Cr<sub>0.33-0.36</sub>) O<sub>4</sub>

Picotita, muestra F0, 4 análisis.

N ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.51-0.57</sub>Mg<sub>0.44-0.49</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.25-0.33</sub>Al<sub>0.86</sub> Cr<sub>0.78-0.82</sub>) O<sub>4</sub>

B ((Fe<sup>2+</sup>)<sub>0.48-0.55</sub>Mg<sub>0.43-0.51</sub>) ((Fe<sup>3+</sup>)<sub>0.27-0.31</sub>Al<sub>0.86-0.97</sub>Cr<sub>0.80-0.83</sub>) O<sub>4</sub>

Picotita, muestra 057, 4 análisis.

#### 4. Generalidades sobre el uso industrial de las cromitas y conclusiones

Existen dos parámetros principales dentro de los esquemas de clasificación industrial de las cromitas (Stowe, 1987), que son el contenido en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la razón Cr/Fe. Las cromitas pueden ser clasificadas de la siguiente manera: (1) cromitas de alto contenido en cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 46-55% (peso) y Cr/Fe: ≥2.1; (2) cromitas de alto contenido en hierro, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 40-46% (peso) y Cr/Fe: 1.5-2.0; y (3) cromitas de alto contenido en aluminio, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 33-38% (peso), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 22-34% (peso) y Cr/Fe: 2.0-2.5. Dependiendo de su composición, la cromita puede destinarse a la industria metalúrgica, de refractarios, o química. La cromita metalúrgica debe pre-

sentar contenidos en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superiores al 40% y una razón Cr/Fe de 2.2-4.0. En la industria refractaria el contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debe ser de al menos 20%, y el total de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superar el 60%, en tanto que la destinada a la industria química, debe poseer un contenido mínimo en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 42%, siendo de menor importancia la razón Cr/Fe. En base a estas especificaciones, las cromitas de la zona mineralizada de Herbeira poseen contenidos en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suficientes para su utilización en la industria metalúrgica, aunque la razón Cr/Fe es ligeramente inferior a la requerida. Los contenidos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son generalmente bajos por lo que estas cromitas no son aptas para su utilización como refractarias, en tanto que cumplen en general con las especificaciones requeridas para su utilización en la industria química.

TABLA 3. Composición química y fórmulas (en base a 4 O) de muestras de cromita (s.l.) de Herbeira (4C, 4D, E2, B2-20, OB-22, O9, FO, O57), Moeche (MCH47) y Calzadilla de los Barros (BAD2). Los números de muestra impares corresponden a núcleos, pares a bordes, excepto B2-20 = núcleos. Microsonda JEOL JXA-50A (EDS), Earth Sciences Dept., Universidad de Leeds, G.B.

Oxidos %	4C1	4C2	4C3	4C4	4C5	4C6
SiO <sub>2</sub>	.23	.19	.18	.15	.24	.24
TiO <sub>2</sub>	.10	.08	.03	.15	.09	.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.40	10.06	8.02	9.95	8.12	9.87
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.21	.36	.26	.24	.25	.18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.16	52.01	56.25	51.93	55.76	51.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.53	9.53	6.91	9.62	7.06	8.62
FeO	19.10	19.94	19.87	19.57	19.46	19.45
MnO	.39	.14	.03	.00	.21	.27
MgO	9.29	9.30	8.97	9.42	9.16	9.33
CaO	.05	.03	.00	.04	.02	.06
NiO	.02	.00	.05	.14	.00	.00
ZnO	.29	.08	.00	.10	.06	.05
Fórmula						
Si	.008	.006	.006	.005	.008	.008
Ti	.003	.002	.001	.004	.002	.005
Al	.367	.389	.317	.386	.320	.387
V	.005	.009	.007	.006	.007	.005
Cr	1.420	1.350	1.490	1.352	1.475	1.366
Fe+3	.188	.235	.174	.238	.178	.216
Fe+2	.530	.547	.556	.539	.545	.541
Mn	.011	.004	.001	.000	.006	.008
Mg	.459	.455	.448	.462	.457	.462
Ca	.002	.001	.000	.001	.001	.002
Ni	.001	.000	.001	.004	.000	.000
Zn	.007	.002	.000	.002	.001	.001

Continúa

Oxidos %	4D1	4D2	4D3	4D4	4D5	4D6	4D7	4D8
SiO <sub>2</sub>	.18	.29	.16	.17	.19	.25	.13	.31
TiO <sub>2</sub>	.13	.07	.13	.13	.20	.11	.26	.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.60	15.21	13.88	16.45	14.05	15.31	14.28	16.82
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.34	.29	.36	.33	.27	.28	.14	.29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.57	49.32	50.60	46.43	50.47	50.23	49.14	45.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.07	7.06	6.41	7.87	5.53	4.31	7.50	8.53
FeO	17.47	17.56	18.04	17.08	18.19	18.67	17.93	17.19
MnO	.03	.04	.24	.18	.15	.37	.19	.17
MgO	11.08	11.40	10.64	11.48	10.52	10.15	10.76	11.79
CaO	.16	.10	.03	.01	.03	.02	.08	.00
NiO	.05	.00	.01	.14	.06	.24	.00	.00
ZnO	.27	.13	.04	.04	.05	.07	.08	.10

## Fórmula

Si	.006	.009	.005	.006	.006	.008	.004	.010
Ti	.003	.002	.003	.003	.005	.003	.006	.004
Al	.550	.568	.528	.617	.538	.583	.542	.626
V	.009	.007	.009	.008	.007	.007	.004	.007
Cr	1.278	1.235	1.291	1.169	1.297	1.283	1.252	1.136
Fe+3	.146	.168	.156	.188	.135	.105	.182	.202
Fe+2	.467	.465	.487	.455	.494	.504	.483	.454
Mn	.001	.001	.007	.005	.004	.010	.005	.005
Mg	.528	.538	.512	.545	.509	.489	.517	.554
Ca	.005	.003	.001	.000	.001	.001	.003	.000
Ni	.001	.000	.000	.004	.002	.006	.000	.000
Zn	.006	.003	.001	.001	.001	.002	.002	.002

Oxidos %	E2-1	E2-2	E2-3	E2-4	B220-1	B220-2	B220-3	B220-4
SiO <sub>2</sub>	.21	.29	.20	.17	.34	.33	.33	.17
TiO <sub>2</sub>	.23	.16	.19	.18	.32	.24	.23	.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.53	19.63	18.34	19.47	11.23	11.36	12.01	11.74
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.12	.14	.21	.23	.55	.55	.38	.61
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.54	43.77	45.38	43.49	36.14	35.49	37.39	36.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.47	6.93	6.35	6.80	20.20	20.75	19.23	19.67
FeO	17.83	16.91	17.13	16.59	24.52	23.44	23.53	23.68
MnO	.09	.13	.16	.26	.03	.41	.21	.33
MgO	11.40	11.98	11.66	11.90	5.90	5.99	6.65	6.03
CaO	.05	.03	.00	.00	.34	.59	.13	.12
NiO	.15	.14	.00	.12	.00	.00	.11	.25
ZnO	.09	.19	.15	.06	.25	.30	.34	.32

## Fórmula

Si	.007	.009	.006	.005	.012	.011	.011	.006
Ti	.006	.004	.004	.004	.008	.006	.006	.008
Al	.687	.724	.685	.725	.451	.458	.476	.473
V	.003	.004	.005	.006	.015	.015	.010	.017
Cr	1.132	1.083	1.137	1.087	.975	.959	.994	.979
Fe+3	.153	.163	.151	.162	.519	.534	.487	.506
Fe+2	.469	.442	.454	.439	.700	.670	.661	.677
Mn	.002	.004	.004	.007	.001	.012	.006	.010
Mg	.534	.559	.550	.561	.300	.305	.333	.307
Ca	.002	.001	.000	.000	.013	.022	.005	.004
Ni	.004	.003	.000	.003	.000	.000	.003	.007
Zn	.002	.004	.004	.001	.006	.008	.008	.008

Continúa

Oxidos %	OB22-1	OB22-2	OB22-3	OB22-4	OB22-5	OB22-6	09-1	09-2
SiO <sub>2</sub>	.26	.35	.32	.14	.26	.33	.31	.27
TiO <sub>2</sub>	.54	.35	.54	.41	.61	.51	.68	.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.55	14.27	14.09	12.97	13.00	13.05	14.40	14.11
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.32	.49	.41	.45	.46	.44	.43	.48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.04	36.81	36.58	37.78	37.32	36.92	32.18	32.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.59	17.01	16.38	16.56	17.43	17.87	20.12	19.42
FeO	24.70	24.27	24.99	24.83	24.87	24.28	25.21	26.39
MnO	.28	.19	.40	.29	.17	.49	.59	.33
MgO	6.43	6.67	6.19	5.78	6.27	6.40	5.83	5.36
CaO	.04	.02	.01	.08	.08	.09	.04	.09
NiO	.13	.08	.13	.00	.18	.12	.24	.11
ZnO	.12	.34	.02	.21	.10	.18	.16	.00

## Fórmula

Si	.009	.012	.011	.005	.009	.011	.010	.009
Ti	.013	.009	.014	.010	.015	.013	.017	.022
Al	.532	.558	.557	.519	.513	.514	.570	.562
V	.008	.013	.011	.012	.012	.012	.011	.010
Cr	.975	.965	.970	1.015	.988	.977	.855	.870
Fe+3	.441	.424	.413	.423	.439	.450	.508	.494
Fe+2	.688	.673	.700	.705	.696	.679	.708	.746
Mn	.008	.005	.011	.008	.005	.014	.017	.010
Mg	.319	.330	.309	.293	.313	.319	.292	.270
Ca	.001	.001	.001	.003	.003	.003	.001	.003
Ni	.003	.002	.003	.000	.005	.003	.006	.003
Zn	.003	.008	.001	.005	.002	.005	.004	.000

Oxidos %	F01	F02	F03	F04	057-1	057-2	057-3	057-4
SiO <sub>2</sub>	.37	.11	.16	.26	.02	.33	1.07	.25
TiO <sub>2</sub>	.05	.03	.21	.00	.52	.30	.25	.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.22	46.87	44.02	45.68	23.10	22.71	23.48	23.75
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.15	.22	.17	.18	.28	.30	.25	.21
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.46	15.09	17.34	16.55	31.78	32.13	33.65	33.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.48	6.92	7.35	6.12	13.89	12.88	10.69	11.65
FeO	17.88	16.55	17.22	17.24	21.71	22.32	19.70	19.01
MnO	.09	.12	.16	.13	.23	.38	.28	.18
MgO	13.88	14.91	14.27	14.37	9.32	8.68	10.52	10.99
CaO	.05	.03	.05	.00	.00	.00	.94	.14
NiO	.11	.16	.23	.39	.06	.15	.20	.15
ZnO	.21	.29	.28	.13	.06	.16	.31	.20

## Fórmula

Si	.010	.003	.004	.007	.001	.010	.033	.008
Ti	.001	.001	.004	.007	.012	.007	.006	.006
Al	1.429	1.517	1.443	1.492	.853	.846	.851	.865
V	.003	.005	.004	.004	.007	.009	.006	.005
Cr	.387	.328	.382	.363	.787	.804	.818	.830
Fe+3	.158	.143	.154	.128	.327	.307	.247	.271
Fe+2	.420	.380	.401	.399	.569	.590	.507	.491
Mn	.002	.003	.004	.003	.006	.010	.007	.005
Mg	.581	.610	.592	.593	.435	.409	.482	.506
Ca	.001	.001	.001	.000	.000	.000	.031	.005
Ni	.002	.003	.005	.009	.001	.004	.005	.004
Zn	.004	.006	.006	.003	.001	.004	.007	.005

Continúa

Oxidos	% MCH471	MCH472	MCH473	MCH474	MCH475	MCH476	MCH477	MCH478
SiO <sub>2</sub>	.20	.23	.36	.25	.00	.18	.00	.26
TiO <sub>2</sub>	.10	.00	.00	.10	.08	.12	.01	.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.47	19.76	21.09	21.06	20.15	20.45	20.56	21.19
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.17	.16	.17	.14	.12	.17	.14	.24
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.40	50.65	49.71	49.24	49.22	49.25	49.28	48.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	2.06	1.80	2.88	3.35	2.59	3.21	1.93
FeO	10.95	12.10	11.33	10.68	10.77	11.23	10.32	11.35
MnO	.04	.00	.00	.03	.18	.07	.13	.07
MgO	15.95	15.28	16.02	16.44	15.71	15.72	16.04	15.77
CaO	.00	.00	.04	.00	.05	.07	.00	.03
NiO	.08	.12	.16	.18	.12	.07	.19	.12
ZnO	.02	.00	.05	.10	.00	.00	.08	.00

## Fórmula

Si	.006	.007	.011	.008	.000	.006	.000	.008
Ti	.002	.000	.000	.008	.002	.003	.000	.000
Al	.736	.711	.749	.744	.726	.724	.737	.759
V	.004	.004	.004	.003	.003	.004	.003	.006
Cr	1.192	1.223	1.184	1.168	1.190	1.186	1.186	1.176
Fe+3	.052	.047	.041	.065	.077	.059	.074	.044
Fe+2	.279	.309	.286	.268	.276	.286	.263	.288
Mn	.001	.000	.000	.001	.005	.002	.003	.002
Mg	.725	.696	.719	.735	.716	.714	.727	.714
Ca	.000	.000	.001	.000	.002	.002	.000	.001
Ni	.002	.003	.004	.004	.003	.006	.005	.003
Zn	.000	.000	.001	.002	.000	.000	.002	.000

## Oxidos % MCH479 MCH4710

SiO <sub>2</sub>	.09	.017
TiO <sub>2</sub>	.03	.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.88	20.59
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.16	.27
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.21	49.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.07	2.62
FeO	11.37	12.01
MnO	.00	.01
MgO	15.79	15.39
CaO	.00	.01
NiO	.19	.14
ZnO	.07	.03

## Fórmula

Si	.003	.005
Ti	.001	.000
Al	.743	.736
V	.004	.007
Cr	1.176	1.186
Fe+3	.070	.060
Fe+2	.287	.305
Mn	.000	.000
Mg	.711	.696
Ca	.000	.000
Ni	.005	.003
Zn	.002	.001

-----Continúa

Oxidos	%	BAD2-1	BAD2-2	BAD2-3	BAD2-4	BAD2-5	BAD2-6	BAD2-7	BAD2-8
SiO <sub>2</sub>	.24	.37	.26	.20	.12	.07	.32	.29	
TiO <sub>2</sub>	.14	.06	.29	.16	.26	.09	.10	.16	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.88	25.22	25.62	23.70	25.78	25.41	25.02	25.31	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.19	.23	.13	.12	.18	.14	.23	.09	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.47	39.72	40.35	37.16	40.44	39.27	39.57	39.59	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.37	1.74	2.34	6.47	3.25	2.54	2.32	1.38	
FeO	19.82	23.46	20.34	22.83	17.86	24.28	24.66	25.18	
MnO	.31	.59	.33	.85	.41	.59	.55	.57	
MgO	10.06	7.34	10.49	7.20	11.82	6.60	7.20	6.36	
CaO	.10	.00	.02	.04	.00	.03	.00	.10	
NiO	.30	.08	.06	.10	.09	.13	.13	.02	
ZnO	.17	1.30	.00	1.53	.23	1.41	.24	1.13	

## Fórmula

Si	.007	.012	.008	.006	.004	.002	.010	.009
Ti	.003	.001	.007	.004	.006	.002	.002	.004
Al	.918	.937	.930	.888	.926	.946	.929	.946
V	.005	.006	.003	.003	.004	.004	.006	.002
Cr	.997	.991	.983	.934	.975	.981	.986	.993
Fe+3	.079	.041	.054	.155	.074	.060	.055	.033
Fe+2	.519	.619	.524	.607	.455	.641	.650	.668
Mn	.008	.016	.009	.023	.010	.016	.015	.015
Mg	.469	.345	.482	.341	.537	.311	.338	.301
Ca	.003	.000	.001	.001	.000	.001	.000	.003
Ni	.008	.002	.002	.003	.002	.003	.003	.001
Zn	.004	.030	.000	.036	.005	.033	.006	.026

Oxidos %	BAD2-9	BAD210	BAD211	BAD212	BAD213	BAD214	BAD215	BAD216
SiO <sub>2</sub>	.37	.36	.07	.27	.05	.24	.29	.24
TiO <sub>2</sub>	.22	.20	.21	.18	.12	.12	.15	.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.58	24.74	25.09	25.56	24.91	20.85	24.32	24.98
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.19	.03	.29	.05	.14	.15	.17	.16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.53	38.89	39.46	39.25	39.25	40.20	39.01	39.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.39	3.61	2.66	2.21	2.78	5.21	2.95	2.69
FeO	19.90	22.74	23.16	24.81	23.15	26.90	23.50	24.52
MnO	.17	.57	.74	.52	.78	.37	.74	.63
MgO	10.82	7.88	7.51	6.52	7.48	4.75	7.00	6.87
CaO	.00	.16	.00	.05	.03	.03	.00	.01
NiO	.29	.03	.32	.24	.18	.11	.00	.03
ZnO	.00	1.17	.68	1.45	.42	1.17	1.30	1.00

## Fórmula

Si	.011	.011	.002	.009	.002	.008	.009	.008
Ti	.005	.005	.005	.004	.003	.003	.004	.004
Al	.924	.916	.932	.946	.933	.805	.915	.931
V	.005	.001	.007	.001	.004	.004	.004	.004
Cr	.983	.966	.984	.975	.987	1.041	.985	.977
Fe+3	.055	.085	.063	.052	.067	.128	.071	.064
Fe+2	.510	.597	.610	.652	.615	.737	.627	.648
Mn	.004	.015	.020	.014	.021	.010	.020	.017
Mg	.494	.369	.353	.305	.354	.232	.333	.324
Ca	.000	.005	.000	.002	.001	.001	.000	.000
Ni	.007	.001	.008	.006	.005	.003	.000	.001
Zn	.000	.027	.016	.034	.010	.028	.031	.023

## 5. Agradecimientos

Se agradece al Earth Science Department, Leeds, Gran Bretaña, y en particular a los Drs. E. Condliffe, A. MacCaig y H. Clemmey, por permitir a uno de los autores el uso de la microsonda Jeol JXA-50A, durante el transcurso de una estancia en ese Departamento.

## 6. Bibliografía

- ARENAS, R. (1985): Evolución petrográfica y geoquímica de la Unidad Alóctona Inferior del Complejo Metamórfico Básico-Ultrabásico de Cabo Ortegal (Unidad de Moeche) y del Silúrico paraautoctono, Cadena Hercínica Ibérica (NW de España). *Tesis*, Universidad Complutense, Madrid, 543 pp.
- BAYER, R. y MATTE, P. (1979): Is the mafic/ultramafic massif of Cabo Ortegal (northwest Spain) a nappe emplaced during a Variscan obduction? A new gravity interpretation. *Tectonophysics*, 57, 9-18.
- BLISS, N.W. y MACLEAN, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 39, 973-990.
- ENGELS, J.P. (1972): The catazonal polymetamorphic rocks of Cabo Ortegal (NW Spain), a structural and petrofabric study. *Leidse Geol. Meded.*, 48, 83-133.
- FERNANDEZ MARTINEZ, F. y FERNANDEZ POMPA, F. (1977): Mapa Geológico de España, escala 1: 50.000, Hoja 6-2 Cariño. *IGME*.
- KUIJPER, R.P. (1979): U-Pb systematics and the petrogenetic evolution of infracrustal rocks in the Paleozoic basement of Western Galicia, NW Spain. *Verh. ZWO Lab. Isot. Geol.*, 5, 1-101.
- MARCOS, A., MARQUINEZ, J., PEREZ-ESTAUN, A., PULGAR, J.A. y BASTIDA, F. (1984): Nuevas aportaciones al conocimiento de la evolución tectono-metamórfica del Complejo de Cabo Ortegal (NW de España). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 7, 125-137.
- MAASKANT, P. (1970): Chemical petrology of polymetamorphic ultramafic rocks from Galicia, NW Spain. *Leidse Geol. Meded.*, 45, 237-325.
- MONTERRUBIO, S., LUNAR, R. y OYARZUN, R. (1988): Mineralización de cromo en el Macizo de Herbeira (Complejo de Cabo Ortegal. La Coruña). *Bol. Soc. Española Mineralogía*, 11-2, 92-95.
- STOWE, E.W. (1987): Evolution of chromium ore fields. Van Nostrand Reinhold Co. 340 pp.
- VAN CALSTEREN, P.W.C. (1977): Geochronological, geochemical and geophysical investigations in the high grade mafic-ultramafic complex at Cabo Ortegal and other pre-existing elements in the Hercynian basement of Galicia (NW Spain). *Leidse Geol. Meded.*, 51, 57-61.
- VAN OVERMEREN, R.A. (1975): A gravity investigation of the catazonal rock complexes at Cabo Ortegal (NW Spain). *Tectonophysics*, 26, 293-307.



## ESTUDIO DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS ATRAPADAS EN CRISTALES DE CASITERITA Y CUARZO DEL YACIMIENTO DE SAN FINX (LA CORUÑA, ESPAÑA).

José MANGAS VIÑUELA (1) y Antonio ARRIBAS MORENO (2)

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad Politécnica de Canarias. Apdo. 550. 35016 Las Palmas de Gran Canaria.

(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. 37008. Salamanca.

**Abstract.-** Microthermometry and crushing tests in anhydrous glycerine were the two analytic techniques used to characterize the fluids that accompanied the precipitation of the cassiterite. Based on these studies, the thermobarogeochemical evolution of the fluids trapped in the samples studied could be divided into three stages.

The first stage is characterized by the trapping of aqueous solutions both with volatiles and weakly saline, at homogenization temperatures ranging between 330 and 220° C. These fluids have salinities below 6 eq. wt. % NaCl, and densities varying from 0,7 to 0,85 g/cc. The tin could have been transported in these aqueous solutions as chloride, hydroxide and carbonate complexes.

The second stage is characterized by the circulation of weakly saline aqueous solutions, at homogenization temperatures varying between 220 and 150° C. The salinity of the fluids is less than 6 eq. wt. % NaCl, and densities ranging between 0,85 and 0,95 g/cc. The third stage is represented by the presence of aqueous solutions of higher salinity, with cations Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, with homogenization temperatures ranging between 170 and 90° C. These solutions present estimated salinities higher than 7 eq. wt. % NaCl, and densities ranging from 0.95

and 1.15 g/cc.

**Key words:** fluid inclusion, tin deposit, cassiterite, hydrothermal evolution, metallogeny, Spain

**Resumen.-** La microtermometría y los ensayos de trituración en glicerina anhidra han sido las dos técnicas analíticas empleadas para caracterizar los fluidos que acompañaron a la precipitación de la casiterita. A partir de estos estudios, la evolución termobarogeoquímica de los fluidos atrapados en las muestras estudiadas se ha podido dividir en tres etapas.

La primera está representada por el atrapamiento de dos tipos de soluciones acuosas, una con diversos volátiles y otra débilmente salina, a temperaturas de homogeneización comprendidas entre 330 y 220° C. Estos fluidos tienen salinidades por debajo de 6 % en peso equivalente de NaCl, y densidades comprendidas entre 0,7 y 0,85 g/cc. El estaño pudo haber sido transportado en estas soluciones acuosas como complejos clorurados, hidroxidados y/o carbonatados.

La segunda etapa está caracterizada por la circulación de soluciones acuosas débilmente salinas, a temperaturas de homogeneización que oscilan entre 220 y 150° C. La salinidad de los fluidos es inferior a 6% en peso equivalente de NaCl y densidades com-

prendidas entre 0,85 y 0,95 g/cc. La tercera etapa está representada por la presencia de soluciones acuosas de mayor salinidad, con iones  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^{+}$  y  $K^{+}$ , con temperaturas de homogeneización comprendidas entre 170 y 90° C. Estas soluciones presentan salinidades aproximadas superiores a 7% en peso equivalente de NaCl y densidades comprendidas entre 0,95 y 1,15 g/cc.

**Palabras clave:** inclusión fluida, yaci-

miento de estaño, casiterita, evolución hidrotermal, metalogenia, España.

**1. El yacimiento de San Finx**

El yacimiento de San Finx se encuentra en la zona sudoccidental de la provincia de la Coruña, al sudeste del pueblo de Lousame, y a un Km al Este de la aldea de Glandarela (Figura 1).

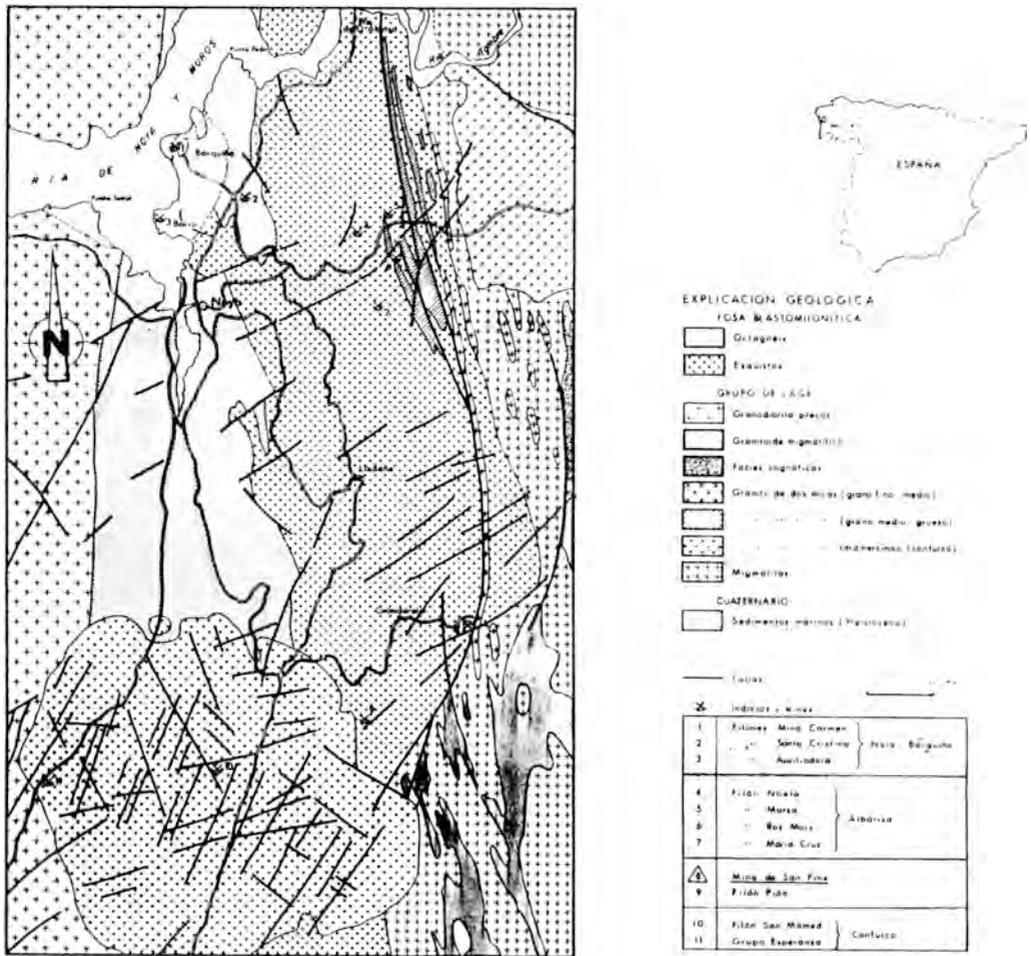


Figura 1.- Mapa geológico regional de los alrededores de la mina de San Finx y situación de yacimientos (Adaptado de Arps, C.E.S., 1970 y Ruiz, J.E., 1982).

Dentro de la cadena hercínica el yacimiento de San Finx se encuentra en la zona Centro Ibérica (Julivert y otros, 1972) y, más concretamente, en el dominio de Galicia occidental-Noroeste de Portugal, propuesto por Matte (1968).

El área mineralizada de San Finx está situada en materiales pertenecientes a la "Fosa Blastomilonítica" y en las rocas del llamado "Dominio migmatítico y de las rocas graníticas del Grupo de Lage".

En el yacimiento de San Finx se distinguen 4 Unidades de filones: a) Buenaventura, situada en la parte oeste del yacimiento, b) Media, en la parte central, c) Castiñeiros-Revolta, al este del grupo anterior y, d) Silva, Campelo y Dos, al este y sudeste del límite entre las unidades Media y la Castiñeiros-Revolta. En superficie, los filones pertenecientes a las unidades a), b) y d), están encajados en rocas de la Fosa Blastomilonítica, mientras que los de la c), lo hacen en el Grupo de Lage. En profundidad, las rocas encajantes son metasedimentos de la Fosa y granitoides del Grupo de Lage. Actualmente, la mina de San Finx, explota los filones correspondientes a las unidades Buenaventura y Media, y algunos de la Unidad Silva-Campelo-Dos.

La Fosa Blastomilonítica o Unidad Malpica-Tuy (Ortega y Gil, 1983) forma una estrecha banda de 100 Km de longitud y 10 Km de anchura, que se extiende desde los alrededores de Malpica, al oeste de La Coruña, hasta Tuy, en la frontera con Portugal. Dentro de la Unidad, la mina de San Finx se encuentra en el Grupo Inferior, formado aquí, principalmente, por series metasedimentarias en las que predominan esquistos de dos micas, y bandas de metacuarcitas y esquistos grafitosos.

El grupo de Lage está constituido por una asociación de rocas graníticas, gneísicas y esquistosas muy tectonizadas y, en parte, milonitizadas, y que posteriormente han

sufrido a veces un intenso proceso de migmatización. Los metasedimentos del Grupo de Lage aparecen al este del yacimiento, y son esquistos recrystalizados que todavía contienen lentejones y bandas de cuarzo, con aspecto migmatítico.

Las formaciones sedimentarias no metamorfizadas corresponden, en su mayor parte, a los materiales detríticos cuaternarios, de carácter marino y aluvial.

Los rasgos tectónicos que afectan a las rocas de la región han sido generados por tres fases hercínicas de deformación — Fase 1, Cabalgamientos y Fase 2, de las cuales, la fase intermedia corresponde a la generación y emplazamiento alóctono de la Fosa Blastomilonítica — y metamorfismo, que varía desde bajo grado, en los esquistos del Grupo de Lage, hasta los niveles de anatexia, en las rocas del complejo migmatítico. Así, las estructuras principales de la zona están orientadas en dirección NNO, y atravesadas por accidentes tardí y posthercínicos de rumbo N45E y N-S. Además, diversas intrusiones graníticas y granodioríticas cortan a las estructuras principales, confirmando a la zona una gran variedad estructural.

Con respecto a las rocas graníticas, se puede distinguir los siguientes tipos: los granitoides precoces emplazados antes de la segunda fase de deformación hercínica, que se encuentran en el borde oriental de la Fosa Blastomilonítica; el granito de dos micas, sincinemático con la misma segunda fase, situado al E de la Fosa; y el granito de dos micas denominado de Confurco, posterior a la tercera fase de deformación y que aflora al SO.

Las fases de deformación hercínica dieron lugar a una importante red de diaclasamiento y fracturación en los materiales de la zona de estudio, reconociéndose tres familias de fracturas, de dirección N140-160E, N40-70E y N-S-20E, que son concordantes, normales y

oblicuas, respectivamente, con respecto a la esquistosidad regional, y que muestran buzamientos muy variables.

Durante los periodos distensivos de la orogenia hercínica se emplazaron en algunas de estas fracturas rocas filonianas, generalmente de carácter ácido —diques de cuarzo, pegmatitas y pegmoaplitas—, asociadas genéticamente con los granitos hercínicos, y que contienen, a veces, mineralizaciones de Sn-W-sulfuros. Particularmente, las fracturas de tensión, (diaclasas ac), producidas perpendicularmente al estiramiento, sirvieron de vía de acceso a la mineralización, ya que es en ellas donde se emplazan los filones de cuarzo que contienen los minerales de Sn y W de San Finx. Estos filones tienen una dirección media N50E, y son subverticales o con fuerte buzamiento al S. Además, estos filones están afectados por fracturas de dirección N20E y N150E, siendo una de estas últimas, con un salto de falla próximo a 100 metros, la que da lugar a hundimientos en las galerías de la mina. También, en la zona existen dos sistemas de filones mineralizados, uno de rumbo NO, concordante con la esquistosidad, corresponde a las mineralizaciones de los alrededores de Albariza y de las que están situadas entre Noya y Barquiña, y el otro, N-S en el granito de Confurco (Figura 1).

Por otra parte, el hecho de que los filones de San Finx estén atravesados por fallas transversales, da lugar a que la parte SO del yacimiento está levantada escalonadamente con respecto a la parte NE, fenómeno que pudo ser debido a la intrusión del granito de Confurco (Ypma, 1966; Arps, 1970). Esta hipótesis fué lanzada primero por Zuuren (1965), al observar que la lineación regional se dirigía al S, mientras que en los alrededores del granito de Confurco lo hacia al N.

Teniendo en cuenta estos datos, y sabiendo que los filones de San Finx no están afectados por la segunda fase de deformación hercínica

se puede admitir que el emplazamiento de los filones mineralizados se produjo con posterioridad a la segunda fase y antes de la intrusión del granito de Confurco. Por consiguiente, los filones mineralizados están relacionados genéticamente con algún granito emplazado en profundidad y que no aflora ni en superficie ni en las distintas plantas en explotación.

La paragénesis de los filones del yacimiento de San Finx pertenece a la asociación Sn,W,Mo,Cu,Bi,As. En el diagrama de la Figura 2 se indican los minerales observados y su probable orden de sucesión. Las relaciones entre la paragénesis y la sucesión se pueden resumir así:

DIAGRAMA DE SUCESIÓN METAGÉNICA

FASES	CATATERMAL (estato-wolframita)	MESOTERMAL (sulfuro)	ERTERMAL	SUPERGÉNICA
Cuarzo	—	—	—	—
Feldespato K-Na	—	—	—	—
Moscovita	—	—	—	—
Apatito	—	—	—	—
Turmalina	—	—	—	—
Fluorita	—	—	—	—
Berilo	—	—	—	—
Casiterita	—	—	—	—
Columba-tantalita	—	—	—	—
Wolframita	—	—	—	—
Molibdenita	—	—	—	—
Misiquel	—	—	—	—
Pirrotina	—	—	—	—
Pirita	—	—	—	—
Stannina	—	—	—	—
Blanda	—	—	—	—
Calcopirita	—	—	—	—
Brasquilina	—	—	—	—
Blasuta	—	—	—	—
Marcosita	—	—	—	—
Covelina	—	—	—	—
Scheelita	—	—	—	—
Wolframofita	—	—	—	—
Carbonatos	—	—	—	—
Productos arcillosos	—	—	—	—

Figura 2.- Paragénesis de los filones de San Finx y su probable orden de sucesión.

Primeramente, se produjo el relleno de las fracturas con cuarzo hidrotermal, casiterita, wolframita y, en menor proporción, fel-

despato K y molibdenita. El emplazamiento de los filones no estuvo precedido de ninguna alteración, si bien se observan, generalmente, silicificación y moscovitización de los hastiales.

La deposición de los minerales de Sn y W fue seguida por una nueva venida de cuarzo hidrotermal con sulfuros, principalmente, calcopirita, pirrotina, molibdenita, estannina, esfalerita, arsenopirita, bismutinita y bismuto.

Más tarde se produjo una fase caracterizada por la alteración hidrotermal de la piritita y pirrotina que se transforman en marcasita, de la wolframita en scheelita, de la calcopirita en covelina, y formación de productos arcillosos más o menos silicificados.

Por último, las acciones supergénicas han afectado relativamente poco a los filones, por lo que la formación y dispersión de los minerales secundarios no tiene apenas importancia. Únicamente se ha observado en las partes más superficiales del yacimiento la transformación de casiterita en warlamoffita y la alteración de algunos sulfuros, especialmente los de Cu, en carbonatos y otros minerales supergénicos.

Hay que indicar que la ganga dominante en los filones es el cuarzo acompañado ocasionalmente por feldespato y moscovita, y sólo con trazas de fluorita, calcita, apatito, berilo y turmalina.

## 2. Análisis de las fases fluidas

Con el fin de conocer las características termobarogeoquímicas de las soluciones que acompañaron a la precipitación de la casiterita, se han analizado las inclusiones fluidas atrapadas en ella. Para ello, se han seleccionado dos cristales de casiterita de los filones Ayer (Unidad Buenaventura, SF 51) y Norte (Unidad Media, 7ª planta Este, SF 67).

La casiterita aparece en cristales automorfos, bien desarrollados, bipiramidales y prismáticos, de color rojo oscuro a negro. Frecuentemente está maclada según maclas simples o en rodilla (pico de estaño) y los cristales están zonados, con bandas de fuerte pleocroísmo y reflexiones internas (Figura 3-1, 3-3 y 3-4). Presentan finas exsoluciones de columbotantalita e inclusiones de wolframita y molibdenita, en forma de pequeños cristales tabulares. A menudo, tiene fracturas rellenas de cuarzo y sulfuros (Figura 3-1). Hay que señalar que también se han estudiado las inclusiones fluidas presentes en el cuarzo de las microfracturas (Figura 3.2). La casiterita, se distribuye en grandes cristales en los bordes de los filones, mientras que en las rocas de caja que han sido afectadas por las alteraciones hidrotermales — moscovitización y silicificación —, aparece diseminada como cristales de pequeños tamaños.

### 2.1. Características y tipos de inclusiones

Las observaciones realizadas al microscopio petrográfico, a temperatura ambiente, han servido para determinar criterios de distribución, número, forma, tamaño y relaciones volumétricas de las inclusiones. El cuarzo contenía abundantes inclusiones, a diferencia de la casiterita que presenta un pequeño número y que eran difíciles de encontrar por el color marrón oscuro a negro que presenta este mineral.

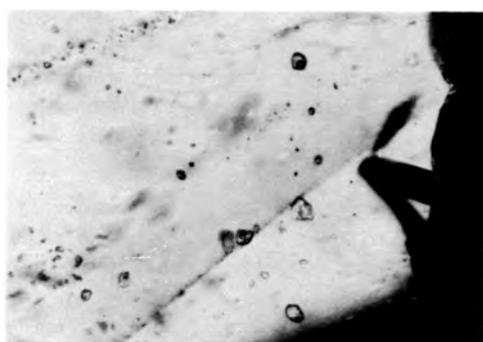
La casiterita posee zonas de crecimiento para poder determinar correctamente el carácter genético de las inclusiones. Así, se han observado numerosas inclusiones primarias que se distribuyen paralelas a las bandas claras y oscuras. Estas inclusiones se disponen aisladas y en agrupaciones dentro de cada banda, aunque otras veces los grupos transpasan éstas zonas (Figura 3-3, 3-4 y 3-5). También se han encontrado en la casiterita inclusiones pseudosecundarias y secundarias, distribuidas en fracturas cicatrizadas (Figura 3-6).

Figura 3.- Preparaciones de casiterita pulidas por las dos caras. Luz natural. 1.-Aspecto que presenta uno de los cristales de casiterita estudiados. Un cuarzo tardío rellena las fracturas que se formaron después de su deposición. 2.- Distribución de las inclusiones fluidas en el cuarzo de la fotografía anterior. Se observa que las inclusiones aparecen, en general, distribuidas en alineaciones de diferente orientación. 3.-En el centro de la fotografía, en una banda de crecimiento cristalino de color amarillo claro aparece una inclusión fluida solitaria, por lo que ésta tiene un carácter de atrapamiento primario. 4.- Grupo de inclusiones primarias, dispuestas paralelamente a las caras de crecimiento cristalino de la casiterita. Estas inclusiones contienen en la fase gaseosa  $\text{CH}_4$ , entre otros volátiles. 5.- Agrupación de inclusiones fluidas en un cristal de casiterita. Las cavidades de estas inclusiones son paralelas a los bordes de crecimiento cristalino. La inclusión que aparece en la parte central es trifásica, a temperatura ambiente, y contiene una fase líquida, otra gaseosa y un cristal prismático atrapado mecánicamente. 6.- Un ejemplo de distribución de inclusiones fluidas en un plano de fractura.



1

200  $\mu$



2

50  $\mu$



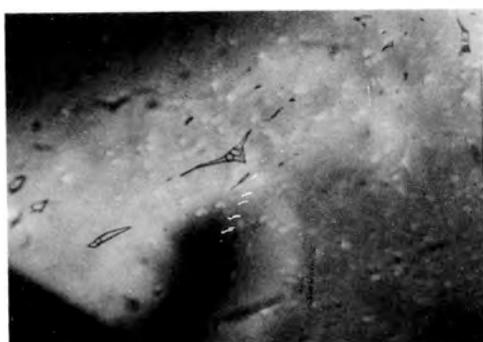
3

20  $\mu$



4

50  $\mu$



5

20  $\mu$



6

30  $\mu$

Las inclusiones en el cuarzo se distribuyen generalmente en alineaciones con diferente orientación, algunas en grupos, siendo muy escasas las que lo hacen de forma aislada (Figura 3-2). A partir de estos datos no se puede establecer la cronología de las inclusiones fluidas, sin embargo, las distribuidas en grupos y al azar son anteriores que las que se disponen en fracturas selladas (Roedder, 1984, capítulo 2).

El tamaño de las inclusiones presentes en las muestras es muy variable y, en general, están comprendidos entre 10 y 30 $\mu$  aunque se han observado algunas con tamaños que llegan a alcanzar las 100 $\mu$ .

Las cavidades que contienen los fluidos son muy variadas pues las hay con formas geométricas, a veces en cristal negativo, y otras completamente irregulares. Además, se han observado inclusiones que tenían bordes rectilíneos los cuales eran paralelos a las bandas de crecimiento. Otro fenómeno que se ha observado, ocasionalmente en las inclusiones, es la huída de fluidos.

Las inclusiones fluidas presentan una o varias fases a temperatura ambiente. Así, las monofásicas están constituidas por una fase acuosa líquida, las bifásicas por una líquida y otra gaseosa, o un líquida y otra sólida —cristales atrapados mecánicamente—, y las multifásicas por una líquida, otra gaseosa y otra sólida —uno o varios cristales que quedaron encerrados cuando se formó la inclusión—. La relación volumétrica  $V_g/V_t$  (volumen de gas/volumen total de la inclusión) es, en todas las inclusiones, inferior al 50 %, si bien la mayor parte de las estudiadas tienen valores comprendidos entre 2% y 10%. Hay que indicar que las fases sólidas de las inclusiones son frecuentes, encontrándose uno o varios cristales en cada inclusión, con morfologías muy variables. Estos sólidos pueden ocupar un volumen que varía del 1% al 50% de la cavidad. En general son incoloros, aunque

se han observado algunos con tonos pardos amarillentos, no son pleocroicos y poco o nada birrefringentes.

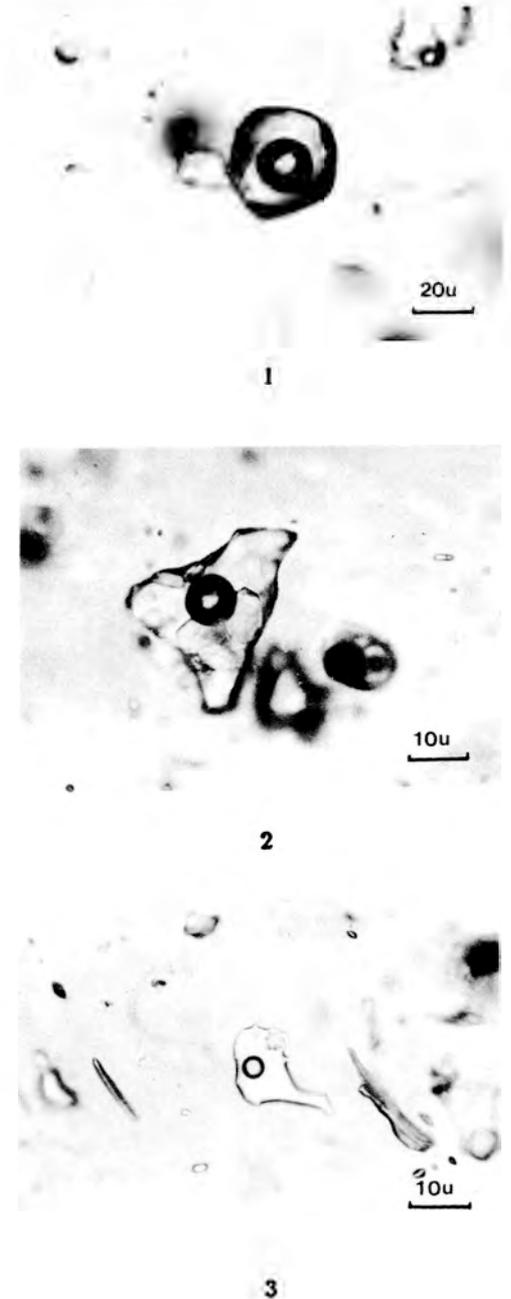


Figura 4.- Tipos de inclusiones fluidas a temperatura ambiente. 1.- Tipo 1 (sistema

H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>). Inclusión fluida bifásica conteniendo una fase líquida acuosa y otra gaseosa rica en volátiles. 2.- Tipo 2 (sistema H<sub>2</sub>O-NaCl). Inclusión fluida trifásica conteniendo agua líquida y vapor y varios sólidos de morfología pseudohexagonal. 3.- Tipo 3 (sistema H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>). La inclusión fluida trifásica de la parte central de la fotografía presenta una fase acuosa líquida conteniendo varios cationes, una fase gaseosa acuosa y una fase sólida fibroso-radiada.

La microtermometría y los ensayos de trituración en glicerina anhidra han sido las dos técnicas analíticas empleadas para caracterizar los fluidos. 187 inclusiones se han estudiado microtermométricamente en la casiterita y 101 en el cuarzo. Las inclusiones han sido clasificadas en tres tipos teniendo en cuenta su composición química (Figura 4-1,4-2 y 4-3): 1) inclusiones acuosas con diversos volátiles (H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>), 2) inclusiones acuosas débilmente salinas (H<sub>2</sub>O-NaCl), y 3) inclusiones acuosas con diversos cationes (H<sub>2</sub>O - NaCl - KCl - CaCl<sub>2</sub> - MgCl<sub>2</sub>). Las inclusiones más abundantes en las muestras de casiterita y cuarzo son las del tipo 2, mientras que las de los tipos 1 y 3 aparecen en menor proporción. Las inclusiones pertenecientes a los tipos 1 y 2 aparecen en grupos, alineadas, o aisladas, y las del tipo 3 siempre están en planos de rotura cicatrizados. Por consiguiente, las inclusiones de los tipos 1 y 2 tienen carácter primario, pseudosecundario o secundario, mientras que las del tipo 3 son típicamente secundarias.

## 2.2. Resultados del estudio microtermométrico

El estudio microtermométrico se ha efectuado en los tres tipos de inclusiones fluidas pero teniendo en cuenta su abundancia relativa. La tabla 1 indica la cantidad de inclusiones fluidas estudiadas en cada muestra,

clasificadas según el tipo y el mineral huésped. A continuación, se exponen las observaciones y resultados de los análisis microtermométricos realizados en cada tipo de inclusión (Figuras 5 y 6).

Muestra	Mineral	Tipo In.Fl.	Tm <sub>ice</sub>	Tm <sub>hid.</sub>	Th	Nº In.Fl. estudiadas
SI 51	Casiterita	1	-1,5 a -3	13 a 17	250 a 330	9
		2	-1,5 a -3	-	220 a 330	43
		3	-1,5 a -3,5	-	150 a 230	31
SI 61	Cuarzo	1	-3,5 a -20	-	90 a 120	15
		2	-1,5 a -3	15,5 a 16,5	250 a 300	5
		3	0 a -3,5	-	335 a 305	130
SI 61	Cuarzo	1	-1,5 a -3	-	150 a 230	27
		2	0 a -2	-	150 a 230	27
		3	-5 a -31,5	-	90 a 170	8

Tabla 1.- Resumen de los resultados microtermométricos obtenidos en los tres tipos de inclusiones durante los procesos de enfriamiento y calentamiento. Tm<sub>ice</sub>: temperatura de fusión del último cristal del hielo. Tm<sub>hid.</sub>: temperatura de fusión del hidrato de gas. Th: temperatura de homogeneización total.

a) Tipo 1. Inclusiones acuosas con diversos volátiles.

Estas inclusiones se han analizado en las muestras de casiterita ya que no se han encontrado en las de cuarzo. Durante los procesos de enfriamiento (25 a -180° C) se han observado una serie de cambios de fase. Se han visto, entre -100 y -110° C, en algunas inclusiones la formación de dos fases dentro de la burbuja de gas, posiblemente CH<sub>4</sub> líquido y CH<sub>4</sub> gas (punto triple del CH<sub>4</sub>: -180° C, Burrus, 1981). Estas dos fases no llegaron a solidificar, aunque las inclusiones se enfriaron repetidas veces hasta -180° C. Durante el posterior calentamiento, las fases ricas en CH<sub>4</sub> homogeneizaban en gas a temperaturas comprendidas entre -85 y -90° C. Tampoco se ha observado durante estos procesos la formación de CO<sub>2</sub> líquido en la burbuja de gas.

Con respecto a la fase acuosa, la temperatura de fusión eutéctica del hielo se ha observado con dificultad, y los primeros síntomas de fusión del hielo se han medido a temperaturas

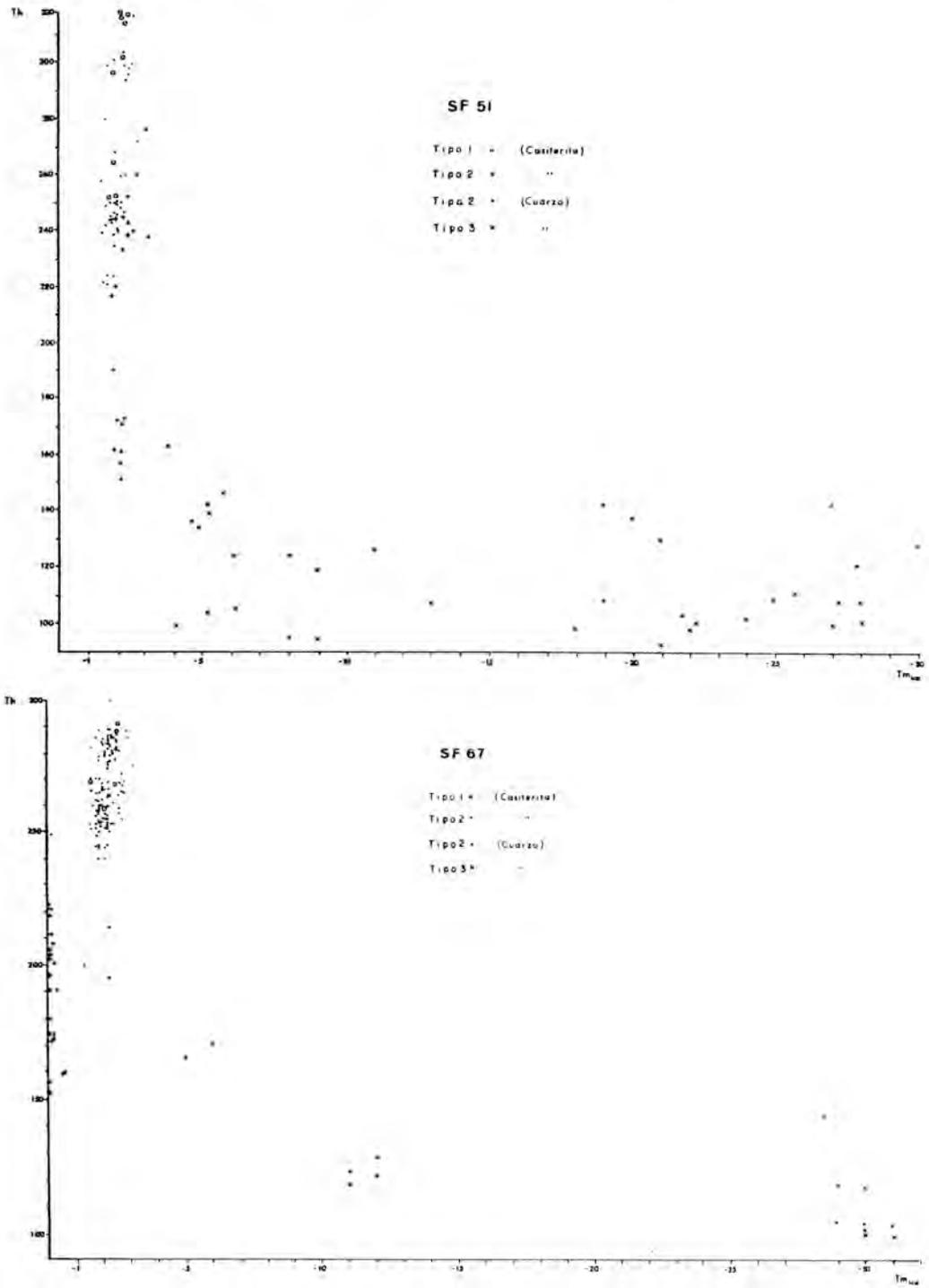


Figura 5.- Diagrama que relaciona las temperaturas de homogeneización y de fusión del hielo de las inclusiones estudiadas en las muestras SF 51 y SF 67.

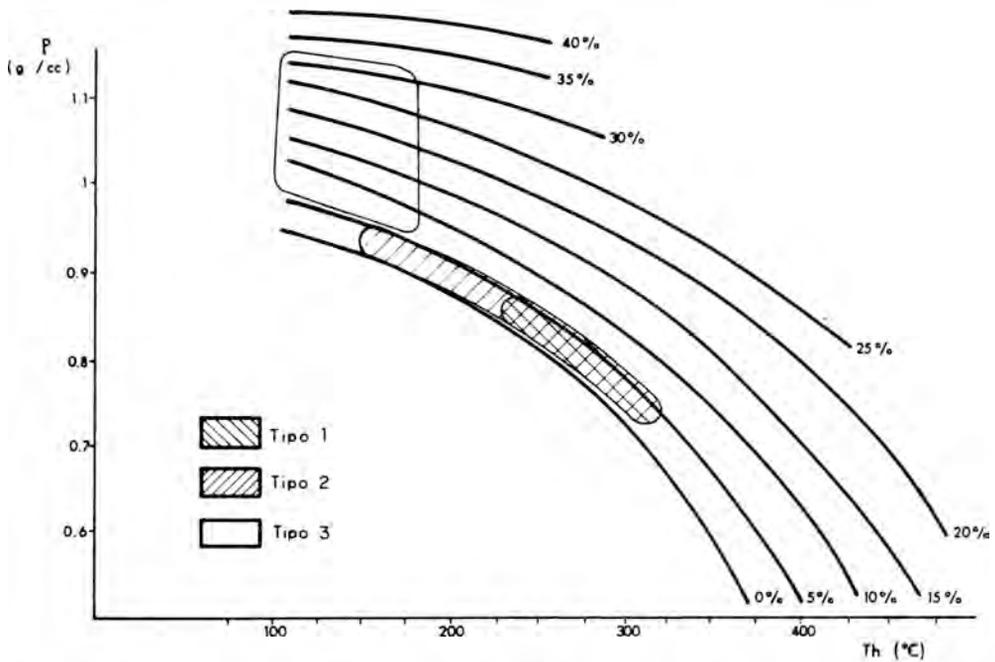


Figura 6.-Diagrama que relaciona los resultados de temperatura de homogeneización, salinidad y densidad de las inclusiones estudiadas en San Finx.

por encima de  $-20,8^{\circ}\text{C}$  (temperatura eutética del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ). Por consiguiente, el catión más común en disolución acuosa es el  $\text{Na}^+$ . La temperatura de fusión del último cristal del hielo están comprendidas en todas las muestras, entre  $-1,5$  y  $-3^{\circ}\text{C}$ .

El hidrato de gas en estas inclusiones aparece como pequeños cristales alrededor o dentro de la burbuja de gas, generalmente a temperaturas por encima de  $0^{\circ}\text{C}$ . Las medidas de temperatura de fusión final del hidrato están comprendidas entre  $13$  y  $17^{\circ}\text{C}$ . Por ello, teniendo en cuenta estos valores, que los hidratos se colocan cerca o dentro de la burbuja de gas, y que en algunas inclusiones se ha visto la homogeneización de las fases  $\text{CH}_4$  gas y  $\text{CH}_4$  líquido, se puede admitir que el hidrato es de metano, posiblemente el  $\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . No obstante, hay que señalar que en la fase gaseosa de otras inclusiones estudiadas con microsonda Raman en muestras de cuarzo filoniano de este yacimiento

(Mangas, 1987), aparecen otros gases además de  $\text{CH}_4$ , tales como  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ .

Las temperaturas de homogeneización total de las inclusiones de este tipo, medidos durante los procesos de calentamiento, de  $25$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , están comprendidas entre  $250$  y  $330^{\circ}\text{C}$ . Todas las homogeneizaciones se realizan en líquido, es decir, la burbuja de gas desaparece progresivamente al ir aumentando la temperatura. Algunas inclusiones decrepitan antes de homogeneizar a temperaturas superiores de  $200^{\circ}\text{C}$ , aunque generalmente lo hacen por encima de la temperatura de homogeneización. Los sólidos que contenían algunas de las inclusiones no se han disuelto durante estos procesos, luego son gérmenes cristalinos que estaban en los fluidos hidrotermales y que quedaron atrapados cuando la inclusión se formó.

La salinidad de la fase acuosa no se ha podido calcular con exactitud a partir de la

temperatura de fusión del último cristal de hielo pues estas inclusiones contienen gases carbónicos. Tampoco se ha podido calcular a partir de la fusión del clatrato pues no se ha podido determinar la naturaleza del hidrato de gas. No obstante, teniendo en cuenta que sólo en algunas inclusiones se ha visto la formación de las fases  $\text{CH}_4$  líquido y  $\text{CH}_4$  gas, y que nunca se han observado ni las de  $\text{CO}_2$  sólido ni líquido, se puede deducir que el contenido en gases carbónicos es mínimo en las inclusiones. Por consiguiente, sólo por aproximación se ha podido transformar la temperatura de fusión del último cristal de hielo en salinidad expresada en % en peso equivalente de NaCl (Potter y otros, 1978). Así, con esta limitación, la salinidad de las soluciones acuosas atrapadas es inferior a 6%. La molalidad a partir de los mismos datos experimentales se sitúa por debajo de 1,3 en NaCl.

b) Tipo 2. Inclusiones acuosas débilmente salinas.

Durante los procesos de enfriamiento, este tipo de inclusiones se caracteriza porque la congelación del agua se efectúa a temperaturas comprendidas entre  $-30$  y  $-45^\circ\text{C}$ . La fase acuosa líquida al congelar adquiere un granulado muy fino, con pérdida de transparencia en la cavidad. Durante el posterior calentamiento entre  $-45$  y  $25^\circ\text{C}$ , se han medido las temperaturas de fusión eutécticas del hielo por encima de  $-20,8^\circ\text{C}$  y por lo tanto en la fase líquida atrapada no hay indicios de otras sales además del NaCl.

Las medidas de temperatura de fusión del último cristal del hielo están comprendidas entre  $0$  y  $-3,5^\circ\text{C}$ . Como curiosidad, se debe señalar que algunas inclusiones de este tipo, con relaciones  $V_g/V_t$  inferiores al 2%, presentan fenómenos de metaestabilidad durante los procesos de enfriamiento. Así, en alguna rara ocasión, se observa que la temperatura de fusión del hielo se sitúa por encima de  $0^\circ\text{C}$ . Además, la burbuja de gas

de estas inclusiones muestra, ocasionalmente, movimiento browniano.

Durante los procesos de calentamiento se han medido las temperaturas de homogeneización total de las inclusiones, estando todos los valores comprendidos entre  $150$  y  $230^\circ\text{C}$  en el cuarzo, entre  $220$  y  $330^\circ\text{C}$ , en la casiterita. Todas las homogeneizaciones se efectúan en líquido. Por consiguiente, los fluidos atrapados son soluciones de densidad relativamente alta.

Los resultados obtenidos para la temperatura de fusión del último cristal del hielo pueden ser transformados en valores de salinidad y molalidad a partir de los datos experimentales de Potter y otros (1978). Según estos datos, la salinidad de las inclusiones de este tipo es inferior a 6% en peso equivalente de NaCl y las molalidades en NaCl están por debajo de 1,3.

La densidad de las soluciones atrapadas en estas inclusiones se ha determinado en función de los resultados microtermométricos obtenidos para la salinidad y la temperatura de homogeneización, y el ábaco de Ahmad y Rose (1980). De acuerdo con éste último, las densidades de los fluidos acuosos débilmente salinos de San Finx, oscilan entre  $0,7$  y  $1\text{ g/cc}$  (Figura 6).

A partir de las temperaturas de homogeneización y de fusión del último cristal del hielo se puede conocer la presión de homogeneización de las inclusiones estudiadas. Para ello, se ha utilizado el diagrama propuesto por Talansev (1979), lo que ha permitido saber que las presiones de atrapamiento mínimas de las inclusiones del tipo 2 son siempre inferiores a  $150$  atmósferas.

c) Tipo 3. Inclusiones acuosas con diversos cationes.

Este tipo de inclusiones acuosas se diferencian de las del tipo 2 en diversas caracte-

rísticas microtermométricas. Así, a temperatura ambiente se presentan como inclusiones monofásicas o bifásicas, con relaciones  $V_g/V_t$  muy bajas, siempre inferiores al 2%. A veces contienen uno o varios sólidos que fueron atrapados mecánicamente.

Cuando se las somete a los procesos de enfriamiento, muestran un comportamiento particular: congelan a temperaturas por debajo de  $-50^\circ\text{C}$ , adquiriendo un aspecto granulado peculiar, de tonos pardos y amarillentos, el hielo comienza a fundir (temperatura eutéctica) por encima de los  $-50^\circ\text{C}$ ; y las temperaturas de fusión del último cristal del hielo están comprendidas entre  $-3,5$  y  $-31,5^\circ\text{C}$ . Además, al congelar, muchas inclusiones bifásicas se convierten en monofásicas, apareciendo de nuevo la burbuja al fundir progresivamente el hielo, mientras que otras veces la burbuja no aparece hasta pasadas varias horas o días. También ciertas inclusiones no congelan en el enfriamiento rápido a que son sometidas y sí lo hacen, durante el calentamiento posterior, entre  $-100$  y  $0^\circ\text{C}$ .

Durante los procesos de calentamiento, las inclusiones del tipo 3 homogenizan en líquido a temperaturas comprendidas entre  $90$  y  $170^\circ\text{C}$ .

Teniendo en cuenta la temperatura eutéctica de las inclusiones de este tipo, se llega a la conclusión de que los fluidos atrapados en ellas no pertenecen al sistema simple  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ . Además, como los valores obtenidos para la temperatura eutéctica son inferiores a los del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ , que es de  $-20,8^\circ\text{C}$  (Potter y otros, 1978), se debe admitir que la solución acuosa contiene otros cationes tales como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en disolución (Crawford y otros, 1979). Los valores de salinidad no se pueden calcular a partir de las temperaturas de fusión del último cristal del hielo pues no existen datos experimentales correspondientes a sistemas subsaturados en aquellos cationes. En cualquier

caso, y en primera aproximación, si se utilizan estas temperaturas de fusión para calcular la salinidad teniendo en cuenta los datos de Potter y otros (1978), las soluciones tendrían salinidades superiores al 7% en peso equivalente de  $\text{NaCl}$ .

La densidad aproximada de las inclusiones del tipo 3 se puede estimar a partir de datos de la temperatura de homogeneización y de la salinidad sobreestimada, y el ábaco de Ahmad y Rose (1980). Según estos, los valores de la densidad estarían comprendidos entre  $0,95$  y  $1,15$  g/cc (Figura 6).

La figura 5 muestra la relación entre las temperaturas de homogeneización y las de fusión del último cristal del hielo—dato este último que se puede interpretar también en función de la salinidad— y en la Figura 6 los resultados de temperatura de homogeneización, salinidad y densidad de las inclusiones estudiadas en las muestras SF 51 y SF67. En líneas generales, se observa que la evolución hidrotermal de los fluidos atrapados es similar para los dos filones, es decir, que la concentración de volátiles ( $\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{N}_2$ ) disminuye hasta hacerse nula a  $250^\circ\text{C}$ , y que la salinidad se mantiene con valores bajos al descender la temperatura de homogeneización, si bien, por debajo de  $170^\circ\text{C}$ , aparecen soluciones más salinas conteniendo cationes  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{K}^+$ , además del  $\text{Na}^+$ .

### 2.3. Resultados de los ensayos de trituración

Con el fin de efectuar los análisis de trituración en glicerina anhidra, se prepararon granos de casiterita, realizándose entre 5 y 7 ensayos con la platina diseñada en nuestros laboratorios. La intensidad de la liberación gaseosa se valoró teniendo en cuenta la tabla propuesta por Leroy (1979).

Los resultados de liberación de gases carbónicos varían de medios a fuertes, lo que indica que las inclusiones del tipo 1 están dis-

tribuidas irregularmente. Además, estos resultados vienen a confirmar los obtenidos por los análisis microtermométricos.

#### 2.4. Evolución hidrotermal

Si suponemos que en San Finx existió un sistema hidrotermal sencillo, donde la presión y la temperatura decrecían progresivamente, y los fluidos cambiaban de composición según las condiciones P-T, se podría establecer la siguiente evolución hidrotermal en tres etapas principales.

- La primera etapa está representada por la circulación y atrapamiento de soluciones acuosas con diversos volátiles (inclusiones tipo 1) y acuosas débilmente salinas (inclusiones tipo 2) a temperaturas de homogeneización comprendidas entre 330 y 220° C y presiones de homogeneización inferiores a 150 atmósferas. Las inclusiones que contienen estos fluidos tienen carácter de atrapamiento primario en la casiterita, y primario y secundario en el cuarzo.

Los fluidos acuosos-carbónicos complejos y acuosos pertenecen a los sistemas  $H_2O$ -NaCl- $CH_4$ - $CO_2$ - $N_2$  y  $H_2O$ -NaCl, respectivamente. Estos fluidos tienen salinidades inferiores al 6 %, molalidades en NaCl inferiores a 1,3 y densidades entre 0,7 y 0,85 g/cc.

Teniendo en cuenta la paragénesis y sucesión mineral de San Finx, y los resultados obtenidos de los análisis microtermométricos y de trituración, se puede suponer que la primera etapa es correlacionable con la precipitación de la casiterita y, por consiguiente, con el episodio de depósito más precoz en el yacimiento, es decir, precipitación de cuarzo, moscovita y feldespato, como minerales de la ganga filoniana, y wolframita y molibdenita como minerales metálicos principales.

- La segunda etapa está caracterizada por la

circulación de soluciones acuosas atrapadas en el cuarzo que rellena las fracturas de la casiterita, a temperaturas de homogeneización que oscilan entre 230 y 150° C, y presiones de homogeneización inferiores a 20 atmósferas. La salinidad de estos fluidos es baja, con valores inferiores a 6 % en peso equivalente de NaCl, molalidades en NaCl por debajo de 1,1 y densidades comprendidas entre 0,85 y 0,95 g/cc.

Si se tiene en cuenta la sucesión mineral, los fluidos de esta etapa fueron contemporáneos con la precipitación de los sulfuros de Fe, Cu, Sn, As, Zn, Mo y Bi, principalmente, calcopirita, pirita, esfalerita, pirrotina, arsenopirita, estannina, molibdenita, bismutinita y bismuto, en una ganga esencialmente cuarzosa.

Teniendo en cuenta que entre esta etapa y la anterior no hay lagunas en las temperaturas de homogeneización de las inclusiones y la salinidad de los fluidos es similar, se debe pensar que el atrapamiento de los fluidos se produjo de manera continua y que al ir cambiando paulativamente las condiciones físico químicas de los fluidos irían precipitando los minerales indicados anteriormente.

- La tercera etapa habría estado representada por la presencia de soluciones acuosas de mayor salinidad, con iones  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ , a temperaturas de homogeneización comprendidas entre 170 y 90° C, y presiones de homogeneización inferiores a 15 atmósferas. Estas soluciones presentan densidades comprendidas entre 1 y 1,15 g/cc, y salinidades aproximadas, expresadas en % en peso equivalente en NaCl, superiores a 7 %. Estos fluidos, ricos en cationes diversos, rompen el carácter eminentemente sódico que presentaban las inclusiones de los tipos 1 y 2, que son de mayor temperatura. Por consiguiente, se puede admitir que las inclusiones del tipo 3, representan o bien un episodio tardío de los fluidos magmáticos, o bien son mezclas de estos fluidos hidrotermales tardíos, acuosos y de débil salinidad,

con soluciones acuosas más salinas y de diferente naturaleza, entre otras, fluidos meteóricos, vadosos o metamórficos.

La formación de las inclusiones tipo 3 en los cuarzos, típicamente de carácter secundario, indican un episodio de fracturación tardío en los filones. Asociado a esta tercera etapa se pudieron formar nuevos minerales. Así, teniendo en cuenta la paragénesis de San Finx, esta etapa tardía podría estar asociada con los procesos de alteración de los minerales hipogénicos, cuando la wolframita, pirita y calcopirita se transformaron en scheelita, marcasita y covelina, respectivamente. También, se pudieron formar algunos de los productos arcillosos que se observan en el yacimiento por alteración de los minerales presentes en la paragénesis de San Finx.

Posteriormente, las soluciones meteóricas alteraron supergénicamente algunos de los minerales de la paragénesis. Así, la wulamoffita y algunos carbonatos de Cu proceden de la alteración de la casiterita y de la calcopirita, respectivamente. No obstante, esta fase de circulación de fluidos no ha quedado atrapada en las muestras estudiadas.

### 2.5. *Discusión*

El uso de las inclusiones fluidas como indicador de las condiciones de formación de minerales hidrotermales ha tenido un papel muy importante en el estudio de los yacimientos. Una gran cantidad de medidas han sido hechas en las inclusiones para conocer la temperatura y composición de los fluidos responsables del transporte y deposición del Sn (Little, 1960; Tourneure, 1960; Groves y Salomon, 1969; Groves y otros, 1970; Landis y Rye, 1974; Taylor, 1979; Patterson y otros, 1981; Haapala y Kinnunen, 1982; Eadington, 1983, y otros muchos). Completando estas medidas sobre inclusiones fluidas, hay trabajos experimentales y cálculos termodinámicos para conocer los parámetros geoquí-

micos que controlan la formación de los yacimientos de estaño, por ejemplo: Eadington y Giblin, 1979; Patterson y otros, 1981; Eadington, 1983; Khodakowsky y otros, 1982; Eadington y Kinealy, 1983, Wilson y otros, 1983; Jackson y Helgeson, 1985 a y b.

Así, los resultados de temperaturas de homogeneización de las inclusiones atrapadas en casiterita de diversos yacimientos oscilan entre 150 y 560° C. Las presiones de atrapamiento de los fluidos, calculadas a partir de los resultados físico-químicos de las inclusiones fluidas, de los datos geológicos locales y de los valores experimentales, son muy variables y se sitúan por encima de 100 bares. La composición química de los fluidos confirman que el agua con diversas sales y el anhídrido carbónico son los dos componentes mayoritarios, aunque la concentración de estos constituyentes presenta grandes diferencias en cada yacimiento. Los resultados de salinidad de las soluciones varía desde valores por encima de la saturación a muy diluidos. Con relación al pH de los fluidos, ciertos autores indican valores neutros o, ligeramente ácidos o básicos. Los resultados de fugacidad de oxígeno y azufre son bajos, oscilando entre  $10^{-30}$  y  $10^{-35}$ , y entre  $10^{-10}$  y  $10^{-13}$  bares, respectivamente. Los estudios de isótopos de O, S, C y H muestran que los fluidos pueden tener origen magmático o mixto, formados por una mezcla de fluidos magmáticos, meteóricos, metamórficos, entre otros.

Numerosos autores interpretan la dispersión de estos parámetros físico-químicos como consecuencia de los siguientes procesos: las diferentes condiciones de emplazamiento de los yacimientos con relación a la fuente magmática, que varían desde subvolcánicas a mesozonales; la disipación de calor y la variación de la composición de los fluidos al reaccionar con las rocas encajantes o con otras soluciones; los cambios bruscos de presión durante la deposición mineral (expansión adiabática durante la fractura-

ción hidráulica); la incorrección de los valores de temperatura de homogeneización debida a la presión de confinamiento y, finalmente, la consideración de las inclusiones de carácter secundario como si fueran primarias.

Son muchos los autores que apoyan la hipótesis genética del transporte y concentración del Sn por medio de fluidos generalmente acuosos. Smith (1947) supone que el Sn puede ser transportado en soluciones alcalinas calientes bajo forma de estannatos o thioestannatos de Na. Al descender la temperatura, aproximadamente hasta 300° C, el estannato se hidroliza, y el Sn puede precipitar en forma de casiterita.

Barsukov y otros (1966), propusieron que soluciones alcalinas (pH: 8-11), conteniendo iones  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$  y  $\text{F}^-$ , forman un oxifluoruro del tipo  $\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_x\text{F}_{6-x})$  que al ser soluble en medio acuoso puede transportar el Sn. Cuando el pH disminuye al reaccionar la solución con las rocas encajantes (pH: 7,5-8,5), se deposita la casiterita, y el F<sup>-</sup> se libera y precipita formando topacio o fluorita.

Patterson (1977) propuso el transporte de Sn como complejos de cloruro de Sn, en soluciones hidrotermales de bajo pH y baja fugacidad de  $\text{O}_2$ .

Teniendo en cuenta los trabajos experimentales de Eadington y Giblin (1979), Patterson y otros (1981), y Jackson y Helgeson (1985 a y b), los complejos clorurados y los hidroxidos de estaño, son las especies que predominan en soluciones hidrotermales. Estos últimos autores señalan que el Sn puede estar presente en soluciones acuosas como iones  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ , lo que dependerá de la fugacidad de  $\text{O}_2$  del sistema, y de la composición y pH de la solución. Ambos iones forman complejos acuosos con varios ligandos que suelen estar presentes en fluidos hidrotermales, principalmente  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ . No obs-

tante, en ausencia de concentraciones importantes de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  en los fluidos, el  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  y  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  son las especies que predominan en las soluciones acuosas a 350° C y pH entre 2 y 7,5. Los resultados de los cálculos experimentales también indican que los complejos de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  predominan sobre los de  $\text{F}^-$  e hidroxidos en soluciones 1 a 3 molal en NaCl, excepto si las concentraciones de F tienen valores irreales en un ambiente geológico ó un pH mayor a 3,5 a 250° C. A valores de pH altos, la mayor parte de los complejos de Sn están en forma de hidróxidos incluso a concentraciones más altas de 3 molal en NaCl.

Todas estas observaciones se contradicen, en parte, con las conclusiones alcanzadas por Barsukov y Kuril'chilkova (1966), Barsukov y Suschievskaya (1973), y Wilson y otros (1983), quienes piensan que la frecuente asociación entre casiterita y los minerales fluorados en los yacimientos de estaño hidrotermales puede ser debido a que el Sn es transportado en solución como complejos fluorados.

Teniendo en consideración los resultados San Finx, hay que señalar que el transporte del Sn y la formación de la casiterita está asociado a fluidos pertenecientes al sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{N}_2$ , con densidad y salinidad relativamente bajas, a temperaturas de homogeneización comprendidas entre 220 y 330° C y presiones de homogeneización inferiores a 150 atmósferas. Por consiguiente, el estaño pudo haber sido transportado en soluciones acuosas como complejos clorurados, carbonatados y /o hidroxidados. Las variaciones progresivas de la composición, densidad, temperatura y presión de los fluidos mineralizadores durante el emplazamiento de los filones, habrían favorecido la desestabilización de los complejos de Sn y dado lugar a la deposición de la casiterita.

Resultados físico-químicos similares a los descritos para los fluidos atrapados en

casiteritas de San Finx, han sido expuestos en estudios de las inclusiones fluidas atrapados en cuarzos filonianos con casiterita de diversos tipos de yacimientos españoles (Mangas 1987, Mangas y Arribas, 1984, 1987, 1988 a, b y c).

### Bibliografía

- AHMAD, S.N. y ROSE, A.W. (1980). Fluid inclusions in porphyry and skarn ore at Santa Rita, New Mexico. *Econ. Geol.* 75, 229-250.
- ARPS, C.E.S. (1970). Petrology of a part of the eastern galician basement between the río Jallas and the ría de Arosa (NW Spain). *Leid. Geol. Meded* 46, 57-155.
- BARSUKOV, V. y KURIL'CHIKOVA, G.Ye. (1966). On the forms in which tin is transported in the hydrothermal solutions. *Geoch. Inter.*, 3, 759-764.
- BARSUKOV, V.L. y SUSHCHEWKAYA, T.M. (1973). Evolution of the composition of hydrothermal solutions in the formation of tin-ore deposits. *Geoch. Inter.*, 10, 363-375.
- BURRUS, R.C. (1981). Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions. En: Min. Ass. Canada. Short course in fluid inclusions. Ed. Hollister, L.S. y Crawford, M.L., 39-74.
- CRAWFORD, M.L., FILER, J. y WOOD, C. (1979). Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. *Bull. Mineral.*, 102, 562-568.
- EADINGTON, P.J. (1983). A fluid inclusion investigation of ore formation in a tin-mineralized granite. New England, New South Wales. *Econ. Geol.*, 78, 1204-1221.
- EADINGTON, P.J. y GIBLIN, A. (1979). Alteration minerals and the precipitation of tin in granitic rocks. C.S.I.R.O. Div. Miner. Teach. Com., 68, 31 p.
- EADINGTON, P.J. y KINEALY, K. (1979). Some aspects of the hydrothermal reactions of tin during skarn formation. *Journ. Geol. Assoc. Australia*, 30.
- GROVES, D.I. y SOLOMON, M. (1969). Fluid inclusion studies at Mount Bischoff, Tasmania. *Trans. Inst. Min. and Metal. Section B (Applied Earth Science)*, 78, B1-B11.
- GROVES, D.L., SOLOMON, M. y RAFTER, T.A. (1970). Sulfur isotope fractionation and fluid inclusion studies at the Rex Hill Mine, Tasmania. *Econ. Geol.*, 65, 459-469.
- HAAPALA, I. y KINNUNEN, K. (1982). Fluid inclusion evidence on the genesis of tin deposits. *Metall. Assoc. with Acid Magmatism.* (ed. Evans, M.) 6, 100-109.
- JACKSON, K.J. y HELGESON, H.C. (1985,a). Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: calculations of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geoch. Cosm. Acta*, 49, 1-22.
- JACKSON, K.J. y HELGESON, H.C. (1985,b). Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: Interpretation of phase relations in the Southeast Asian tin belt. *Econ. Geol.*, 80, 1365-1378.
- JULIVERT, M., FONTBOTE, J.M., RIBEIRO, A. y CONDE, L. (1972). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Inst. Geol. Min. España. Madrid.
- KHODAKOVSKY, I.L., BART, A., SEMENOV, YU. V., KLINTSOVA, A.P.,

- VOLOSOV, A.G.K, ZHDANOV, V.M., TURDAKIN, V.A. y BARSUKOV, M.L. (1982). Thermodynamic properties of malayaite and conditions of its formation in nature. *Geokhimiya*, 1298-1306.
- LANDIS, G.B. y RYE, R.O. (1974). Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru. *Econ. Geol.*, 69, 1025-1059.
- LEROY, J. (1979). Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. *Bull. Soc. Franc. Min. et Crist.*, 102, 584-593.
- LITTLE, W.L. (1960). Inclusions in cassiterite and associated minerals. *Econ. Geol.*, 55, 485-509.
- MANGAS, J. (1987). Estudio de las inclusiones fluidas en los yacimientos españoles de estaño asociados a granitos hercynicos. *Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca*. 646 p.
- MANGAS, J. y ARRIBAS, A. (1984). Evolución y características de las fases fluidas asociadas a los filones del cuarzo del yacimiento estannífero de Golpejas (Salamanca). I Cong. Nac. de Geol. (Segovia), 2, 551-564.
- MANGAS, J. y ARRIBAS, A. (1987). Fluid inclusion study in different types of tin deposits associated with the Hercynian granites of Western Spain. *Chem. Geol.*, 61, 193-208.
- MANGAS, J. y ARRIBAS, A. (1988,a). Hydrothermal fluid evolution of the Sn-W mineralization in the Parrilla ore deposit (Cáceres, Spain). *Journ. Geol. Societ., London*, 145, 147-155.
- MANGAS, J. y ARRIBAS, A. (1988,b). Evolution of hydrothermal fluids in the Fely tin deposit, Western Spain. *Bull. Minéral*, 111, 343-358.
- MANGAS, J. y ARRIBAS, A. (1988,c). Estudio de las inclusiones fluidas en el yacimiento estannífero de Teba (Cáceres). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 11-1, 67-80.
- MATTE, PH (1968). La structure de la virgation hercynienne de Galice (Espagne). *Geol. Alpine, (Grenoble)*, 44, 1-127.
- ORTEGA, E. y GIL, I. (1983). La Unidad Malpica-Tuy. Libro Jubilar de J.M. Rios. *Inst. Geol. Min. (Madrid)*, 1, 422-430.
- PATTERSON, D.J. (1977). The hydrothermal transport and deposition of tin. Second Australia Geological Convention. Melbourne. Abstr, 68.
- PATTERSON, D. J., OHMOTO, H. y SOLOMON, M. (1981). Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, Western Tasmania. *Econ. Geol.*, 76, 393-438.
- POTTER, R. W. , CLYNNE, M. A. y BROWN, D.L. (1978). Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 72, 284-285.
- ROEDDER, E. (1984). Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy, Min. Soc. Amer.*, 12, 644p.
- RUIZ, J. E. (1982). Mineralizaciones estanno-volframíferas en Noia y Lousame. Estudio previo. *Cuad. Laborat. Geol. Lage*, 3, 595-624.
- SMITH, F.G. (1947). Transport and deposition of the non-sulphide vein materials. II cassiterite. *Econ. Geol.*, 42, 251-264.
- TALANTSEV, A.S. (1979). Gas-liquid inclusion isochores derived from cryometry

- and homogenization. *Geoch. Intern*, 58-65 (traducción ingles del original ruso). *Geokhimiya*, 9, 1357-1366.
- TAYLOR, R. G. (1979). *Geology of tin deposits*. Ed. Elseviere Scientific Publishing Company. 544 p.
- TURNEAURE, G.S. (1960). A comparative study of major ore deposits of Central Bolivia. *Econ. Geol.*, 55, 217-254.
- WILSON, G.A., EUGSTER, H.P., NEIVA, A.R., COTELO NEIVA, J.M., WANT, S.Y. y CHANG, C.K. (1983). Tin-tungsten deposition in silicate and carbonate rocks: a comparison of a portuguese with a chinese deposit (abstract). *Geol. Assoc. Canada. Program with abstract*, 8, A-74.
- YPMA, P.J. (1966). Sumario de la mineralización metálfera en Galicia occidental. *Leid. Geol. Med. Deel*, 36, 279-291.
- ZUUREN, A.V. (1965). *Minerasgrafie, genese en economische geologie van de tinnen wolframmineralisaties te San Finx (La Coruña)*. *Tes. Univ. Leiden (Holand)*.



## LAS MINERALIZACIONES EPITERMALES DE SIERRA ALMAGRERA Y DE LA CUENCA DE HERRERIAS, CORDILLERAS BÉTICAS

Jesús MARTINEZ FRIAS<sup>(\*)</sup>; Javier GARCIA GUINEA<sup>(\*)</sup>; José LOPEZ RUIZ<sup>(\*)</sup>;  
José Angel LOPEZ GARCIA<sup>(\*\*)</sup> y Raul BENITO GARCIA<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Dpto. de Geología, Museo Nac. Ciencias Naturales (C.S.I.C.), José Gutiérrez Abascal, 2, 28006-Madrid

<sup>(\*\*)</sup> Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Univ. Complutense, 28040-Madrid

**Abstract.**- The parageneses, textures, geothermometry, and the geochemical data from the vein and stratabound mineralizations in Sierra Almagrera and Herrerías basin, indicate that both deposits are of epithermal type. The responsible fluids seem to be related to the shoshonitic magmas.

**Key words:** Pb-Zn-Cu-Fe sulphides, Pb-Sb-Cu sulphosalts, native silver, epithermal, Cordilleras Béticas.

**Resumen.**- Los datos paragenéticos, texturales, geotermométricos y geoquímicos que presentan las mineralizaciones filonianas de Sierra Almagrera y estratoligadas de Herrerías, sugieren que ambos yacimientos son de tipo epitermal. Asimismo, se considera que los fluidos mineralizantes están relacionados con el volcanismo shoshonítico, espacial y temporalmente asociado con las mineralizaciones.

**Palabras clave:** Sulfuros de Pb-Zn-Cu-Fe, sulfosales de Pb-Sb-Cu, plata nativa, epitermal, Cordilleras Béticas

### 1. Introducción

La Sierra Almagrera constituye una anti-forma de eje NE-SW enclavada en el com-

plejo Nevado-Filábride. Está constituida fundamentalmente por filitas grafitoso-albíticas, filitas ricas en cuarzo y cuarcitas, y las direcciones de fracturación predominantes son N-S y NW-SE. A su vez, la cuenca sedimentaria de Herrerías, se encuentra situada en la depresión que limitan las Sierras de Almagro, al oeste, y Almagrera al este, y forma parte de la Fosa de Vera. Está constituida por calcarenitas, margas, yesos y calizas, atribuidas al Mioceno Superior (Fig. 1).

En ambas zonas existen mineralizaciones de Pb-Zn-Cu-Fe y plata nativa, cuya explotación (ENADIMSA, 1986), se remonta al tercer milenio a.C., por lo que pueden considerarse, junto con las de Cu y metales preciosos de la provincia de Huelva, como las labores mineras más antiguas de la península ibérica. Diversas civilizaciones (fenicios, griegos, romanos, musulmanes, etc.), trabajaron estos depósitos y fundaron importantes centros metalúrgicos (Barea, Colonia de Molybdana, etc.). El aprovechamiento de la plata de estos yacimientos continuó hasta aproximadamente el último tercio del siglo XIX, momento en el que comienza el apogeo local de la minería del hierro (Corta Santa Matilde, Herrerías).

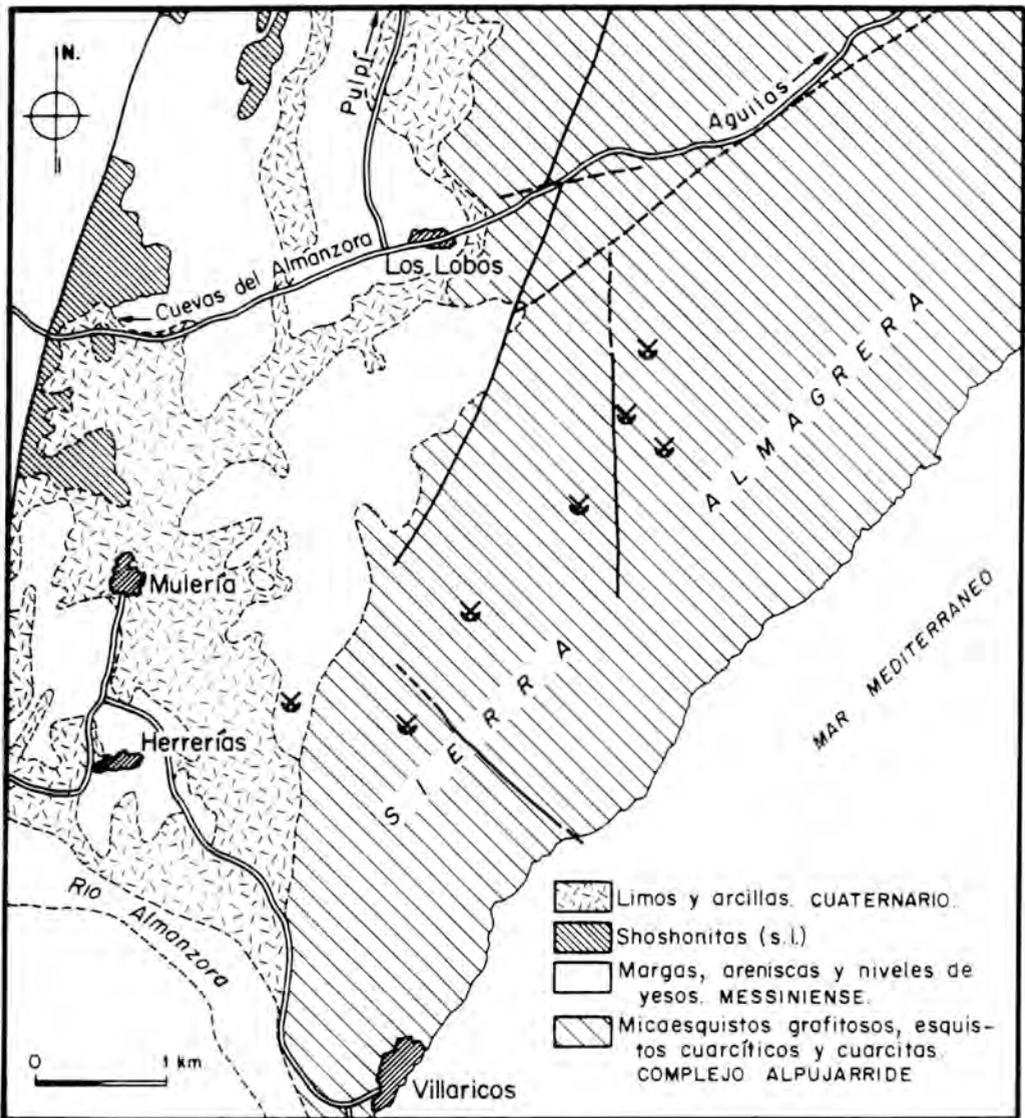


Figura 1.- Esquema geológico y situación de los yacimientos más importantes de Sierra Almagrera y de la cuenca de Herrerías.

A pesar de la intensa actividad minera desarrollada en esta zona, los estudios sobre los yacimientos de Sierra Almagrera-Herrerías son muy escasos (Calderón, 1910; Arribas y Moro, 1981; López Aguayo y Arana, 1987; Arana et al., 1988), por lo que aún no se conocen con precisión las características metalogénicas y el origen de estas minerali-

zaciones.

En este trabajo se estudian las paragénesis de ambos yacimientos, haciendo hincapié en los aspectos texturales, en la geotermometría y en la composición química e isotópica de las mineralizaciones, y se establecen los caracteres geoquímicos de los materiales en-

cajantes.

## 2. Las mineralizaciones de Sierra Almagrera

### *Morfología y disposición*

Las mineralizaciones de Sierra Almagrera aparecen en filones, en los cuales pueden distinguirse tres tipos de mesotexturas: rellenos de microfisuras y diseminaciones, brechas filonianas y cristalizaciones de carácter dendrítico. Las más frecuentes y espectaculares son las correspondientes a los dos últimos tipos.

Los filones con bandeados "en peine", son de espesor variable, siendo el principal (de hasta 10 m. de potencia) el correspondiente a "El Jaroso", que agrupa a muchas de las minas existentes en el área.

Actualmente, puesto que las explotaciones se encuentran inactivas, el control estructural de las mineralizaciones, solo puede realizarse en base a las medidas tomadas en filones de aproximadamente 10 cm. de potencia, escasamente mineralizados, constituidos por barita, siderita y galena (escasa). Estos filones aparecen asociados a una importante fractura que pone en contacto las filitas triásicas de la Sierra Almagrera, con los sedimentos miocenos de la Cuenca de Herrerías. Las principales direcciones filonianas son N10W y N30-40W, con un amplio rango de valores de buzamiento, todos ellos dirigidos hacia el este (Fig.2).

Las brechas están constituidas por agregados cuarzo-sericíticos en una matriz de grano fino de igual composición, con barita, impregnaciones de óxidos de hierro, galena y fragmentos de siderita.

Los cristales dendríticos, de hasta 2.5 cm, son de galena con inclusiones de esfalerita y calcopirita primarias e intercrecimientos de sulfosales de  $Pb-Sb \pm Cu$ . Estas morfologías

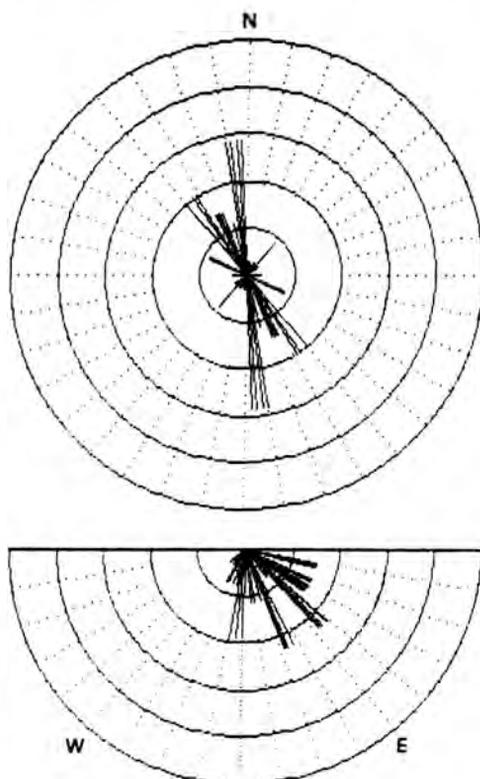


Figura 2.- Principales direcciones y buzamientos de los filones mineralizados de Sierra Almagrera.

se presentan siempre englobadas en masas de barita lechosa y amorfa, penetrando a veces en los límites externos de la barita de carácter fibroso-laminar.

### *Materiales encajantes*

Los materiales encajantes de los filones, corresponden a las filitas grafitosas, filitas ricas en cuarzo y cuarcitas del Complejo Nevado-Filábride (Alvarez Lobato, 1984), constituidas fundamentalmente por cuarzo, moscovita, grafito y escasos biotita y granate.

Las filitas presentan una intensa alteración hidrotermal, asociada al relleno de filones y fisuras. Se desarrollan fundamentalmente procesos superpuestos no zonados, de silicificación, sericitización, sideritización y

cloritización. Los aspectos más representativos de las relaciones entre la mineralización y las alteraciones de los materiales encajantes son: a) la asociación de óxidos de hierro-sericita, b) el desarrollo de cristales radiales de baritina en relación íntima con los carbonatos y óxidos de hierro, c) la zonación y secuencia de los rellenos microfisurales, con los carbonatos (siderita) como últimos

representantes de la entrada de fluidos, d) la silicificaciones con formación de agregados de cuarzo tipo mosaico, de grano fino, e) las asociaciones de cuarzo-sericita y f) las impregnaciones de óxidos de hierro entre los planos de pizarrosidad.

Por otro lado, los análisis químicos de las filitas (Tabla 1), ponen de manifiesto que,

TABLA 1. Análisis químicos de las rocas volcánicas shoshoníticas de la fosa de Vera y de las filitas de Sierra Almagrera

	ROCAS SHOSHONITICAS					FILITAS			
	GRI-1	HER-1	ALI-1	GAR-4	ALI-2	ENM1	ENH2	EMB	EM
SiO <sub>2</sub>	61.35	62.39	66.82	66.96	67.79	56.73	74.87	50.80	73.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.89	15.35	16.09	14.04	12.43	22.87	11.05	25.85	15.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.31	5.59*	0.71	1.94	2.62	7.72*	4.98*	8.78*	1.28*
FeO	1.74	-	1.55	1.70	2.20	-	-	-	-
MnO	0.04	0.03	0.02	0.04	0.08	0.07	0.04	0.06	0.01
MgO	2.94	1.98	0.98	1.65	1.42	1.33	1.01	1.46	0.10
CaO	2.90	2.36	2.39	3.02	2.13	0.28	0.40	0.31	0.11
Na <sub>2</sub> O	2.29	1.49	2.33	1.81	1.44	0.97	1.05	0.85	0.46
K <sub>2</sub> O	5.52	4.53	3.37	5.87	5.77	3.45	1.35	4.18	3.12
TiO <sub>2</sub>	0.91	0.90	0.64	0.76	0.92	1.13	0.78	1.31	0.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.91	0.25	0.69	0.75	0.17	0.12	0.17	0.07
P.C.	3.84	4.95	4.00	1.23	1.81	5.90	3.02	-	-
TOTAL	99.50	100.58	99.15	99.71	99.36	100.62	98.68	93.77	94.32
Sc	-	26	11	-	-	23	10	26	13
V	123	143	105	101	113	--	--	--	--
Cr	338	172	87	264	445	109	56	120	66
Co	16	5	6	30	29	--	--	--	--
Ni	93	35	27	63	119	41	29	44	4
Cu	14	70	23	35	37	63	15	30	25
Zn	-	309	-	-	-	194	117	404	52
Ga	-	20	-	-	-	27	17	26	12
Rb	335	334	155	274	267	--	--	--	--
Sr	561	569	1435	657	513	--	--	--	--
Y	29	28	53	21	29	--	--	--	--
Zr	341	315	195	243	248	--	--	--	--
Nb	28	25	15	20	22	--	--	--	--
Ba	1737	2080	4547	1871	1450	677	286	762	551
La	66	88	47	62	62	46	29	55	35
Ce	133	161	106	120	129	95	70	94	68
Pb	92	143	300	125	199	365	17	104	1559
Th	54	70	31	37	42	6	11	12	n.d.

\* Fe total como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

GRI-1. Latita. Grima  
 HER-1. Latita. Estrecho de Alifraga  
 ALI-1. Cuarzo-latita. E. de Alifraga  
 GAR-4. Cuarzo-latita. El Monje  
 ALI-2. Cuarzo-latita. La Sierrecica

ENM1 y ENH2. Filitas zona no mineralizada  
 EMB. Filitas zona mineralizada basal  
 EM. Filitas contacto filones

lejos de las zonas mineralizadas, hay ausencia de anomalías de Pb, Zn y Cu. Únicamente en el sector occidental de Sierra Almagrera, donde el distrito mineralizado alcanza mayor desarrollo, se han detectado contenidos anómalos de Pb, restringidos a las zonas en contacto con los filones, y de Zn, en las zonas topográficamente más bajas. Esto último podría indicar una contaminación posterior, por migración de este elemento hacia las zonas de vertiente.

#### *Mineralogía y asociaciones*

Las mineralizaciones de Sierra Almagrera han sido consideradas de carácter plumboargentífero, en la que la galena presenta distintas variedades (metal de luz, metal acerado, metal negro, quiroguita, etc.). Se han citado johnstonita y steinmannita, con otros sulfuros y mezclas de ellos, asociados a un sulfato aluminico anhidro, la "alumiana" (Calderón, 1910). Asimismo, es conocida la presencia, como minerales acompañantes, de celestina, baritina, siderita y hematites, (ENADIMSA, 1986). Todo ello indica que la paragénesis estaría compuesta por siderita-pirita-galena-esfalerita-cobres grises y baritina, siendo importante la zona de oxidación por su alto contenido argentífero.

El estudio realizado en este trabajo ha permitido identificar tres etapas metalogénicas (Fig.4). Una primera de Cu-Zn de temperatura media-alta, otra de Pb-Sb-Cu de temperatura intermedia y una última de Cu-Zn-Fe de baja temperatura.

La primera etapa está caracterizada por intercrecimientos de esfalerita y calcopirita, que se presentan como inclusiones primarias en la galena. La disposición de estos intercrecimientos en texturas de tipo "watermelon", parece indicar que se formaron a partir de la precipitación directa de una solución sólida rica en Pb-Zn, estable a alta temperatura.

Dentro de la segunda etapa, el mineral

principal es la galena, que aparece de forma masiva ó como cristalizaciones de carácter dendrítico, con altos contenidos en Sb (2%) y exenta de Ag. A ella se asocian las sulfosales, veenita (S=19.7%, Pb=50.7, Sb=29.51%) y bourmonita (S=21.16%, Pb=39.33%, Sb=28.06%), que aparecen como huéspedes irregulares sobre la galena ó en forma de agregados policristalinos individualizados. La veenita presenta hábito fibroso-laminar, mientras que la bourmonita muestra un cierto grado de idiomorfismo, con maclas polisintéticas de crecimiento (Fig.3B y C).

La última etapa está caracterizada por la entrada tardía de esfalerita, calcopirita y pirita. Estos minerales aparecen como cristales idiomorfos (esfalerita) y alotriomorfos (pirita y calcopirita), rellenando cavidades y fisuras en la galena.

Baritina, siderita y cuarzo aparecen, en este orden de abundancia, como minerales hipogénicos acompañantes. La baritina se relaciona con los minerales metálicos de la segunda y tercera etapas metalogénicas. Muestra una clara evolución textural, ya que inicialmente se deposita en forma masiva y/o con hábito laminar, pasa posteriormente a baritina fibrosa y finalmente a esferulítica. La siderita está intercrecida con los minerales metálicos de la segunda etapa, y no presenta variación textural. Finalmente, el cuarzo está ligado a la tercera etapa, y aparece en forma masiva asociado a esfalerita, y en forma de granos alotriomorfos en las brechas filonianas.

El análisis de las inclusiones fluidas ha puesto de manifiesto la existencia de dos tipos: unas bifásicas y trifásicas, acuosocarbónicas, en las que la burbuja no suele sobrepasar el 50% del tamaño total de las mismas, y cuyas temperaturas de homogeneización oscilan entre los 295-340°C, y otras solo acuosas, con rangos térmicos entre 230-250°C. Estos datos confirmando de las

tres etapas metalogénicas, detectadas mediante el estudio mineralógico y textural.

Como minerales supergénicos se han observado marcasita, goethita, hematites, malaquita, covellina y cerusita, que se presentan como pseudomorfos de alteración y transformaciones mineralógicas. Tienen lugar transformaciones goethita → hematites y pirita → marcasita, alteraciones fisurales de calcopirita a covellina y pseudomorfos de cerusita-galena, de goethita, y de hematites-pirita.

### 3. Las mineralizaciones de Herrerías

#### *Morfología y disposición*

Según ENADIMSA (1986), las mineralizaciones de Herrerías adoptan una morfología "estratiforme", y están ligadas a un horizonte de mármoles encajados entre micaesquistos grafitosos, o más infrecuentemente entre filitas o calizas dolomíticas y micaesquistos. Sin embargo, las observaciones realizadas por los autores de este trabajo, permiten afirmar que estas mineralizaciones son de carácter "estratoligado", y están asociadas al nivel de encostramientos ferruginosos, que aparece en la base de la serie sedimentaria miocena.

Típicamente, las mineralizaciones aparecen en bandas caracterizadas por zonas de intensa alteración cuarzo-sericítica y como un relleno de cavidades y fisuras. El hierro

aparece en forma de impregnaciones y encostramientos de tamaño métrico, a los que se asocia la plata nativa ("plata en esponja"). El conjunto de materiales miocenos, está atravesado por filones centimétricos de baritina, con texturas "en peine", siendo los monocristales de hasta 4 cm. (Fig.5).

#### *Materiales encajantes*

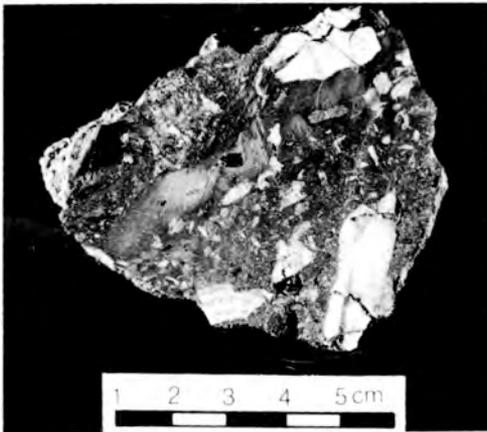
Los materiales encajantes de las mineralizaciones, constituyen en conjunto una serie, de edad miocena, conocida localmente como "láguena". En ella se diferencian de muro a techo tres tramos (I, II, y III). A su vez, en el tramo II, que es el de mayor importancia, puesto que a él se asocian las mineralizaciones, se han distinguido 2 niveles, y en uno de ellos 8 capas.

Las principales características de los tramos, capas y niveles de esta serie son las siguientes:

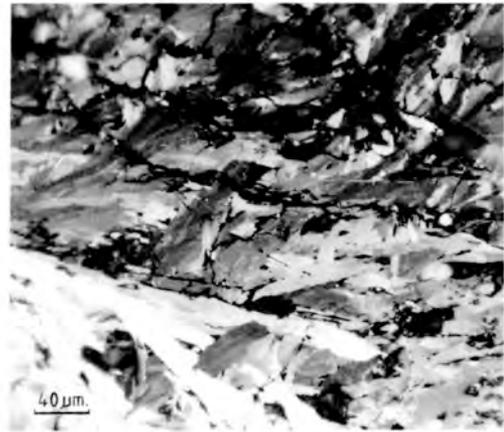
I.- Brecha intraformacional constituida por encostramientos de óxidos de hierro, baritina, sericita y cuarzo. Es un nivel totalmente alterado de unos 20 m. de potencia.

II.- Margas arenosas, casi totalmente hidrotermalizadas, en las que se distinguen dos niveles: a) uno inferior constituido por encostramientos ferruginosos en masas y óxidos de hierro empastando cantos de baritina y cuarzo, y en el que se observan también fragmentos de conchas de gasterópodos total-

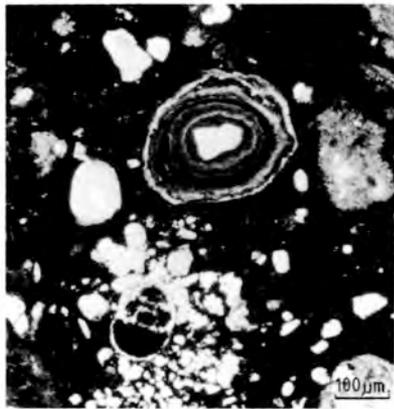
Figura 3.— A: Brecha filoniana de la mineralización de Sierra Almagrera. Los minerales metálicos incluidos en la brecha son fundamentalmente galena, esfalerita, calcopirita y sulfosales de Pb-Sb y Pb-Sb-Cu. B: Asociación bourmonita-galena en Sierra Almagrera. Obsérvese el maclado de la bourmonita. L.R.N.C. Oel. C: Agregado de cristales fibroso-radiados de veenita. Sierra Almagrera. L.R.N.C. Oel. D: Oolitos ferruginosos intercalados en el tramo II, de la serie sedimentaria miocena de Herrerías. L.N.N.P. E: Esfalerita colomorfa. Herrerías. L.R.N.C. Oel. F: Dendrita de plata nativa. Herrerías.



A



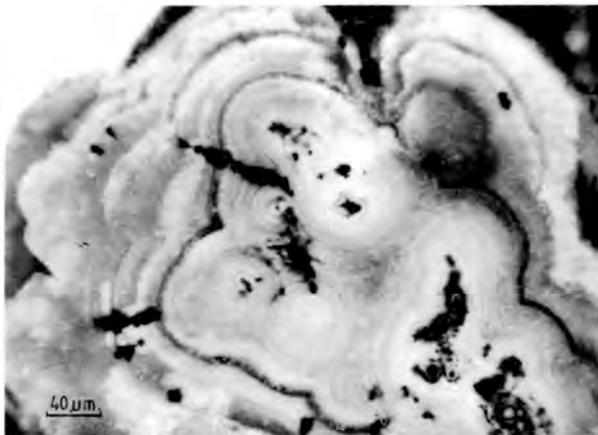
C



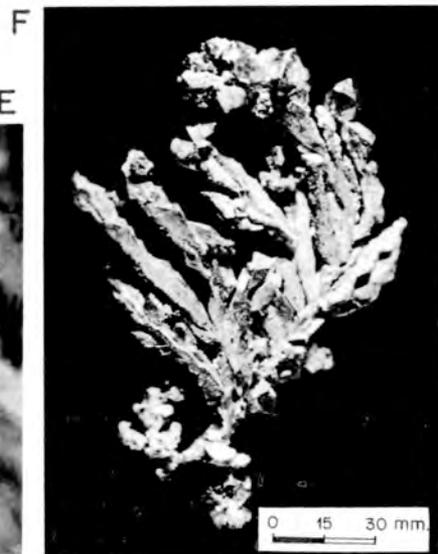
D



B



E



F

	M. HIPOGENICOS			M. SUPERGENICOS
	Cu - Zn	Pb - Sb - Cu	Cu - Zn - Fe	Fa - Cu - Pb
CALCOPIRITA (1)	▲			
ESFALERITA (1)	▲			
GALENA		▲		
BOURNONITA		▲		
VEENITA?		▲		
CALCOPIRITA (2)			▲	
ESFALERITA (2)			▲	
PIRITA			▲	
MARCASITA				▲
GOETHITA				▲
HEMATITES				▲
MALAQUITA				▲
COVELLINA				▲
CERUSITA				▲
Asociaciones Mineralógicas	Est - G	G - Vee G - Bnn G - Vee - Bnn	---	Grn-Hm Cer-Gal Co - Cv Py-Hm Py-Mc
Texturas	Interc Desmez	Dendr Interc Desmez	Rellenos	Sucom de alteroc Alteroc Fisurales Transformaciones
M. Hipogénicos acompañantes:	Baritina, Siderita, Cuarzo (escaso)			

Figura 4.- Esquema de paragénesis y sucesión mineral de la mineralización de Sierra Almagrera.



Figura 5.- Filones, con monocristales de barita, que cortan la serie sedimentaria miocena de Herrerías.

mente enmascarados por la alteración, y b) otro superior, interlaminado por una gran cantidad de pequeñas capas.

En el nivel superior pueden diferenciarse 8 capas, de muro a techo:

1) capa de 20 cm., impregnada por óxidos de hierro, y constituida por cristales alargados de baritina, asociados a mosaicos de cuarzo. Se observan también cristales de cuarzo de neoformación y fluorita masiva;

2) capa de 8 cm, totalmente ferruginizada con clastos de cuarzo, oolitos y ooides ferruginosos (Fig.3D), globorotáridos y laminaciones de algas. De forma esporádica aparecen pequeños granos de glauconita;

3) capa de 58 cm., constituida por baritina, óxidos de hierro y manganeso, fluorita, y colonias bacterianas de amplio desarrollo, que dan lugar a la formación biogénica de cristales idiomorfos de pirita.

4) capa de 40 cm., caracterizada por óxidos de manganeso, laminaciones de algas, fragmentos de conchas de braquiópodos y acumulaciones reniformes de fluorita-materia orgánica.

5) capa de 1 m., totalmente alterada, donde solo es posible observar óxidos de hierro y materia orgánica.

6) capa de 84 cm., constituida por cuarzo, en forma de chertificaciones oolíticas, agregados de tipo mosaico y cristales idiomorfos claramente autigénicos.

7) capa de 60 cm., caracterizada por la asociación de baritina-fluorita y óxidos de hierro.

8) 8 m. de margas con vetas de jaspe y rellenos de baritina. Microscópicamente presentan aspecto micrítico, con agregados de cuarzo en mosaico, moscovita y óxidos de

hierro, en los que se adivinan la presencia de fantasmas de pequeños gasterópodos y globorotáridos.

III.- 5 m. de arenas blancas, con estructuras de escape de fluidos, y un nivel superior de conglomerados, de 2.5 m. de potencia.

Todo este conjunto litológico constituye una serie progradante, que parece haberse depositado en un ambiente de tipo "lagoon", y que posteriormente fue afectada por el hidrotermalismo. Los principales efectos del proceso hidrotermal, se restringieron al tramo II, en el que se emplazó la mineralización.

Los análisis de Pb, Zn, Cu, y Ba en los materiales que rellenan la cuenca (Tabla 2 y Fig.6), han puesto de manifiesto: a) la existencia de dos áreas muy ricas en Pb y Zn, que corresponden al nivel basal del tramo II y a la capa 8 de este mismo tramo; y b) un enriquecimiento generalizado en Cu y Ba en el tramo II.

*Mineralogía y asociaciones*

La mineralización está caracterizada por una paragénesis simple de baritina, siderita, fluorita, galena, esfalerita, plata nativa y óxidos

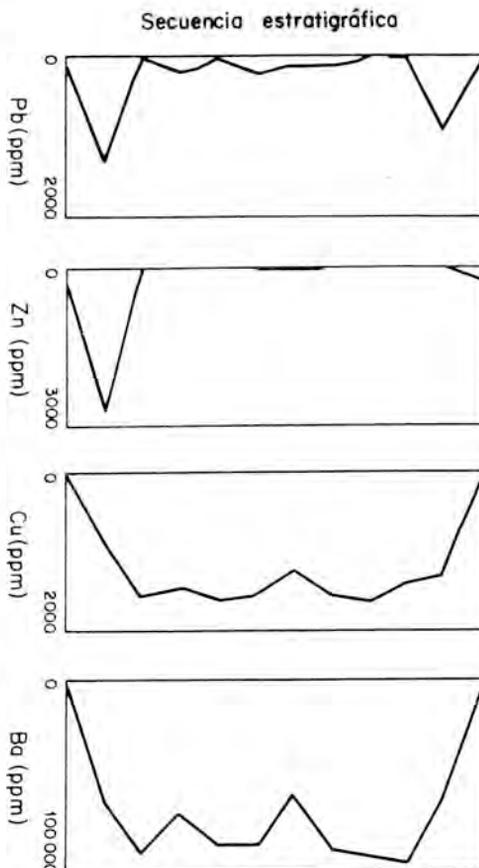


Figura 6.- Perfiles de distribución de los contenidos en Pb, Zn, Cu y Ba en los materiales sedimentarios de la cuenca de Herrerías.

TABLA 2. Contenidos en Pb, Zn, Cu y Ba de los materiales sedimentarios de la cuenca de Herrerías

	Pb	Zn	Cu	Ba
B {	18	251	n.d.	527
	923	21	1334	62395
7	25	11	1425	96024
6	15	10	1659	92977
5 {	95	33	1585	88216
	102	60	1247	60660
4	212	46	1521	86778
3	23	7	1605	85848
2	193	5	1451	69022
1	22	24	1565	89848
II inferior	1326	2700	863	61563
I	57	224	3	1859

Las muestras se encuentran ordenadas de muro a techo de la serie

de hierro (Fig.3E). La baritina aparece junto con la siderita, fluorita, galena y esfalerita en forma de bandeados colomorfos y agregados de ooides en los niveles intermedios de la serie. La plata nativa se asocia a la baritina y a los niveles ferruginizados, como cristales dendríticos (Fig.3F) en los tramos basales, y el hierro aparece como encostramientos en los niveles inferiores, pasando a techo a impregnaciones de los carbonatos, y a oolitos ferruginosos.

Las inclusiones fluidas en baritinas, presentan las mismas características e idénticas

temperaturas de homogeneización que sus equivalentes de Sierra Almagrera. Sin embargo, las inclusiones acuosas son mucho más abundantes que las acuoso-carbónicas, lo que sugiere que la etapa metalogénica de mayor temperatura está peor definida.

#### 4. Petrología y geoquímica del volcanismo shoshonítico

Asociado espacialmente a las mineralizaciones de Sierra Almagrera y de la cuenca de Herrerías, aparece un volcanismo de naturaleza shoshonítica. Esta asociación es asimismo temporal, puesto que las determinaciones geocronológicas (K/Ar) realizadas (Nobel et al., 1981), indican que la edad de dicho volcanismo es de  $7,6 \pm 0,3$  m.a.

De acuerdo con los datos de López Ruiz y Rodríguez Badiola (1980), estas rocas corresponden a latitas y cuarzo-latitas, y están constituidas por ortopiroxeno, plagioclasa, sanidina, biotita y cuarzo, engarzados en un vidrio rico en sílice y álcalis. Su composición química (Tabla 1) es intermedia entre la de las rocas calco-alcalinas potásicas de Mar Menor-Cartagena y la de las ultrapotásicas de Jumilla-Cancarix-Fortuna, etc., por lo que presentan contenidos elevados de  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , de elementos traza incompatibles, así como de Sc, V, Cr, Co y Ni. Las relaciones isotópicas  $^{87}Sr/^{86}Sr$  y los valores  $\delta^{18}O$  de estas rocas son altos (0.709 y entre +13.38 y +15.1, respectivamente) (Hertogen et al., 1985, Munksgaard, 1984 y López Ruiz y Wasserman, en preparación).

#### 5. Hipótesis genética

Aunque los resultados obtenidos hasta el momento no bastan para establecer un modelo genético muy detallado, sin embargo permiten establecer una clara conexión entre los orígenes epigenéticos de ambas mineralizaciones. En efecto, la relación espacial entre los yacimientos filonianos y estratoligados; las similitudes paragenéticas

y los rangos térmicos casi idénticos de deposición mineral (epitermal); la inexistencia de contenido metal anómalo en los esquistos de Sierra Almagrera; el desarrollo de estructuras de escape de fluidos en la cuenca sedimentaria (visibles al este del pueblo de Herrerías); y la correlación entre los valores isotópicos de S para las baritas que aparecen como ganga en los filones de Sierra Almagrera ( $^{34}S=23.3$ ) y las que se presentan en forma de pequeños rellenos fisurales atravesando la serie de Herrerías ( $^{34}S=23.6$ ), sugieren que el proceso genético que dió lugar a la formación de las mineralizaciones de Sierra Almagrera, fue asimismo el responsable de las impregnaciones de los materiales sedimentarios de Herrerías.

Por otra parte, la relación espacial y temporal entre el volcanismo shoshonítico y los procesos de impregnación ligados a los materiales de Herrerías, junto con la existencia de contenidos relativamente elevados en Pb (92-300 ppm.), Zn (309 ppm.), Cu (14-70 ppm.) y Ba (1737-4547 ppm.) de estas rocas volcánicas, parecen indicar que los fluidos mineralizantes están relacionados, al menos en parte, con dicho volcanismo.

#### 6. Agradecimientos

A Antonio Arribas Rosado por su contribución en la realización de los análisis isotópicos.

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación PB87-0372 "Variación de los elementos traza, de los isótopos de Sr-Nd-Pb-O y control tectónico en los procesos magmáticos y metalogénicos. Aplicación al volcanismo neógeno-cuatremario y yacimientos asociados de la península ibérica", financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica.

#### 7. Bibliografía

ALVAREZ LOBATO, F. (1984): Las

- Unidades Alpujárrides y Nevado-Filábrides del sector Aguilas-Mazarrón (Cordilleras Béticas Orientales). Nota Preliminar. En: El Borde Mediterráneo Español: Evolución del orógeno bético y geodinámica de las depresiones neógenas. Granada. 30-32.
- ARANA, R.; LOPEZ AGUAYO, F.; RUIZ GOMEZ, J.M.; PEREZ SIRVENT, C.; y RODRIGUEZ GORDILLO, J. (1988): Quimismo de los productos de alteración supergénica en los distritos mineros de Mazarrón y Sierra Almagrera (SE España): Aproximación estadística. *Bol. Soc. Española Miner.*, 11, 36-37.
- ARRIBAS, A. y MORO, C. (1981): Distribución de elementos trazas en las esferitas y galenas de los yacimientos filonianos españoles del tipo B.G.P.C. *Tecniterrae*, 44, 10-44.
- CALDERON, S. (1910): Los minerales de España. Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Tomo 1. 415p.
- ENADIMSA (1986): La Minería Andaluza. Dirección General de Industria, Energía y Minas, Junta de Andalucía. 2 Tomos. 645 p.
- HERTOGEN, J.; LOPEZ RUIZ, J.; RODRIGUEZ BADIOLA, E.; DEMAIFFE, D. y WEIS, D. (1985): Petrogenesis of ultrapotassic volcanic rocks from SE Spain: Trace elements and Sr-Pb isotopes. *Terra Cognita*, 5, 215-216.
- LOPEZAGUAYO, F. y ARANA, R. (1987): Alteración supergénica de sulfuros en algunos yacimientos del SE de España. Nota Preliminar. *Estudios Geol.*, 43, 117-125.
- LOPEZ RUIZ, J. y RODRIGUEZ BADIOLA, E. (1980): La región volcánica neógena del sureste de España. *Estudios Geol.*, 36, 1-63.
- MUNKSGAARD, N.C. (1984): High  $^{18}\text{O}$  and possible pre-eruptional Rb-Sr isochrons in cordierite-bearing Neogene volcanics from SE Spain. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 87, 351-358.
- NOBEL, F.A.; ANDRIESSEN, P.A.M.; HEBEDA, E.H.; PRIEM, H.N.A.; & RONDEEL, H.E. (1981): Isotopic dating of the post-alpine neogene volcanism in the Betic Cordilleras, Southern Spain. *Geol. Mijnbouw*, 60, 209-214.



## FENOMENOS DE ALTERACION-MINERALIZACION EN LOS YACIMIENTOS DE Ba-F-(Pb-Zn-Cu-[Ag]) DE LA SIERRA DE GUADARRAMA

Nicolás MAYOR, Rosario LUNAR y Roberto OYARZUN

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC. Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

**Abstract.-** This paper describes the epithermal vein-type Ba-F-(Pb-Zn-Cu-[Ag]) deposits of the Guadarrama Mountains (Spain). The hydrothermal alteration and mineralization display a zoning pattern including the following assemblages (from the flanks of the vein toward the "fresh" granitic country rock): silicification, quartz-sericite ( $\pm$  smectite), and propylitic alteration. Adularization occurs toward the bottom of the system. Ba, Ag and the alteration envelope increase toward the top of the vein system, while F increases toward the bottom. The genesis of these epithermal type deposits may be related to either late-Hercynian or Triassic magmatic events.

**Key words:** Barytes, fluorite, hydrothermal alteration, late-Hercynian, Guadarrama, Spain.

**Resumen.-** Este trabajo describe las mineralizaciones epitermales filonianas de Ba-F-(Pb-Zn-Cu-[Ag]) de la Sierra de Guadarrama. La alteración hidrotermal y mineralización muestran un patrón zonal que incluye las siguientes facies (desde los flancos del filón hacia el encajante granítico "fresco"): silicificación, cuarzo-sericitización ( $\pm$  smectita), y propilitización. Además se presenta adularización hacia los sectores inferiores del sistema. Ba, Ag y la envoltura de alteración se incrementan hacia los niveles superiores del sistema filoniano, en

tanto que F lo hace hacia los inferiores. La génesis de estos yacimientos epitermales puede estar relacionada con eventos magmáticos tardihercínicos o triásicos.

**Palabras clave:** Barita, fluorita, alteración hidrotermal, tardihercínico, Guadarrama, España.

### 1. Introducción

En la Sierra de Guadarrama se reconocen una serie de mineralizaciones filonianas de barita y fluorita con sulfuros asociados de Pb-Zn-Cu-(sulfosales de Ag). Estas mineralizaciones se extienden desde Sotillo de la Adrada hasta Gargantilla de Lozoya (Fig. 1, Tabla 1). El medio encajante está constituido por rocas de carácter granítico de edad carbonífera y excepcionalmente por rocas metamórficas pre-ordovícicas. Los materiales graníticos varían desde granitos s.s. hasta cuarzodioritas, si bien las adamellitas y adamellitas porfídicas son los tipos más frecuentes.

La actividad minera en la zona tuvo cierta importancia a finales del siglo pasado y principios de éste para la extracción de Pb-Ag. Sin embargo, en poco tiempo las explotaciones cesaron debido en la mayoría de los casos a que no se alcanzaban las leyes mínimas. No obstante, estas mineralizaciones distan mucho de estar totalmente agota-

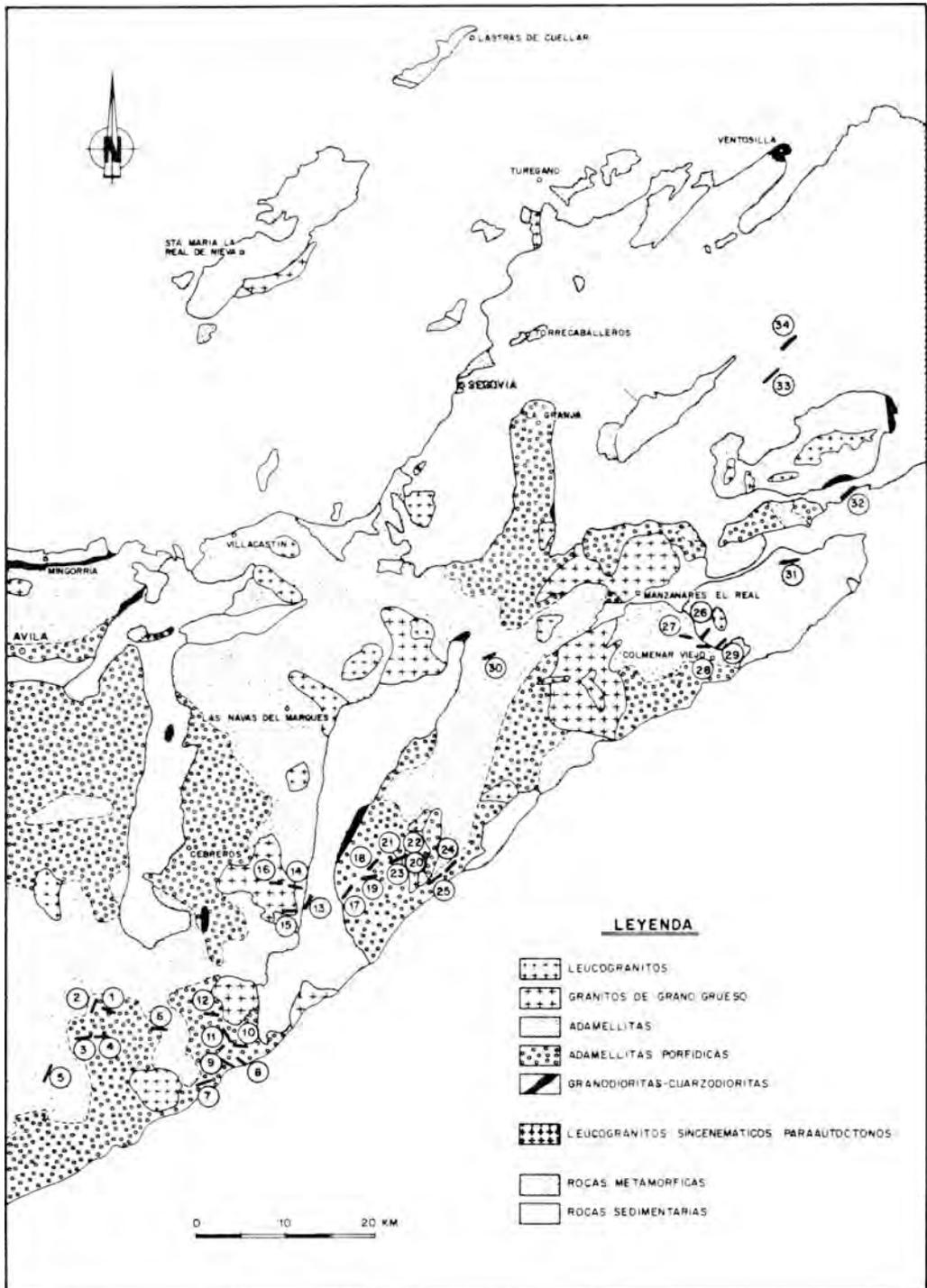


Fig. 1: Situación de las mineralizaciones filonianas de barita-fluorita en el sector centrooccidental del Sistema Central. Los números corresponden a las mineralizaciones expuestas en la Tabla I. Base geológica: Aparicio et al. (1983).

Tabla 1: Principales indicios de barita (Ba) y fluorita (F) en la Sierra de Guadarrama.

NOMBRE	T. MUNICIPAL	MINERALES PRINCIPALES
(1) Sotillo I	Sotillo de la Adrada	Ba + (sulfuros)
(2) Sotillo II	"	"
(3) Sotillo III	Higuera de Dueñas	"
(4) Sotillo IV-V	"	"
(5) Sotillo VI	Fresnedilla	"
(6) Cenicientos	Cenicientos	"
(7) Paredes de Escalona I-II	Paredes de Escalona	"
(8) Almorox I	Almorox	"
(9) Almorox II	"	"
(10) Almorox III	"	"
(11) Almorox IV	"	"
(12) Cadalso de los Vidrios	Cadalso de los Vidrios	"
(13) S. Martín de Valdeiglesias I	S. Martín de Valdeiglesias	Ba + (F) + (sulfuros)
(14) S. Martín de Valdeiglesias II	Navas del Rey	Ba + (sulfuros)
(15) S. Martín de Valdeiglesias III	S. Martín de Valdeiglesias	"
(16) S. Martín de Valdeiglesias IV	Cebreros	"
(17) Fuenteanguila I-II-III	Robledo de Chavela	Ba + (F) + (sulfuros)
(18) Colmenar de Arroyo I (S. Eusebio)	Colmenar de Arroyo	F + (Ba) + (sulfuros)
(19) Colmenar de Arroyo II	"	Ba + sulfuros
(20) Fresnedillas I-II	"	F + (Ba)

(CONTINUA)

(21)	Fresnedillas III	Fresnedillas de la Oliva	Ba + (F)
(22)	Fresnedillas IV	"	Ba
(23)	Fresnedillas V	"	Ba
(24)	Navalagamella I	Navalagamella	Ba + (F) + (sulfuros)
(25)	Navalagamella II	"	"
(26)	Colmenar Viejo I	Colmenar Viejo	Ba + sulfuros
(27)	Colmenar Viejo II	"	Ba
(28)	Colmenar Viejo III	"	Ba + (F)
(29)	Colmenar Viejo IV	"	Ba + (sulfuros)
(30)	Collado Mediano	Collado Mediano	F + sulfuros
(31)	Guadalix de la Sierra	Guadalix de la Sierra	Ba + sulfuros
(32)	Redueña	Redueña	"
(33)	Canencia	Canencia	"
(34)	Gargantilla de Lozoya	Gargantilla de Lozoya	"

das, como lo pone de manifiesto el hecho de que en la década de los 70 se reanudaron momentaneamente los trabajos de extracción en toda el area para el aprovechamiento de barita.

## 2. Marco geológico

Las mineralizaciones presentan morfología filoniana y el medio encajante se encuentra constituido mayoritariamente por adamellitas y adamellitas porfídicas, las cuales suelen estar cortadas por pegmoaplitas y diques de pórfidos más tardíos. Microscópicamente, estas rocas están formadas por plagioclasa, feldespato potásico, cuarzo y biotita como minerales principales y zircón y apatito como accesorios. Desde el punto de vista geoquímico y siguiendo los criterios de Debon y Le Fort (1983) estas rocas se

clasifican como adamellitas peraluminicas, las cuales en el sector de Cadalso de los Vidrios (Ortega et al., 1988) se caracterizan por ser ricas en cuarzo y feldespatos y relativamente deficientes en minerales ferromagnesianos.

## 3. Control estructural

El tratamiento informático de los datos de dirección y buzamiento de los filones de barita y fluorita ha permitido establecer que las principales directrices estructurales corresponden a las comprendidas entre N 110° a N 120° y N 60° a N 70°, produciéndose un "gap" entre las direcciones N 130° y N 180° (Fig. 2). Estas fracturas han sido situadas cronológicamente en las últimas etapas tardihercénicas, con una edad próxima al Autuniense (Ubanal, 1981).

• • 35

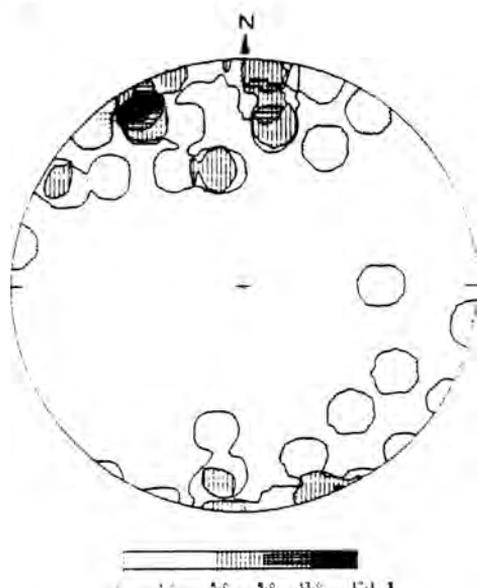


Fig. 2: Proyección equiareal de polos correspondientes a los rumbos de los filones de barita-fluorita del sector centrooccidental del Sistema Central.

#### 4. Fenómenos de alteración-mineralización

Los fenómenos de alteración y mineralización se encuentran íntimamente ligados, presentando facies minerales de extensión e intensidad variable, que permiten establecer un esquema zonal idealizado, observándose un mayor desarrollo de barita, sulfuros de metales de base y sulfosales de plata en los niveles superiores, en tanto que la fluorita aumenta en profundidad; además, los fenómenos de alteración se encuentran espacialmente más desarrollados en los niveles superiores del sistema hidrotermal (Figuras 3, 4 A, 4 B).

#### Mineralización

El mineral hipogénico más abundante es la barita (Fig. 5 A), la cual aparece asociada a galena y subordinadamente a esfalerita, calcopirita, pirita, marcasita, freibergita, pearceita, bismuto nativo, bismutina y sulfosales complejas de bismuto y plata (Tablas 2, 3). La

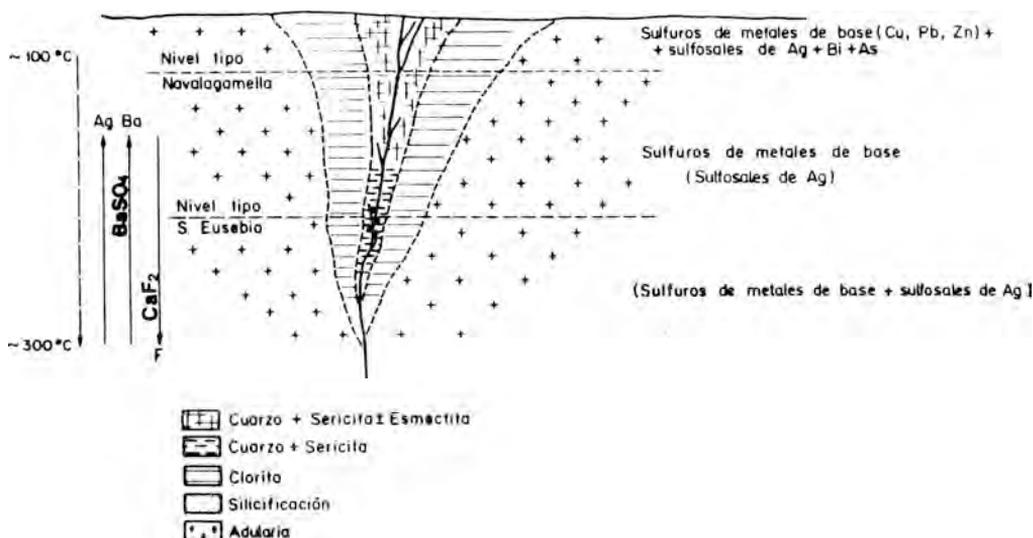


Fig. 3: Esquema zonal idealizado de la alteración-mineralización. Escala horizontal exagerada.

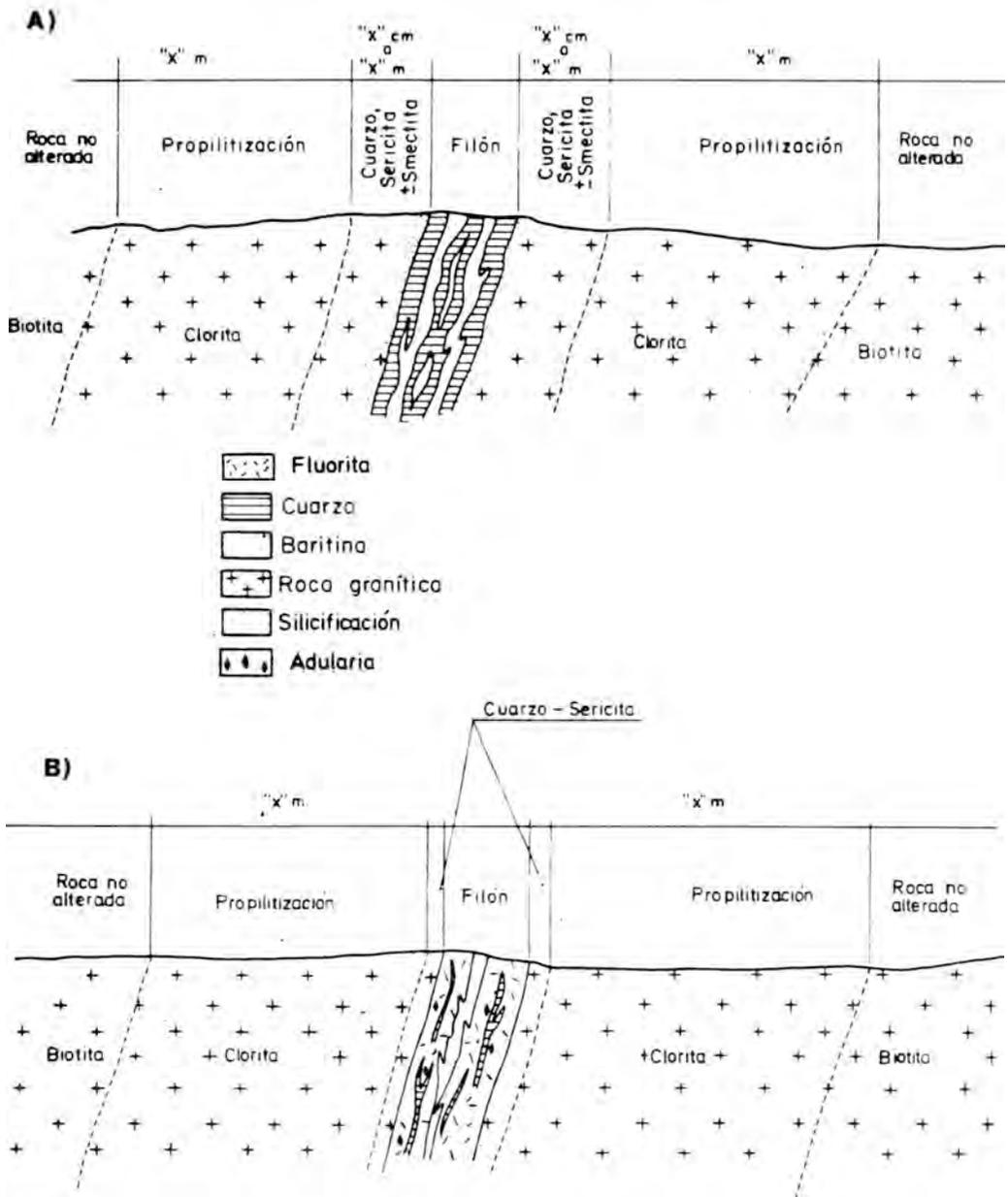


Fig.4: Detalle de la figura 3, A: nivel tipo Navalagamella, B: nivel tipo San Eusebio.

fluorita (Fig. 5 B) está presente en cantidades muy accesorias en la mayoría de los indicios, aunque puede llegar a constituir el mineral principal en algunos casos (San Eusebio, Fig. 1, 3; Tabla 1). Los minerales supergénicos son covellina, malaquita, azurita, cerusita,

anglesita, goethita, hematites y óxidos de manganeso. La ganga está representada por cuarzo y carbonatos, estos últimos generalmente de hierro (anquerita, siderita y dolomita ferrosa).

Tabla 2: Análisis químicos (microsonda Jeol JXA-50A, Universidad de Leeds) de baritas de Guadarrama. 1-4: Sotillo de la Adrada, 5-7: Navalagamella. n.d: no detectado.

%	1	2	3	4	5	6	7
BaO	62.84	64.31	63.52	64.06	64.75	63.82	63.70
SrO	2.81	1.73	2.27	2.24	1.01	1.19	1.57
CaO	n.d						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (t)	0.05	0.19	0.04	n.d	0.02	0.08	0.13
SiO <sub>2</sub>	0.01	0.41	0.41	0.43	0.14	n.d	0.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d	0.03	0.06	0.28	0.09	0.13	n.d
MgO	0.11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
SO <sub>3</sub>	33.32	33.34	33.67	33.35	33.24	33.30	33.24

Número de iones en base a 4 oxígenos

Ba	0.970	0.985	0.967	0.976	1.002	0.981	0.984
Sr	0.064	0.039	0.051	0.050	0.023	0.027	0.036
Ca	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.001	0.006	0.001	-	0.001	0.002	0.004
Si	-	0.016	0.016	0.017	0.005	-	0.012
Al	-	0.001	0.003	0.013	0.004	0.006	-
Mg	0.006	-	-	-	-	-	-
S	0.986	0.978	0.982	0.973	0.986	0.980	0.984

Tabla 3: Análisis químicos (microsonda Jeol JXA-50A, Universidad de Leeds) de galenas (1 y 2) y minerales de plata (3,4,5 y 7) de la Sierra de Guadarrama. 3: pearceita, 4: freibergita, 5: "argentobismutina", 6: bismutina, 7: sulfosal de Bi, Ag, Pb. \*: no determinado; n.d: no detectado.

%	1	2	3	4	5	6	7
Fe	0.17	0.26	0.01	1.09	0.12	0.48	0.30
Cu	0.02	0.20	7.13	30.57	1.07	0.73	0.89
Zn	*	*	n.d	6.03	n.d	n.d	n.d
As	*	*	8.54	1.41	n.d	n.d	n.d
Ag	n.d	n.d	67.96	9.00	6.71	n.d	9.94
Sb	n.d	n.d	n.d	29.09	n.d	0.13	0.18
Bi	*	*	n.d	n.d	72.86	78.79	53.22
Pb	85.74	84.59	n.d	n.d	0.99	1.11	18.44

Estequiometría

Fe	0.007	0.011	-	0.345	0.012	0.043	0.062
Cu	0.001	0.007	2.475	8.481	0.090	0.058	0.158
Zn	-	-	-	1.626	-	-	-
As	-	-	2.519	0.332	-	-	-
Ag	-	-	13.904	1.472	0.327	-	1.040
Sb	-	-	-	4.213	-	0.006	0.016
Bi	-	-	-	-	1.836	1.928	2.874
Pb	0.992	0.984	-	-	0.024	0.027	1.004

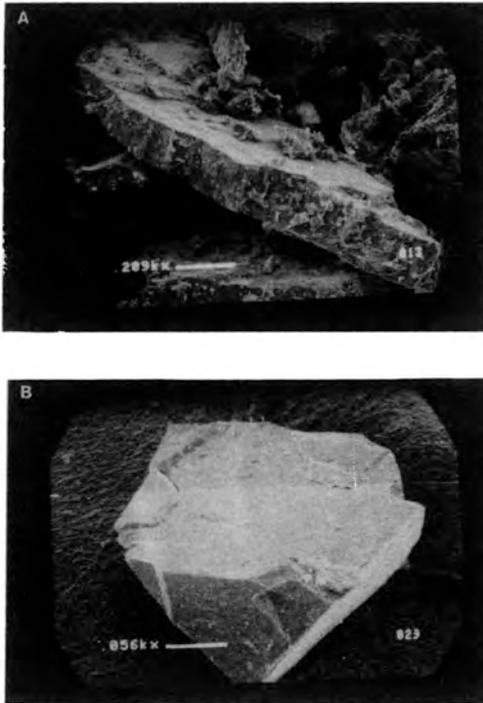


Fig.5: A: Cristales tabulares de barita (imagen MEB, escala = 0.07 mm), Almorox IV; B: Fluorita verde (imagen MEB, escala = 0.29 mm), San Eusebio.

El estudio de los indicios ha permitido diferenciar distintas disposiciones texturales y estructurales de la mineralización. Un hecho destacable es la diversidad morfológica intrafiloniana en lo que se refiere a modo y secuencia de emplazamiento de los distintos minerales, reconociéndose en algunos casos hasta dos etapas de barita y tres de cuarzo. Bajo el punto de vista económico los minerales más importantes son barita, fluorita, galena y calcopirita. La barita se puede presentar como cristales alotriomorfos fracturados con extinción ondulante, o bien como barita fibroso-radiada. Químicamente presenta una composición bastante constante con pequeñas proporciones de estroncio (Tabla 2). La galena es el sulfuro más abundante y se presenta rellenando huecos en barita y fluorita, en forma de cristales idio-

morfos a alotriomorfos con distinto grado de alteración a anglesita y cerusita. Este mineral presenta ocasionalmente texturas típicas de deformación como fracturación y cataclasis en las zonas de borde cristalino y deformaciones dúctiles en el centro de los cristales. Los análisis químicos de estas galenas indican insignificantes contenidos de hierro y cobre, no habiéndose detectado la presencia de plata. De hecho, los únicos contenidos en dicho elemento que presenta este mineral provienen de inclusiones de sulfosales tales como pearceíta y freibergita (Tabla 3). A la calcopirita se encuentran asociados una serie de minerales de bismuto y plata tales como bismuto nativo, bismutina, "argentobismutina" y una sulfosal compleja de cobre, plomo, plata y bismuto (Tabla 3), actualmente en estudio.

#### *Alteración hidrotermal*

Como se había mencionado anteriormente las mineralizaciones filonianas estudiadas se encuentran acompañadas por diferentes facies de alteración hidrotermal (Fig. 3, 4 A, 4 B): a) Silicificación, caracterizada por un reemplazamiento total de la roca original por cuarzo verdoso. Esta alteración se localiza en el contacto inmediato de la roca encajante con el filón; b) Alteración cuarzo-sericitica, consistente en un reemplazamiento total o parcial de los feldespatos por sericita y desarrollo variable de cuarzo microcristalino. Esta alteración puede ocasionalmente ir acompañada por argilizaciones locales muy intensas con desarrollo de esmectita; c) Propilitización, se trata de una débil alteración caracterizada por la presencia de clorita formada a expensas de biotita, constituyendo la facies más alejada de la mineralización filoniana. El paso de clorita a biotita marca en el terreno el límite externo de los fenómenos de alteración hidrotermal; d) Adularización, detectada en profundidad por la presencia de pequeños cristales romboédricos de adularia asociada a la mineralización rica en fluorita. Aunque el desarrollo

de esta fase mineral parece incipiente, su presencia apoya el carácter epitermal de estos yacimientos (Martínez Frias 1987 y Martínez Frias et al., 1988), dado que es un mineral que aparece normalmente asociado a mineralizaciones de baja temperatura (Buchanan, 1981; Oyarzun, 1988).

### 5. Consideraciones sobre la génesis de las mineralizaciones

El problema de las mineralizaciones del Sistema Central ha sido ampliamente debatido y es aún materia de controversia. Trabajos y ensayos de síntesis sobre este tema han sido publicados por Vindel (1985), Martínez Frias (1987), Locutura y Tornos (1985, 1987), Martínez et al. (1988) y Doblas et al. (1988), estudios que en términos generales han relacionado el magmatismo tardi-hercínico con el origen de las mineralizaciones. En lo que respecta a las mineralizaciones de Ba-F-(Pb-Zn-Cu-[Ag]) los datos anteriormente expuestos indican que el proceso metalogénico se habría verificado dentro de un rango epitermal de temperaturas y en un contexto tardío dentro del ciclo hercínico, momento en que se produciría un colapso gravitacional del orógeno hercínico y arreglo isostático de bloques a través de fallas de desprendimiento ("detachment faulting" en el sentido de Wernicke, 1985). La consecuente elevación del gradiente geotérmico regional habría inducido actividad hidrotermal del tipo epitermal (Doblas et al., 1988).

Al respecto y a manera de hipótesis de trabajo resulta interesante proponer aquí una variante en el tiempo para el origen de estas mineralizaciones. El estudio de las mineralizaciones de Ba-F del Pennine Ore Field (Inglaterra) fue durante años un problema también largamente debatido (Brown et al., 1987; Dunham, 1987), para el cual parece existir en la actualidad un cierto acuerdo en cuanto al origen de las mismas, esto es, un lixiviado de bario y flúor a partir de los

granitos del bloque de Alston por parte de salmueras cloruradas procedentes de cuencas evaporíticas del mar de Zechstein. Los flúidos habrían descendido a profundidades de unos 7 km, siendo calentados y transportados con su carga metalífera hacia niveles someros. Dentro de este contexto sería importante tener en cuenta las facies hipersalinas del Triásico del Sistema Central/Cordillera Ibérica, en especial la unidad Arcillas y Yesos de Los Gavilanes y las facies de halita y yeso de la unidad Arcillas y Dolomías del Embalse de Palmaces (Sopeña, 1980). Estas facies podrían haber aportado salmueras cloruradas que se habrían infiltrado a través de la fracturación tardi-hercínica, siendo calentadas en profundidad (magmatismo camptónico?), produciéndose así un sistema hidrotermal que habría lixiviado los elementos constitutivos de las mineralizaciones estudiadas.

Epitermalismo situado en el Pérmico (?), Triásico (?), son hipótesis o ideas que deben ser consideradas, pero que al tenor de la información de que se dispone deben ser tomadas por lo que son: especulaciones plausibles mas que respuestas finales.

### 6. Bibliografía

- APARICIO, A., BELLIDO, F., BRANDLE, J.L., GARCIA CACHO, L. y SANTOS, V. (1983): Caracterización de los granitoides hercínicos del sector centrooriental del Sistema Central Español. *Est. Geol.* 39, 271-306.
- BROWN, G.C., IXER, R.A., PLANT, J.A. y WEBB, P.C. (1987): Geochemistry of granites beneath the north Pennines and their role in orefield mineralization. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.)* 96, B65-B76.
- BUCHANAN, L. (1981): Precious metal deposits associated with volcanic environments in the Southwest. *Arizona Geol.*

*Soc. Dig.* 14, 237-262.

- DEBON, F. y LE FORT, P. (1983): Chemical-mineralogical classification of plutonic rocks and associations. Examples from southern Asia belts. *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sciences.* 73, 135-149.
- DOBLAS, M., OYARZUN, R., LUNAR, R., MAYOR, N. y MARTINEZ, J. (1988): Detachment faulting and late-Paleozoic epithermal Ag-base metal mineralization in the Spanish central system. *Geology.* 16, 800-803.
- DUNHAM, K. (1987): Contributed remarks on paper: Geochemistry of granites beneath the north Pennines and their role in orefield mineralization. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.).* 96, B229-B230.
- LOCUTURA, J. y TORNOS, F. (1985): Consideraciones sobre la metalogenia del sector medio del Sistema Central. *Rev. R. Acad. de Ciencias Exac., Ffs. y Nat. de Madrid.* 79, 589-615.
- LOCUTURA, J. y TORNOS, F. (1987): Aspectos genéticos de las mineralizaciones de F(Ba-Pb) del area de Colmenar de Arroyo (Sistema Central español). *Bol. Geol. Minero.* 98(5), 680-694.
- MARTINEZ FRIAS, J., OYARZUN, R., MAYOR, N., LUNAR, R. y VINDEL, E. (1988): Mineralizaciones de la Sierra de Guadarrama. Aplicación del modelo epitermal. *Bol. Soc. Española Mineral.* 11, 27-34.
- ORTEGA, L., VINDEL, E. y LUNAR, R. (1988): Estudio de los filones de barita intragraníticos del sector Cenicientos-Cadalso de los Vidrios (Sistema Central). *Bol. Soc. Española Mineral.* 11, 89-100.
- OYARZUN, R. (1988): Aspectos geológicos y geoquímicos de los yacimientos epitermales de oro y plata. *Bol. Soc. Española Mineral.* 11, 17-26.
- SOPEÑA, A. (1980): Mapas geológicos del borde sureste del Sistema Central. *Cuad. Geol. Iberica.* 6, 73-95.
- UBANEL, A.G. (1981): Características principales de la fracturación tardihercínica en un segmento del Sistema Central español. *Cuad. Geol. Iberica.* 7, 591-601.
- VINDEL, E. (1985): Estudio mineralógico y metalogénico de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). *Bol. I.G.M.E.* 93-2, 120-145.
- WERNICKE, B.P. (1985): Uniform-sense normal simple shear on the continental lithosphere. *Can. J. Earth Sci.* 22, 108-125.

## FISICO-QUIMICA DE LOS FLUIDOS DEL FILON RIGROS (GIRO-NA): DATOS DE INCLUSIONES FLUIDAS Y TIERRAS RARAS.

Angels CANALS i SABATE.

Dpto. Ciencias de la Tierra; Univ. de Zaragoza, 50009 Zaragoza.

**Abstract.**- From fluid inclusions and Rare Earth Elements data two kinds of fluids have been distinguished in the Rigros fluorine vein (Catalan Coastal Ranges). Fluid I, with temperatures about 100°C and 21% eq. NaCl salinity, shows a Rare Earth Elements spectrum characterized by an Europium negative anomaly and a nule or a light Cerium negative anomaly. Fluid II, which has temperatures between 160°C and 230°C, and a salinity about 17% eq. NaCl, shows a less specific spectrum with or without an Europium positive anomaly and a wide variety in cerium anomaly. Both fluids are polysaline. The fluid variation is interpreted as some variations in fluid source.

**Key words:** vein, fluorite, fluid inclusion, rare earth element, Eu/Eu\*, Ce/Ce\*.

**Resumen.**- En el filón de fluorita Rigrós, situado en las Cadenas Costeras Catalanas y encajado en la granodiorita del Montseny, se han diferenciado dos tipos de fluidos, responsables de la deposición mineral, en base a datos de inclusiones fluidas y tierras raras. El fluido I, con temperaturas próximas a los 100°C y salinidades del 21% en peso eq. de NaCl ( $\rho_f = 1.10$ ), presenta un espectro de tierras raras caracterizado por una anomalía negativa de europio así como una nula o ligera anomalía negativa en cerio. El fluido II, con temperaturas entre 160°C y 230°C y salinidades del 17% en peso eq. de NaCl ( $\rho_f = 0.97$ ), presenta un espectro en tierras raras

menos específico, con una anomalía nula o positiva en europio y una amplia variedad en la de cerio. Ambos fluidos son polisalinos. Los cambios en los fluidos se interpretan como variaciones de los mismos consecuencia de cambios en el área fuente.

**Palabras clave:** filón, fluorita, inclusiones fluidas, tierras raras, Eu/Eu\*, Ce/Ce\*.

### 1. Introducción.

Las Cordilleras Costeras Catalanas constan de un zócalo hercínico y una cobertera secundaria y terciaria. El zócalo está formado por series sedimentarias paleozoicas e intrusiones graníticas hercínicas y está afectado por una superficie erosiva pre-triásica. La reactivación de fracturas NE-SW durante el Neógeno delimitó una estructura en "horsts" y "grabens", estos últimos rellenos por materiales neógenos, que configuran el relieve actual.

A lo largo de las Cordilleras Costeras Catalanas existen numerosos filones de fluorita y baritina (F-Ba) encajados en el zócalo hercínico y geoméricamente asociados a la paleosuperficie triásica (Fig. 1). El filón de Rigrós encaja en la granodiorita hercínica del Macizo del Montseny, presenta una dirección N050 - N090 y unas dimensiones conocidas de 700m x 160m x 0.5-3m (Font, 1983). El relleno filoniano está formado básicamente por fluorita y cuarzo, con bari-

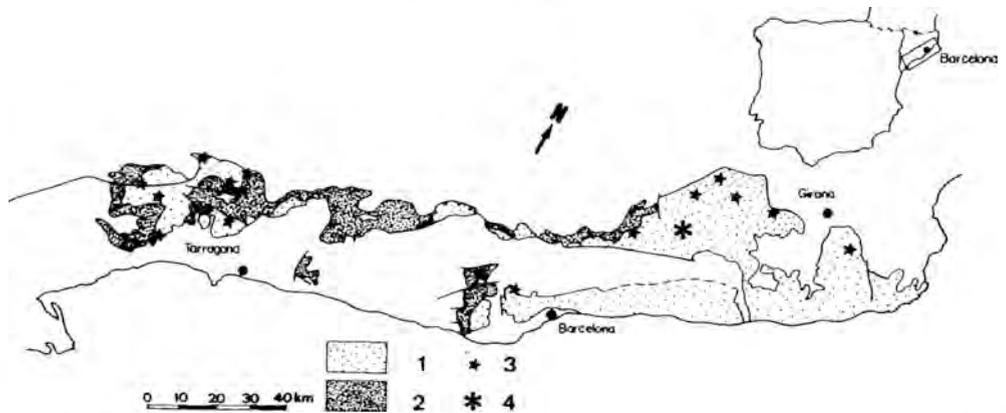


Fig. 1: Esquema de las Cadenas Costeras Catalanas con: 1.Hercínico, 2.Triásico, 3.Filones de Ba-F-Pb-Zn, 4.Filón Rigrós.

tina, calcita, galena y calcopirita en menor cantidad. La baritina predomina en las partes superiores del filón así como en su parte central, mientras que el cuarzo se localiza en los hastiales. Los sulfuros se hallan dispersos en la fluorita aunque suelen concentrarse en el contacto entre fluorita y baritina; la calcita se sitúa con anterioridad a la fluorita rebozando clastos del encajante, si bien se puede hallar en el interior de geodas dentro de la fluorita (Fig.2). Dominan las estructuras bandeadas, y en menor proporción las estructuras brechoideas.

El encajante próximo al filón se halla totalmente sericitizado y carbonatado, en general se trata de una roca con textura profídica formada por cuarzo, carbonatos, sericita, moscovita, apatito y fluorita.

El objeto de este trabajo es el de caracterizar el fluido y/o los fluidos que dieron lugar a la mineralización. Con este propósito se han muestreado las diferentes partes del filón para el estudio de las inclusiones fluidas y las tierras raras de las fluoritas.

## 2. Las Inclusiones fluidas.

Las inclusiones fluidas tratadas han sido aquellas que, después de un estudio en el

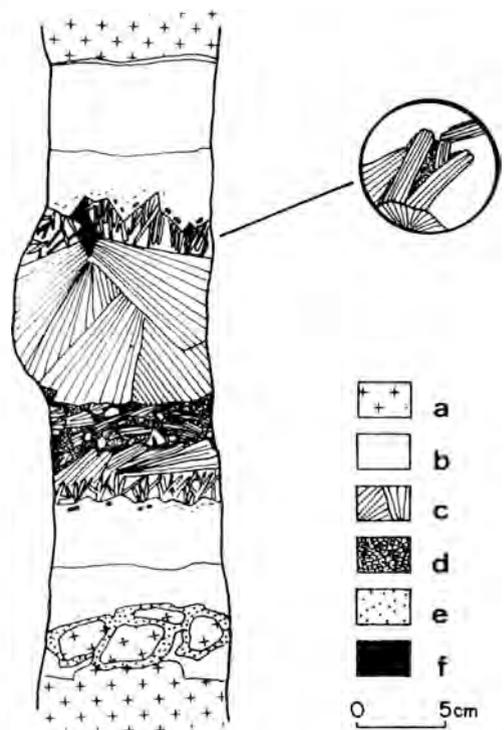


Fig. 2: Esquema de una muestra de mano de un filoncillo representativo de la sucesión paragenética de los minerales que constituyen el relleno filoniano del filón Rigrós (la relación baritina-fluorita es inferior en el filón principal): a.Granodiorita, b.Fluorita, c.Baritina, d.Cuarzo, e.Calcita y f.Galena

microscopio, se han considerado primarias o pseudosecundarias, de acuerdo con los criterios numerados por Roedder (1984).

2.1. Los datos

Los resultados de las temperaturas de homogeneización (Th), los de la última temperatura de fusión del hielo (Tmi), así como

los de la primera temperatura de fusión (Te), se pueden ver en la figura 3a. Temperaturas eutécticas (Te) próximas a -60°C indican un sistema polisalino complejo: NaCl, CaCl, MgCl, FeCl, ... En la figura 3b se pueden ver representadas las densidades de la solución, las temperaturas de homogeneización y las curvas de igual salinidad obtenidas a partir de las tablas de Haas (1976).

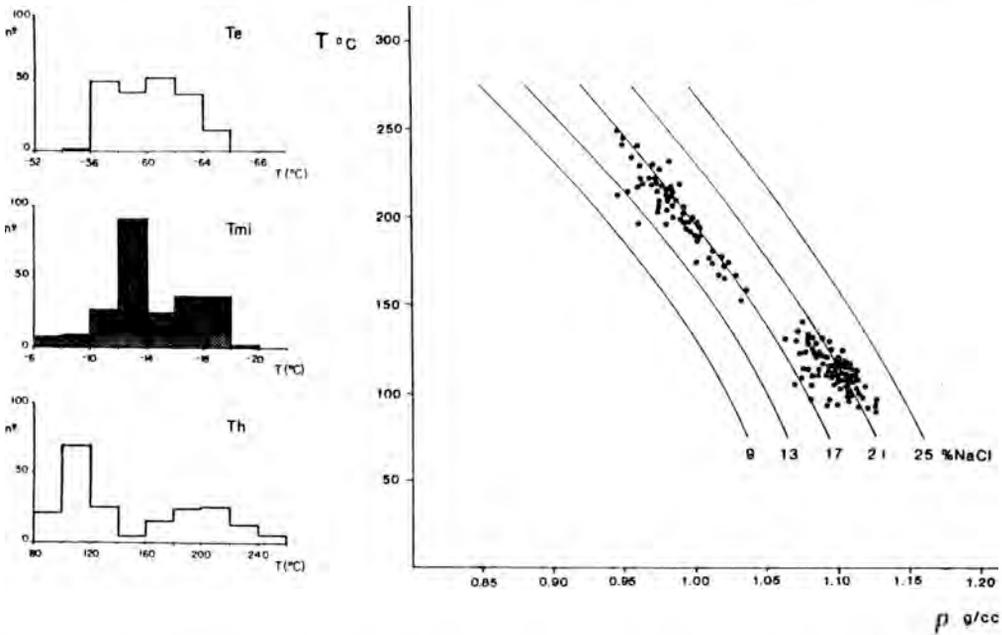


Fig. 3: A. Histogramas de las temperaturas de fusión de la composición eutéctica (Te), de la última temperatura de fusión (Tmi) y de la temperatura de homogeneización (Th); B. Densidad de la solución versus temperatura de homogeneización, curvas de igual salinidad a partir de Haas (1976).

Las correcciones de las temperaturas de homogeneización debidas a la presión hidrostática confinante, en el momento de la deposición mineral, se consideran mínimas, en base al encuadre geológico de este tipo de filones en las Cadenas Costeras Catalanas: se trata de filones emplazados cerca de la paleosuperficie pre-triásica y con solo los sedimentos de la base de la serie triásica como materiales sobreyacentes.

A los datos obtenidos en los ensayos microtermométricos, se les ha aplicado el programa Halwat (Nicholls & Crawford, 1985) que, considerando siempre la solución como un sistema simple formado por NaCl y agua, permite conocer las variables siguientes para cada inclusión: la presión de homogeneización, la densidad, el volumen molar, la molaridad, la fracción molar de NaCl y la salinidad. Con estas variables, más Te, Tmi,

Th y con el propósito de conocer y poner de manifiesto si las soluciones son homogéneas a lo largo de todo el depósito, se ha aplicado el programa BMDP2M (Dixon, 1981) de análisis cluster de casos para las inclusiones fluidas de las muestras SM - 8, 11, 16, 17.9, 20.3, 20.4, representativas de los diferentes tipos de fluidos (Fig.4).

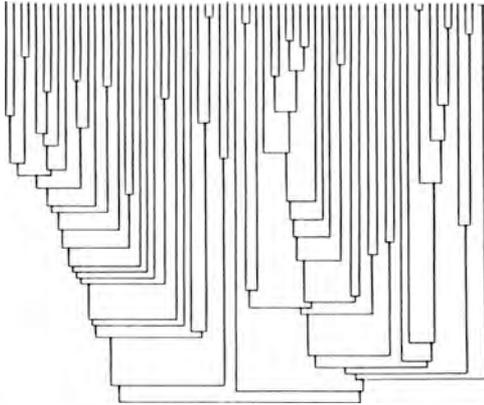


Fig. 4: Cluster de casos para los puntos SM-8, 11, 16, 17.9, 20.3, 20.4. Variables utilizadas:  $T_e$ ,  $T_{mi}$ ,  $T_h$  y las obtenidas a partir de Nicholls & Crawford (1985).

## 2.2 Discusión.

Las figuras 3 y 4 ilustran el carácter bimodal del fluido, diferenciándose un fluido I de temperatura baja y alta salinidad (100°C y 21% en peso eq. de NaCl) y un segundo fluido II de más alta temperatura y menor salinidad (160°C a 230°C y 17% en peso eq. de NaCl).

A grandes rasgos, en los niveles superiores, el filón Rigrós pasa a estar constituido por un enrejado de pequeños filoncillos de fluorita. Es en estos filoncillos y en los hastiales del filon principal donde se tienden a localizar las muestras que contienen el fluido I, mientras que las muestras que contienen el fluido II, se localizan en las partes centrales del filón y en pequeños filoncillos de fluorita verde, de grosor inferior a 20cm, que cortan

al encajante próximo silicificado.

No se han observado inclusiones conteniendo un fluido de carácter intermedio. Al no existir correlación entre la temperatura de homogeneización y el tamaño de las inclusiones ( $r = -0.2$  sobre un total de 250 inclusiones), se han descartado fenómenos de dilatación "stretching" para explicar el carácter bimodal de los fluidos (Bodnar & Bethke, 1984); aunque Wilkins (1986) sostiene que es, el estudio de la densidad de las dislocaciones en el entorno inmediato a la inclusión, el método más directo para conocer si ha habido dilatación. Una recristalización de las inclusiones tampoco explicaría los cambios de salinidad que acompañan al cambio de temperatura de la inclusión.

Sin embargo este carácter bimodal podría explicarse por una presencia simultánea de fluidos de densidad diferente ( $\rho_I = 1.10$ ,  $\rho_{II} = 0.97$ ) en el mismo lugar de la deposición mineral. Si la diferencia entre las dos soluciones es grande, los fluidos tienden a separarse y existe una interfase sin mezcla durante algún tiempo. Difícilmente se encontrarán ejemplos de las dos soluciones iniciales, ya que la solución mineralizante es el resultado de una cierta mezcla (Lindblom, 1986). También se explicaría este carácter bimodal, si la deposición de la fluorita fuera el resultado de la sucesión en el tiempo de dos fluidos procedentes de reservorios sensiblemente diferentes, esta segunda hipótesis parece más probable. Sin embargo no se han observado inclusiones secundarias del fluido II en las fluoritas que contienen como inclusiones primarias el fluido I, lo que hace suponer que si es cierta la segunda hipótesis, la historia térmica del depósito no queda registrada en los minerales transparentes más antiguos.

## 3. Las Tierras Raras.

En ausencia de sustancias fuertemente acomplejantes y desde el punto de vista geoquí-

	1.1	1.2	2	3	8	11	13
La	4.08	5.67	8.90	10.77	4.36	5.70	5.37
Ce	12.17	14.67	15.28	11.41	8.70	12.13	13.76
Pr	1.73	2.33	2.78	2.25	1.58	2.23	2.27
Nd	11.52	14.72	16.52	11.27	9.44	12.17	14.59
Sm	4.64	5.07	7.67	4.66	6.05	5.97	5.20
Eu	2.26	2.30	3.59	1.89	2.44	2.46	2.41
Gd	8.98	9.02	16.65	7.64	10.81	10.02	9.50
Dy	7.26	8.01	15.12	6.13	9.01	8.59	7.87
Ho	1.38	1.61	2.65	1.24	1.76	1.67	1.55
Er	3.04	3.88	5.37	2.76	3.36	3.33	3.56
Yb	0.96	1.48	1.43	1.15	0.97	1.33	1.27
Lu	0.10	0.16	0.15	0.11	0.10	0.13	4.2
	14	16	17.5	17.6	17.7	17.9	17.11
La	3.53	5.55	5.29	4.72	5.85	2.98	3.63
Ce	19.50	12.48	11.64	11.32	10.77	8.06	14.45
Pr	1.44	1.97	1.93	1.48	1.71	1.22	2.30
Nd	13.60	11.30	11.61	16.48	9.46	8.01	17.00
Sm	4.66	5.17	5.95	6.40	3.85	2.47	6.94
Eu	2.16	2.07	2.46	2.82	1.44	1.19	3.06
Gd	7.85	8.24	10.25	10.90	5.95	4.51	12.49
Dy	6.96	6.87	8.07	9.11	4.62	3.65	10.04
Ho	1.43	1.41	1.58	1.79	0.95	0.69	1.94
Er	1.46	3.07	3.18	1.72	2.14	1.48	3.16
Yb	1.01	1.19	1.02	0.96	0.83	0.48	1.00
Lu	0.10	0.12	0.11	0.15	0.08	0.05	0.14
	19.0	20.2	20.3	20.4	20.6	20.8	22
La	8.40	9.27	4.75	9.27	3.33	8.94	6.64
Ce	14.87	19.35	15.30	12.14	13.20	22.46	12.07
Pr	2.28	2.64	2.21	2.09	1.82	3.31	2.03
Nd	12.68	13.32	16.06	12.79	15.33	20.95	12.05
Sm	5.90	6.50	7.03	5.40	5.18	8.52	6.38
Eu	2.42	2.44	3.14	2.28	2.47	3.97	2.46
Gd	9.67	11.14	13.31	8.81	8.86	16.31	10.76
Dy	7.47	11.31	11.94	6.84	7.28	13.59	9.29
Ho	1.49	2.19	2.24	1.34	1.46	2.46	1.78
Er	3.04	4.43	3.91	2.85	1.77	5.18	3.51
Yb	1.16	1.70	1.23	1.70	0.93	1.59	1.07
Lu	0.12	0.18	0.16	0.09	0.14	0.17	0.10

Tabla I. Análisis, en ppm, de tierras raras de las fluoritas del filón Rigrós; Los números de las muestras coinciden con los de la figura 5 y 8.

mico, se puede considerar la fluorita como un amplificador lineal de la composición en tierras raras de la solución (Marchand, 1976); de este modo, el estudio de los lantánidos en la fluorita aporta información respecto a la dinámica del depósito y permite distinguir las generaciones sucesivas de fluoritas generadas a partir de soluciones diferentes.

### 3.1 Los datos

Se han realizado 21 análisis de tierras raras en fluoritas (Tabla I). La localización de las muestras en el filón se puede ver en la figura 5 y 9.

El valor medio de la anomalía de cerio es de 0.88, habiendo valores extremos que van de 0.51 a 1.22; tan solo tres muestras presentan anomalía positiva. El valor medio de la anomalía de europio es de 0.98, con valores extremos de 0.87 a 1.11. La correlación entre estas dos anomalías puede considerarse significativa (Fig.6).

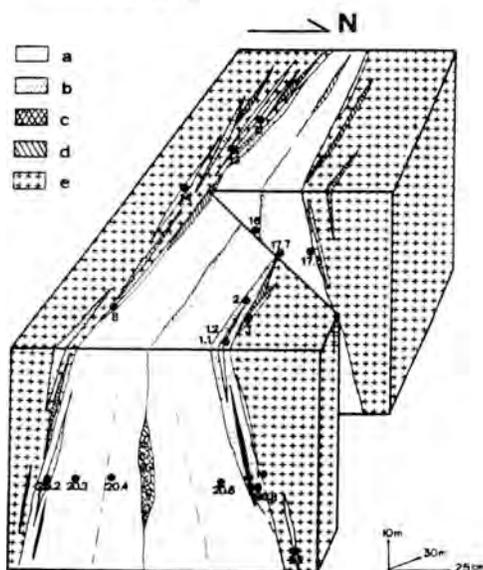


Fig. 5: Esquema idealizado del filón Rigrós con la localización de las muestras. a: fluorita amarilla y blanca, b: fluorita azul, c: fluorita verde y lila, d: baritina, e: pórfido granodiorítico y granodiorita.

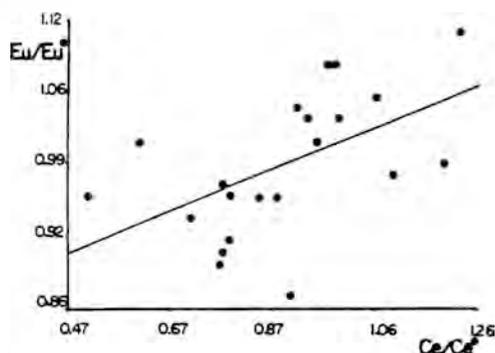


Fig. 6: Correlación entre la anomalía de europio ( $Eu/Eu^*$ ) y la anomalía de cerio ( $Ce/Ce^*$ ).

El fraccionamiento global, materializado por la relación  $La/Yb$  varía de 2.32 a 6.26, con un valor medio de 3.59. El fraccionamiento de las tierras raras ligeras ( $La/Sm$ ) varía de 0.32 a 1.44, con un valor medio de 0.66. Existe una correlación muy significativa entre estos dos fraccionamientos (Fig. 7) así como entre el fraccionamiento de las tierras raras ligeras ( $La/Sm$ ) y la anomalía de cerio ( $Ce/Ce^*$ ).

A grandes rasgos la morfología de los espectros se asocia a la de una campana (Fig. 8), esta forma es comparable con la que presentan ciertas formaciones de fluorita del Tarn, de Vosges y de Maine, en los filones del Macizo Central Francés (Jebrak, 1985).

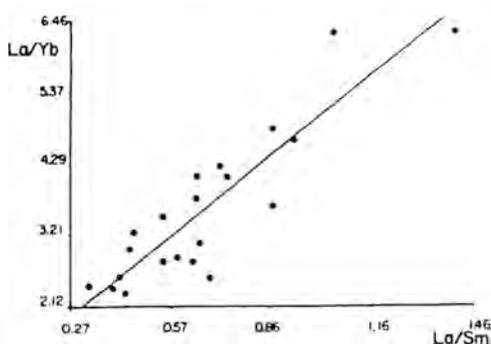


Fig. 7: Correlación entre el fraccionamiento global  $La/Yb$  y el fraccionamiento de las tierras raras ligeras  $La/Sm$ .

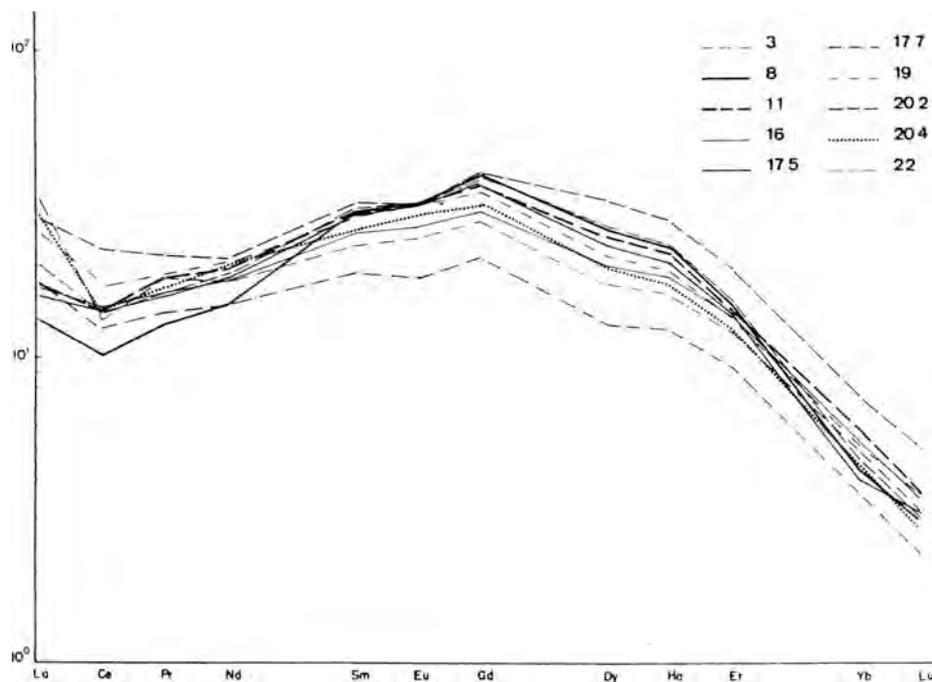
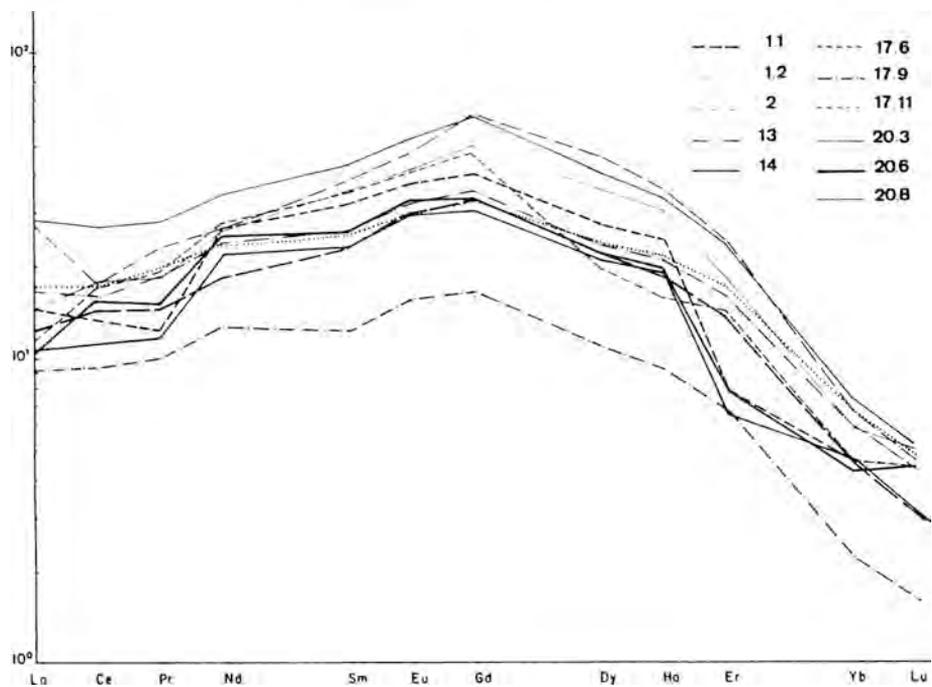


Fig. 8: Espectros de las fluoritas del filón Rigrós, normalizados con los condritos.

### 3.2 *Discusión*

Durante la cristalización primaria de la fluorita, la relación Tb/Ca y Tb/La aumenta. Si la cristalización es el resultado de removilizaciones, a lo largo de su crecimiento, el contenido en Tb se mantiene constante al tiempo que se produce un empobrecimiento en La (Möller et al., 1976). En este mismo sentido, el aumento de la relación La/Yb mientras va cristalizando la fluorita, presupone la deposición de este mineral en el interior de un reservorio cerrado (Marchand, 1976). Las variaciones alternantes en el fraccionamiento total de las tierras raras observadas a lo largo de dos perfiles del filón (Fig. 9), así como la inexistencia de una relación lineal entre Tb/Ca y Tb/La en estos mismos perfiles, hacen suponer que el modelo de deposición en el filón fue complejo. El contenido en Tb se ha calculado por interpolación de los datos de la figura 8.

Por lo que se refiere a las anomalías de cerio y europio, estas se pueden dar por un fenómeno de herencia de la solución mineralizante y/o por cambios en el estado de oxidación de estos elementos, debidos a las condiciones de actividad de oxígeno, pH, temperatura en el momento de la deposición de la fluorita; las variaciones en las condiciones de oxidación-reducción, si existen, deben traducirse por los comportamientos inversos del cerio y el europio. El hecho de existir correlación positiva entre las anomalías de cerio y de europio indica que existe una cierta herencia de la solución mineralizante en el contenido de tierras raras en la fluorita. Como primera aproximación diremos que las anomalías negativas de cerio y europio, sugieren un medio reductor deficitario en cerio.

El paso de una anomalía negativa en europio a una positiva se puede dar por: a) una evolución de la solución, pasando de un medio reductor (europio en forma divalente) a un medio oxidante (europio en forma tri-

valente), considerando que tanto la temperatura del depósito como el pH se mantienen constantes; b) una evolución de la solución empobrecida en europio, en medio oxidante y sin grandes cambios de temperatura, a una solución enriquecida en este elemento (las soluciones hidrotermales que han producido alteración en los feldespatos, presentan un exceso de europio); c) una evolución de la solución, sin cambios en la actividad de oxígeno pero con cambios importantes de temperatura, a altas temperaturas el europio divalente es estable, mientras que a bajas temperaturas, la geoquímica acuosa del europio está dominada por el estado trivalente, excepto en soluciones alcalinas predominantemente reductoras (Sverjensky, 1984).

Las anomalías negativas de cerio indican un ambiente oxidante, donde la actividad del oxígeno es lo suficientemente elevada para oxidar el cerio del estado trivalente al tetravalente; estas anomalías también se explican por la propia deficiencia en cerio de la solución, ya que geoquímicamente el  $Ce^{4+}$  es menos móvil que el  $Ce^{3+}$  y es más difícil de substituir al calcio, debido a las diferencias entre los radios iónicos y sobretodo debido a problemas de neutralización de carga; el atrapamiento selectivo del Ce por algún mineral cogenético con la fluorita, también se ha invocado para explicar estas anomalías (Bonnot & Courtois, 1980). Anomalías positivas en cerio son poco corrientes en ambientes hidrotermales y en la naturaleza de manera general. Las anomalías de este tipo más conocidas son las halladas en los nódulos de hierro y manganeso de los fondos oceánicos.

En el diagrama Tb/Ca - Tb/La de Möller et al., (1976) (Fig. 10), las fluoritas del filón Rigrós se localizan en el dominio hidrotermal; en este dominio Möller sitúa las fluoritas que han cristalizado a partir de soluciones que se han generado por separación del campo pegmatítico y soluciones hidrotermales formadas como resultado del metamorfismo

regional o de contacto.

**4. Conclusiones.**

Al comparar los datos de las inclusiones fluidas y de las tierras raras se observa que existe una correlación significativa entre la temperatura de homogeneización y la anomalía de europio. También existe una correlación probablemente significativa entre la salinidad de la inclusión y la anomalía de europio. Las correlaciones entre Th - Ce/Ce\* y Tm<sub>i</sub> - Ce/Ce\* son menos evidentes aunque existe una tendencia similar a la del europio.

Dada la dependencia con la temperatura de la

relación  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  en el fluido, si se suponen constantes el pH y la actividad del oxígeno, no es posible explicar la disminución de la anomalía negativa de europio por el aumento en la temperatura de la solución y sí lo es si esta variación de la temperatura viene acompañado de un aumento en la alteración del encajante; la presencia de una anomalía positiva de europio puede ser el resultado de una sericitización de la roca de caja.

Así en el filón Rigrós cabe diferenciar dos tipos de fluidos que se suceden en el tiempo, un fluido I con temperaturas alrededor de los 100°C y salinidades del 21% en peso eq. de NaCl que depositó una fluorita caracterizada

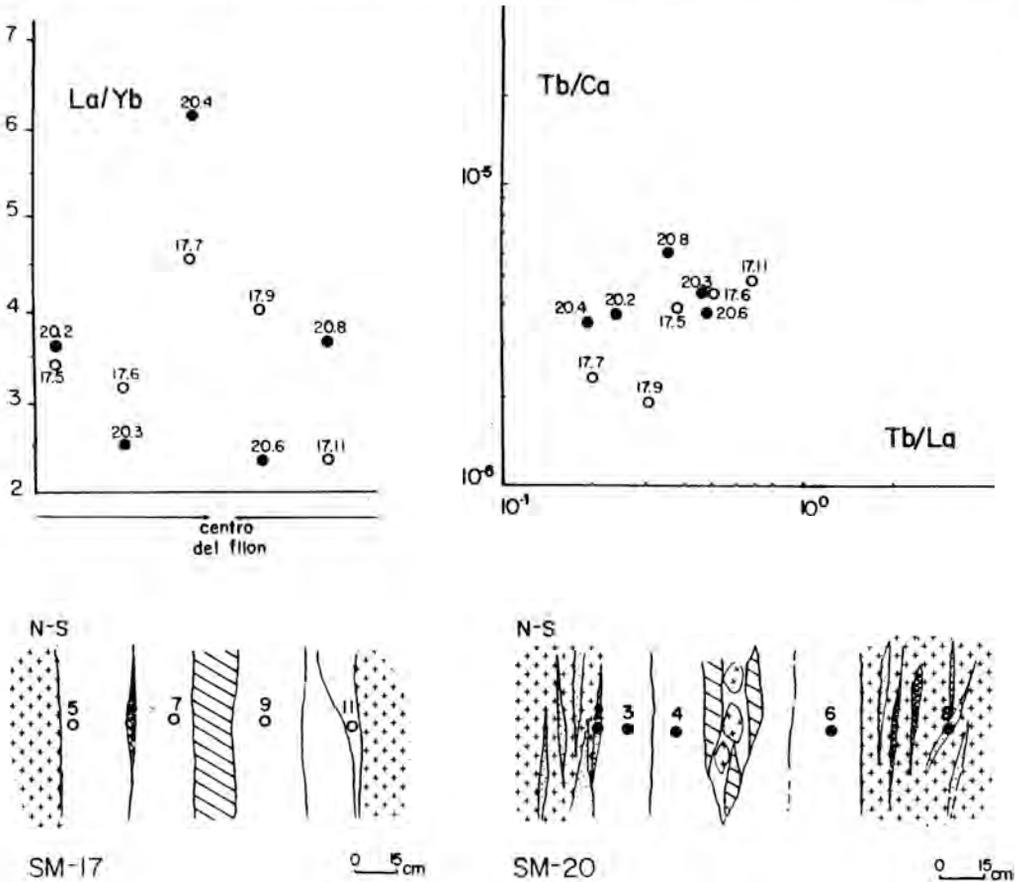


Fig. 9: Relación La/Yb, Tb/Ca - Tb/La de las muestras de los perfiles SM-17 y SM-20, la leyenda de los perfiles es la misma que la de la figura 5.

por presentar un espectro en tierras raras con anomalías negativas en cerio y europio, típicas de ambientes reductores deficitarios en cerio y un fluido II con temperaturas entre 160°C y 230°C y salinidades del 17% en peso eq. de NaCl, el aumento de la alteración de la roca de caja produjo la disminución de la anomalía negativa de europio en el fluido II. Los cambios litológicos en el área fuente de la solución y de las interacciones roca-solución, durante el flujo de la misma hasta llegar a la zona de depósito, podrían explicar las variaciones en el contenido en cerio de las fluoritas del filón.

EL filón Rigrós es un filón a temperatura creciente y salinidad decreciente lo cual

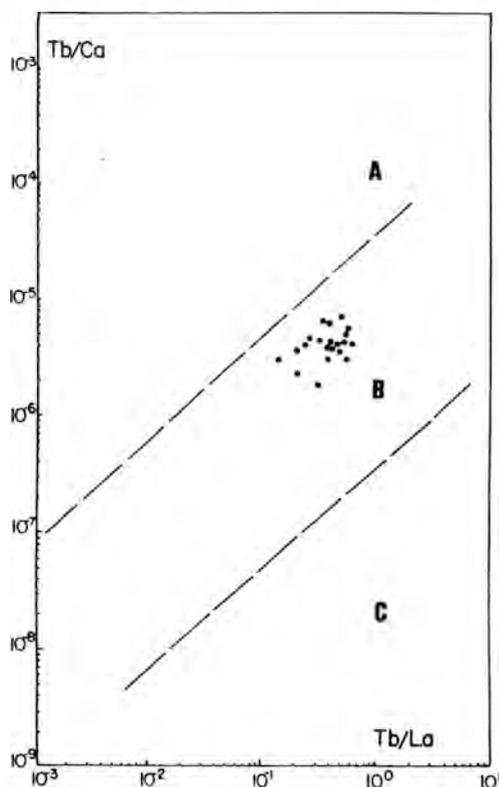


Fig. 10: Localización de las fluoritas del filón Rigrós en el diagrama Tb/Ca y Tb/La de Möller et al. (1976), A: dominio pegmatítico, B: dominio hidrotermal y C: dominio sedimentario.

difiere de los filones semejantes descritos en el Macizo Central Francés (Jebrak, 1985). Si el esquema encontrado en el filón Rigrós se repitiese en la mayoría de los filones de características geológicas parecidos del ámbito de los Catalanides, podría tratarse de una historia metalogenética diferente a la del Macizo Central Francés, o bien de una historia truncada por haberse sellado el espacio filoniano más rápidamente aquí que en otras áreas. Futuros estudios de ámbito regional podrán ayudar a esta investigación. También sería deseable un estudio del estado de oxidación del europio para corroborar o desmentir las hipótesis referidas a la génesis de las anomalías encontradas (Meary et al., 1985).

### Agradecimientos

Los ensayos microtermométricos se han realizado en el Departamento de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits minerals de la Universitat de Barcelona y los análisis de las tierras raras, mediante plasma, en el laboratorio del Royal Holloway and Bedford new College de Londres y han sido financiados mediante una CIRIT en convocatoria de 1987 para proyectos de jóvenes investigadores. Quisiera agradecer al profesor J.C. Touray la lectura crítica del manuscrito y las facilidades que me ha dado para consultar buena parte de la bibliografía, así como al Dr. C. Ayora su constante apoyo en la realización de este trabajo.

### Bibliografía

- BODNAR, R.J. & BETHKE, P.M. (1984): Systematics of stretching of fluid inclusions I: Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Econ. Geol.*, 79, 141-161.
- BONNOT-COURTOIS, CH. (1981): Distribution des terres rares dans les dépôts de la zona FAMOUS et des Galapagos; com-

- paraison avec des sédiments metalliferes. *Marine Geol.*, 39, 1-14.
- DIXON, W.J. (Ed) (1981): BMDP Statistical Software. Univ. Calif. Press, Berkeley.
- FONT, X. (1983): Estudio de las mineralizaciones del Macizo del Montseny-Guilleries (Barcelona y Girona) y su aplicación en la prospección geoquímica. Tesis doctoral. Facultad de Geología, Univ. Barcelona.
- HAAS J. L. (1976): Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the H<sub>2</sub>O component in boiling NaCl solutions. (preliminary steam tables for NaCl solutions). *U.S Geol. Surv. Bull.* 1421-A.
- JEBRAK, M. (1985): Contribution à l'histoire naturelle des filons (F-Ba) du domaine varisque français marocain. Essai de caractérisation structurale et géochimique des filons en extension et en décrochement. *Documents du B.R.G.M.* 99.
- LINDBLOM, S. (1986): Textural and Fluid Inclusion Evidence for Ore Deposition in the Pb-Zn Deposit at Laisvall, Sweden. *Econ. Geol.*, 81, 46-64.
- MARCHAND, L. (1976): Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gîte de Maine (Saône-et-Loire, France). Thèse de spécialité. Univ. Orléans.
- MEARY, A.; TOURAY, J. C.; GALLAND, D. & JEBRAK, M. (1985): Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales -Données de la Résonance Paramagnétique Électronique: Application au gîte de fluorine de Montroc (Tarn, France). *Chem. Geol.*, 48, 115-124.
- MÖLLER, P.; PAREKH, P.P. & SCHNEIDER, H.J. (1976): The Application of Mo/Tb/Ca - Tb/La Abundance Ratios to Problem of Fluorspar Genesis. *Mineral. Deposita*, 11, 111-116.
- NICHOLLS, J & CRAWFORD, M.L. (1985): Fortran programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geosciences*, 11, 619-645.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, vol. 12, Series Editor: Paul H. Ribbe. Mineral. Soc. America.
- SVERJENSKY, D. A. (1984): Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Letters*, 67, 70-78.
- WILKINS, R. W. T. (1986): The mechanisms of stretching and leaking of fluid inclusions in fluorite. *Econ. Geol.*, 81, 1003-1008.



## ESTUDIO GEOQUIMICO DE FORMACIONES CARBONATADAS CON YACIMIENTOS ESTRATO-LIGADOS Zn-Pb, DEL CRETACICO INFERIOR DE CANTABRIA (ESPAÑA).

José Ignacio BRAVO FERNANDEZ. (1); Jesús GARCIA IGLESIAS (2) y Jorge LOREDO PEREZ (2).

(1) Dto. de Geología. Univ. de Oviedo, 33005 Oviedo.

(2) Dto. de Explotación y Prospección de Minas Univ. de Oviedo, 33004 Oviedo.

**Abstract.-** Analysis of trace elements (Sr, Fe, Mn, Pb and Zn), in important strata-bound Zn-Pb deposits in Lower Cretaceous carbonated rocks (Aptian-Albian) from Cantabria (Spain) were made.

The comparison of the average geochemical data between limestones and dolomites shows an important Zn, Fe and Mn enrichment in dolomites, inside the mineralized areas. Otherwise Sr and Pb are more abundant in limestones than they are in dolomites. Sr content in dolomites correspond with Sr content in late dolomitization domains.

The geochemical data are in agreement with a genetic model related to late processes, where Zn, Fe and Mn enrichment is later than dolomitization, and the source of these metals is away from the enclosed rocks. Therefore these deposits must be considered as "late diagenetic-epigenetic" and not as "singenetic" in the strict sense.

**Key Words:** Cantabria, Strata-bound deposits, Zinc-Lead, Dolomites, Genetic theories, Geochemistry.

**Resumen.-** Se han realizado análisis de elementos traza (Sr, Fe, Mn, Pb y Zn) en rocas carbonatadas del Cretácico Inferior (Aptiense - Albiense) de Cantabria (España), en las que encajan importantes minerali-

zaciones "estratoligadas" de Zn-Pb.

Los valores medios comparados entre calizas y dolomías indican un importante enriquecimiento en Zn, Fe y Mn en éstas, dentro de las áreas mineralizadas. Por el contrario, Sr y Pb son más abundantes en las calizas. Los valores de Estroncio en las dolomías aquí estudiadas se corresponden más con los existentes en dominios considerados de dolomitización tardía.

Estos datos encajan en modelos genéticos ligados a procesos tardíos -también para la dolomitización-, con un enriquecimiento en metales como Zn, Fe y Mn posterior a la dolomitización misma, y con una "fuente" extranjera al medio litológico encajante. Los yacimientos, por tanto, deberían considerarse más bien "diagenéticos tardíos-epigenéticos" y no "singenéticos" en sentido estricto.

**Palabras Clave:** Cantabria, Yacimientos estrato ligados, Cinc-Plomo, Dolomías, Teorías genéticas, Geoquímica.

### 1. Introducción

El presente trabajo trata de determinar el comportamiento de una serie de elementos traza (Sr, Fe, Mn, Pb y Zn) en las rocas carbonatadas próximas a las mineralizaciones "estrato-ligadas" de Esfalerita-

Galena, dentro del Cretácico Inferior (Aptiense-Albiense) de Cantabria, con el fin de ayudar a definir este tipo de mineralizaciones y poder establecer un modelo genético de las mismas.

## 2. Situación del área estudiada

Las cuatro zonas estudiadas (1-La Florida, 2-Novales, 3-Reocín y 4-Santander) se localizan dentro del área comprendida entre los paralelos  $43^{\circ} 30' 42''$  y  $43^{\circ} 17' 40''$ , y los meridianos  $3^{\circ} 46' 12''$  y  $4^{\circ} 31' 10''$  (Fig. 1).

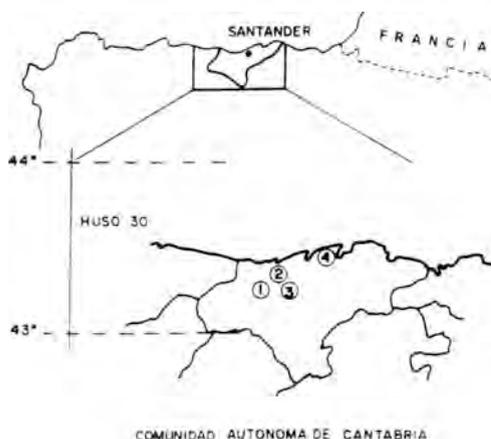


FIG. 1.

Fig. 1.—Localización de las zonas estudiadas: 1) La Florida, 2) Novales, 3) Reocín y 4) Santander.

El número total de muestras analizadas en el presente trabajo han sido de 576, correspondiendo a cada una de las zonas mencionadas anteriormente 126, 47, 311 y 92, respectivamente. Dichas muestras fueron tomadas, en su práctica totalidad, en niveles de la facies urgoniana (Aptiense-Albiense), con predominio de aquellos en los que se enmarcan las mineralizaciones de la región. Si bien algunas series se tomaron en afloramientos, la mayoría corresponde a muestras de testigos de sondeos.

## 3. Geoquímica

Para este estudio se han calculado los contenidos en g/t, de los elementos anteriormente mencionados, con el fin de ver su comportamiento en el encajante (dolomías ricas en Fe) de las mineralizaciones Zn-Pb estrato-ligadas; aunque las rocas sean predominantemente dolomías más o menos ferríferas, también se han analizado y tenido en cuenta los valores medios en calizas (ver Tabla I). Se observa cómo las dolomías son, con carácter general, las rocas que presentan los valores más altos -para las cuatro zonas- en Fe, Mn y Zn; mientras que son las calizas las que muestran medias más altas en Sr y Pb. Los análisis se efectuaron por absorción atómica.

### 3.1. El Estroncio

Los valores medios en Sr -para las cuatro zonas- en las calizas, son de 307 g/t, muy por encima de los obtenidos para las dolomías, que son de 48 g/t. Estos valores son similares a los que citan Bustillo y Fort (1986) en áreas próximas a las representadas aquí. Según estos mismos autores, contenidos de Sr tan bajos ( $< 100$  g/t) pueden ser atribuidos, en conformidad con lo establecido teóricamente, a partir de datos de otros autores (Kinsman, 1969; Jacobson y Usdowsky, 1976; Pingitore, 1978; Baker et al., 1982; Drever, 1982; Veizer, 1983), a procesos de dolomitización diagenéticos tardíos, ligados a fenómenos de mezcla de aguas en sistemas básicamente abiertos.

Al hablar de procesos diagenéticos tardíos, no se excluye la posibilidad de aparecer dolomías originadas según un modelo penecontemporáneo (Adams y Rhodes, 1960; Kinsman, 1969; Friedman, 1980), como tampoco la posible existencia de dolomías originadas por procesos de precipitación directa (Clayton et al., 1968; Behrens y Land, 1972). Lo que sí se afirma es que, dentro de las muestras estudiadas,

tanto los estudios petrográficos como los geoquímicos indicarían que, de haber existido, esas dolomías habrían evolucionado intensamente, hasta perder sus características originales -que ya no se observan-, bajo la influencia de procesos más tardíos, en un sistema básicamente abierto. Como también afirmamos el evidente carácter epigenético que en algunos puntos muestran las dolomías objeto de estudio (control por fracturas).

### 3.2. El Hierro y el Manganeso

Estos elementos se presentan con contenidos altos, siempre mayores en las dolomías que en las calizas. Los valores medios máximos de ambos se encuentran en las dolomías de Novales y Reocín, zonas en las que esos elementos presentan mayores índices de correlación: 0,93 para Novales y 0,91 para Reocín (Bravo, 1987), respectivamente. Es precisamente en estas dos zonas -comprendiendo Novales también minas próximas afines, tales como Udías, Emilia, etc.- donde las mineralizaciones Zn-Pb son más importantes.

Si consideramos los valores medios de Hierro -13.000 g/t- que para las dolomías dan Rose et al. (1979), aquí tenemos resultados superiores en todas las zonas menos en la de Santander. Estos mismos autores, para el mismo tipo de rocas, dan medias de Manganeso de 1.000 g/t; en nuestro caso, dicho valor sólo es sobrepasado en Novales, teniendo valores muy próximos en la zona de Reocín.

### 3.3. El Plomo

Por lo que respecta al Plomo, al igual que ocurría con el Estroncio, las calizas presentan contenidos superiores a las dolomías, para las cuatro zonas estudiadas, siendo Novales y Reocín las que muestran valores más altos en ambas litologías: 108 y 81 g/t para las calizas y 100 y 59 g/t para las

dolomías, respectivamente. Estos valores de Plomo se sitúan por encima de lo que diversos autores citan como medias normales en este tipo de litologías: 26 g/t según Ostrom (1957), para rocas carbonatadas en general, y 5 g/t según Rose et al. (1979), para las calizas.

### 3.4. El Cinc

Al contrario de lo ocurría con el Plomo, este elemento presenta los valores medios más altos en las dolomías; y es precisamente en Novales y Reocín donde los contenidos son más elevados: 183 y 124 g/t para las dolomías, y 80 y 46 g/t para las calizas. Según diversos autores (Ostrom, 1957; Graff, 1960), los valores medios normales en estas litologías son, respectivamente, de 40,5 y 26,5 g/t, cifras muy inferiores a las obtenidas aquí, por lo que también se puede afirmar el contenido singular de este elemento en los dominios objeto de estudio.

## 4. Discusión de resultados

Las relaciones Pb/Zn en las dolomías para las cuatro zonas estudiadas -ver Tabla I-, son: 0,6 - 0,5 - 0,4 y 0,1; valores muy inferiores a los que se encuentran en las calizas de las mismas zonas: 1,5 - 1,3 - 1,7 y 1,1, respectivamente.

De los datos expuestos en las Tablas I y II se deduce que mientras en las calizas se da un predominio de Pb sobre el Zn, en las dolomías ocurre lo contrario. Por otra parte, los parámetros Pb/Zn y Zn/Pb+Zn nos diferencian claramente la zona de Santander de las otras tres.

Por lo que respecta a los valores Zn/Pb+Zn en los yacimientos, y considerando como representativo el valor 0,8 atribuible a los depósitos de la zona de Reocín, vemos que ese valor es normal dentro de los que presentan los yacimientos MTV (Mississippi Valley Type) -ver Tabla III-, y más en concreto, muy próximo a los distritos "Tri-State", "Com-

wallis" y "Alpinos" (Sangster, 1983).

ELEMENTOS	ZONAS	CALIZAS	DOLOMIAS
Sr	La Florida	321	41
	Novales	272	45
	Reocin	201	40
	Santander	304	67
Fe	La Florida	7162	16132
	Novales	3680	26666
	Reocin	4212	22818
	Santander	9631	11500
Mn	La Florida	265	330
	Novales	48	1326
	Reocin	100	868
	Santander	342	490
Pb	La Florida	72	55
	Novales	108	100
	Reocin	81	59
	Santander	36	18
Zn	La Florida	46	87
	Novales	80	183
	Reocin	46	124
	Santander	33	96

TABLE I

Valores medios, en ppm, para calizas y dolomías según los distintos elementos analizados.

ZONA	TIPO DE ROCA	RELACION Pb/Zn	RELACION Zn/Pb+Zn
LA FLORIDA	CALIZAS	1,5	0,4
	DOLOMIAS	0,6	0,6
NOVALES	CALIZAS	1,3	0,4
	DOLOMIAS	0,5	0,6
REOCIN	CALIZAS	1,7	0,3
	DOLOMIAS	0,4	0,6
SANTANDER	CALIZAS	1,1	0,4
	DOLOMIAS	0,1	0,8

TABLE II

Relaciones entre el plomo y el cinc en las calizas y dolomías de las zonas estudiadas.

DISTRITOS	Zn/Pb+Zn				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
MISSOURI (S E)	*				
MEZICA			*		
PINE POINT				*	
CORNWALLIS					*
TRI-STATE				*	
SILESIA					*
ALPINOS (*)					*
REOCIN					*
MISSISSIPPI - VALLEY					*
TENNESSEE					*

(Modificada de Sangster, 1983)

(\*) BLEIBERG, RAIBL y SALAFOSSA

TABLE III

Relaciones Zn/Zn + Pb en yacimientos MTV (Modificado de Sangster, 1983).

Se deduce también, de los datos expuestos anteriormente, que las zonas de Novales y Reocin son geoquímicamente parecidas, mientras que en La Florida aparecen ciertos rasgos diferenciadores, aún más acusados en la zona de Santander; ésta, que sería la menos evolucionada geoquímicamente, es también la que parece tener menor interés metalogénico.

Como ya se indicó en el apartado 3.1, los bajos y uniformes contenidos en Sr de estas dolomías, se corresponden con los teóricamente calculados para procesos diagenéticos tardíos en dominios básicamente abiertos, a partir de mezcla de aguas. Por otra parte, debe señalarse que, por sus rasgos texturales, estas dolomías tampoco pueden ser consideradas generalmente de origen penecontemporáneo o de sedimentación directa, que, en el caso de existir, habrían sufrido procesos posteriores de transformación, con evolución importante, tanto petrográfica como geoquímica.

Los contenidos de Fe-Mn son siempre importantes; ambos elementos, que presentan una correlación muy alta, se han depositado en sucesivas fases, inmediatamente después de la dolomitización y en relación con dominios de alta porosidad, dando lugar a las dolomías ferrosas o ankeríticas, en las que sus relaciones molares  $\text{CO}_3\text{Fe}/\text{CO}_3\text{Mg}$  son menores o iguales a 0,25 (Barbanson et al., 1983; Bravo, 1987).

Son precisamente estas litologías -las dolomías ricas en Fe- las que también muestran valores más altos en Zn, siendo al mismo tiempo las que presentan mayores porosidades y mejores condiciones de circulación de fluidos, constituyendo, además, dominios inmediatos a las mineralizaciones Esfalerita-Galena.

Los datos geoquímicos expuestos -junto a los de tipo petrográfico ya señalados por otros autores en las mineralizaciones de estas zonas (Vadala et al., 1981; Barbanson et al., 1983; Bustillo, 1985; Bustillo y Ordoñez, 1985; Bravo, 1987) -o para otras análogas (Kisvarsanyi et al., 1983)-, parecen poco compatibles con teorías genéticas sinsedimentarias o diagenéticas precoces en sentido estricto.

Actualmente no existen datos para defender una teoría sinsedimentarista como fuente primaria del Zn, seguida luego de procesos diagenético-epigenéticos de removilización y concentración. Un posible origen de las mineralizaciones ligadas a removilizaciones más o menos precoces de los contenidos metalíferos originales de los sedimentos, cabría para el Pb, pero no así para el Zn: mientras que los procesos de dolomitización habrían provocado descensos en Pb, por el contrario ocasionarían aumentos en Zn. Consiguientemente, aunque el Pb de los depósitos podría provenir de los sedimentos carbonatados que sufren la dolomitización, el Zn debería justificarse en base a una fuente exterior, y se trataría de un metal "ex-

tranjero", en el sentido de Routhier (1969), ya que, además del contenido metálico en los yacimientos, debe justificarse el aumento existente en las propias dolomías con respecto a las calizas, supuesto que ésta sea la naturaleza de la roca sedimentaria original.

Teniendo en cuenta ese carácter "extranjero" del Zn en relación con las formaciones encajantes, resulta lógico recurrir a una fuente más profunda como origen de las mineralizaciones, tal como sugiere Bustillo (1985)

Como consecuencia, y respecto a la génesis de dolomías y mineralizaciones de Pb-Zn, hoy por hoy parece más coherente con los datos disponibles defender una hipótesis de tipo "diagenético tardía-epigenética", en la que la fuente de los metales habría que buscarla fuera de los niveles dolomitizados, resultando difícil el compatibilizar teorías sinsedimentaristas con los datos geoquímicos y petrográficos de dolomías y mineralizaciones.

## 5. Conclusiones

En función de los datos expuestos y de las observaciones efectuadas, cabe establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- Por lo que respecta a los procesos de dolomitización y sin datos suficientes para generalizar la posible presencia de dolomías penecontemporáneas, que no excluimos, parece lógico admitir que, si existiesen, aquellas habrían sufrido procesos "diagenéticos tardíos -epigenéticos", que modificaron sus caracteres originales -petrográficos y geoquímicos- hasta el estado de dolomías evolucionadas tardías que ahora presentan.
- 2.- Por otra parte, petrográficamente, el carácter tardío que presentan las dolomías estudiadas resulta conforme con los datos geoquímicos obtenidos, ya que éstos son más compatibles con procesos de dolomitización

tardía que con dolomitizaciones penecontemporáneas.

3.- Si admitimos un contexto litológico original con predominio de calizas, el contenido metálico de Zn ahora existente en el área -no solo en los yacimientos propiamente dichos sino en las mismas dolomías encajantes- supone un orden de enriquecimiento tal que fuerza a buscar fuentes exteriores a las mismas rocas carbonatadas, para justificar los datos geoquímicos obtenidos. Por tanto el Zn debe ser considerado "extranjero", en el sentido de Routhier (1969). Algo análogo cabe decir de elementos tales como el Mn y el Fe.

4.- Las características petrográficas y sobre todo geoquímicas permiten separar claramente la zona de Santander -la menos rica-, de las otras tres. Estas parecen ser zonas más evolucionadas y abiertas (grado de recristalización de las dolomías, fracturación, disolución, porosidad total...), por lo que cabría suponer que la importancia de las mineralizaciones tenga una relación de causa a efecto con el carácter más o menos evolucionado de los niveles encajantes.

5.- Si situamos la fase de mineralización en la sucesión de fenómenos que caracterizan la evolución geoquímica y petrográfica, se deduce que los depósitos de sulfuros de Zn, Pb y Fe, se instalan cuando las dolomías ya han sufrido prácticamente el grado de evolución que ahora presentan. Por lo que resulta más lógico suponer que dichos depósitos tengan un origen tardío (diagenético-epigenético), y no sinéctico o penecontemporáneo.

## Bibliografía

ADAMS, J.E. y RHODES, M.L. (1960): Dolomitization by seepage refluxion. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 44, 1912-1920.

BAKER, P.A.; GIESKES, J.M. y ELDERFIELD, H. (1982): Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments. Evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved Sr<sup>2+</sup> data. *Jour. Sed. Petrol.*, 52, 71-82.

BARBANSON, L.; SAULAS, D.; TOURAY, J.C. y VADALA, P. (1983): Distribution à différentes échelles et chronologie relative des carbonates de l'Aptien de la province de Santander: relation entre aureole ferrifère et minéralisations Zn-Pb du type Réocin. *Chron. Rech. Min.*, n. 473, 39-48.

BHERENS, E.W. y LAND, L. (1972): Subtidal holocene dolomite Baffin Bay, Texas. *Jour. Sed. Petrol.*, 42, 155-161.

BRAVO, J.I. (1987): Investigación geoquímica en yacimientos Pb-Zn, en medios carbonatados de Cantabria (España). *Tesis Doctoral*, Univ. de Oviedo, 615 p.

BUSTILLO, M. (1985): Contribución al conocimiento de las mineralizaciones Pb-Zn del tipo de Reocín en el sector Oeste de Cantabria. *Est. Geol.*, 41, 127-138.

BUSTILLO, M. y ORDOÑEZ, S. (1985): Los yacimientos Pb-Zn del tipo Reocín en el sector O. de Cantabria: Estudio comparativo y aspectos genéticos. *Bol. Geol. Min.*, T.XCVI, 626-631.

BUSTILLO, M. y FORT, R. (1986): Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: Aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior del Oeste de Cantabria. *Bol. Geol. Min.*, T.XCVII-V, 662-671.

CLAYTON, R.N.; JONES, B.F. y BENER, R.A. (1968): Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 32, 415-432.

- DREVER, J.I. (1982): The geochemistry of natural waters. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 388 p.
- FRIEDMAN, G.M. (1980): Dolomite is an evaporite mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. In: Concepts and Models of Dolomitization, Zenger et al. (Eds.), *S.E.P.M.*, Sp. Public., 28, 69-80.
- GRAFF, D.L. (1960): Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. I-IV *Illinois State Geol. Surv. Circ.*, 415 p.
- JACOBSON, R.L. y USDOWSKY, H.E. (1976): Partitioning of strontium between calcite, dolomite, and liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, 171-182.
- KINSMAN, D.J. (1969): Interpretation of  $Sr^{2+}$  concentrations in carbonate minerals and rocks. *Jour. Sed. Petrol.*, 39, 486-508. KISVARSANYI, G.; GRANT, S.K.; PRATT, W.P. y KOENIG, J.W. (eds.) (1983): International Conference on Mississippi Valley Type Lead Zinc Deposits, Univ. of Missouri-Rolla, U.S.A., 603 p.
- OSTRON, M.E. (1957): Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones. *Geol. Surv. Circ.*, 243, 34p.
- PINGITORE, N.E. (1978): The behaviour of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  during carbonate diagenesis: theory and applications. *Jour. Sed. Petrol.*, 48, 799-814.
- ROSE, A.W.; HAWKES, H.E. y WEBB, J.S. (1979): Geochemistry in mineral exploration. 2<sup>a</sup> ed. Academic Press Inc., New York, 657 p.
- ROUTHIER, P. (1969): Essai critique sur les méthodes de la géologie. Ed. Masson, Paris, 204 p.
- SANGSTER, D.F. (1983): Mississippi Valley-type deposits: a geological melange. In: Kisvarsanyi, G. (eds.). International Conference on Mississippi Valley-type lead-Zinc deposits. Univ. Missouri-Rolla, U.S.A., 7-19.
- VADALA, P.; TOURAY, J.C.; GARCIA IGLESIAS, J. y RUIZ, P. (1981): Nouvelles données sur le gisement de Réocin (Santander). *Chron. Rech. Min.*, n° 462, 43-59.
- VEIZER, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. *S.E.P.M.*, short course n° 10, 3-100.
- VEIZER, J. y DEMOVIC, R. (1974): Strontium as a tool in facies analysis. *Jour. Sed. Petrol.*, 43, 258-271.



## LAS MINERALIZACIONES DE Mn VOLCANICO-SEDIMENTARIAS DE S. VICENTE DE LA CABEZA (ZAMORA)

Luis Francisco TURRION PELAEZ y M<sup>a</sup>.Candelas MORO BENITO

Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca

**Abstract.**- The Mn mineralizations are embedded in the Early Silurian materials. They occur as levels, a few mms. thick, alternating with other chert levels of similar thickness, and are constituted by pyrolusite, psilomelane, cryptomelane, braunite and microcrystalline quartz. These mineralizations, which are considered as syngenetic and produced by an exhalative hydrothermal process, are originated by precipitation of Mn, Si and Fe which were carried to the deep sea by hydrothermal solutions associated with volcanic phenomena.

**Key Words:** Low Silurian, Mn -oxides, chert, hydrothermal solutions, hot springs.

**Resumen.**- Las mineralizaciones de Mn están interestratificadas con materiales del Silúrico Inferior. Aparecen en niveles de algunos mms. de potencia, alternando con otros niveles de chert de potencia similar, y están constituidos por pirolusita, psilomelana, cryptomelana, braunita y cuarzo microcristalino. Estas mineralizaciones, las cuales se han considerado como singenéticas y producidas por un proceso exhalativo hidrotermal, se originaron por la precipitación de Mn, Si y Fe en el fondo del mar por soluciones hidrotermales asociadas a fenómenos volcánicos.

**Palabras clave.**- Silúrico Inferior, óxidos de Mn, chert, vulcanismo ácido, volcanico-sedimentario, soluciones hidrotermales, fuentes termales ("hot springs").

### 1. Introducción

Las mineralizaciones de Mn que se describen en este trabajo se encuentran en la región centro-occidental de la provincia de Zamora y aparecen asociadas a los materiales silíceos del Wenlock Superior (Silúrico Inferior) que afloran cerca de la localidad de S. Vicente de la Cabeza formando parte del Flanco Norte del sinforme de Alcañices.

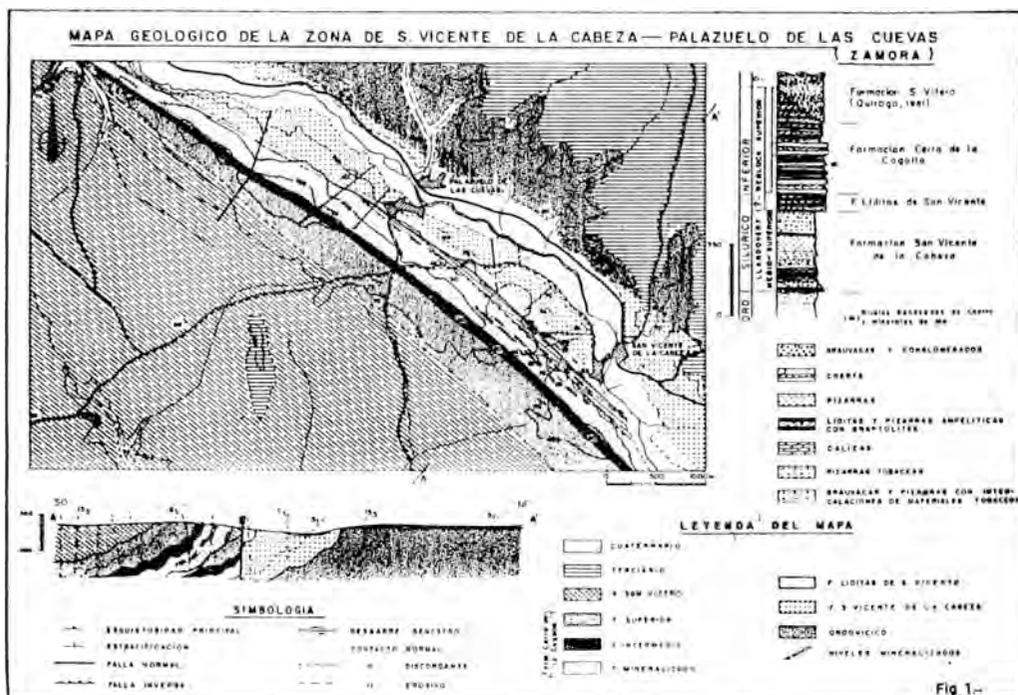
El sinforme de Alcañices; conocido anteriormente como Sinforma de Alcañices (Martínez García, 1971), Sinforme de S. Vitero-Carbajales de Alba (Quiroga, 1981) y recientemente así denominado por Vacas y Martínez Catalán (1987) es, según la opinión de estos últimos autores, una megaestructura de replegamiento formada por la superposición de cuatro fases de deformación hercénicas y afectada posteriormente por una etapa de fracturación tardihercénica. Tiene una dirección NO-SE y se encuentra dentro del sector Norte de la Zona Centro-Ibérica de Julivert et al. (1972), limitada al Sur por el Antiforme de Villadepera (Quiroga, 1981) y al Norte por el Antiforme del "Ollo de Sapo" que separa la Zona Asturoccidental Leonesa de la Zona Centro-Ibérica.

### 2. Estratigrafía

En el sector estudiado (Fig. 1) aparece una serie estratigráfica con edades comprendidas entre el Ordovícico Medio hasta el

Devónico (Quiroga, 1981). Los materiales Ordovícicos afloran en la zona Nororiental del mapa y están constituidos por pizarras y esquistos grises que pasan a pizarras azuladas con niveles centimétricos de areniscas feldespáticas ferruginosas hacia el techo.

Los metasedimentos Silúricos se apoyan discordantemente sobre los de edad Ordovícico (Quiroga, 1981) y en ellos se han definido tres formaciones relativamente continuas que de muro a techo son las siguientes:



### 2.1 Formación S. Vicente de la Cabeza:

Está compuesta por unos 390-400m. divididos en tres tramos (Turrión, 1988): El primer tramo presenta un nivel conglomerático basal al que sigue una alternancia de liditas en bancos decimétricos y tobas hfbriadas riolíticas de colores oscuros.

La serie continúa con un tramo de 105m. de pizarras grises y negras con bancos de calizas tipo mudstone parcialmente recristalizadas.

El último tramo, de 220m. de potencia, está constituido por pizarras silíceas, pizarras hemáticas ("lie de vin"), liditas y paquetes de

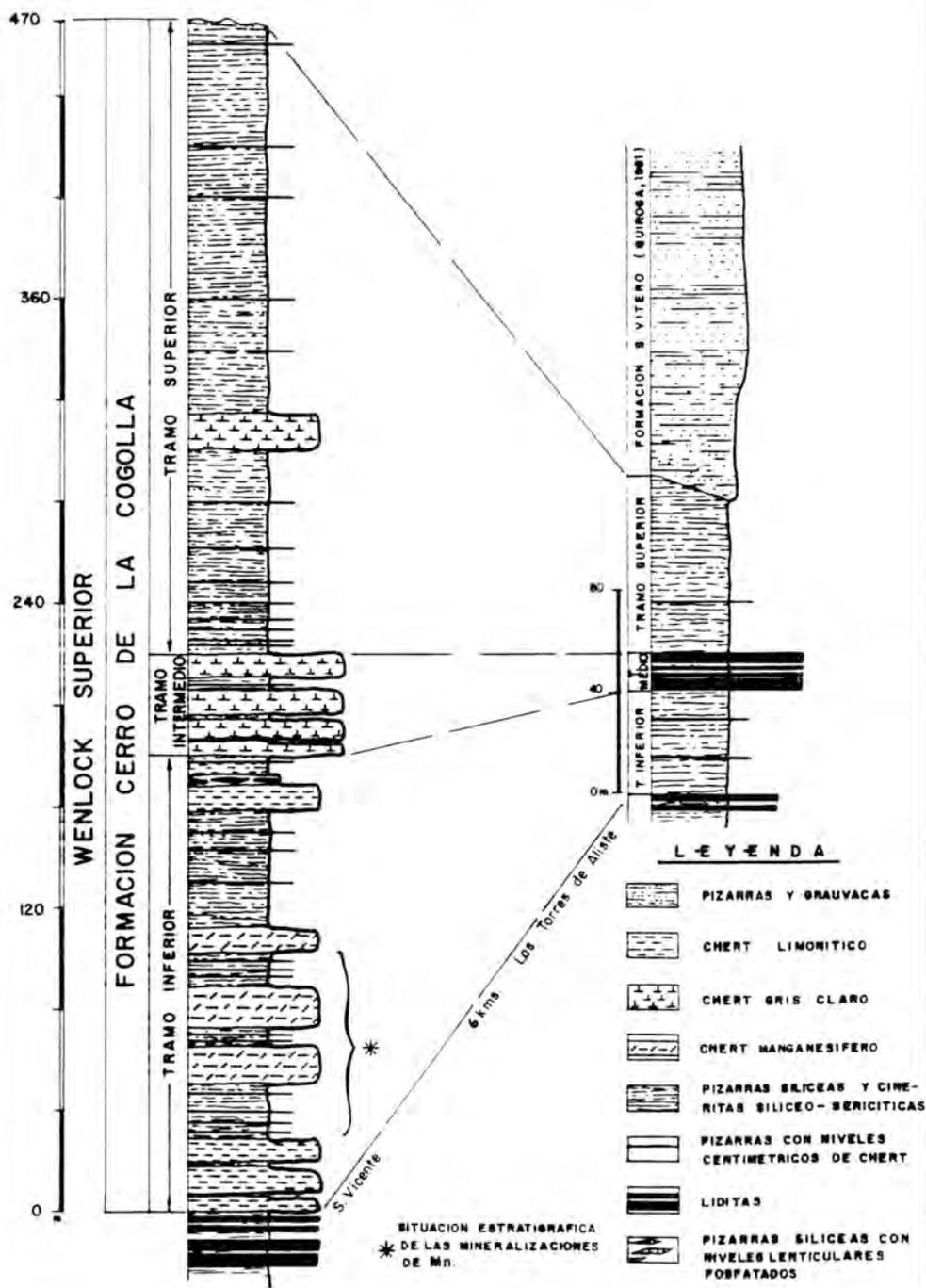
grauvacas marrones y verdosas.

La edad de esta formación es Llandovery Medio-Superior y se correlaciona con la Formación S. Vicente y Formación Bercianos definidas en zonas próximas por Quiroga (1981).

### 2.2 Formación Liditas de S. Vicente:

Por encima de la formación anterior y en transición gradual aflora una serie compuesta por bancos de liditas con intercalaciones de pizarras ampelíticas a la que se le ha asignado una edad comprendida dentro de los límites Llandovery Sup.-Wenlock Sup.

Fig.2. — COLUMNA ESTRATIGRAFICA DE LA FORMACION CERRO DE LA COGOLLA



### 2.3 Formación Cerro de la Cogolla:

A continuación aparece una serie silíceo compuesta fundamentalmente por paquetes de chert con algunas intercalaciones de pizarras tobáceas de grano muy fino (fig.2). Esta formación se ha subdividido en tres tramos y es en el primero de ellos (Tramo Inferior) donde se encuentran las mineralizaciones de Mn estudiadas.

La edad de la formación es Wenlock Superior y se correlaciona con los bancos de chert y liditas que constituyen el último tramo de la vecina serie de S. Vitero definida por Martínez García (1972).

Por último, y sobre la citada formación se apoya disconformemente la Form. S. Vitero (Quiroga, 1981) compuesta por grauvacas y pizarras del Silúrico Sup-Devónico Medio.

Con respecto a las rocas volcánicas interestratificadas con los primeros niveles del Silúrico, Ancochea et al. (1987) señalan la presencia de riolitas biotíticas y dacitas piroxénicas relacionadas con un vulcanismo de tipo ácido e intermedio.

### 3. Tectónica y metamorfismo

Los materiales Paleozoicos anteriormente descritos fueron afectados durante la Orogenia Hercínica por una deformación polifásica acompañada de un metamorfismo regional de grado bajo (Facies esquistos verdes, zona de la clorita).

En esta zona aparecen estructuras que pertenecen claramente a tres fases de deformación (F1, F3 y F4) y fracturas tardihercínicas que

encajan perfectamente en el modelo establecido para el sinforme de Alcañices por Vacas y Martínez Catalán (1987) sin que hasta el momento se haya podido precisar suficientemente la probable relación de la falla inversa de dirección NO-SE (fig.1) con cabalgamiento de F2 descritos por Quiroga (1981) y por Vacas y Martínez Catalán (1987).

### 4. Descripción de las mineralizaciones

#### 4.1. Caracteres morfológicos y estructurales:

Las mineralizaciones de Mn aparecen asociadas a la primera mitad del Tramo Inferior de la Form. Cerro de la Cogolla (Fig. 2). La parte mineralizada de este tramo tiene una potencia de algo más de 70m., una extensión lateral próxima a 1 Km. y aflora al SO de S. Vicente de la Cabeza. Las mineralizaciones presentan una estructura bandeada y están constituidas por niveles continuos de 1mm. a 1cm. de Mn interestratificados con otros de chert de 1mm. a 3cms. de potencia. Este bandeado de laminaciones paralelas de color negro (nivelillos constituidos básicamente por óxidos de Mn) y niveles de chert de color marrón; forma, en conjunto, paquetes centimétricos o decimétricos de chert bandeado manganesífero que aparecen intercalados con materiales cineríticos silíceos de grano muy fino y pizarras hematíticas (LAM. 1).

Al microscopio, los cherts están constituidos por cuarzo microcristalino, algo de sericita y restos de Radiolarios recristalizados. Las pizarras hematíticas están formadas por un fieltro de sericita y minerales arcillosos con

#### LAMINA-1

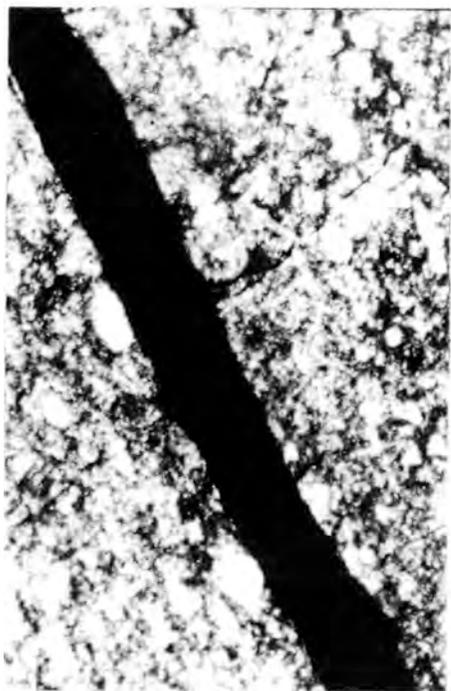
F-1.y F-2. Alternancia de niveles de Mn con otros de chert. F-3. Sección transparente. LN x 63. Aspecto microscópico de los cherts que contienen las laminaciones de Mn. Las abundantes formas subsféricas corresponden a restos de Radiolarios. F-4. Sección pulida. LN x 50. Nivel mineralizado (color claro) formado por laminaciones de pirolusita recristalizada.



F-1



F-2



F-3



F-4

algunos granos de cuarzo volcánico tamaño limo-arena fina y abundantes cristalitas dispersos de hematitas parcialmente goethitizados que le dan a la roca el característico color púrpura.

Pizarras y cineritas hematíticas muy similares a éstas han sido descritas por distintos autores en la Faja Pirítica del SO Ibérico (Schlamuk, 1972; Fernández Alvarez, 1974; García Palomero, 1976; Ramírez Copeiro del Villar, 1976) y relacionadas con procesos exhalativos propios de la actividad volcánica. Según Snyder (1978) los fluidos hidrotermales depositados en el fondo del mar pueden reemplazar parcialmente a los sedimentos infrayacentes con Fe y Mn, proceso que origina una "jasperitización" del preexistente sedimento húmedo, oxigenado y no litificado. Para este autor, pequeñas cantidades de hematitas son capaces de impartir un color rojo a los sedimentos silíceos, por lo que la "jasperitización" no requiere grandes adiciones de Fe.

#### 4.2. Caracteres mineralógicos:

Las laminaciones de Mn están formadas por pirolusita, psilomelana, cryptomelana, braunita, cuarzo microcristalino y algo de sericita según se ha podido determinar mediante estudios microscópicos y de difracción de RX.

Al microscopio, los cherts manganésíferos están constituidos por niveles de color negro y niveles de chert de color claro. Los niveles oscuros están compuestos por pirolusita en láminas discontinuas recristalizadas y sub-

paralelas a la So; y están atravesadas por venillas de pirolusita masiva y psilomelana con textura botroidal. La matriz es de cuarzo microcristalino en la que aparecen algunos cristales de braunita reemplazados por pirolusita subidiomórfica (LAM. 2/F-3).

Dentro de los niveles de chert se ven filoncillos de pirolusita con contornos irregulares definidos por caras de cristales euhedrales de pirolusita (LAM.2/F.1 y F.2).

De las texturas y estructuras observadas se desprende que la mineralización primaria estaba constituida por óxidos de Mn, cuarzo microcristalino y algo de sericita y fue afectada posteriormente por procesos diagenéticos y metamórficos que modificaron, parcialmente, las características texturales y mineralógicas originales. A grandes rasgos estos procesos fueron los siguientes:

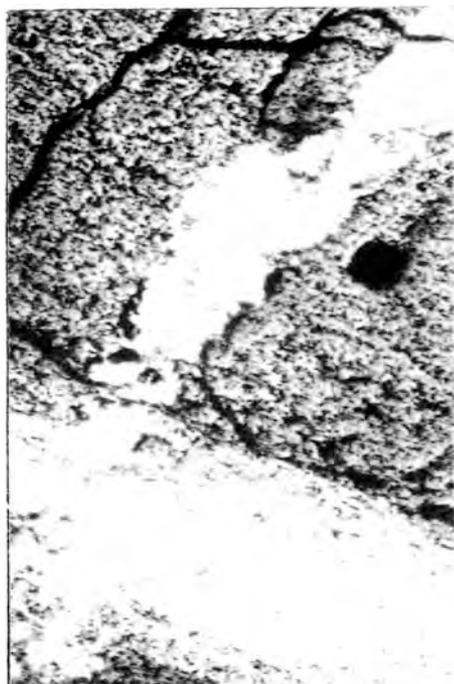
1- Antes de la consolidación total de los niveles mineralizados relleno de filoncillos dentro del chert con cristales subidiomórficos de pirolusita (LAM.2/F-1 y F-2).

2- Durante la compactación de la serie sedimentaria y/o durante la deformación tectónica, se originó una recristalización de la mineralización primaria formando laminaciones discontinuas de pirolusita recristalizada paralela a la estratificación.

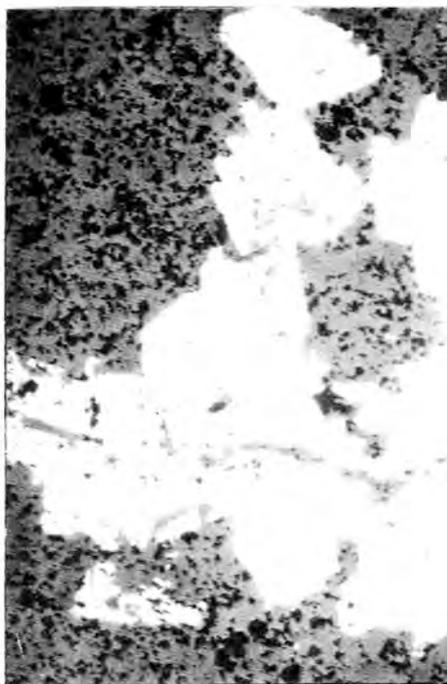
3- El metamorfismo regional desarrolló cristales subidiomórficos de braunita por reacción de la sílice con los minerales de Mn previos (Roy, 1968; Roy, 1981; Bonatti et

#### LAMINA-2

F-1. Sección pulida. LN x 50. Textura de un filoncillo de pirolusita desarrollado en el interior de un nivel de chert. F-2. Sección pulida. LN x 50. Cristales subidiomórficos de pirolusita (color claro). F-3. Sección pulida. LN x 200. Cristal subidiomórfico de braunita, zona superior de la microfotografía, reemplazado posteriormente por pirolusita. F-4. Sección pulida. NC x 200. Detalle de un filoncillo constituido por pirolusita en el centro (color claro) y psilomelana con textura botroidal en los bordes.



F-1



F-2



F-3



F-4

al., 1976); en estas condiciones de presión y de temperatura (Zona de la clorita) la estabilidad de la braunita aumenta en presencia de  $\text{SiO}_2$  (Miyano y Beukes, 1987).

4- Posteriormente se produjeron removilizaciones y segregaciones de Mn dentro de estas laminaciones de Mn rellenando filoncillos con psilomelana y pirolusita (LAM. 2/ F-4).

#### 4.3. Caracteres geoquímicos:

Para estudiar las características geoquímicas de estas mineralizaciones, se ha realizado un desmuestre de los nivelillos de óxidos de Mn pertenecientes a una parte concreta de la serie y en ellos se han analizado los contenidos químicos que presentan en Fe, Mn y elementos traza. En estas muestras el contenido medio en MnO es de 33,5%, 6,61% en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y la relación Fe/Mn es de 0,18 (Tabla 1). El resto hasta el 100% total corresponde casi exclusivamente a  $\text{SiO}_2$ . Los contenidos de los elementos traza analizados (Ni, Co, Cu,

Pb, Zn y Ba) son muy bajos si se comparan, por ejemplo, con los que presentan los nódulos marinos de Mn.

La representación gráfica de los contenidos en  $\text{Fe/Mn}/(\text{Ni Co Cu}) \times 10$  de todas las muestras analizadas en el diagrama ternario de Bonatti (1981) (ver Turrión y Moro, 1988; Turrión, 1988) se encuentran dentro del campo de los depósitos de Mn volcánico-sedimentarios formados por procesos hidrotermales; si bien, hay que significar que este último dato tomado de forma aislada no debe utilizarse, por sí sólo, como indicativo del origen de unas mineralizaciones de Mn sin tener en cuenta el contexto geológico (Boström, 1983).

#### 5. Origen del Mn y elementos asociados

Las mineralizaciones de Mn de S. Vicente de la Cabeza presentan características morfológicas, mineralógicas, geoquímicas y una asociación litológica típicas de los depósitos singenéticos de Mn de tipo volcánico-sedimentario que forman el grupo de las mineralizaciones de Mn ligadas a jaspes ("Jasperoid formation"; Roy, 1981). Se originaron por la precipitación de Si, Mn y Fe a partir de soluciones hidrotermales aportadas al fondo del mar por respiraderos exhalativos o fuentes termales ("hot springs") y relacionados con un vulcanismo ácido de edad Wenlock Superior.

La posibilidad de que el Mn proceda de la alteración de material volcánico extruido a la cuenca no parece probable dado que las mineralizaciones no están asociadas a coladas de rocas básicas ni a aglomerados volcánicos y en cambio están estrechamente ligadas a la sílice de precipitación hidrotermal.

Además de esto, por el estudio detallado de la Formación Cerro de la Cogolla se deduce que los aportes detríticos han sido muy escasos, no observándose ningún tipo de estructura de corriente, por lo que debe descartarse

	3-13	35-1	52-2	33-5	33-4	35-5	32-6	V. M.
SiO <sub>2</sub> (%)	26,57	25,41	30,80	17,71	30,08	26,95	23,1	25,8
Fe	3,50	5,22	3,22	3,20	3,61	7,65	6,02	4,63
MnO	34,50	33,00	40,00	23,00	39,00	35,00	30,00	33,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	7,45	4,60	4,60	5,15	10,9	8,60	6,61
Zn (ppm)	700	430	525	590	340	275	340	457,1
Pb	100	20'	20'	20'	100	100	100	61,4
Cu	150	50'	50'	400	100'	200	100'	128,6
Co	400	360	320	360	175	175	235	289,2
Ni	325	500	500	625	200	325	350	403,5
Ba	650	500	500	1000	1000	500	600	678,5
Fe/Mn	0,13	0,20	0,10	0,18	0,12	0,28	0,26	0,18
Si	0,87	0,88	0,84	1,38	0,42	0,70	0,63	0,80

20' = 0,20

$R = \frac{(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) (\%) \times 10}{10.000} + \frac{(\text{Zn} + \text{Ba} + \text{Pb}) (\text{ppm}) \times 10}{10.000}$

V. M.: Valor medio.

Tabla 1. Composición química en Fe, Mn y elementos traza de las mineralizaciones de San Vicente de la Cabeza.

la posibilidad de que el Mn proceda de la lixiviación de zonas continentales emergidas.

Teniendo en cuenta el fino tamaño de grano del material piroclástico reconocido en las rocas encajantes de las mineralizaciones, parece muy probable que los focos volcánicos se encontraban relativamente lejos. Mineralizaciones de Mn interestratificadas con niveles de chert y asociadas a pizarras silíceas han sido descritas en muchas partes del mundo (Oeste de U.S.A., Snyder, 1978; NO de Italia, Bonatti et al., 1976; Grecia y Chipre, Varnavas y Panagos, 1983; Islas Fiji, Colley y Walsh, 1987; etc.) e interpretadas como mineralizaciones volcánico-sedimentarias formadas a partir de soluciones hidrotermales. En España y también de este tipo son las mineralizaciones de la Fuensanta (Murcia, Leyva et al., 1986) y las de la Faja Pirítica del SO Ibérico.

Este tipo de soluciones hidrotermales se originan (Bonatti et al., 1976; Corliss et al., 1978; Colley y Walsh, 1987) por circulación convectiva descendente del agua del mar a través de fracturas en zonas de alto flujo de calor que producen la lixiviación de Si, Fe y Mn de los sedimentos permeables por soluciones calientes, débilmente ácidas y reducidas. Estas soluciones finalmente salen al fondo del mar por fuentes termales ("hot springs") donde se oxidan y neutralizan precipitando estos elementos. Cerca del foco exhalativo precipita, en primer lugar Si-Fe y en condiciones más oxidantes Mn y Si.

Asociadas a los materiales Silúricos del sinforme de Alcañices existen también mineralizaciones de barita, óxidos de Manganeso y sulfuros de tipo volcánico-sedimentario (Moro, 1980, 1986a y 1986b) y, algunas de ellas, de edad Wenlock Superior. De esta misma edad son también las mineralizaciones de Mn de Manzanal del Barco y muy probablemente las de Vide de Alba (Turrión, 1988). De lo anterior se deduce que durante

el Wenlock Superior y en la zona del sinforme de Alcañices se produjo una intensa actividad exhalativa hidrotermal relacionada con un vulcanismo fundamentalmente de tipo ácido que originó importantes depósitos de sílice, bario y sulfuros metálicos y manganeso.

En cuanto al modelo de yacimiento, existen algunos indicios que pueden hacerlo asimilable al modelo Tipo Cuba que correspondería a una situación geotectónica de "Arco Isla". Pero aunque esto sea probable, en rigor, no existen en la actualidad suficientes estudios geológicos y geotectónicos que puedan corroborar categóricamente esta hipótesis.

### Bibliografía

- ANCOCHEA, A.; ARENA, A.; BRADLE, J.L.; PEINADO, M. Y SAGREDO, J. (1987). Characterization of Silurian metavolcanic rocks from the Northwest of the Iberian Massif. *I Reuniao Ibérica de Geoquímica*. Universidad de Aveiro (Portugal).
- BONATTI, E.; ZERBI, M.; KAY, R. y RYDELL, H.S. (1976). Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites. *Geological Society of Amer. Bull.* 87, pp. 83-94.
- BONATTI, E. (1981). Metal deposits in the oceanic lithosphere. Chapt. 17. *In: The Sea*, vol. 17, C. Emiliani Ed. John Wiley and Sons, 639-686.
- BOSTROM, K. (1983). Genesis of ferromanganese deposits, diagnostic criteria for recent and old deposits. Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. NATO Conference series Plenum Press, pp. 473-489.
- COLLEY, H. Y WALSH, J.N. (1987). Genesis of Fe-Mn deposits of Southwest Viti Levu, Fiji. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.)* 96, pp 201-212.

- CORLISS, J.B.; LYLE, M.; DYMONG, J. y CRANE, K. (1978). The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40, pp. 12-24.
- FERNANDEZ ALVAREZ, G. (1974). Los yacimientos de sulfuros polimetálicos del SO Ibérico y sus métodos de prospección. Univ. Salamanca. *Tesis Doctoral*.
- GARCIA PALOMERO, F. (1976). Caracteres geológicos y relaciones morfológicas y genéticas de los yacimientos del "Anticlinal de Riotinto". *Tesis Doctoral*. Univ. Salamanca.
- JULIVERT, M.; FONTBOTE, J.M.; RIBEIRO, A. y NABAIS CONDE, L.E. (1972). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. IGME.
- LEYVA, F.; MATAS, J. y RUIZ MONTES, M. (1986). El manganeso de la Fuensanta (Lorca, Murcia). Ejemplo de mineralización volcánogénico-sedimentaria en el Paleozoico del Complejo Maláguide (Cordilleras Béticas). *Bol. Geol. y Min. T.* XCVII-II, pp. 156-193.
- MARTINEZ GARCIA, E. (1971). Esquema geológico del NO de la provincia de Zamora (NO de España). *Publ. I. Cong. Hisp. Luso Amer. Geol. Econ.*, Sec. I, 1 pp. 273-286.
- MARTINEZ GARCIA, E. (1972). El Silúrico de S. Vitero (Zamora). Comparación con series vecinas e importancia orogénica. *Acta Geol. Hisp. T.* VII, nº 4, pp. 104-108.
- MIYANO, T. Y BEUKES, N.J. (1987). Physicochemical environments for the Formation of Quartz-Free Manganese Oxide Ores from the Early Proterozoic Hotazel Formation, Kalahari Manganese Field, South Africa. *Econom. Geology*, 82, pp 706-718.
- MORO, M.C. (1980). Los yacimientos de barita asociados al sinclinatorio de Alcañices-Carbajales de Alba y sus métodos de prospección. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca.
- (1986a). Estudio geológico y metalogénico de los yacimientos minerales de la provincia de Zamora. Su valoración e interés económico. Mem. Inst. de Estudios Zamoranos "Florian de Ocampo" pp. 1-53.
- (1986b). Los Yacimientos e indicios de Variscita de la provincia de Zamora. Mem. Inst. de Estudios Zamoranos "Florian de Ocampo" pp. 1-44.
- QUIROGA, J.L. (1981). Estudio geológico del Paleozoico del W de Zamora. Tesis Doctoral. Univ. Oviedo.
- RAMIREZ COPEIRO DEL VILLAR, J. (1976). Horizontes portadores de mineralización (sulfuros y manganeso) en la zona de El Castillo de las Guardas, de la Faja Pirítica del SO de España (Parte I). *Bol. Geol. y Min. T.* LXXXVII-V, pp. 480-489.
- ROY, S. (1968). Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits. *Econom. Geol.* 63, pp. 760-786.
- (1981). Manganese Deposits. Academic Press. Inc. London.
- SCHLAMUK, I.B. (1972). Metalogenia del yacimiento de piritas de la Lancha. Su encuadre geológico con el Distrito de Rio Tinto. *Tesis Doctoral*. Univ. Salamanca.
- SNYDER, W.S. (1978). Manganese deposited by submarine hot springs in chert-greenstone complexes, Western United States. *Geology*, V. 6, pp. 741-744.
- TURRION, L.F. y MORO, M.C. (1988). Estudio geológico y metalogénico de las mineralizaciones sedimentarias de Mn de

- S. Vicente de la Cabeza, provincia de Zamora (España). *Bol. Soc. Esp. Min*, 11-2, pp. 153-156.
- TURRION, L.F. (1988). Estudio geológico y metalogénico de las mineralizaciones de Mn asociadas al sinforme de Alcañices (Zamora). Tesis de Licenciatura. Univ. Salamanca.
- VACAS, J.M. y MARTINEZ CATALAN, J.R. (1987). El sinforme de Alcañices en la transversal de Manzanal del barco. *Studia Geol. Salmant.* XXIV, pp. 151-175.
- VARNAVAS, S.P. Y PANAGOS, A.G. (1983). The use of trace metals in elucidating the genesis of some Greek and Cyprus manganese and ferromanganese deposits. *The significance of trace metals in solving petrogenetic problems* pp. 819-857. Theophrastus Public. Atenas.
- Nota: Este trabajo ha sido subvencionado por la CAICYT, Proyecto Nº 393/84.



## MINERALOGIA DE LAS ARENISCAS CUPRIFERAS DE BIEL (ZARAGOZA).

Ignacio SUBIAS; Constanza FERNANDEZ-NIETO; José Manuel GONZALEZ LOPEZ

Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50.009 Zaragoza.

**Abstract.-** The copper mineralization occurs in the Petilla facies sandstones, within Campodarbe Formation (Middle Oligocene). The ores have been mined at several zones, which the most important ones are at Biel (Zaragoza). These detritic rocks were deposited in a fluvial environment of point bars. They are constituted by coarse grains of quartz, feldspar, micas and fragments of rocks; a fine detritic matrix with clay minerals, mainly illite and chlorite, and the cementing material is calcite.

The copper ores are stratabound and their major minerals are: chalcopyrite, bornite, chalcocite, neodigenite, covellite, native copper, cuprite, tenorite, malachite and azurite. They occur with interstitial character, as pore-space fillings and as replacements of calcitic cement and several detritic grains.

The samples studied reveal that, during the diagenesis, the neof ormation of clay minerals are not been important, being these process reduced to the authigenesis of kaolinite from alteration of feldspar, and that the rest of clay minerals are inherited from the source area. Textural analysis points out that the copper ores originated during a late diagenesis or epigenetic stage of the rock evolution. Moreover, the different mineralogical association developed represent physico-chemical modifications in the microenvironment of deposit mainly in the Eh values.

**Key words:** Biel, stratabound ores,

chalcocite, covellite, copper, cuprite, clay minerals, diagenesis.

**Resumen.-** Los minerales de cobre se encuentran en las areniscas de la facies Petilla, dentro de la Formación Campodarbe (Oligoceno medio). Han sido explotados en diversas zonas, siendo los más importantes las del término de Biel (Zaragoza).

Se trata de rocas detríticas que fueron depositadas en un ambiente fluvial de tipo meandriforme. Están formadas por un esqueleto de granos de cuarzo, feldespatos, micas y fragmentos de rocas; una matriz detrítica fina con minerales de la arcilla, principalmente illita y clorita, y un cemento calcítico.

Los depósitos cupríferos son estratoligados y están constituidos por calcopirita, bornita, calcosina, neodigenita, covellina, cobre nativo, cuprita, tenorita, malaquita y azurita, que se presentan en los intersticios de las areniscas, reemplazando al cemento y a algunos granos detríticos.

Los estudios realizados revelan que, durante la diagénesis, no se han producido neof ormaciones importantes de los minerales de la arcilla, salvo la formación de caolinita por alteración de feldespatos, y que la mayor parte de los minerales de la arcilla son heredados del área fuente. Los análisis texturales ponen de manifiesto que los minerales de cobre se han formado posteriormente, en una fase diagenética tardía o epigenética de la evolución de la roca, y que las

diferentes asociaciones desarrolladas reflejan variaciones físico-químicas en el microambiente de depósito, principalmente modificaciones en los valores del Eh.

**Palabras clave:** Biel, yacimientos estratoligados, calcosina, covellina, cuprita, cobre, mineralogía de arcillas, diagénesis.

## 1. Introducción

Los yacimientos de Cobre de Biel se localizan en una potente serie de areniscas, que se extiende desde Los Arcos (Navarra) hasta Alquézar (Huesca), atravesando la provincia de Zaragoza (unos 200 Km de largo y unos 30 Km de ancho). (fig. 1)

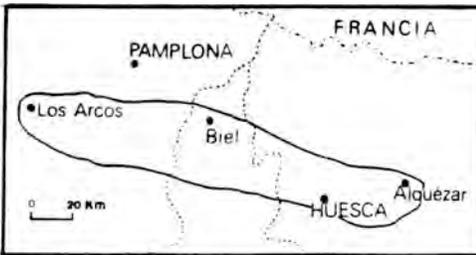


FIGURA 1.- SITUACION GEOGRAFICA

La franja cuprífera ha sido objeto de gran número de pequeñas explotaciones, entre las que destacan las concentradas en el término de Los Arcos, inactivas desde el principio de siglo (Heredia y Riera, 1919), y las de Biel, explotadas hasta los años 70 y que contienen unas reservas de unas 400.000 Tm.

Estas minas fueron ya explotadas en época romana, como prueban las labores que aún se encuentran en la zona (barranco Paco Ponz); sin embargo, no se conoce la evolución de estas explotaciones hasta el siglo XIX, durante el cual se trabajaron numerosas minas situadas en distintos puntos de la franja cuprífera, e incluso se instalaron algunas fundiciones, cuyos restos se encuentran en la actualidad en el río Arba de Biel.

A partir de 1950 y hasta los años 70 se

explotaron las minas de Biel de forma más continuada, con diversas paralizaciones debidas a motivos económicos. Durante estos años se extraían, como media anual, unas 3500 Tm de producto bruto, con una ley media del 0.55% en Cu, aunque a partir de 1960 las investigaciones realizadas permitieron la explotación de algunas zonas con leyes del 1%.

Aunque no existen trabajos que traten en profundidad las características mineralógicas, geoquímicas y genéticas de estos yacimientos, una serie de autores los han estudiado, en mayor o menor extensión: Aldama (1846); Gimeno Conchillos (1924a, 1924b, y 1925); Ferrando (1934 y 1935); Marín (1931 y 1944); Marín et al. (1939) y Bürg (1958). Este último autor realiza un trabajo geológico sobre las areniscas cupríferas, aporta algunos datos mineralógicos y considera que el cobre es sinsedimentario con las areniscas. Puigdefabregas (1975), hace un estudio sedimentológico de estos materiales y opina que la mineralización es sedimentaria.

## 2. Contexto geológico

Las "areniscas cupríferas" forman parte de una secuencia continental, definida por Puigdefabregas (1975) como facies Petilla, dentro de la Formación Campodarbe, de tipo fluvial. El autor considera que esta formación, que hacia al W pasa a facies lacustres, comprende todas las facies continentales que suceden a las facies marinas del Eoceno medio-superior.

Las facies Petilla corresponden a depósitos fluviales de tipo meandriforme, con corrientes fluviales de cierta importancia, direcciones WNW-NW y una edad aproximada Stampiense. (Puigdefabregas, op.cit.) (fig. 2).

En la zona de Biel, la facies que nos ocupa tiene unos 900m de espesor, y descansa dis-

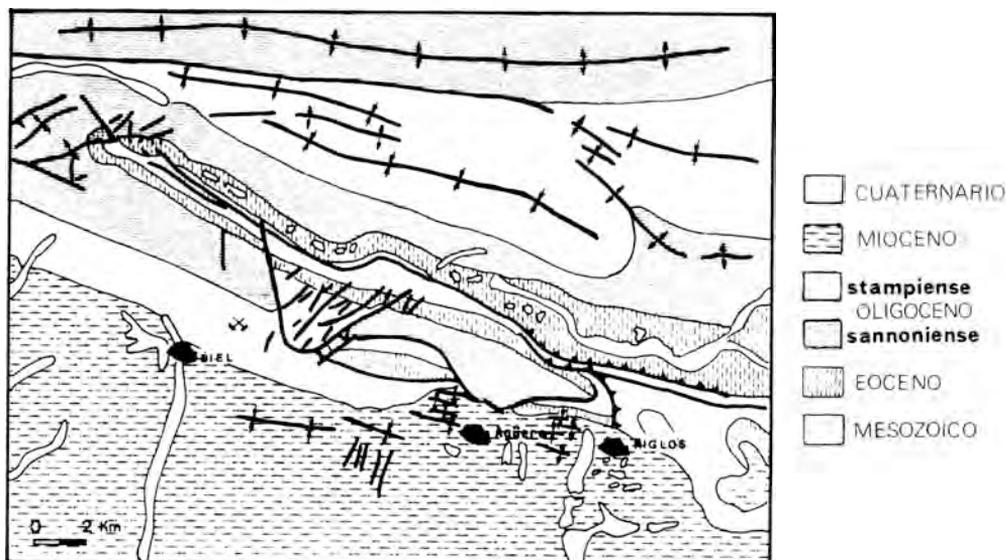


FIGURA 2.- CONTEXTO GEOLOGICO

cordantemente sobre el Eoceno. Se trata de una serie muy uniforme, compuesta por alternancias de areniscas y margas de potencias variables. Las facies de canal están representadas por areniscas de grano grueso y color gris-verdoso, en bancos de 1 a 8 m de espesor y con una morfología tabular, en los que se observan características suficientes para definir un medio fluvial meandriforme. Las estructuras internas dominantes son estratificación cruzada a gran escala, que generalmente se presenta a muro, laminación cruzada a techo y, en ocasiones, laminación horizontal. También se observa la presencia de ripples de corriente, estructuras de erosión y relleno (Scour & Fill) y granoselección positiva. Son frecuentes las cicatrices erosivas, que representan la variación en la forma del canal durante periodos de crecida, y que están jalonados por granos de mayor tamaño.

Estos materiales fueron plegados al final del Oligoceno y principios del Mioceno, dando lugar a un pliegue de dirección aproximada E-W, tumbado y fallado, con vergencia al S, que implica materiales desde el Trias hasta el Oligoceno.

Las mineralizaciones de cobre se encuentran en las areniscas (canales), especialmente en la parte inferior de la serie. Concretamente, en la zona de Biel los minerales de cobre aparecen en ocho tramos arenosos de diferentes potencias, con una coloración que los diferencia del resto.

Estos tramos cupríferos, y principalmente el tercero de ellos (foto 1), de mayor potencia y riqueza en cobre, pueden seguirse en afloramiento, hacia el E y W, durante varios kilómetros (fig. 3).

### 3. Estudios mineralógicos

Se han levantado tres perfiles representativos de las bandas mineralizadas: Calixtro, Arba de Biel y Paco Ponz, en los que se ha efectuado una recogida de muestras detallada.

Además, y para conocer los materiales a techo y muro de la mineralización, se han muestreado en Arba de Biel los 900 m de potencia que presenta la facies Petilla en este punto.

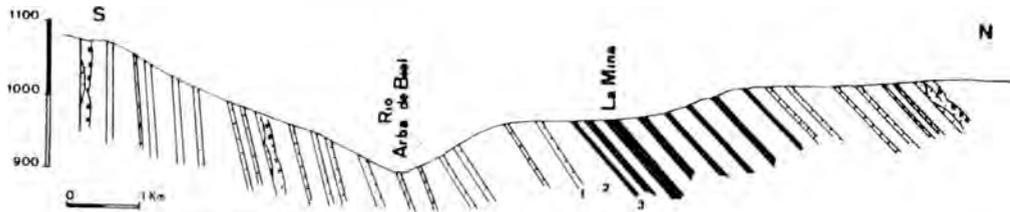


FIGURA 3.- CORTE GEOLOGICO

### 3.1. Análisis por difracción de rayos X

Las determinaciones realizadas, tanto en la muestra global como en las fracciones limo y arcilla, se llevaron a cabo siguiendo la metodología recogida en Palomo (1987).

En el perfil de Arba de Biel se han diferenciado tres tramos: inferior, a muro de los niveles cupríferos (26 muestras); intermedio, correspondiente a los niveles cupríferos (29 muestras), y superior, a techo del anterior (45 muestras).

La asociación mineralógica y sus respectivos porcentajes medios para el conjunto de la serie es: calcita (46%), cuarzo (27%), filosilicatos (23%) y feldespatos (4%). Las pro-

porciones respectivas de estos minerales en cada tramo se recogen en la tabla I. La correlación de mayor nivel de significación es la existente entre calcita y filosilicatos ( $r = -0.81$ ).

En la fracción limo la fase dominante es la mica (69%), seguida de clorita (24%), pirofilita (4%), esmectita (2%) y caolinita (1%). En la tabla II se listan los respectivos porcentajes medios en cada uno de los tramos diferenciados. La mica y la clorita están negativamente correlacionadas en el conjunto de la serie con un nivel de significación alto ( $r = -0.75$ ); además, en los tramos inferior e

TABLA I  
PERFIL ARBA DE BIEL, MINERALOGIA GLOBAL.

TECHO					
	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
Q	45	27.66	5.73	15.00	38.00
Cc	45	47.13	10.80	18.00	67.00
Fto	45	3.97	1.75	0.00	8.00
FLs	45	21.20	11.43	2.00	45.00

NIVELES CUPRIFEROS.					
	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
Q	29	25.72	7.09	10.00	40.00
Cc	29	46.75	12.43	8.00	75.00
Fto	29	4.72	1.90	2.00	11.00
FLs	29	23.11	13.68	2.00	52.00

MURO					
	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
Q	26	26.88	7.03	12.00	43.00
Cc	26	40.96	11.11	28.00	65.00
Fto	26	5.07	1.38	2.00	8.00
FLs	26	27.15	12.58	6.00	47.00

TABLA II  
PERFIL ARBA DE BIEL, FRACCION LIMO.

TECHO					
	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
MICA	47	71.06	8.85	44.00	89.00
CLORITA	47	22.80	8.38	6.00	56.00
CAOLIN.	47	0.34	1.02	0.00	5.00
ESMECT.	47	3.46	6.22	0.00	25.00
PIROFL.	47	2.38	3.64	0.00	12.00

NIVELES CUPRIFEROS					
	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
MICA	26	65.15	6.82	52.00	82.00
CLORITA	26	25.46	4.49	17.00	37.00
CAOLIN.	26	2.42	3.72	0.00	14.00
ESMECT.	26	0.34	1.38	0.00	7.00
PIROFL.	26	6.61	2.54	0.00	11.00

MURO					
	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
MICA	25	69.08	5.62	61.00	85.00
CLORITA	25	23.00	4.68	15.00	35.00
CAOLIN.	25	1.48	1.80	0.00	5.00
ESMECT.	25	0.84	2.01	0.00	8.00
PIROFL.	25	5.28	3.51	0.00	12.00

intermedio existe una correlación negativa y significativa entre mica y caolinita ( $r = -0.67$ ).

En la fracción arcilla, la única diferencia respecto a la anterior es un ligero incremento en el porcentaje medio de la mica, que alcanza el 73%, junto a un descenso en el correspondiente a clorita, que sólo llega al 18%. Los resultados del estudio de los parámetros cristaloquímicos de micas y cloritas se resumen en las tablas III y IV. Los  $b_0$  de las micas indican que se trata de especies dioctaédricas de clara ascendencia moscovítica, salvo algunas del tramo intermedio con valores superiores a  $9.025 \text{ \AA}$  que pueden considerarse fengitas. Los espaciados basales revelan que el grado de paragonitización de las micas es casi nulo y los índices de cristalinidad ponen de manifiesto que la mayoría no han experimentado modificaciones acusadas del tamaño de cristalito.

Las cristalinidades de las cloritas también son bastante buenas y sus razones F/FM corres-

ponden, en la mayoría de los casos, a composiciones de clinocloro, aunque también están representadas las intermedias e incluso las chamositas.

En el perfil de Calixtro se han estudiado 13 muestras del tramo mineralizado que se puede correlacionar lateralmente con el tramo intermedio de Arba. En la tabla V se refleja la composición mineralógica y sus respectivos porcentajes medios. La correlación más significativa entre estos minerales es la existente entre calcita y filosilicatos ( $r = -0.85$ ). Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el tramo intermedio de Arba, vemos que en Calixtro se ha producido un aumento notable en la proporción de filosilicatos en detrimento de los contenidos en calcita y cuarzo.

En la tabla V se resumen los contenidos en filosilicatos de estas muestras; al correlacionar entre sí estos minerales, se observa que la de mayor nivel de significación es la que muestran micas y cloritas ( $r = -0.79$ ). Por

TABLA III  
PARAMETROS CRISTALOQUIMICOS DE MICAS.

SERIE		$d_{001}$ (Å)	I.C. ( $2\theta$ )	$b_0$ (Å)
TECHO ARBA n=46	Rango	9.974 a 10.024	0.30 a 1.00	8.981 a 9.025
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	9.988 (0.010)	0.44 (0.12)	9.008 (0.009)
ARBA (Cu) n=24	Rango	9.978 a 10.009	0.30 a 0.49	8.939 a 9.030
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	9.995 (0.009)	0.39 (0.05)	8.999 (0.011)
MURO ARBA n=23	Rango	9.982 a 10.020	0.28 a 0.45	8.993 a 9.012
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	9.999 (0.011)	0.35 (0.04)	9.005 (0.006)
CALIXTRO n=13	Rango	9.988 a 10.010	0.32 a 0.50	8.987 a 9.017
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	9.994 (0.008)	0.39 (0.04)	9.002 (0.007)
PACO PONZ n=17	Rango	9.993 a 10.023	0.30 a 0.43	8.994 a 9.023
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	10.007 (0.015)	0.35 (0.04)	9.004 (0.006)

otra parte, los parámetros cristaloquímicos de sus micas y cloritas (tablas III y IV) no difieren sensiblemente de los que presentaban estos filosilicatos en Arba. Las micas son de composición moscovítica con escaso grado de paragonitización y relativamente buena cristalinidad mientras que las cloritas son algo más ricas en Fe que las de Arba.

En Paco Ponz de nuevo se estudia sólo el tramo mineralizado, habiéndose muestreado 17 niveles. Su composición mineralógica, recogida en la tabla VI, es muy similar, tanto cualitativa como cuantitativamente, a la de los niveles cupríferos de Arba, y de nuevo, la correlación más significativa la presentan calcita y filosilicatos ( $r = -0.92$ ).

TABLA IV  
PARAMETROS CRISTALOQUIMICOS DE LAS CLORITAS.

SERIE		$d_{001}$ (Å)	I.C. (°2θ)	F/PM
TECHO ARBA n=42	Rango	14.008 a 14.196	0.28 a 0.52	0.05 a 0.59
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	14.130 (0.024)	0.38 (0.06)	0.28 (0.17)
ARBA (Cu) n=23	Rango	14.072 a 14.174	0.30 a 0.50	0.07 a 0.59
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	14.128 (0.027)	0.38 (0.05)	0.34 (0.14)
MURO ARBA n=22	Rango	14.100 a 14.210	0.29 a 0.45	0.12 a 0.51
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	14.133 (0.023)	0.35 (0.05)	0.24 (0.13)
CALIXTRO n=12	Rango	14.086 a 14.155	0.30 a 0.46	0.04 a 0.62
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	14.136 (0.021)	0.38 (0.05)	0.40 (0.18)
PACO PONZ n=15	Rango	14.100 a 14.155	0.30 a 0.40	0.27 a 0.55
	$\bar{x}_n$ ( $\sigma_n$ )	14.127 (0.033)	0.34 (0.02)	0.44 (0.08)

TABLA V  
CALIXTRO. MINERALOGIA GLOBAL.

	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
Q	13	20.33	5.54	14.00	33.00
Cc	13	36.50	12.36	16.00	55.00
Fto	13	5.08	1.78	3.00	10.00
Fls	13	38.33	14.34	15.00	62.00

FRACCION LIMO.

	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
MICA	13	65.23	7.03	51.00	78.00
CLORITA	13	26.84	5.38	19.00	35.00
CAOLIN.	13	0.15	0.37	0.00	1.00
ESMECT.	13	0.30	0.85	0.00	3.00
PIROFL.	13	8.23	5.15	0.00	19.00

TABLA VI  
PACO PONZ. MINERALOGIA GLOBAL.

	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
Q	17	24.88	5.43	16.00	39.00
Cc	17	45.88	12.09	23.00	67.00
Fto	17	5.29	1.44	3.00	8.00
Fls	17	23.58	12.64	2.00	51.00

FRACCION LIMO.

	N	MEDIA	DESV.	MIN.	MAX.
MICA	17	65.17	6.69	57.00	80.00
CLORITA	17	26.76	6.75	10.00	37.00
CAOLIN.	17	0.29	0.98	0.00	4.00
ESMECT.	17	0.64	0.93	0.00	2.00
PIROFL.	17	7.11	4.58	0.00	15.00

También la asociación de filosilicatos (tabla VI) es prácticamente igual a la que muestran los niveles cupríferos de Arba y vuelven a ser micas y cloritas los minerales cuya correlación tiene un mayor nivel de significación ( $r = -0.75$ ). Por otra parte, sus parámetros cristalóquímicos son muy parecidos a los observados en las otras series; en efecto, las micas muestran composiciones moscovíticas, cristalinidades elevadas y, en este caso, nulo grado de paragonitización, mientras que las cloritas presentan, además de buena cristalinidad, una composición media similar a la de Calixtro y, por tanto, son algo más ricas en Fe que las del tramo intermedio de la serie de Arba.

### 3.2. Estudio óptico por luz transmitida

*Los niveles arenosos*, que constituyen la mayor parte de la serie, son areniscas con cemento calcáreo formadas por granos de cuarzo, que constituyen aproximadamente el 80% del esqueleto, y que presentan formas desde subangulosas a subredondeadas y con extinción ondulante; feldespatos potásicos y plagioclasas, muy alterados, y fragmentos de rocas cuarcíticas o carbonáticas. En algunas muestras aparecen secciones de gasterópodos. Es frecuente encontrar grandes cristales de moscovita, en su mayoría deformados por compactación y cristales de cloritas. No se observan recrecimientos de cuarzo.

La matriz supone el 20 o 25% del total de la roca, aunque en ocasiones llega hasta el 45%. Está constituida fundamentalmente por micas, cloritas y caolinita, ésta última como producto de alteración de los feldespatos.

En esta matriz detrítica se han identificado, además, cantidades minoritarias de turmalina, circón y rutilo.

El cemento es carbonático, en su mayor parte microesparítico, aunque también se pueden observar grandes cristales de calcita ocu-

pando huecos mayores. Existe, además, cemento de óxidos de hierro, que se concentran rodeando las zonas donde se reconocen restos de raíces.

*Los niveles margosos*, que se presentan intercalados con las areniscas como episodios de menor energía, son composicional y texturalmente muy similares a las rocas anteriores, aunque con mucho menor tamaño de grano y menor proporción de cuarzo.

*Los niveles carbonatados*, son muy escasos y de tipo micrítico (mudstone), con los poros rellenos de esparita y ocasionales secciones de fósiles.

*Los niveles cupríferos* son similares a los arenosos, donde los minerales de cobre se presentan en forma de cemento. Este cemento cuprífero es posterior a la precipitación del calcítico, al que reemplaza casi totalmente en las zonas en donde la concentración de cobre es más importante.

Al parecer las zonas más favorables para la acumulación de minerales de cobre son aquellas donde la materia orgánica (raíces) es más abundante.

Los rasgos texturales más significativos son el relativamente bajo grado de compactación que presentan estas rocas, con escasos contactos cóncavo-convexos entre los granos y ausencia de líneas de sutura bien desarrolladas, que serían típicas de procesos de disolución por presión. Los efectos de compactación que se aprecian se limitan al hecho de que algunos granos están rotos y la existencia de cristales de micas doblados, adaptándose a la forma de los granos de cuarzo y feldespato adyacentes.

Por otra parte, el cemento calcítico, cuya abundancia en general se relaciona inversamente con la de la matriz detrítica, es claramente producto de un proceso postdeposicional ya que reemplaza, en algunas oca-

siones a granos de cuarzo y rellena las pequeñas fracturas que aparecen tanto en los granos como en la roca.

### 3.3. Estudio óptico por luz reflejada

Se han estudiado muestras procedentes de los diferentes niveles cupríferos, algunas recogidas en las galerías de explotación, y otras de escombreras.

Los minerales metálicos se presentan siempre como cemento de las areniscas, reemplazando al cemento carbonatado y, con frecuencia, también a la matriz (foto 2). En las distintas muestras estudiadas se observan paragénesis minerales correspondientes a ambientes físico-químicos diferentes, con mayor o menor grado de oxidación, debido quizás a la posición relativa del nivel freático en el momento del depósito de los minerales de cobre. De esta forma, en un grupo de probetas se encuentran los siguientes minerales:

bornita + calcopirita + neodigenita + calcosina + covellina + malaquita + tenorita.

mientras que en otras muestras la asociación es:

cobre nativo + cuprita + malaquita + azurita + tenorita.

La *bornita* y la *calcopirita* parecen ser los primeros minerales de cobre depositados. Se presentan, con frecuencia, en forma de intercrecimientos laminares (foto 3), donde la abundancia relativa de uno y otro mineral es variable, rodeados por *covellina* como producto de alteración. La *bornita* es uno de los minerales más abundantes de la paragénesis cuprífera, y es reemplazada por *neodigenita* y *calcosina*.

La *calcosina* es el mineral de cobre más abundante. Se presenta, bien reemplazando a *neodigenita* y *bornita*, o bien en forma de

granos aislados, redondeados o irregulares, o rellenando pequeñas fracturas y poros entre los granos detríticos. Es de color blanco a blanco azulado e isótropa. En ocasiones se observa su concentración siguiendo las láminas de la estratificación cruzada. La *neodigenita* es mucho menos abundante, de un color azul más intenso y anisótropa. Reemplaza en ocasiones a la *bornita*, y es reemplazada por *calcosina*, aunque a veces aparece intercrecida con ella.

La *covellina* llega a ser en algunas zonas el mineral de cobre mayoritario. Es un mineral de alteración de la *calcosina* (fotos 4 y 5), aunque reemplaza también al resto de los sulfuros. A veces se encuentra en granos aislados.

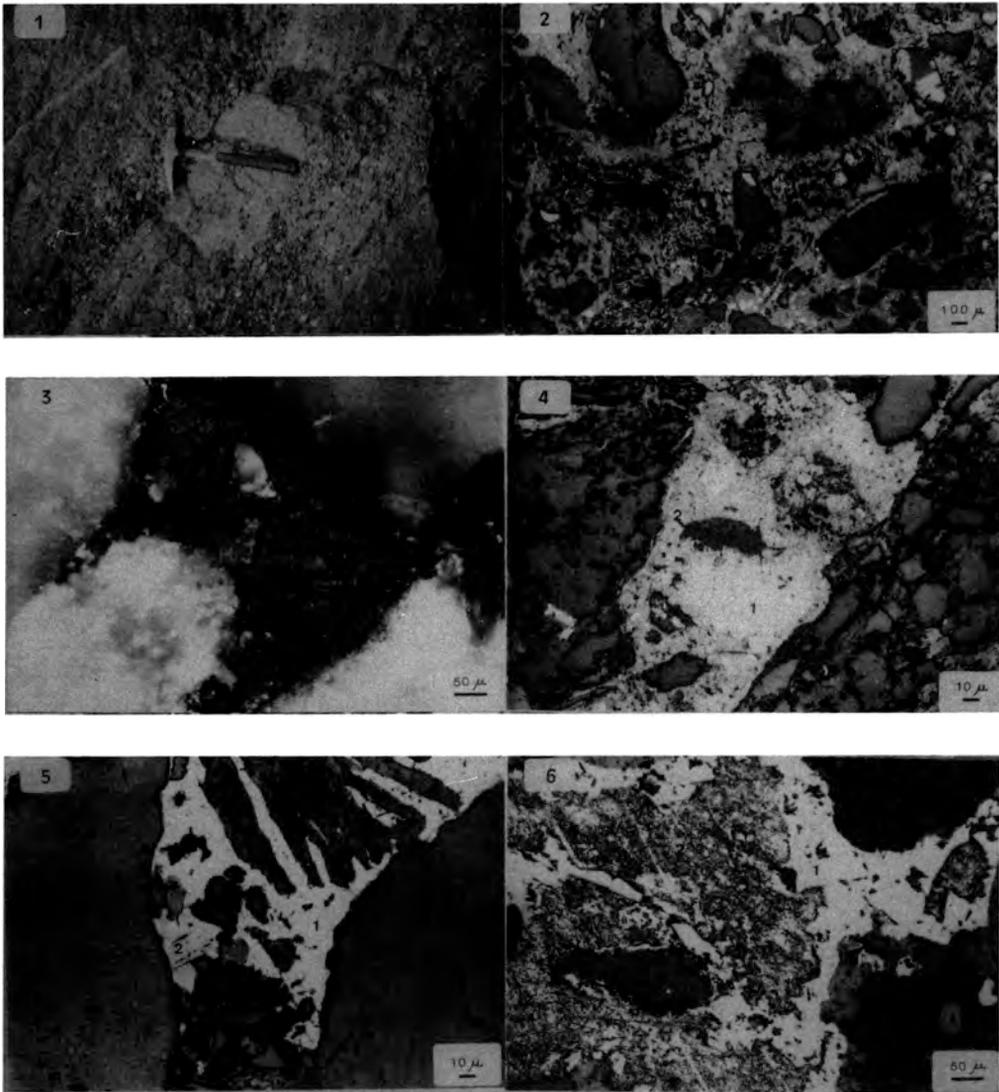
El *cobre nativo* es un elemento escaso. Aparece siempre diseminado dentro de *cuprita* que lo reemplaza y constituye el mineral de cobre principal en su asociación. (foto 6).

La *malaquita* reemplaza a todos los minerales anteriores y predomina claramente sobre la *azurita*. La *tenorita* aparece como pequeños granos aislados y dispersos, y en muy escasa proporción.

## 4. Discusión

Los resultados de los estudios mineralógicos y texturales ponen de manifiesto que las mineralizaciones de cobre se emplazan en las areniscas en una etapa avanzada de la evolución de estas rocas. Este emplazamiento tuvo lugar durante un periodo de tiempo determinado lo que condiciona que la mineralización se concentre en unos niveles concretos, fundamentalmente areniscosos, y que su extensión lateral sea bastante amplia.

Los principales constituyentes de estas areniscas son minerales detríticos tales como cuarzo, feldespato potásico, plagioclasas, micas (tanto moscovitas como alguna biotita), cloritas, turmalina, circón y rutilo,



Fotos: 1) Detalle de campo del nivel cuprífero más potente. 2) Aspecto de una arenisca cuprífera. Convellina (gris claro), calcosina (blanco). Nic. // 3) Intercrecimiento de calcopirita y bornita, entre granos de cuarzo. Nic. x. 4) Calcosina (1) reemplazada por covellina (2) y reemplazando a carbonatos (3). Nic. // 5) Calcosina (1) reemplazada por covellina (2) y restos de carbonatos y de matriz arcillosa, entre dos granos de cuarzo. Nic. // 6) Cuprita (1) y cobra nativo (2). Carbonatos, matriz y algunos granos de cuarzo. Nic.//.

acompañados de restos vegetales, configurando los citados en primer lugar el esqueleto básico de la roca. Todos estos minerales forman parte del cortejo de minerales heredados, procedentes del área fuente, que se depositaron en un ambiente de canales fluviales.

La matriz detrítica fina consiste fundamentalmente en illita y clorita, con cantidades minoritarias de caolinita, esmectita y pirofilita. Con respecto a las illitas, sus composiciones homogéneas y sus buenas cristalinidades son propias de minerales heredados, que no han sufrido, en general, un deterioro notable durante su transporte. Algo similar podría decirse de las cloritas, si bien en este caso, su mayor variedad composicional podría explicarse por variaciones en el área fuente o quizás porque sean producto de la meteorización de biotitas, proceso que pudo tener lugar en el área fuente o en el medio de depósito; incluso podrían estar representadas cloritas de ambos tipos. A esa categoría de minerales heredados habría que adscribir también a la pirofilita.

Además, conviene tener presente que al ser fluviales estos sedimentos, la cantidad de absorción e intercambio iónico que puedan sufrir los citados filosilicatos, antes y durante el depósito, se limita notablemente, ya que no han estado expuestos a altas concentraciones en iones disueltos. Así pues, las illitas y cloritas forman parte de la matriz detrítica depositándose junto al material más grosero y permanecen en el ambiente de depósito con una porosidad y permeabilidad suficientemente altas, incluso después de la compactación. Además es posible que posteriormente estuviesen en contacto prolongado con soluciones intersticiales ricas en K y Mg e invirtiesen algunos efectos de la meteorización.

Dada la importancia de estos minerales dentro de las fracciones limo y arcilla de las muestras, podemos concluir que no se

produjo una autigénesis notable de minerales de la arcilla en las areniscas, quedando reducida probablemente tal neoformación al desarrollo de caolinita como producto de la alteración de los feldespatos, proceso este claramente visible al microscopio. La neoformación de caolinita indica un ambiente en el que domina la lixiviación y un pH bajo, posiblemente debido a la actividad orgánica. Como resultado de esta alteración se pudieron producir los aportes necesarios, por ejemplo de K, para la reconstrucción de illitas degradadas que de este modo mejorarían su cristalinidad.

La etapa diagenética precoz está caracterizada por la precipitación del cemento calcítico en los intersticios y sustituyendo parcialmente algunos de los granos detríticos. Esta neoformación depende ampliamente del aumento de la concentración de los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{CO}_2$  en las soluciones intersticiales, que puede producirse directamente por una elevación del pH del medio, sin olvidar el importante papel que pudo jugar el aumento de la temperatura. De cualquier forma, la presencia del cemento calcítico revela que en el transcurso de la diagénesis fue aumentando paulatinamente el pH.

La secuencia reseñada de formación de minerales autigénicos está de acuerdo con las conclusiones de Hurst e Irwin (1982), que en su estudio sobre diagénesis de areniscas señalan que es muy común que en ambientes de agua dulce la formación de caolinita preceda a la del carbonato autigénico. Estos autores proponen un modelo en el que se contempla la evolución del quimismo de las aguas de los poros, al mezclarse las aguas meteóricas con las subsuperficiales de la cuenca, lo que lleva a un notable aumento de alcalinidad. Como consecuencia, la facies diagenética caolinita + cuarzo, típica de un influjo de aguas meteóricas, al ser invadida por fluidos más alcalinos, da paso, en función del quimismo de las soluciones intersticiales, a una fase carbonatada.

La formación de minerales de cobre se produjo en una etapa posterior y claramente diferenciada de las anteriores: se trataría de un proceso diagenético tardío o epigenético, estando ya consolidado el sedimento original que había pasado a ser una arenisca. En efecto, las observaciones texturales en las muestras estudiadas, indican que los minerales de cobre se forman con posterioridad a los minerales citados anteriormente que, por otra parte, son comunes a todas las areniscas, tanto las mineralizadas como las estériles. Además, ya se han señalado los fenómenos de reemplazamiento que se aprecian en estas areniscas cupríferas. Por tanto, parece claro que las menas fueron el resultado de la precipitación a partir de soluciones que circulaban a través de la roca.

Respecto a la naturaleza y fuente de las soluciones que produjeron estas mineralizaciones cupríferas, pensamos que se originaron por meteorización de sulfuros primarios existentes en las áreas fuentes. El carácter prácticamente monometálico de la mineralización puede explicarse siguiendo el razonamiento de Samama (1976) que propone un modelo según el cual las características de los procesos de meteorización de un área fuente pueden originar una concentración selectiva de un elemento determinado, actuando dichos procesos como eficaces "filtros separadores", que eliminan o concentran al citado elemento, controlando así la geoquímica de las formaciones terrígenas derivadas de ellos. Estas zonas de meteorización serían posteriormente lavadas por las soluciones ácidas, resultantes de la oxidación de los sulfuros primarios, ricas en sulfatos de cobre solubles, que se infiltrarían a través de las formaciones porosas para migrar fundamentalmente en sentido lateral. Durante su migración las soluciones se irían neutralizando paulatinamente al reaccionar con las rocas por las que circulan y precipitarían los diferentes minerales de cobre en función de las características físico-químicas de cada microambiente. Así, en zonas

con ambiente reductor, favorecido quizás por la existencia de materia orgánica y de bacterias reductoras de sulfatos, se produciría la precipitación de calcopirita y bornita en los intersticios de la arenisca, situación ya citada por Roberts (1963) en condiciones que se producen durante la diagénesis de los sedimentos.

Tal y como ponen de manifiesto los diagramas de Eh-pH de estabilidad de óxidos y sulfuros de cobre a 1 atmósfera y 25°C (Garrels y Christ, 1965), en función de los valores de Eh de cada microambiente puede producirse la precipitación de calcosina, el sulfuro más abundante, o incluso de cobre nativo en un ambiente algo menos reductor que los propios de sulfuros, condicionando así la existencia de diferentes asociaciones mineralógicas en distintas muestras. El cobre nativo se encuentra, en estas areniscas, asociado a la cuprita, lo que revela ya un ambiente claramente oxidante y muy diferente de los que produjeron sulfuros, probablemente debido a sus distintas posiciones relativas con respecto al nivel freático.

En otros sectores, en medios claramente oxidantes y condiciones alcalinas, la interacción de las soluciones con el cemento calcáreo de las areniscas, da lugar a la formación de los carbonatos básicos de cobre, malaquita y azurita, precipitando una u otra en función de las variaciones locales de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  o de la actividad del agua.

En todas estas zonas, con sus respectivos minerales cupríferos iniciales, se producen posteriormente alteraciones de las fases citadas que provocan la aparición de minerales secundarios. Así, calcopirita y bornita se alteran a covellina y a oxihidróxidos de hierro, goethita, que se encuentran en las fracturas de la roca. Calcosina y neodigenita se oxidan a covellina y tenorita; parte del cobre nativo a cuprita y ambos a tenorita, originándose así asociaciones más comple-

jas, derivadas de la meteorización parcial de la mineralización cuprífera primaria, que son las que se observan actualmente en las areniscas cupríferas.

En resumen, parece claro que los minerales de cobre forman parte de la propia roca sedimentaria, a la que cementan, y que se formaron a partir de fluidos intersticiales en dicha roca ya consolidada, en un proceso diagenético tardío o epigenético. Asimismo cabe destacar la gran variedad de minerales encontrados, hecho que contrasta con las paragénesis relativamente pobres de otros yacimientos españoles (Torres Ruiz et al., 1983 y Cardellach et al., 1986).

### 5. Bibliografía

- ALDAMA, J. (1846): Apuntes geognóstico-mineros de la provincia de Huesca y parte de la de Zaragoza o el territorio designado con el título de Alto Aragón. *Anales de Minas*, IV, 191-233.
- BÜRG, G. (1958): Kupferführende sandsteine im Oligozäm nordspaniens. *Erzmetall*, XI, 478-484.
- CARDELLACH, E.; ZAMORANO, M y MATA, J.M. (1986): Estudio de algunos indicios de Cu asociados a materiales terciarios de la formación Artés (Depresión Central Catalana, prov. de Barcelona). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 9, 375-381.
- FERRANDO, P. (1934): Fisiografía del Oligoceno de la cuenca del Ebro. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XVII, 93-100.
- FERRANDO, P. (1935): Nuevos yacimientos minerales del Pirineo Aragonés. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XVIII, 106-109.
- GARRELS, R.M. y CHRIST, C.L. (1965): *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row, New York, 450p.
- GIMENO CONCHILLOS, A. (1924,a): Las areniscas cupríferas en Aragón. I parte. *Bol. Of. Min. y Metal.*, 89, 1031-1097.
- GIMENO CONCHILLOS, A. (1924,b): Las areniscas cupríferas en Aragón. II parte. *Bol. Of. Min. y Metal.*, 90, 1103-1151.
- GIMENO CONCHILLOS, A. (1925): Explotación y beneficio de los cobres de Aragón. *Pub. Acad. Ciencias Zaragoza*, 5-17.
- HEREDIA, M. y RIERA, C. (1919): Estudio industrial de los criaderos de cobre de Los Arcos (Navarra). *Bol. Of. Min. y Metal.*, 28, 1-17.
- HURST, A. e IRWIN, H. (1982): Geological modelling of clay diagenesis in sandstones. *Clay Min.*, 17, 5-22.
- MARIN, A. (1931): Riqueza minera del Pirineo. *Pub. Acad. Ciencias Zaragoza*, 213-242.
- MARIN, A. (1944): La depresión del Ebro. La tectónica y los yacimientos minerales. *Bol. Inst. Geol. Min. Esp.*, LVII, I, 1-59. España. *Not. y Com. Inst. Geol. Min.*, 99-131.
- MARIN, A.; SIERRA, A. y LARRAGAN, A. (1939): Reservas de cobre de España. *Not. y Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, 99-131.
- PALOMO, I. (1987): Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico inferior de las Cordilleras Béticas (SE de España). *Tesis Universidad de Granada*, 344p.
- PUIGDEFABREGAS, C. (1975): La sedimentación molásica en la cuenca de Jaca. *Pirineos, Mon. Inst. Est. Pir.*, 104, 188 p.
- ROBERTS, W.M.B. (1963): The low temperature synthesis in aqueous solutions of chalcopyrite and bornite. *Econ. Geol.*, 58, 52-61.

SAMAMA, J.C. (1976): Ore deposits and continental weathering: a contribution to the problem of geochemical inheritance of heavy metal contents of basement areas and of sedimentary basins. *In*: Ores in sediments, ed. Amstutz and Bernard, Springer Verlag, 247-265.

TORRES-RUIZ, J. y FERNANDEZ, J. (1983): Génesis de las mineralizaciones de cobre en las capas rojas del sector de Navas de San Juan (Provincia de Jaén). *Bol. Geol. y Min., XCIV-III, 244-258.*



## PRIMEROS DATOS SOBRE LA MINERALOGIA Y GENESIS DEL YACIMIENTO DE SEPIOLITA DE MARA (PROV. DE ZARAGOZA).

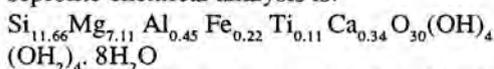
Mercedes ARAUZO PEREZ, J. Manuel GONZALEZ LOPEZ y Francisco LOPEZ AGUAYO.

Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. 50.009-Zaragoza.

**Abstract.**- The sepiolite deposit of Mara is located in the Tertiary Basin of Calatayud, which represents the boundary between both two Branches of the Iberian Range. In this basin, the deposit is in NE sector in which there exists an important development of clays and marnes. The profiles studied represent the marginal and minning zones of this deposit.

The mineralogical associations of both profiles are different; so, in the P2 profile appear dolomite, illite, smectite and quartz, in order of abundance, with minor amounts of calcite, feldspar, chlorite and kaolinite; whilst in the P1 one, sepiolite alternates with smectites, and, occasionally, forms monomineralic levels.

The mineralogical formula deduced from the sepiolite chemical analysis is:



The smectites are trioctahedral and both minerals can be considered as chemically precipitates.

The crystallochemical parameters of illites of these profiles present similar values at those corresponding to paleozoic micas of their possible source area, which permit to think they are inherited minerals.

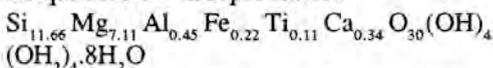
From a genetic point of view, a chemical precipitation model with cyclic character, in which the silicates alternate with carbonates, is proposed. Possibly, the environment of deposit was like to playalake.

**Key words:** Clay minerals, sepiolite, carbonates, Calatayud Basin.

**Resumen.**- El yacimiento de sepiolita de Mara está situado en la Cuenca terciaria de Calatayud, que representa el límite entre las dos ramas de la Cordillera Ibérica. Dentro de esta Cuenca se localiza en la zona nororiental en la que existe un importante desarrollo de arcillas y margas. Los perfiles estudiados representan las zonas marginales y de explotación de este depósito.

Las asociaciones mineralógicas de ambos perfiles son diferentes; así en el perfil P2 aparecen, en orden de abundancia: dolomita, illita, esmectita y cuarzo, con cantidades menores de calcita, feldspatos, clorita y caolinita; mientras que en el P1 la sepiolita alterna con las esmectitas, constituyendo en ocasiones niveles monominerálicos.

La fórmula mineralógica deducida del análisis químico de la sepiolita es:



Las esmectitas son trioctaédricas, considerándose ambas de precipitación química. Los parámetros cristalocímicos de las illitas de estos perfiles presentan valores similares a los de las micas paleozoicas de su posible área fuente, lo que permite considerarlas como minerales heredados.

Desde un punto de vista genético se propone un modelo de precipitación química de carácter cíclico en el que alternan los silicatos con carbonatos. El ambiente de depósito

posiblemente fue de tipo playa-lake.

**Palabras clave:** Minerales de la arcilla, sepiolita, carbonatos, Cuenca de Calatayud.

### 1. Introducción y marco geológico

El yacimiento de Mara se encuentra enclavado en la cuenca de Calatayud. Se trata de una depresión alargada, de dirección NW-SE, de más de 130 Km. de longitud y casi 20 Km. de anchura, rellena por materiales terciarios continentales, fundamentalmente miocenos (Fig.1). Representa la unidad morfológica de la Cordillera Ibérica que establece el límite entre los dominios de la misma, denominados Rama Castellana y Rama Aragonesa. Estos dos dominios están formados por materiales paleozoicos y mesozoicos, quedando la cubeta de Calatayud enclavada entre los materiales paleozoicos del umbral de Ateca. El paleozoico está constituido por niveles de cuarcitas, areniscas y dolomías intercalados en series pizarrosas desigualmente consolidadas.

En esta cuenca se individualizaron, desde el

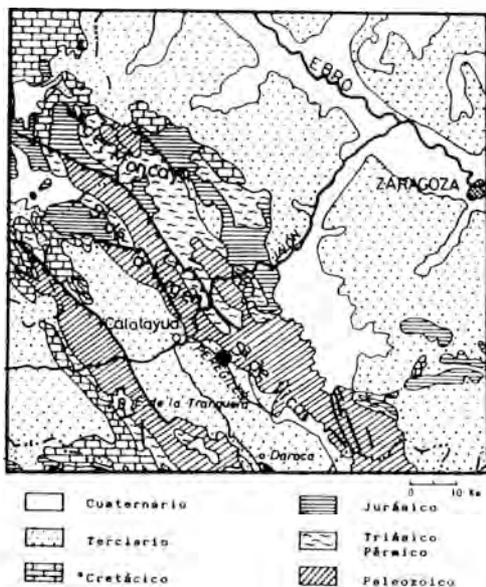


Figura - 1: Situación geográfica y esquema geológico de la Cuenca de Calatayud.

comienzo de la sedimentación, dos subcuencas: la de Calatayud-Daroca y la de Teruel-Montalbán, ambas con sedimentación evaporítica, separadas por el umbral detrítico-calcareo de Daroca. El yacimiento de sepiolita de Mara se localiza en la primera subcuenca: Calatayud-Daroca.

Los materiales miocenos que rellenan la cuenca proceden de la erosión de los relieves paleozoicos y mesozoicos marginales, y están caracterizados por sus notables variaciones de facies, tanto horizontal como verticalmente. Precisamente esta fue la primera cuenca terciaria española que sirvió de modelo a Lotze (1928) para establecer las geometrías y relaciones de las diferentes litologías como consecuencia de los cambios laterales de facies. Horizontalmente los materiales vienen dispuestos, en todos los niveles, en aureolas más o menos concéntricas. En la periferia de la cubeta predominan las facies groseras, representadas por brechas y conglomerados cuarcítico-pizarrosos; en una posición intermedia se sitúan las facies de areniscas, limos y, sobre todo, arcillas y margas, las cuales, hacia el centro de la cubeta, dan paso a las facies evaporíticas yesíferas y carbonatadas.

Los cambios laterales de facies se producen con una rapidez tal que, en sólo unos pocos centenares de metros, se pasa de los conglomerados a las formaciones finas y a las evaporitas. Es este un rasgo bastante significativo de un clima árido.

No existen estudios previos sobre la mineralogía de los materiales de relleno de esta cuenca. Sin embargo, en la cuenca del Ebro se ha descrito la presencia de minerales fibrosos de la arcilla (sepiolita-paligorskita) en los trabajos de Pinilla (1966), Alonso y Galván (1961), Alonso (1970), Huertas et al. (1974) y Gonzalez y Galán (1984), siendo quizás este último el que analiza con más detalle las secuencias margoso-calcareas y evaporíticas, llegando a detectar la presencia

de capas relativamente importantes constituidas por sepiolita y esmectitas trioctaédricas, con carbonatos e illita.

En este trabajo se recogen los primeros datos sobre la mineralogía del yacimiento y de su entorno. Para ello se estudian dos series terciarias y una del paleozoico como posible área fuente.

## 2. Materiales y métodos

El borde de la cubeta de Calatayud lo forman las Sierras del Espigar, la Virgen y Vicort, constituidas por materiales paleozoicos correspondientes a las siguientes formaciones del Cámbrico inferior: Cuarcitas de Bambola, Capas de Embid, Capas del Jalón, Dolomías de Ribota y Pizarras de Huérmeda. Estas formaciones consisten fundamentalmente en alternancias de cuarcitas, areniscas y pizarras con intercalaciones, a veces potentes, de dolomías. Las muestras paleozoicas que se han estudiado pertenecen a algunos de los niveles pizarrosos.

Los dos perfiles terciarios se levantaron respectivamente en el yacimiento (P1) y en una zona marginal, situada entre el paleozoico y el perfil anterior, en la localidad de Orera, (P2). Este último está pues situado en el borde oriental de la cuenca y consiste en alternancias de niveles de dolomías margosas, margas y arcillas, con predominio de las margas; los niveles muestran desigual competencia con frecuentes ferruginizaciones, bioturbaciones y ocasionalmente restos de vegetales.

El perfil del yacimiento (P1) se levantó en el mismo frente de explotación, muestreándose todos los niveles en los que se aprecia-

ban cambios litológicos o de color. La secuencia es fundamentalmente margosa-arcillosa, con intercalaciones de niveles más ricos en carbonatos y, ocasionalmente, con algún nivel de potencia no superior a los 15 cm. de sílex. Se observaron frecuentes laminaciones, bioturbaciones, ferruginizaciones, la presencia de materia orgánica y restos de vegetales y gasterópodos.

Las muestras recogidas se han estudiado sistemáticamente por D.R.X., tanto globalmente como en las fracciones limo y arcilla. La determinación semicuantitativa se realizó aplicando los poderes reflectantes de Schultz (1964), Barahona (1974) y Huertas et al. (1970). La metodología utilizada en las medidas de algunos parámetros, cristaloquímicos de micas y esmectitas, así como la determinación de los contenidos de los distintos elementos químicos, está recogida en Palomo (1987).

Como complemento del análisis mineralógico se realizó el análisis químico por absorción atómica de las muestras del perfil (P1) con sepiolita, lo que ha permitido calcular la fórmula más probable de este mineral en el yacimiento.

## 3. Resultados

El análisis mineralógico de las pizarras paleozoicas de la Sierra de Vicort revela que están constituidas en orden de abundancia por mica blanca, cuarzo, clorita y/o corrensitita, feldespatos y caolinita.

Los valores medidos de los parámetros correspondientes a las micas se recogen en la Tabla-I, en la que también se incluyen los datos de Gonzalez López et al. (1986) para

TABLA-1 VALORES MEDIOS. PARAMETROS MICAS. PIZARRAS PALEOZOICAS

	Nº	d001 (Å)	b (Å)	G.P.	Fe/Mg	I.C. (°2θ)
Serie Vicort	13	9.967	9.040	0.14	1.25	0.31
Serie Jarque	27	9.966	9.030	0.15	1.00	0.30

las micas de la misma formación en el sector de Jarque.

Destaca la similitud de los parámetros de las micas en todo el área muestreada, con bajo grado de paragonitización y valores del parámetro  $b_0$  que las sitúan en el grupo de las fengitas.

La mineralogía del perfil de Orera está representada en la Figura-2, tanto para muestra global como para fracciones limo y arcilla. La muestra total está constituida por

dolomita, filosilicatos, cuarzo y feldespatos.

La dolomita experimenta notables variaciones en consonancia con los cambios litológicos de la serie, oscilando sus porcentajes entre menos del 10% y aproximadamente el 70%, con un valor medio para la serie del 41%.

Las variaciones en el contenido de filosilicatos son algo menos acusadas, con porcentajes que van del 20 al 70% y con un valor medio del 38%. No se aprecia una relación

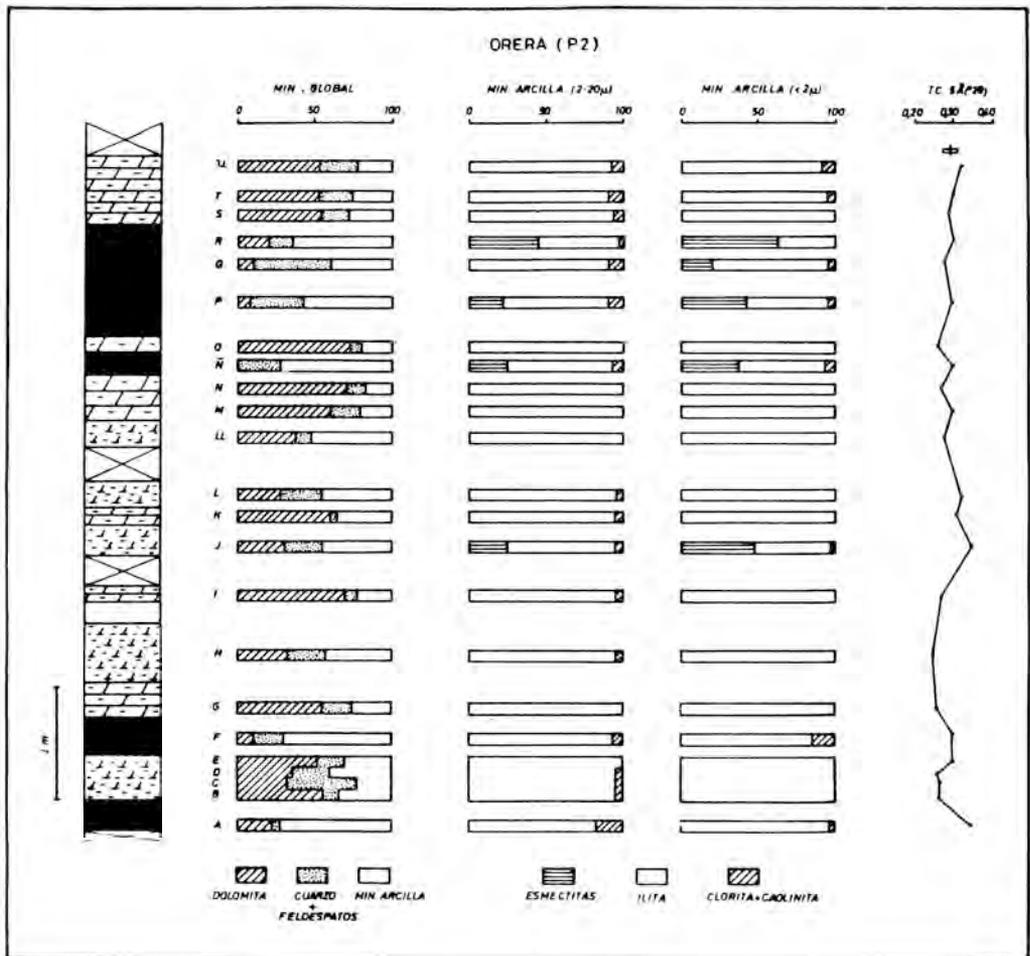


Figura- 2: Columna litológica y composición mineralógica del Perfil de Orera (P2). I.C. (índice de cristalinidad de las Illitas) medidos en reflexiones a 5 Å.

directa entre el contenido de filosilicatos y la posición de las muestras en la columna.

El cuarzo oscila entre menos del 5% y el 40%, con un valor medio del 17%.

Los feldespatos son componentes minoritarios, no llegando a superar en ninguna muestra el 10%.

En esta secuencia las correlaciones con alto nivel de significación son las existentes entre

la dolomita y filosilicatos ( $r = -0,80$ ), entre dolomita y feldespatos ( $r = -0,78$ ) y entre cuarzo y feldespatos ( $r = +0,61$ ).

Las fracciones limo y arcilla están constituidas por illita, clorita, esmectita y ocasionalmente por caolinita (Fig.2).

La illita es el mineral dominante en todas las muestras, constituyendo en algunas de ellas el único filosilicato presente. Sus valores medios en las fracciones limo y arcilla son

MUESTRA	I.C. (*2 $\theta$ )		$d_{002}$ (Å)	$b_0$	Na/Na+K	Fe+Mg	Si
P2-U	0.32	0.38	9.988	9.023	-	0.82	12.51
P2-T	0.30	0.30	9.986	9.017	-	0.67	12.50
P2-S	0.29	0.38	9.998	9.023	-	0.82	12.28
P2-R	0.30	0.37	9.992	9.027	-	0.92	12.02
P2-Q	0.28	0.32	9.992	9.030	-	1.00	12.42
P2-P	0.30	0.35	9.990	9.030	-	1.00	12.46
P2-O	0.26	0.33	9.988	9.023	-	0.62	12.51
P2-N̄	0.30	0.32	9.986	9.030	-	1.00	12.56
P2-N	0.27	-	9.990	9.023	-	0.62	12.46
P2-M	0.30	0.36	9.988	9.023	-	0.82	12.51
P2-LL	0.28	0.35	9.988	9.023	-	0.82	12.51
P2-L	0.32	0.38	9.984	9.027	-	0.92	12.60
P2-K	0.31	0.34	9.988	9.025	-	0.87	12.51
P2-J	0.35	0.38	9.990	9.030	-	1.00	12.46
P2-I	0.27	0.30	9.992	9.023	-	0.82	12.02
P2-H	0.25	0.30	9.998	9.030	-	1.00	12.28
P2-G	0.26	0.30	9.998	9.027	-	0.92	12.28
P2-F	0.30	0.32	9.988	9.033	-	1.07	12.51
P2-E	0.30	0.34	9.988	9.027	-	0.92	12.51
P2-D	0.26	0.32	9.998	9.030	-	1.00	12.28
P2-C	0.27	0.30	9.988	9.036	-	1.15	12.28
P2-B	0.27	0.35	9.990	9.030	-	1.00	12.46
P2-A	0.35	0.35	9.986	9.024	-	0.85	12.50
$\bar{x}$	0.29*	0.34**	9.990	9.026	-	0.94	12.41

Tabla - 2: Parámetros cristalocímicos de las Illitas (P2).

respectivamente el 90% y el 88%.

Las esmectitas sólo tienen una representación significativa en cuatro niveles de todos los estudiados, situados uno a mitad de la columna y los otros tres en su parte superior, oscilando sus porcentajes entre el 20% y el 40% en la fracción limo, e incrementándose su proporción en la fracción arcilla.

Entre estos filosilicatos la única correlación con un nivel de significación elevado es la existente entre illita y esmectita ( $r=-0,95$ ).

Los resultados del estudio cristalográfico de las illitas se presentan en la Tabla-2. Sus cristalinidades en la fracción limo son elevadas y bastante uniformes, con un valor medio de su índice de cristalinidad de 0,29 ( $^{\circ}2\theta$ ), mientras que en la fracción arcilla el valor medio de dicho índice es de 0,34 ( $^{\circ}2\theta$ ). Los valores del parámetro  $b_0$  oscilan entre 9.017 Å y 9.036 Å, con un valor medio de 9.026 Å, al que corresponde, aplicando la ecuación de Guidotti (1984) un contenido medio de 0.94 átomos de Fe+Mg por malla (22 oxígenos), lo que las coloca en el límite de composición de las "fengitas". El valor medio de sus espaciados basales es de 9.990 Å, por lo que su grado de paragonitización es prácticamente nulo.

Los resultados de las medidas de algunos de los parámetros cristalográficos de las esmectitas se encuentran en la Tabla-3. Sus cristalinidades, medidas en función del índice de Biscaye, oscilan entre 0,56 y 0,70,

MUESTRA	V/P	$b_0$ (Å)	Fe+Mg
P2 - R	0.7	9.163	2.4
P2 - P	0.7	9.150	2.2
P2 - Ñ	0.6	9.151	2.2
P2 - J	0.56	9.151	2.2
$\bar{x}$	0.64	9.157	2.25

Tabla - 3: Parámetros cristalográficos de las Esmectitas (P2).

aumentando hacia el techo de la serie. Sus parámetros  $b_0$  presentan un valor medio de 9.153 Å, lo que equivale, según Desprairies (1983), a 2,25 átomos de Fe+Mg por semimalla, lo que las coloca dentro de las composiciones correspondientes a esmectitas trioctaédricas magnésicas. El test de Greene-Kelly puso de manifiesto su naturaleza saponítica. No obstante, en principio, no se debe excluir la posibilidad de la presencia adicional de esmectitas dioctaédricas, dada la interferencia que se produce entre las reflexiones 060 de estas y las de illitas normalmente presentes también en las muestras. En el caso de que así fuese, la esmectita dioctaédrica sería una beidellita.

La mineralogía del perfil de Mara está representada en la Figura-3. La muestra total está constituida por filosilicatos y dolomita como minerales mayoritarios y cuarzo como minoritario, excluyendo de esta consideración los niveles de silex. Ocasionalmente aparecen calcita y feldespatos.

La dolomita pasa de estar ausente en algunos niveles a constituir más del 80% en ocho de ellos, en alguno de los cuales sobrepasa el 90%, con un valor medio para toda la secuencia del 41%.

Los filosilicatos presentan variaciones similares aunque de signo opuesto, oscilando sus porcentajes entre menos del 5% y el 100% de la muestra, con un valor medio del 50%.

El cuarzo está presente en la mayoría de las muestras con valores que no superan el 5%, si bien en algunos niveles con sepiolita supera dicho valor llegando en un caso al 29%. Su valor medio es de 6%.

Los feldespatos sólo aparecen en algunas muestras con valores siempre inferiores al 10%, con una media del 1%.

La calcita es otro componente minoritario en el conjunto de la secuencia. Sólo aparece en

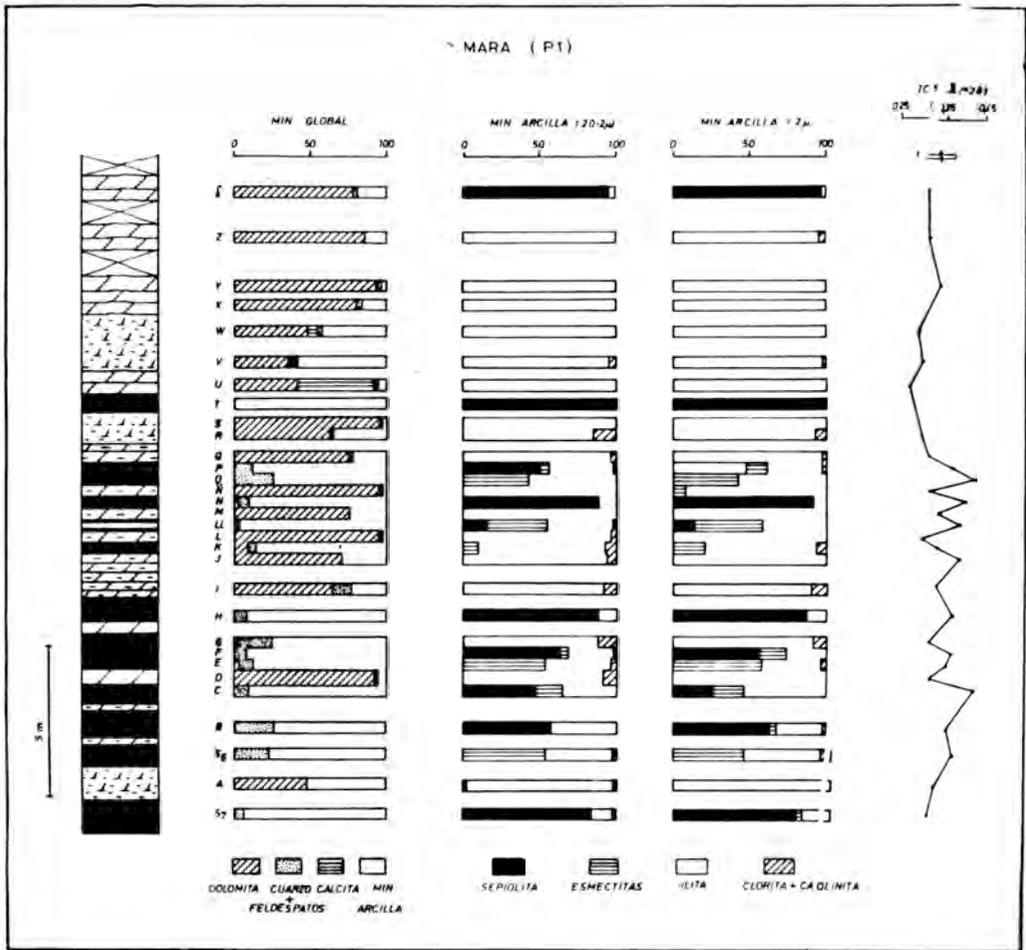


Figura - 3: Columna litológica y composición mineralógica del Perfil de Mara (P1). I.C. (índice de cristalinidad de las Iilitas) medidos en reflexiones a 5 Å.

tres muestras situadas en la parte superior del perfil, y en una de ellas representa el 52% de la misma; esta muestra está a techo de un nivel exclusivamente sepiolítico.

Entre estos minerales, las correlaciones con un nivel de significación elevado son las existentes entre dolomita y filosilicatos ( $r=-0,96$ ) y entre dolomita y cuarzo ( $r=-0,60$ ).

Las fracciones limo y arcilla presentan la siguiente asociación mineralógica: *ilita* ± *sepiolita* ± *esmeclita* ± *clorita* (Figura-3).

La *ilita* pasa de ser el único filosilicato presente en algunos niveles, normalmente en los más ricos en carbonatos, con valores en torno al 10% en algunas muestras ricas en sepiolita. Además no presenta variaciones especiales de una a otra fracción, situándose el contenido medio de ambas en el 68%.

La sepiolita se ha detectado en diez niveles, con porcentajes superiores al 85% en ambas fracciones en cinco de ellos. Por otra parte, si se pondera adecuadamente lo que estos valores representan en el conjunto de cada

muestra, se observa que en tres niveles representa más del 80% de la muestra total y otro nivel está constituido exclusivamente por sepiolita.

La esmectita sólo está presente en algunos niveles relacionados con los de sepiolita. En los niveles situados bajo los sepiolíticos es un constituyente mayoritario con porcentajes que oscilan entre el 43% y el 54%. Hacia el techo del perfil prácticamente desaparece de la asociación mineralógica y sus contenidos medios en las fracciones limo y arcilla son respectivamente del 7,5% y 9,4%.

La clorita es un componente minoritario en todo el perfil, alcanzando el 15% como valor máximo y con valores medios del 2,6% en la fracción limo y 1,6% en la fracción arcilla.

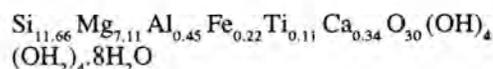
Entre estos minerales, las correlaciones con un nivel de significación elevado son las existentes entre la sepiolita e illita ( $r=-0,89$ ), entre sepiolita y esmectita ( $r=-0,72$ ) y la de la illita frente a la suma de sepiolita + esmectita ( $r=-0,81$ ).

Los resultados obtenidos en el estudio cristaloquímico de las illitas se recogen en la Tabla-4. Los índices de cristalinidad en la fracción limo oscilan entre 0,25 y 0,42 ( $^{\circ}2\theta$ ), con una media de 0,33, mientras que en la fracción arcilla son algo más elevados y su oscilación es también mayor, entre 0,30 y 0,50 ( $^{\circ}2\theta$ ), con un valor medio de 0,37. El parámetro  $b_0$  tiene como valores extremos 9.017 y 9.030 Å, con una media de 9.022 Å, a lo que corresponde un contenido medio de 0,79 átomos de Fe+Mg por 22 oxígenos. Los espaciados basales varían entre 9.967 y 9.998 Å, con una media de 9.981 Å, por lo que representan un grado de paragonitización prácticamente nulo.

En la Tabla-5 se presentan los valores de los parámetros cristaloquímicos de las esmectitas. En las muestras en donde son más abundantes sus índices de Biscaye tienen un

valor medio de 0,70, lo que representa una cristalinidad alta, mientras que cuando son componentes minoritarios se reduce sensiblemente dicho índice. Los efectos de difracción útiles para la determinación del  $b_0$  aparecen como una banda 0, 6, 33, lo que indica que se trata de esmectitas de composición heterogénea, con un valor medio del  $b_0$  de 9.146 Å, que permite clasificarlas como esmectitas magnésicas, con una media de 2,15 átomos de Fe+Mg por semimalla. El test de Geene-Kelly reveló que se trata de saponitas.

En la Tabla-6 se presentan algunos resultados del análisis químico de muestras del perfil de Mara. En general se ajustan bastante bien a las composiciones mineralógicas deducidas; efectivamente, algunas correlaciones entre elementos químicos y fases minerales son especialmente significativas, así la alúmina y la sepiolita presentan un  $r=0,97$ , frente al  $r=0,96$  de alúmina e illita; en el mismo sentido se comporta el potasio. En relación con el MgO, la correlación con sepiolita da un  $r=0,96$ , mientras que con la illita este valor es de  $-0,95$ . Teniendo en cuenta el número de muestras implicado en las correlaciones, su grado de significación es del orden del 1% $_{\infty}$ . Finalmente, como en una de esas muestras los datos de difracción sólo revelaban la presencia de sepiolita (P1-T), se ha procedido al cálculo de su fórmula mineralógica, que es la siguiente:



En esta fórmula quedan sin ajustar pequeñas cantidades de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Estas cantidades, presentes en exceso en el análisis, podrían corresponder a la existencia de sílice libre u otras fases no detectables por difracción dada su escasez.

#### 4. Discusión

La comparación de los resultados obtenidos

MUESTRA	I.C. (*2 $\theta$ )		$d_{002}$ (Å)	$b_0$	Na/Na+K	Fe+Mg	Si
P1- $\delta$	0.30	0.40	9.990	9.017	-	0.67	12.5
P1-Z	0.30	0.38	9.990	9.023	-	0.82	12.5
P1-Y	0.33	0.46	9.976	9.027	-	0.92	12.8
P1-X	-	-	9.967	-	-	-	13.0
P1-W	0.27	0.33	9.967	9.025	0.01	0.87	13.0
P1-V	0.28	0.32	9.978	9.024	-	0.85	12.7
P1-U	0.25	0.38	9.978	9.027	-	0.92	12.7
P1-T	-	-	9.986	9.017	-	0.67	12.5
P1-S	-	-	9.971	9.023	-	0.82	12.9
P1-R	0.28	0.34	9.976	9.030	-	1.00	12.8
P1-Q	0.30	0.32	9.967	9.023	0.02	0.82	13.0
P1-P	0.36	0.40	9.978	9.023	-	0.82	12.7
P1-O	0.42	0.50	9.998	9.017	-	0.67	12.3
P1-N̄	0.30	0.40	9.978	9.023	-	0.82	12.7
P1-N	0.40	0.40	9.986	9.023	-	0.82	12.5
P1-M	0.32	0.40	9.986	9.023	-	0.82	12.5
P1-LL	0.38	0.39	9.988	9.017	-	0.67	12.5
P1-L	0.28	0.34	9.978	9.017	0.01	0.67	12.7
P1-K	0.32	0.40	9.980	9.016	-	0.65	12.7
P1-J	0.38	0.40	9.988	9.017	-	0.67	12.5
P1-I	0.32	0.38	9.969	9.023	0.02	0.82	12.9
P1-H	0.36	0.40	9.978	9.023	-	0.82	12.7
P1-G	0.30	0.38	9.980	9.017	-	0.67	12.7
P1-F	0.36	0.43	9.984	9.020	-	0.75	12.6
P1-E	0.35	0.38	9.978	9.023	-	0.82	12.7
P1-D	0.30	0.30	9.978	9.026	-	0.90	12.7
P1-C	0.35	0.38	9.976	9.023	-	0.82	12.8
P1-B	0.35	0.38	9.980	9.024	-	0.67	12.7
P1-S6	0.36	0.40	9.996	9.017	-	0.67	12.3
P1-A	0.32	0.36	9.998	9.020	-	0.75	12.3
P1-S7	0.30	0.34	9.986	9.030	-	1.00	12.5
$\bar{x}$	0.33*	0.37**	9.981	9.022	-	0.79	12.66

Tabla - 4: Parámetros cristaloquímicos de las Ilitas (P1).

en cada serie pone de manifiesto que sus distintas posiciones geográficas van acompañadas de diferencias en la composición mineralógica que, en principio, parecen reflejar variaciones en el carácter del ambiente de depósito.

El análisis ponderado de la mineralogía del perfil de Orera y sus correlaciones, ponen de manifiesto que las fases dominantes son dolomita e illita, con una correlación negativa de elevado nivel de significación. Por otra parte, las relaciones entre los parámetros

MUESTRA	V/P	$b_0$ (Å)	Fe+Mg
P1 - P	0.54	9.143	2.1
P1 - O	0.76	9.139	2.1
P1 - LL	0.67	9.164	2.4
P1 - K	0.42	9.144	2.1
P1 - F	0.46	9.125	1.9
P1 - E	0.64	9.137	2.0
P1 - C	0.58	-	-
P1 - S6	0.75	9.154	2.2
$\bar{x}$	0.60	9.146	2.15

Tabla - 5: Parámetros cristaloquímicos de las Esmectitas (P1).

ANÁLISIS QUÍMICOS (%)									
P-1	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
Δ	10.73	1.79	0.57	0.00	25.46	19.48	0.22	0.10	42.26
T	58.29	2.32	1.24	0.62	1.73	22.21	0.13	0.15	14.06
P	55.88	20.57	4.65	0.28	1.30	5.38	0.31	1.65	10.46
F	57.81	14.79	4.51	0.67	0.63	10.91	0.30	1.30	9.34
B	58.06	14.85	4.11	0.34	0.32	10.58	0.24	1.31	10.50

Tabla - 6: Análisis químico de muestras del perfil de Mara.

cristaloquímicos de las illitas de los sedimentos de la cuenca y los de las micas de las pizarras paleozoicas revelan el carácter heredado de aquellas. En efecto, sus índices de cristalinidad, medidos en la fracción limo, no difieren prácticamente de los de las micas del área fuente inmediata, lo que sugiere que los procesos de erosión y transporte no las han afectado notablemente. Únicamente se observa una ligera disminución en el parámetro  $b_0$  y un ligero incremento de los valores del espaciado basal. La modificación del  $b_0$  posiblemente está relacionada con la pérdida del Fe+Mg en la capa octaédrica, como consecuencia de los incipientes procesos de meteorización. Respecto al espaciado basal, en la meteorización lo normal es que disminuya su valor a causa de la pérdida del K, pero en este caso el aumento en dicho parámetro podría justificarse por la sustitución del K por H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, efecto que hace crecer el

espaciado basal de la illita y que es consecuencia del proceso sedimentario. De cualquier forma es evidente que se trata de minerales heredados, como, lógicamente, también deben serlo el cuarzo, los feldespatos y la clorita, que asimismo se correlacionan negativamente con la dolomita.

En este perfil, dolomita y esmectitas serían minerales de neoformación, lo que reflejaría el carácter alcalino del medio de depósito y la elevada relación Mg/Ca de las aguas. No obstante, es importante reseñar que las esmectitas sólo están presentes en algunos niveles y en pequeños porcentajes, correlacionándose negativamente con la dolomita. Las esmectitas presentan cristalinidades elevadas y parámetros  $b_0$  correspondientes a fases trioctaédricas, apareciendo en general en niveles con poca dolomita; consecuentemente cabe pensar que la

formación de uno u otro mineral se produjo en un medio rico en Mg con fluctuaciones en las concentraciones de sílice y  $\text{CO}_2$ . Este mecanismo de precipitación ha sido descrito detalladamente por Khoury et al. (1982) en el desierto de Amargosa y generalizado por Darragi y Tardy (1987).

En el sector de Mara se aprecian diferencias significativas, dada la aparición de sepiolita y la mayor abundancia de esmectitas. Destacan las asociaciones, en distintos niveles, de sepiolita con cuarzo o con esmectita. La dolomita vuelve a correlacionarse negativamente con el resto de las fases de las muestras. Su correlación negativa con la ilita se explica con los argumentos expuestos anteriormente. Además de la ilita, son minerales heredados los feldspatos, clorita y cuarzo, si bien no se debe excluir la posibilidad de que parte de este último sea de neoformación, probablemente relacionada con procesos diagenéticos, siendo significativos a este respecto los lentejones de chert intercalados en la serie. No obstante, de acuerdo con Velde (1985), las paragénesis sepiolita-esmectita de una parte y sepiolita-sílice libre de otra, indicarían fluctuaciones de la actividad de la sílice en el medio de depósito. Los procesos diagenéticos de formación del cuarzo probablemente corresponderían al envejecimiento de esta sílice.

Por otra parte, sepiolita y esmectita se correlacionan negativamente con ilita, con dolomita y entre sí. La correlación con ilita se justifica por el carácter heredado de esta, por lo que tanto esmectita como sepiolita serían de neoformación. En efecto, las esmectitas tienen cristalinidades elevadas, son triocotáedricas magnésicas, fundamentalmente saponitas, a las que, dada su ausencia en el área fuente, habría que considerar como originadas por procesos similares a los descritos en la génesis de las esmectitas del perfil de Orera.

En cuanto a la sepiolita, parece haber acuerdo

general entre los investigadores que estudian sus depósitos respecto a que su presencia en cuencas de este tipo, lacustres, evaporíticas, se debe a precipitación directa a partir de una solución. Los datos experimentales sobre su síntesis en condiciones superficiales (Siefert, 1962; Wollast et al., 1968; La Iglesia, 1978), indican que para su precipitación se requiere una solución alcalina ( $\text{pH} \geq 8$ ), una concentración de sílice en la solución acuosa controlada por la presencia de sílice amorfa (20-150 ppm) y altas concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$ , condiciones estas que pueden alcanzarse en ambientes evaporíticos muy alcalinos, donde es normal que se forme junto a dolomita, como sucede en nuestro caso.

## 5. Bibliografía

- ALONSO, J.J. y GALVAN, J. (1961).- Nota sobre la presencia de sepiolita en las Cuencas del Duero y Ebro. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G)*, 59, 167-172.
- ALONSO, J.J. (1970).- Sedimentos y suelos españoles con sepiolita o atapulgita. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G)*, 68, 119-130.
- BARAHONA, E. (1974).- Arcillas de la drillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Univ. Granada. 398 p.
- DARRAGI, F. y TARDY, Y. (1987).- Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. *Chem. Geol.*, 63, 59-72.
- DESPRAIRIES, A. (1983).- Relation entre le parametre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application a l'étude des sediments. *Clay Min.*, 18, 165-175.
- GONZALEZ, I. y GALAN, E. (1984).- Mineralogía de los materiales Terciarios del

- área de Tarazona-Borja-Ablitas. (Depresión del Ebro). *Est. Geol.*, 40, 115-128.
- GONZALEZ LOPEZ, J.M.; GONZALEZ MARTINEZ, J.; FERNANDEZ-NIETO, C. y LOPEZ AGUAYO, F. (1986).- Mineralogía de los niveles pelíticos del Cámbrico de la Ibérica en la zona de Jarque (Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 9, 283-290.
- GUIDOTTI, C.V. (1984).- Micas in metamorphic rocks. In S.W. Bailey (ed) *Micas. Reviews in Mineralogy*, 13, 357-467.
- HUERTAS, F.; LINARES, J. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1970).- Clay mineral geochemistry in basic sedimentary environments. *Proc. Reun. Hisp-Belga. Min. Arc.*, 211-214.
- HUERTAS, F.; LINARES, J. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1974).- Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. II. Cuencas del Guadalquivir, Ebro y Depresión de Granada. III. Consideraciones genéticas. *Est. Geol.*, 30, 359-366.
- KHOURY, H.N.; EBERL, D.D. y JONES, B.F. (1982).- Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Min.*, 30, 327-336.
- LA IGLESIA, A. (1978).- Síntesis de la sepiolita a temperatura ambiente por precipitación homogénea. *Bol. Geol. Min.*, 89-III, 258-265.
- LOTZE, F. (1928).- Über analogien zwischen den Faziesverhältnissen des Tertiärbeckens von Calatayud (Spanien) und des deutschen Zechsteinbeckens. *Z. Deutsch. Geol.Ges.*, 80p. 151.
- LOTZE, F. (1929).- Stratigraphie und Tektonik des keltiverischen Grudgerbirges (Spanien). *Abh. Ges. Wiss. Göttingen.*, 14, 2, 320p.
- PALOMO, I. (1987).- Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico inferior de las Cordilleras Béticas (S.E. de España). Tesis Univ. Granada., 344p.
- PINILLA, A. (1966).- Estudio sedimentológico de la zona aragonesa de la cuenca Terciaria del Ebro. Tesis Univ. Madrid.
- SCHULTZ, L.G. (1964).- Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 391-C, 1-31.
- SIFFERT, B. (1962).- Quelques reactions de la silice en solution: la formation des argilles. *Mem. Serv. Carte. Geol. Alsace-Lorraine.*, 21, 85p.
- VELDE, B. (1985).- Clay minerals: A Physico-Chemical Explanation of their Occurrence. Elsevier. Amsterdam. 427 p.
- WOLLAST, R.; MACKENZIE, F.T. y BRICKER, D.P. (1968).- Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth surface conditions. *Am. Min.*, 53, 1645-1661.

## ELEMENTOS TRAZA Y PARAMETROS CRISTALINOS EN CASITERITAS COMO INDICADORES DE PROCEDENCIA: APLICACION A LA ZONA DE GOLPEJAS (SALAMANCA).

Rafael FORT GONZALEZ (\*) y Manuel BUSTILLO REVUELTA (\*\*)

(\*) Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. 28040 Madrid.

(\*\*) Departamento de Petrología y Geoquímica. 28040 Madrid.

**Abstract.-** A geochemical study of the detrital cassiterites included in the recent alluvial deposits in the vicinity of the Golpejas mineralisation was undertaken for the following reasons:(1) the further understanding of the geochemical patterns;(2) the application of these patterns as a guide to provenance studies.

The results show that minor and trace elements contents in the cassiterites from Regato de los Lentiscos are similar to those obtained for the cassiterites from the Golpejas mineralisation. Otherwise, Ta, Nb, and Fe concentrations in cassiterites from Tirados de la Vega are clearly lower than those from Regato de los Lentiscos and Golpejas mineralisation cassiterites. This pattern is also present in other elements (Ga, Co, Zn, Al, Si, and Pb), although the contents are only slightly lower. These minor and trace element concentrations let us to affirm that the source rock of the two types of detrital cassiterites is different. A comparative study in Ta, Nb, and Fe concentrations of both types of detrital cassiterites versus Golpejas mineralisation and associated stanniferous vein cassiterites shows very clearly that Regato de los Lentiscos cassiterites come from Golpejas mineralisation and Tirados de la Vega cassiterites come from associated stanniferous veins. So, we can conclude that studies of minor and trace element

concentrations can be a useful tool in solving provenance problems. Unit cell studies of different cassiterites corroborate these conclusions.

**Key words:** Cassiterite, provenance, trace elements, unit cell, Salamanca.

**Resumen.-** Se ha realizado un estudio geoquímico de las casiteritas incluidas en los depósitos aluviales recientes cercanos a las mineralizaciones de Golpejas (Salamanca) con los siguientes objetivos: (1) el establecimiento de los esquemas de comportamiento geoquímico; (2) la aplicación de estos esquemas como guía para estudios de procedencias. Los resultados muestran que los contenidos en elementos traza en las casiteritas del Regato de los Lentiscos son similares a los obtenidos en las casiteritas del yacimiento granítico de Golpejas. En las casiteritas de Tirados de la Vega el contenido en Ta, Nb y Fe es muy inferior al que se obtiene para las otras casiteritas detríticas. Este menor contenido en elementos traza también se detecta, pero en menor cuantía, para el Ga, Co, Zn, Al, Si y Pb. El estudio comparado de los contenidos de Ta, Nb y Fe en los dos tipos de casiteritas detríticas y las casiteritas del yacimiento de Golpejas y de los filones estanníferos, muestra muy claramente la afinidad que tienen las casiteritas del Regato de los Lentiscos con las de tipo granítico y las existentes en las proximidades

de Tirados de la Vega con las de tipo filoniano. El estudio de los parámetros cristalinicos de las distintas casiteritas confirma estas conclusiones.

**Palabras claves:** Casiterita, procedencia, elementos traza, parámetros cristalinicos, Salamanca.

### 1. Introducción y objetivos

La determinación de la procedencia de los minerales pesados existentes en los depósitos detríticos de una región es de gran interés en el campo de la prospección de yacimientos, puesto que puede detectar la existencia de una roca origen no conocida hasta la actualidad y con un cierto interés minero. El conocimiento de la procedencia de los minerales puede servir también como guía de prospección al permitir discriminar las anomalías definidas en las primeras etapas de la investigación.

El área de origen de los minerales pesados puede ser determinada por medio de los estudios varietales que caracterizan a ciertas especies minerales con la roca de la que proceden. Los métodos más habituales son los que se basan en las propiedades ópticas de los minerales como son el color, tamaño, forma, zonalidad, transparencia, etc. (Krynine, 1946; Vitanage, 1957; McDonald, 1968; etc.). Otras técnicas utilizadas para algunas especies minerales determinadas son las de catodoluminiscencia (Smith y Stenstrom, 1965); geoquímica (Cawood, 1983; Morton, 1985; etc.); geocronología (Fitch et al., 1966; Schärer y Allegre, 1982; Hurford et al., 1984).

De todos los minerales detríticos que presentan un interés económico es quizás la casiterita del que se tiene un mayor conocimiento de la relación que existe entre sus propiedades y la roca origen de la que proceden. Así el color de las casiteritas ha sido estudiado por Goncharov y Friatov (1971); Ivanov et al. (1979); Swart y Moore

(1982); Murciego et al. (1986); y el hábito cristalino por Miyahisa (1968); Goncharov y Friatov (1971); Cook (1977) y Murciego et al. (1986). Es sin embargo, el contenido en elementos menores y traza el que puede dar una información mayor sobre su procedencia, al tener un significado genético importante. Los autores que han trabajado el tema han preconizado su interés, pudiéndose destacar a Dudykina (1959), Stevenson y Taylor (1973), Haapala (1983), Moore y Howie (1979), Hall y Ribbe (1971), Peuraniemi y Heinänen (1985) y Murciego et al. (1986). A su vez, el contenido en ciertos elementos traza afecta a los parámetros cristalinicos, tal como han indicado Walia (1971, en Clark et al., 1976) y Clark et al. (1976).

Los objetivos de este trabajo se centran en la caracterización geoquímica y de los parámetros cristalinicos en las casiteritas detríticas existentes en los aluviones recientes próximos al yacimiento primario de Golpejas, con el fin de confirmar la posible existencia de casiteritas procedentes de filones estanníferos.

### 2. Casiteritas de la región de Golpejas

Las casiteritas estudiadas en este trabajo pertenecen a los aluviones que se localizan en las proximidades del yacimiento estannífero de Golpejas, situados en el centro norte de la provincia de Salamanca (Fig. 1). En estos depósitos detríticos se detectaron durante una campaña de prospección mineralométrica dos anomalías de casiteritas, una en el denominado Regato de los Lentiscos, próximo al yacimiento primario de Golpejas, y la otra al sur del pueblo de Tirados de la Vega (Fort, 1985; Fort y Gonzalo, 1987). Esta última anomalía presentaba unas características que hacían pensar que su origen no era producto del aporte del granito albítico que constituye el yacimiento de Golpejas.

#### *Regato de los Lentiscos*

Las casiteritas existentes en los aluviones de

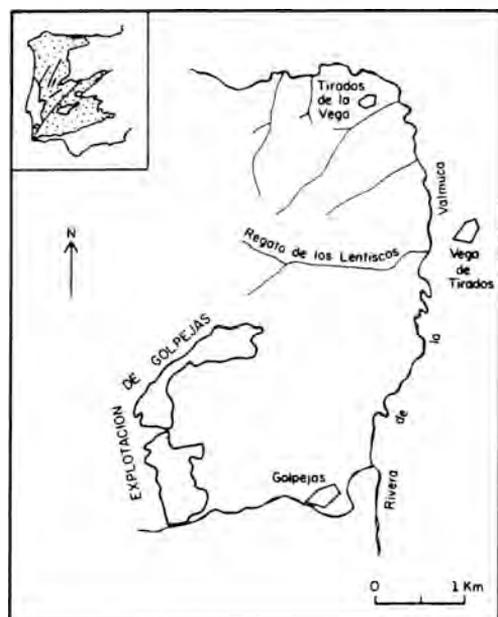


Figura 1- Situación del área estudiada.

este sector, situado al N-NE del yacimiento primario de Golpejas, están asociadas con hematites, goethitas, limonita, mica, turmalina, ilmenita, circón, distena, granates, tantalita y andalucita, presentando un tamaño medio de 0,38 mm. y un centil de 0,61 mm. La morfología de los granos de casiterita es subredondeada, con un índice de Krumbein y Sloss (1955) de 0,64 para la redondez y 0,65 para la esfericidad.

#### *Tirados de la Vega*

Al sur de Tirados de la Vega existe un alto contenido de casiterita en los aluviones de los arroyos que drenan hacia el río Tormes. Estas casiteritas están asociadas con hematites, goethita, limonita, micas, ilmenita, turmalina, circón, granates, distena, andalucita y oro. El tamaño medio de estas casiteritas es de 0,52 mm. y el centil de 1,05 mm. Su morfología es subangular con un índice de redondez de 0,47 y de esfericidad de 0,58. Atendiendo a las características granulométricas, Fort (1987) estableció su origen

filoniano.

#### *Yacimiento primario de Golpejas*

La mineralización de Sn del yacimiento de Golpejas pertenece a una diseminación intragranítica asociada a una cúpula albítica. Localmente presenta procesos de greisenización y caolinitización. Este cuerpo apogranítico, así como la roca caja, se encuentran atravesados por pequeños filones de cuarzo que contienen casiterita con pequeñas cantidades de sulfuros. La casiterita está asociada a otras especies de minerales pesados como apatito, turmalina, circón, berilo, topacio, rutilo, tapiolita, óxidos de hierro, piritita, calcopirita y ambligonita (Arribas et al., 1982). El tamaño medio de las casiteritas existentes en el yacimiento es de 0,27 mm. y su tamaño máximo próximo a 0,78 mm. El índice de redondez es muy bajo (0,1), siendo muy angulosas, con hábito piramidal y macla en codo y con un índice de esfericidad de 0,6-0,8.

### 3. Metodología

Se obtuvieron concentrados de casiteritas detríticas del Regato de los Lentiscos y de los aluviones recientes existentes al sur de Tirados de la Vega, así como de las casiteritas presentes en el granito de Golpejas. Estas casiteritas fueron concentradas en el campo siguiendo la técnica de bateo de 10 litros de muestra, con posterior tamizado, en el cual la fracción inferior a 1 mm. fue sometida a separaciones densimétricas por medio de Bromoformo e Ioduro de metileno, así como a separaciones electromagnéticas. En la fracción diamagnética se concentró la casiterita de forma manual para obtener un concentrado con una riqueza de casiterita próxima al 99%, pureza que fue testificada por D.R.X.

Cada uno de los concentrados obtenidos fueron divididos en dos submuestras para llevar a cabo en cada una de ellas el análisis

químico y el análisis de los parámetros cristalográficos de las casiteritas. El análisis de elementos menores se realizó por medio de la Fluorescencia de Rayos X utilizando patrones de naturaleza similar y determinando un total de 18 elementos. Los parámetros cristalinicos de las casiteritas estudiadas fueron determinados por D.R.X. utilizando como patrón interno la fluorita.

#### 4. Geoquímica de las casiteritas

##### *Casiterita granítica y filoniana*

Las concentraciones de Nb y Ta en las casiteritas son muy buenos indicadores del origen de éstas. Para la mayoría de los

autores (Dudykina, 1959; Stevenson y Taylor, 1973; Haapala, 1983; etc.), la presencia de estos elementos es mayor en las casiteritas que tienen su origen en pegmatitas y en greisen, mientras que los contenidos menores lo presentan las casiteritas procedentes de yacimientos de sulfuros. Los valores obtenidos para nuestras muestras de casiteritas no detríticas coinciden con estos autores al tener las de diseminación en granitos un contenido en Ta de 2,34% y en Nb de 1,55% y las de los filones de 0,62% y 0,83%, respectivamente (tabla 1). Estos resultados no coinciden con Murciego et al. (1986), para los cuales las casiteritas filonianas presentan un mayor enriquecimiento de Nb y Ta que las de origen granítico.

#### GEOQUIMICA DE LAS CASITERITAS DE GOLPEJAS

	GRANITO		FILONES		RTO DE		TIRADOS	
	GOLPEJAS		CUARZO		LENTISCOS		LA VEGA	
	X	$\sigma$	X	$\sigma$	X	$\sigma$	X	$\sigma$
Al	1.213	228	765	203	1.160	192	893	247
Si	1.590	1.050	710	320	1.390	643	703	276
Ti	933	873	4.210	1.320	1.630	610	12.766	11.700
V	<10		<10		<10		12	2
Cr	<10		<10		<10		11	1
Mn	1.235	817	290	110	856	315	155	66
Fe	10.130	464	4.860	180	8.535	324	6.500	163
Co	57	49	<10		46	32	<10	
Zn	52	22	43	6	45	17	21	6
Ga	69	23	40	10	72	28	12	2
As	<50		<50		<50		<50	
Sr	562	40	630	20	602	30	635	12
Y	38	5	25	6	35	6	20	7
Zr	118	69	982	313	410	215	662	539
Nb	11.550	2.575	8.250	1.035	4.350	1.425	7.749	1.729
Ta	23.400	6.200	6.200	955	18.235	2.630	6.200	1.098
Pb	74	50	40	10	35	20	36	10
Th	31	9	50	10	40	9	42	5

contenidos expresados en ppm.

Otro elemento de gran interés para conocer el origen de las casiteritas es el titanio. Dudykina (1959) establece que los valores más altos de Ti se encuentran también en yacimientos pegmatíticos y de greisen, con valores medio de 7.500 ppm, mientras que en los de origen filoniano su valor medio es inferior (3.500 ppm). Por el contrario, Stevenson y Taylor (1973) indican que las casiteritas de origen filoniano tienen una concentración mayor en titanio que las procedentes de greisen graníticos. Esta última afirmación coincide con los resultados obtenidos en las casiteritas de Golpejas, al presentar las existentes en el granito un contenido medio de 933 ppm, mientras que las de los filones tienen un valor medio de 12.766 ppm, contenido ligeramente elevado si se compara con los indicados por los autores citados, pero posible si se tiene en cuenta la naturaleza isoestructural del  $TiO_2$  y  $SnO_2$ , que hace posible la incorporación de Ti dentro de la estructura de la casiterita (Taylor, 1979).

El Fe y el Mn diferencian claramente a las casiteritas analizadas y pueden ser utilizados como indicadores de procedencia. Las casiteritas de origen granítico tienen un contenido medio más elevado en ambos elementos que el que presentan las casiteritas de origen filoniano, teniendo unas bajas desviaciones standard en dichos valores. Por el contrario, el Zr, a pesar de que puede diferenciar ambos tipos de casiteritas, tiene que ser tratado con precaución puesto que presenta altos valores de la desviación standard, especialmente en los de origen filoniano.

Dudykina, 1959 y Stevenson y Taylor, 1973, afirman que existe una mayor concentración en elementos menores y traza en las casiteritas existentes en las rocas de naturaleza magmática de alta temperatura, principalmente pegmatitas y granitos (Dudykina, 1959 y Stevenson y Taylor, 1973). Esto coincide con nuestros resultados, puesto que existe un mayor contenido en Al, Si, Mn, Fe,

Co, Zn, Ga, Y, Nb, Ta y Pb. Únicamente la presencia de Ti, Sr y Th es mayor en las rocas filonianas con respecto a las graníticas, según se observa en la Tabla 1. Otros elementos analizados como Cr, V y As no han permitido obtener resultados puesto que presentan valores por debajo de los límites de detección de la técnica empleada.

#### *Casiteritas detríticas*

El contenido geoquímico de las distintas casiteritas detríticas analizadas permite diferenciarlas y definir la rocas origen de la que proceden. Las casiteritas del Regato de los Lentiscos presentan unos contenidos bajos en elementos traza, muy similares a los obtenidos para las casiteritas del yacimiento primario. Como tendencia general, existe una disminución en el contenido de todos los elementos en las casiteritas detríticas del Regato de los Lentiscos con respecto a los existentes en el granito de Golpejas (Tabla 1), disminución producida por el aporte de casiterita procedente de filones que presentan un menor contenido en elementos traza.

En las casiteritas de Tirados de la Vega el contenido en Ta, Nb, y Fe es muy inferior al que se obtienen para las casiteritas del Regato de los Lentiscos y del yacimiento granítico. El menor contenido en elementos traza también se observa, pero en menor cuantía, para el Ga, Co, Zn, Al, Si y Pb. Otros elementos como Sr, Th, Y son muy similares para los distintos tipos de casiteritas si bien en los del Regato de los Lentiscos el contenido en Sr y Th es ligeramente inferior que para los de Tirados de la Vega, al contrario de lo que pasa con el Y que es ligeramente superior. Estos resultados geoquímicos corroboran que las casiteritas del Regato de los Lentiscos proceden del aporte del granito estannífero de Golpejas, al presentar unos contenidos en elementos menores y traza muy similares. A su vez las casiteritas de Tirados de la Vega tienen contenidos geo-

químicos muy diferentes a los anteriores. Estas casiteritas, atendiendo a su contenido geoquímico, proceden de los filones de cuarzo que se encuentran en las proximidades de las cabeceras de estos arroyos.

El estudio comparado de los contenidos de Ta, Nb, y Fe en los dos tipos de casiteritas detríticas y las casiteritas del yacimiento granítico y de los filones estanníferos, muestran muy claramente la afinidad que tienen las casiteritas del Regato de los Lentiscos con las de origen granítico y las existentes en las proximidades de Tirados de la Vega con los de origen filoniano (Figura 2).

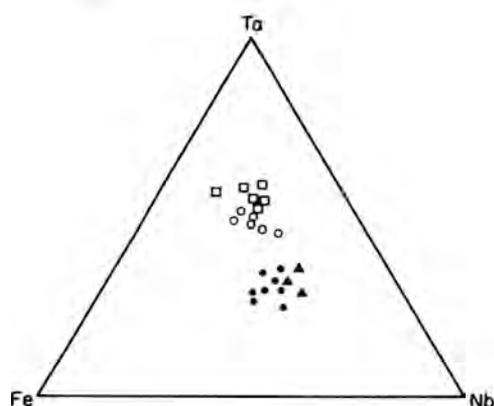


Figura 2- Diagrama triangular Fe-Ta-Nb. Cuadrados: Casiteritas del granito de Golpejas. Triángulos: Casiteritas filonianas. Círculos Blancos: Casiteritas detríticas del Regato de los Lentiscos. Círculos Negros: Casiteritas detríticas de Tirados de la Vega.

### 5. Parámetros cristalinios

Los parámetros cristalinios de las distintas casiteritas existentes en la región de Golpejas están indicados en la Tabla 2. Se puede apreciar como las casiteritas de origen filoniano presentan unos parámetros  $a$  y  $c$  más elevados dando un volumen de celdilla superior a los que presentan las casiteritas de origen granítico. En general, los parámetros

encontrados en las casiteritas graníticas son similares a los dados por Wychoff (1963) para casiteritas de tipo sintético ( $a = 3,73727$  y  $c = 3,186383$ ). Por el contrario, estos valores presentan variaciones en la tercera e incluso segunda cifra decimal para las casiteritas filonianas en el parámetro  $a$ , mientras que para el  $c$  el valor obtenido es muy similar al dado por el Committee on power diffraction standards (Berry, 1974), que es de  $c = 3,1888$ .

PARAMETROS CRISTALINIOS DE LAS CASITERITAS DE GOLPEJAS

	a	c	c/a
GRANITO	4,7375	3,1864	0,6726
GOLPEJAS			
FILONES DE CUARZO	4,7400	3,1889	0,6727
REGATO DE LENTISCOS	4,7380	3,1866	0,6726
TIRADOS DE LA VEGA	4,7402	3,1878	0,6725

Las variaciones en los parámetros cristalinios de las casiteritas viene dado por el origen genético de estas. Miyahisa (1968) establece que el parámetro  $a$  y  $c$  de la celdilla de las casiteritas de una génesis de alta temperatura es de 4,736-4,739 y 3,183-3,190 respectivamente y su relación  $c/a = 0,679$ , mientras que las que tienen un origen de baja temperatura sus parámetros oscilan entre 4,738 y 4,742 para  $a$  y 3,184-3,187 para  $c$ , siendo su relación  $c/a = 0,672$ . Estos datos coinciden con nuestros resultados para las casiteritas graníticas y filonianas de Golpejas y confirman la procedencia granítica de las casiteritas del Regato de los Lentiscos y la procedencia filoniana de las existentes en los arroyos de Tirados de la Vega.

Los resultados obtenidos difieren de los aportados por Murciego et al. (1987) para las casiteritas graníticas y filonianas de Golpejas. Estos autores establecen una disminución de los parámetros cristalinios con respecto a las casiteritas sintéticas, producido princi-

palmente por la presencia de Nb y Ta en sustitución isomórfica en la red. Los contenidos geoquímicos obtenidos en nuestras casiteritas muestran que las de origen granítico son las que tienen un mayor porcentaje en Nb y Ta, así como un volumen de la celdilla menor, producido por una disminución de sus parámetros a y c. Clark et al. (1976), establecen que la presencia de Fe y Ti afecta en forma negativa las dimensiones de la celda. En nuestras muestras, los contenidos más altos de Ti se encuentran en las casiteritas de origen filoniano, es decir, en las que presentan un tamaño de celda mayor.

## 6. Conclusiones

- De todos los elementos analizados, los que mejor permiten determinar la procedencia de las casiteritas detríticas son el Ta, Nb, Ti, Fe, Mn, y en menor medida Co y Ga.

- El mayor contenido de Al, Si, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Y, Nb, Ta y Pb se encuentra en las casiteritas existentes en las rocas graníticas, mientras que las procedentes de las rocas filonianas únicamente presentan una mayor concentración en Ti, Sr y Th.

- Las casiteritas de origen filoniano existentes en Golpejas tienen un volumen de celdilla mayor que las de origen granítico.

- Los contenidos geoquímicos y los parámetros cristalinos estudiados en las casiteritas de Golpejas, indican que las de tipo detrítico existentes en los aluviones de Tirados de la Vega tienen un origen filoniano mientras que las casiteritas detríticas del Regato de los Lentiscos proceden del aporte del granito estannífero de Golpejas.

## Referencias Bibliográficas

ARRIBAS, A.; GONZALO, F. e IGLESIAS, M. (1982): Génesis de una mineralización asociada a una cúpula granítica: El yacimiento de estaño de Golpejas (Salamanca).

*Cuad. Lab. xeol. Laxe*, 3, 563-59.

BERRY, L.G. (1974): Index diffraction data for minerals. Publ. Joint Committee on Power diffraction Standards. L.G. Berry (ed.). 833 pag.

CAWOOD, P.A. (1983): Modal composition and detrital clinopyroxene geochemistry of lithic sandstones from the New England Fold Belt (East Australia): A Paleozoic foreare terrane. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 94, 1199-1214

CLACK, A.M.; FEJER, E.E.; DONALDSON, J.D. y SILVER, J. (1976). The <sup>119</sup>Sn Mossbauer spectra, cell dimensions and minor element contents of some cassiterites. *Mineral. Mag.*, 40, 895-898

COOK, R.B. (1977). Morphology and occurrence of Bolivian cassiterite. *Mineral. Record*, 52-57.

DUDYKINA, A.S. (1959). Paragenetic associations of element admixtures in cassiterite of different genetic types of tin ore deposits. *Mineral. Abstracts*, 15, 105.

FITCH, F.J.; MILLER, J.A. y THOMPSON, D.B. (1966). The palaeogeographic significance of isotopic age determinations on detrital micas from the Triassic of the Stockport-Macclesfield district, Cheshire, England. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2, 281-312.

FORT, R. (1985). Prospección de placeres estanníferos en las áreas de Fuentes de Oñoro y Golpejas (Provincia de Salamanca). Tesis Doctoral, Univ. Complutense, Madrid (inédita). 493 pp.

FORT, R. (1987). Origen de las casiteritas detríticas en los aluviones recientes de Tirados de la Vega-Golpejas (Salamanca). *Estudios Geológicos*, 43, 1-9.

- FORT, R. y GONZALO, F. (1987). Prospección a la batea en los alrededores del yacimiento estannífero de Golpejas (Salamanca). *Rev. de Mate. y Proc. Geol.*, 5, 87-105.
- GONCHAROV, G.N. y FILATOV, S. K. (1971). The typical structural features of cassiterite from Sherlovaya Gora. *Geochem. International*, 8, 268-275.
- HAAPALA, I. (1983). Composition of cassiterite and its application in geochemical prospecting. In: Bjorklund y Koljonen (Edit.). 10th International Geochemical Exploration Symposium, Finland, 35-36.
- HALL, M.R. y RIBBE, P.H. (1971). An electron microprobe study of luminescence center in cassiterite. *Amer. Mineral.*, 56, 31-45.
- HURFORD, A.J.; FITCH, F.J. y CLARKE, A. (1984). Resolution of the age structure of the detrital zircon population of two lower Cretaceous sandstone from the Weald of England by fission track dating. *Geol. Mag.*, 121, 269-396.
- IVANOV, O.P. (1979). Variation in composition and properties of a natural cassiterite crystal during growth. *Geochemistry*, 251, 153-156.
- KRUMBEIN, W.C. y SLOSS, L. (1955). Stratigraphy and sedimentation. Ed. Freeman. 497 pp.
- KRYNINE, P.D. (1946). The tourmaline group in sediments. *J. Geol.*, 54, 65-87.
- MCDONALD, B.C. (1968). Composition of some garnets used in provenance studies of tills. *J. Sed. Petrol.*, 956-957.
- MIYAHISA, M. (1968). Lattice constants of cassiterites. *Mineral. Abstracts*, 19, 141.
- MOORE, F. y HOWIE, S. (1979). Geochemistry of some cornubian cassiterites. *Mineralium Deposita*, 14, 103-107.
- MORTON, A.C. (1985). A new approach to provenance studies: electron microprobe analysis of detrital garnets from Middle Jurassic sandstones of the northern North Sea. *Sedimentology*, 32, 553-566.
- MURCIEGO, A.; GARCIA SANCHEZ, A. y MARTIN POZAS, J.M. (1985): Distribución de elementos menores y trazas en casiteritas de distintos tipos de yacimientos españoles. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 9, 161-175.
- MURCIEGO, A.; MARTIN POZAS, J.M. y GARCIA SANCHEZ, A. (1986): Parámetros cristalinos de exasiteritas de yacimientos españoles. *Boletín Soc. Esp. Mineral.*, 9, 217-224.
- PEURANIEMI, V. y HEINAMEN, K. (1985): Mineralogical investigations in the interpretation of Heavy-Mineral geochemical results from till. *J. Geoch. Explor.*, 23, 315-328.
- SCHARER, U. y ALLEGRE, C.J. (1982): Investigation the Archean crust by single-grain dating of detrital zircon: a graywake of the Slave Province, Canada. *Can. J. Earth Sci.*, 19, 1910-1918.
- SMITH, J.V. y STERSTROM, R.C. (1965): Electron-excited luminescence as a petrologic tool. *J. Geol.*, 73, 627-635.
- STEVENSON, B.G. y TAYLOR, R.G. (1973): Trace elements content of some cassiterites from Eastern Australia. *Proc. Royal Soc. Queensland*. 841 (3), 43-54.
- SWART, P.K. y MOORE, F. (1982): The occurrence of uranium in association with cassiterite, wolframite and sulphide mineralization in South West England.

*Mineral. Mag.*, 46, 211-215.

TAYLOR, R.G. (1979): Geology of tin deposits. Elsevier Scientific Pub. Co. 543 pag.

VITANAGE, P.W. (1957): Studies of zircon

types in the Ceylan pre-cambrian complex. *J. Geol.*, 65, 117-128.

WYCHOFF, R.W.G. (1965): Crystal Structures. Ed. Intersciences Pub. New York. 2nd. Ed. Vol. 1.



## EL FILON DE CUARZO CON As-Bi DE SANT PERE, LA JONQUERA, PIRINEO ORIENTAL: PARAMETROS FISICO-QUIMICOS DE FORMACION

Carlos AYORA, Montserrat LIESA y Albert SOLER

Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. c/ Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona.

**Abstract.-** Several quartz veins are associated to late-hercynian shear zones in the Eastern Pyrenees. The Sant Pere vein is enclosed in one of these zones of kilometric length. Mylonitic deformation affects biotitic schists of Cambro-Ordovician age and granitic intrusives. The resulting paragenesis quartz + muscovite + chlorite belongs to the greenschist facies. The vein, associated to an important increase of quartz in the alteration paragenesis, is formed by several generations of deformation - recrystallization of the quartz. The last episode contains gold in an ore association of arsenopyrite + pyrrhotite + chalcopyrite + native bismuth + bismuthinite. Assuming chemical equilibrium among these minerals, they are formed around 440°C,  $\log a_{S_2} = -7.4$  and  $\log a_{O_2} < -25$ . Pyrite is formed after brecciation of former ores, and it is supposed to be contemporaneous to the greenschist alteration. Both the pyrite formation and the greenschist alteration would be caused by the flow of a slightly acidic hydrothermal brine (2.1 m NaCl,  $V_m = 20.24$  cc/mol, pH= 5.3). The fluid was trapped as inclusions in quartz at about 270°C and 1 kbar, in conditions near the pyrrhotite + pyrite + magnetite equilibrium ( $\log a_{S_2} = -13, \log a_{O_2} = -38$ ).  
**Key Words:** Geothermobarometry, fluid inclusions, arsenopyrite, quartz vein, shear zone, Eastern Pyrenees

**Resumen.-** El filón de Sant Pere encaja en

una banda de deformación milonítica de longitud kilométrica, que afecta a los esquistos biotíticos cambro-ordovícicos y a la granodiorita hercínica. Esta deformación presenta asociada una alteración a clorita + moscovita + cuarzo. El filón está ligado a un notable incremento del cuarzo en la paragénesis de alteración y está compuesto por varias generaciones de cuarzo deformado. La última generación contiene una asociación metálica con oro compuesta por arsenopirita + pirrotina + calcopirita + bismuto nativo + bismutinita. Asumiendo la existencia de equilibrio químico entre ellos, estos minerales se formaron alrededor de 440°C,  $\log a_{S_2} = -7.4$  y  $\log a_{O_2} < -25$ . Un periodo de fracturación es anterior a la formación de la pirita y a la alteración hidrotermal. Esta última asociación se atribuye a la circulación de fluidos polisalinos ligeramente ácidos (2.1 m NaCl,  $V_m = 20.24$  cc/mol, pH= 5.3), atrapados en la última recristalización de cuarzo a unos 270°C, y 1 kbar, en condiciones próximas al equilibrio pirita + pirrotina + magnetita ( $\log a_{S_2} = -13, \log a_{O_2} = -38$ ).

**Palabras Clave:** geotermobarometría, inclusiones fluidas, arsenopirita, oro, filón de cuarzo, milonita, Pirineo Oriental

### 1. Introducción

Al final de la orogenia herciniana se produce en los materiales que constituyen actualmente el Pirineo Oriental el emplazamiento

de filones kilométricos de cuarzo (Fig.1-A). Estos filones son generalmente de cuarzo monomineral, con muy pocos filosilicatos y carbonatos, y constituyen la materia prima de pequeñas explotaciones de áridos. En las proximidades de Colera contienen una mineralización de calcopirita y pirita, y en la ermita de Sant Pere, cerca de La Jonquera, existen antiguos trabajos (inferiores a 5000 t) sobre una paragénesis de As-Bi, semejante a las mineralizaciones auríferas estratoligadas en el Cambro-ordovícico de la Vall de Ribes (Ayora y Casas,1986).

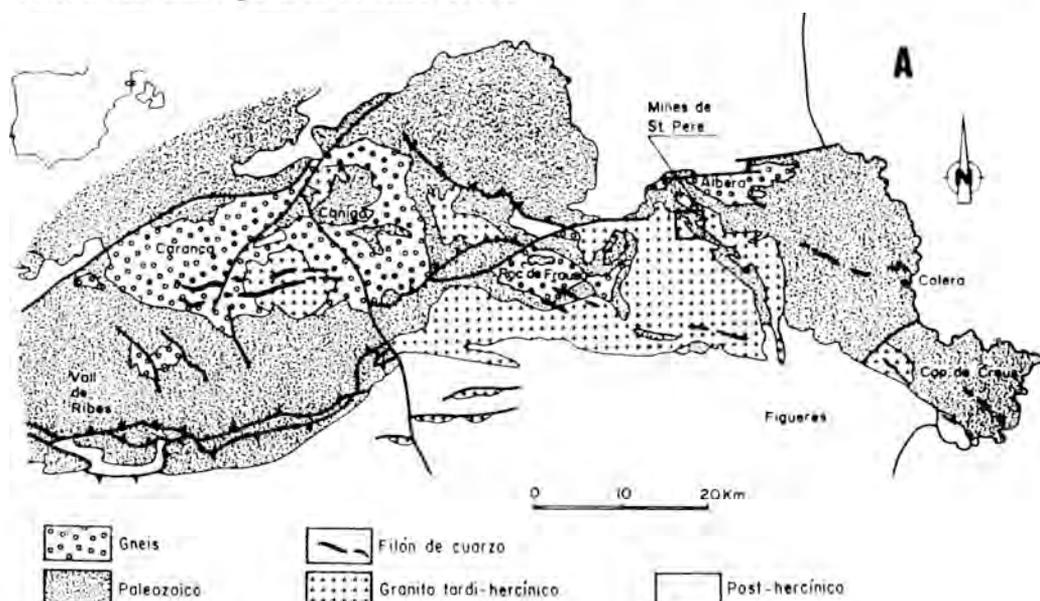
Este trabajo forma parte de un estudio de las reconcentraciones metamórficas e hidrotermales de As-Bi-Au (fracturas, cabalgamientos, bandas miloníticas, skarns, reemplazamientos), presentes en todo el Hercínico del Pirineo, con objeto de delimitar las condiciones idóneas para enriquecimientos de oro, y su diferenciación en este caso de filones de cuarzo estériles. Al mismo tiempo este trabajo aporta datos sobre los parámetros físico-

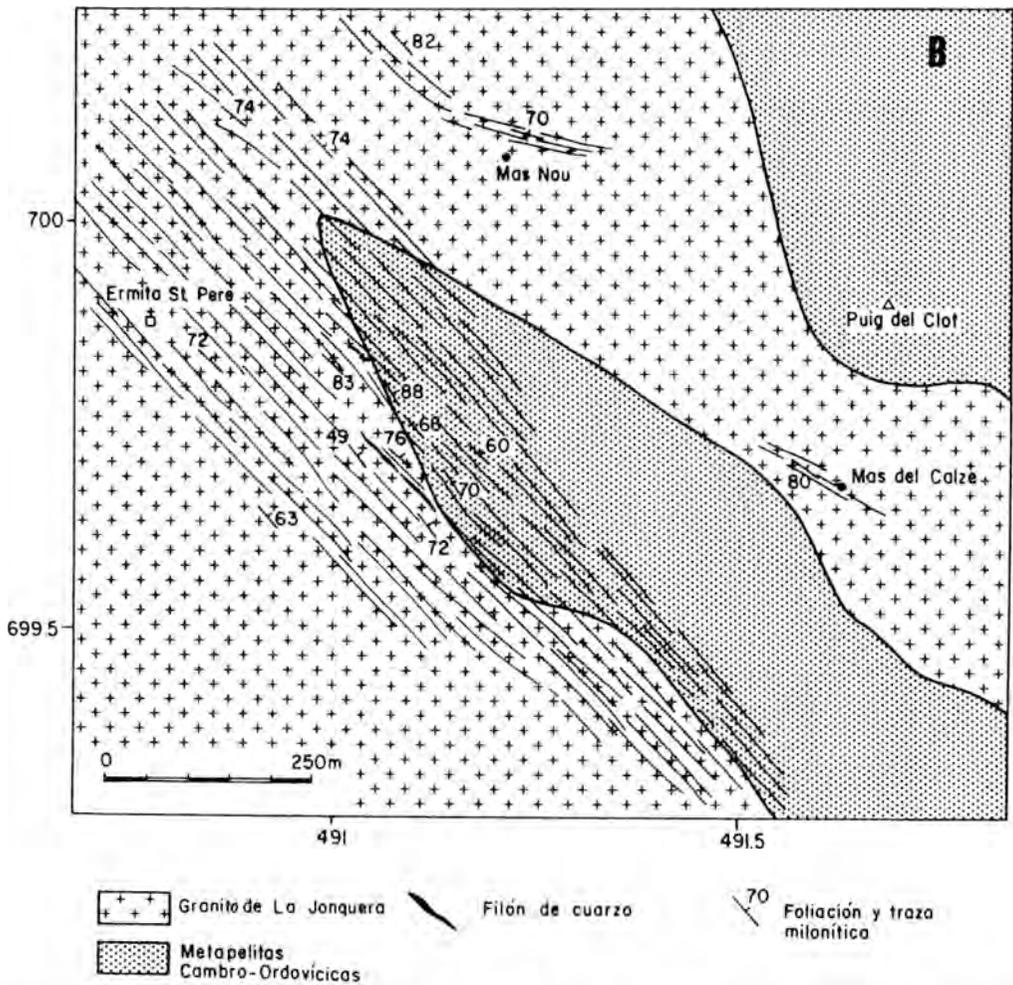
químicos de la deformación tardi-hercínica, coherentes con los hasta ahora estimados a partir de consideraciones en su mayor parte geológicas (Carreras,1975; Ayora y Casas,1983).

## 2. Geología

Los afloramientos hercínicos más orientales del Pirineo están constituidos por metasedimentos cambro-ordovícicos y granitoides intrusivos (Fig.1-A). En las minas de Sant Pere (Fig.1-B) el Cambro-ordovícico está constituido por una alternancia pelítico-psamítica, que muestra la foliación regional hercínica y un metamorfismo de grado bajo a medio (zona de la biotita). Esta franja de metasedimentos se halla intruida por el batolito tardi-hercínico de La Jonquera, de composición variable entre diorita y granito monzonítico. Posteriormente a la foliación regional y a la intrusión de los granitoides tiene lugar una fase de deformación en la que se produce un conjunto de deformaciones

Fig. 1.- A) Mapa geológico del Hercínico del Pirineo Oriental (Casas,1986), con los principales afloramientos de filones de cuarzo. B) Mapa geológico de los alrededores de las minas de Sant Pere. Modificado a partir de Morales (1987).





miloníticas y de filones de cuarzo (Carreras, 1975). La dirección de estas estructuras varía entre E-W en el Macizo del Canigó a NW-SE en el Cap de Creus (Fig.1-A). La franja milonítica de El Pertús, de dirección 120-140, con un espesor de 1 km en la frontera franco-española y estrechándose progresivamente hacia el SE, afecta en las minas de Sant Pere (Fig.1-B) al contacto entre la granodiorita y los esquistos biotíticos. La deformación milonítica se produce en facies esquistos verdes y tiende a retrogradar los minerales de las rocas afectadas a una paragénesis de cuarzo + clorita + moscovita.

El filón de cuarzo de Sant Pere se encuentra

en el interior de la banda milonítica, acompañado de una intensa silicificación del encajante. Es subvertical, con dirección 140-150, y es discontinuo, con espesor entre 20 cm y 2 m, y una longitud de 120 m (Fig. 1-B). Unos 200 m al N existe otro filón de idéntica estructura y dimensiones más reducidas (0.3 x 10 m).

Los filones de cuarzo del Pirineo Oriental están formados por varias generaciones de cristalización+deformación, de las que en el filón de Sant Pere únicamente existen evidencias de los dos últimos episodios:

1) Cuarzo masivo, blanco, compuesto por

pequeños subgranos, resultado de deformaciones plásticas intracrystalinas, alargados paralelamente a la foliación milonítica, y posteriormente recristalizados, adoptando una configuración de agregado compacto, con bandeo paralelo e inclusiones de feldspatos, clorita y moscovita, que le privan de transparencia.

2) Vetas y lentejones centimétricos de cuarzo transparente, que cortan al bandeo anterior de forma irregular o siguiendo planos oblicuos de diaclasas. El mineral es de mayor tamaño de grano, sin inclusiones sólidas de otros silicatos y con solo una deformación cataclástica poco desarrollada. Este cuarzo contiene una paragénesis metálica e inclusiones de fluidos observables al microscopio.

### 3. Mineralogía metálica

La mineralización metálica contenida en las últimas fases de cuarzo está constituida mayoritariamente por arsenopirita y pirrotina. El primer mineral engloba pequeñas inclusiones de pirrotina y de bismuto nativo (Fig.2). La arsenopirita se halla atravesada por multitud de fracturas rellenas de calcopirita, bismuto nativo, bismutinita y bismita ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) (Fig.3). Mientras en otras mineralizaciones auríferas del Pirineo Oriental el oro nativo se halla estrechamente ligado a

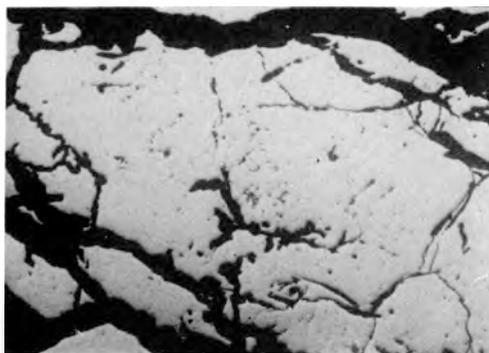


Fig. 2.- Inclusiones de bismuto nativo en arsenopirita. Longitud diagonal de la fotografía= 0.66 mm.

la arsenopirita y sobre todo a minerales de Bi (Ayora y Casas, 1986), aquí no se ha observado en ninguna de las 20 secciones pulidas observadas. Una fase de sulfuración posterior transforma la pirrotina en piritita, excepto la incluida en la arsenopirita, y provoca la neoformación de piritita entre las fases anteriores (Fig.4).

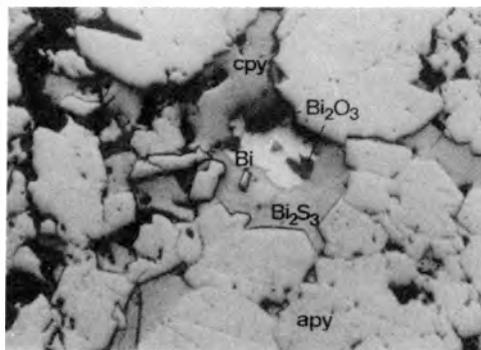


Fig. 3.- Asociación de arsenopirita (apy), calcopirita (cpy), bismuto nativo (Bi), bismutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). La presencia de bismita ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) se ha atribuido a un proceso posterior (ver texto). Longitud diagonal de la fotografía= 0.85 mm.

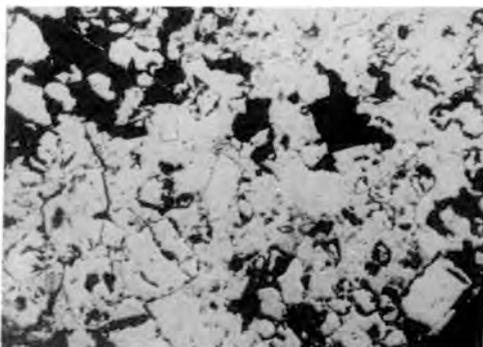


Fig. 4.- Piritita reemplazando fragmentos de cristales de arsenopirita. Longitud diagonal de la fotografía= 2.6 mm.

La arsenopirita se ha analizado mediante EDAX ( $\text{SK}\alpha$ ,  $\text{FeK}\alpha$ ,  $\text{AsL}\alpha$ , 15kV,  $2000\pm 100$  cps, 100 sec), utilizando como referencia los estándares ASP-57, ASP-200 (Kretschmar y

Scott, 1976) y RB-Orl (Moëlo et al, 1985). No se han detectado trazas de Co, Ni, Cu ni Sb en ningún análisis. Los resultados se hallan proyectados en un diagrama S-Fe-As atómico (Fig. 5). El contenido en Fe muestra una variación de  $\pm 0.7\%$  respecto al valor teórico de 33.3% atómico, dentro de los límites usuales ( $\pm 1\%$  Fe) en este mineral (Kretschmar y Scott, 1976). La relación As/S muestra un crecimiento neto desde el centro al borde. Considerando la ausencia de löllingita en la paragénesis, así como la presencia de Bi nativo incluido en la arsenopirita, en una representación  $\log a_{S_2}$ -T (Fig. 6) del sistema As-S-Fe (Kretschmar y Scott, 1976), las isopletas 34.8 y 33.7 % at. As, correspondientes a la media del centro y borde de los cristales,

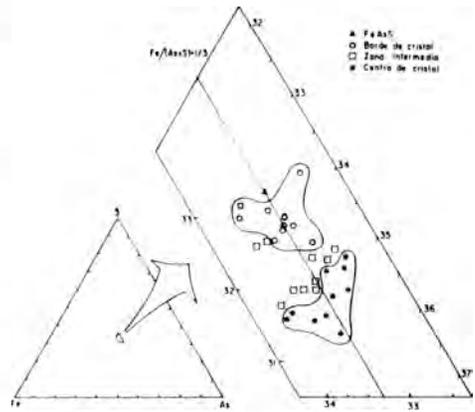


Fig. 5.- Composiciones de la arsenopirita de las minas de Sant Pere en un diagrama S-Fe-As (% at.).

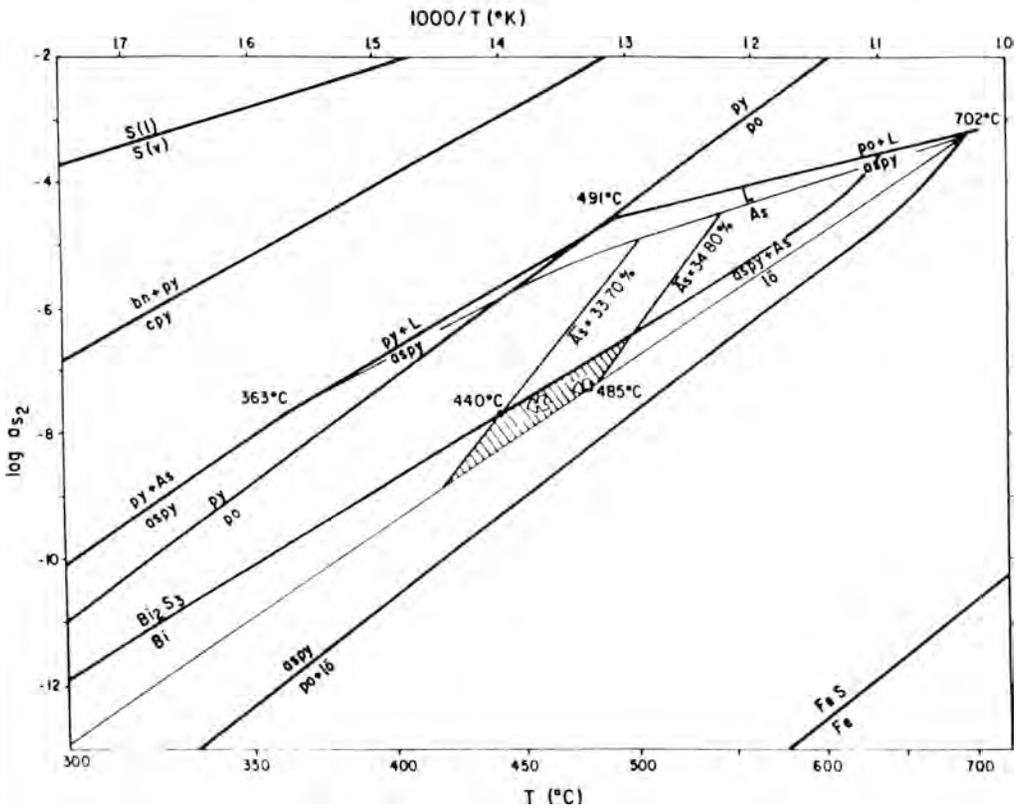


Fig. 6.- Campo de estabilidad de la arsenopirita de las minas de Sant Pere (rayado) en el diagrama  $\log a_{S_2}$  respecto a T. Curvas de sulfuración a partir de Kretschmar y Scott (1976), Toulmin y Barton (1964), Schneeberg (1973) y Craig y Barton (1973).

indican una temperatura de formación de este mineral de 485 a 440°C y  $aS_2$  prácticamente constante ( $\log aS_2 = -7.3$ ), tamponada al final de la cristalización por el equilibrio Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Craig y Barton, 1973). La no existencia de magnetita limita el máximo de  $\log aO_2 = -25$  para esta paragénesis, correspondiente al equilibrio pirrotina + magnetita a 440°C (Helgeson et al., 1978). La cristalización de estos minerales se ha supuesto consecutiva en el tiempo, ya que no se ha observado entre ellos un episodio de fracturación (Fig. 3). La relación  $\log aS_2$  respecto a  $\log aO_2$  correspondiente se halla en la Fig. 7. La influencia de la presión estimada (ver más adelante) en el sistema As-S-Fe supondría un incremento de la temperatura anterior en no más de 10°C (Sharp et al., 1985), que no ha sido considerado. Suponiendo un mantenimiento de la  $aS_2$ , la sulfuración de la pirrotina a pirita (Toulmin y Barton, 1964) tendría lugar a una temperatura próxima a 390°C. Esta temperatura es probablemente la máxima, ya que sin un descenso de la  $aS_2$  paralelo a la temperatura, se produciría la sulfuración de la calcopirita a bornita+pirita a una temperatura superior a 280°C (Schneeberg, 1973) y no existe ninguna evidencia textural de esta transformación. Esta evolución viene confirmada por la cristalización de la clorita a unos 270°C y  $\log aS_2$  alrededor de -13, próximo al equilibrio  $FeS-FeS_2$  (ver apartado siguiente).

De acuerdo con los datos del equilibrio Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Robie et al., 1978), la presencia de bismita, aparentemente ligada al bismuto nativo y a la bismutinita, se debe necesariamente a un proceso posterior de mayor  $aO_2$  y/o menor temperatura que los descritos, ya en el campo de estabilidad de la hematites (Fig. 7), y se ha atribuido, junto a la covellina, a un proceso post-deposicional (¿meteorización?).

#### 4. Alteración hidrotermal del encajante

Como ya se ha referido la paragénesis de alteración se compone mayoritariamente de

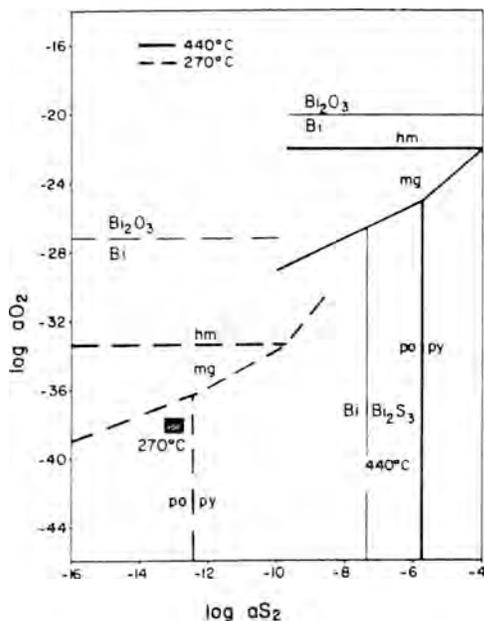


Fig. 7.- Parámetros de formación de la paragénesis Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (440°C) y de la clorita de alteración (270°C) en un diagrama  $\log aS_2$  respecto a  $\log aO_2$ . La reacción de oxidación Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ambas temperaturas muestra la imposibilidad de coexistencia de la bismita en equilibrio con las paragénesis anteriores. Curvas de sulfuración y de oxidación a partir de datos de Toulmin y Barton (1964), Helgeson et al. (1978) y Robie et al. (1978).

cuarzo, clorita y moscovita, con pirita y epidota ocasionales.

De los minerales de alteración la clorita puede considerarse como indicador de algunos de los parámetros físico-químicos del proceso. Cathelineau y Nieva (1985) han puesto de manifiesto una relación empírica lineal entre la temperatura de formación y el contenido en Al en posición tetraédrica de las cloritas del sistema geotérmico de Los Azufres (México). Este geotermómetro ha sido aplicado por estos autores a otros campos geotérmicos con errores de hasta 40°C, aunque manteniendo claramente la proporción entre los parámetros citados. Walshe (1986)

propone un modelo de solución sólida para la clorita a partir de seis componentes, obteniendo los datos termodinámicos no referidos en la bibliografía a partir de sus relaciones, en presencia de cuarzo, en sistemas geotérmicos actuales. De las relaciones entre estos componentes, cuyas actividades se deducen a partir de su composición química, puede obtenerse la temperatura de formación de la clorita, así como las actividades de  $O_2$  y de  $S_2$  del sistema, esta última en equilibrio con piritita o pirrotina.

MUESTRA	B-R2	C-R3		
SiO <sub>2</sub>	25.30	25.59		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.62	19.12		
FeO	29.42	30.16		
MgO	12.22	11.42		
MnO	0.82	0.76		
	<u>W</u>	<u>CN</u>	<u>W</u>	<u>CN</u>
Si(T)	2.759	2.768	2.77E	2.801
Al(T)	1.095	1.211	1.104	1.199
Fe3(T)	0.146	—	0.115	—
TOTAL(T)	4	4	4	4
Al(O)	1.300	1.207	1.342	1.268
Fe2(O)	2.280	2.712	2.354	2.761
Fe3(O)	0.257	—	0.266	—
Mg+Mn(O)	2.062	2.064	1.915	1.936
TOTAL(O)	5.898	6.002	5.881	5.965
log a <sub>1</sub>	-3.624		-3.790	
log a <sub>2</sub>	-1.890		-2.017	
log a <sub>3</sub>	-1.672		-1.574	
log a <sub>4</sub>	-0.835		-0.929	
log a <sub>5</sub>	-1.286		-1.227	
log a <sub>6</sub>	-0.238		-0.271	
T °C	268	275	263	272
log a <sub>C<sub>2</sub></sub>	-37.12		-36.16	
log a <sub>S<sub>2</sub></sub>	-12.80		-13.30	

TABLA I.- Análisis químicos de cloritas de alteración hidrotermal asociada al filón de Sant Pere. Parámetros físico-químicos según Walshe, 1986 (W) y Cathelineau y Nieva, 1985 (CN).

Los análisis de clorita (Tabla I) se han obtenido mediante microsonda electrónica:  $K\alpha$  Si-wo,  $K\alpha$  Al-ab,  $K\alpha$  Mg-fo,  $K\alpha$  Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $K\alpha$  Mn-Mn, 15kV, 10 nA, 6sec. La temperatura de formación, próxima a 270°C es muy semejante para los dos geotermómetros citados. La Fig. 7 muestra la relación log a<sub>S<sub>2</sub></sub> respecto a log a<sub>O<sub>2</sub></sub> para las cloritas analizadas, que permanecen en el campo de estabilidad de la pirrotina, a pesar de ser la piritita el sulfuro presente en la alteración hidrotermal. Esta incongruencia, también manifiesta en el sistema geotérmico de Broadlands (N. Zelanda) y en el filón OH de Creede (Colorado, USA), y es atribuida a valores de a<sub>S<sub>2</sub></sub> calculados inferiores a los reales en un orden de magnitud (Walshe, 1986). Las cloritas de la alteración hidrotermal se han supuesto pues formadas próximas al equilibrio FeS-FeS<sub>2</sub> y contemporáneas a la sulfuración de la pirrotina de la paragénesis metálica. La proximidad de este resultado al campo de estabilidad de la magnetita es congruente con la presencia de clorita + magnetita como paragénesis de alteración de la granodiorita en lugares próximos a la zona estudiada (Morales, com.pers.).

A pesar de la consistencia con el resto de datos, los parámetros obtenidos a partir de los análisis de cloritas deben considerarse con precaución, ya que: a) las cloritas analizadas se han formado probablemente a partir de biotitas preexistentes y no como nueva nucleación como en los sistemas geotérmicos, de cinética diferente, b) no se ha considerado en los cálculos termodinámicos el efecto de la presión, que sería próxima a 1 kbar (ver próximo apartado), y 3) no se dispone de otro geotermómetro independiente para el proceso de alteración hidrotermal.

## 5. Inclusiones fluidas

Únicamente puede obtenerse información de los fluidos atrapados en el cuarzo del último estadio mineralizante, ya que las inclusiones de fluidos atrapados en acontecimientos an-

teriores han sido borradas por los sucesivos episodios de deformación-recristalización. Al aumentar la presión de fluidos, las mismas inclusiones han podido favorecer la deformación del cuarzo y su propia desaparición (Griggs, 1974; Etheridge et al., 1983).

Las inclusiones fluidas tienen formas irregulares a pseudogeométricas, dimensión mayor inferior a 50 micras, y son bifásicas (solución acuosa + burbuja de vapor). Algunas inclusiones muestran un sólido isométrico ( $S_1$ , Tabla II) que permanece inalterado a temperaturas superiores a 400°C, y que ha sido interpretado como sólido atrapado ocasionalmente durante el crecimiento y no se ha considerado parte del sistema de fluidos. Las inclusiones se disponen al azar o en pequeños grupos dentro de los diferentes granos de cuarzo e independientes de los vecinos. En algunos casos se observa una notable concentración de inclusiones hacia los bordes de grano, sin duda debidas a la expulsión de fluidos durante la recristalización. Existe otra generación de inclusiones, de las mismas características geométricas y composición, que se sitúan en bandas paralelas, atravesando los bordes entre diferentes granos de cuarzo, y son contemporáneas de un proceso de deformación posterior (Kerrich, 1976; Wilkins y Barkas, 1978). En las secciones gruesas de cuarzo, aptas para el estudio microtermométrico, esta textura puede no ser aparente y confundirse ambos tipos de inclusiones.

El resultado de los ensayos microtermométricos se halla en la Tabla II y la Figura 8.

Las temperaturas de inicio de la fusión de sólidos ( $T_e$ ) inferiores a -21.1°C, eutéctico del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O, indican la presencia de otras sales en la solución, preferentemente CaCl<sub>2</sub>, de acuerdo con los análisis químicos de lixiviados de cuarzo de los filones de Els Quers de Rojà (Ayora y Casas, 1983). La reorganización brusca de los sólidos de algunas inclusiones podría interpretarse como el final de la fusión de la hidrohalita NaCl·2H<sub>2</sub>O. Temperaturas para este fenómeno ( $T_{hh}$ ) del orden de -21.5°C indican una proporción en peso de (NaCl+KCl)/CaCl<sub>2</sub> superior a 4:1, según datos de Borisenko (1977, en Shepherd et al., 1985).

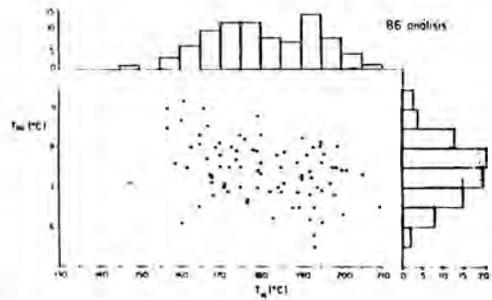


Fig. 8.- Resultados de la temperatura de homogeneización a líquido ( $T_H$ ) y temperatura de fusión del hielo ( $T_{mi}$ ) de las inclusiones de fluidos en cuarzo del filón de Sant Pere.

MUESTRA	$T_e$	$T_{hh}$	$T_{mi}$	$T_H$	NOTAS
SP-2B	-31.0 (1)	-21.6	-7.4 ( $\pm$ 0.8) (28)	+183 ( $\pm$ 10.5) (36)	
SP-31	-28.6 a -26.0 (7)	-21.5	-7.1 ( $\pm$ 0.6) (32)	+188 ( $\pm$ 10.7) (42)	
SP-32	-29.3 a -26.7 (3)	---	-7.7 ( $\pm$ 0.8) (26)	+168 ( $\pm$ 8.2) (36)	$S_1$

TABLA II.- Resumen de los resultados microtermométricos de inclusiones fluidas en cuarzo del filón de Sant Pere. La Jonquera, Pirineo Oriental. Los valores son medias aritméticas. Entre paréntesis: desviación estándar y número de medidas. Ver significado de abreviaturas en el texto.

El histograma de temperaturas de fusión del hielo (Fig.8) muestra una distribución normal de temperaturas de fusión del hielo ( $T_m$ ), con una media de  $-7.4^\circ\text{C}$ , correspondiente a una salinidad de 11% peso eq. ó 2.1 m NaCl. En ninguna inclusión se ha observado dos fases de  $\text{CO}_2$  ni existencia de clatrato  $\text{CO}_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ .

La homogeneización tiene lugar en fase líquida, y las temperaturas ( $T_H$ ) muestran una notable dispersión (Fig.8), con dos máximos a  $190$  y  $175^\circ\text{C}$ . Esta distribución puede deberse a procesos de deformación-recristalización del cuarzo, a temperaturas sucesivamente más bajas. Esta interpretación se apoya asimismo en la ausencia de dos poblaciones de salinidad y en la observación petrográfica de bandas de inclusiones de caracteres muy semejantes, pero posteriores a la recristalización del cuarzo, cuyo análisis microtermométrico no ha podido evitarse completamente. Como  $T_H$  más representativa de la recristalización del cuarzo se ha considerado, pues,  $190^\circ\text{C}$ , la norma de la población de temperatura más elevada.

Para estas  $T_H$  y salinidad medias, corresponde una densidad de las inclusiones de  $0.958 \text{ g/cc}$  y un volumen molar de  $20.24 \text{ cc/mol}$ , que ha servido de base para el cálculo de una isocora representativa de la evolución P-T de los fluidos (Fig.9), a partir de los datos de Potter y Brown (1977). Para una T de  $270^\circ\text{C}$  la presión de atrape de los fluidos es próxima a 1 kbar.

## 6. pH de la solución

En el caso de la granodiorita la paragénesis de alteración coexiste con feldespatos potásico residual, por lo que el pH de la solución puede considerarse tamponado por el equilibrio moscovita-feldespatos K. Asumiendo una actividad de 1 para estos minerales, a  $270^\circ\text{C}$ ,  $\log(a_K + a_H) = 4.2$  (Montoya y Hemley, 1975).

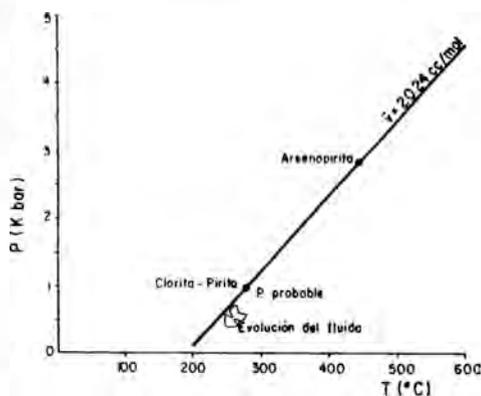


Fig. 9.- Isocora  $V_m = 20.24 \text{ cc/mol}$ , correspondiente a una inclusión media de  $T_H = 190^\circ\text{C}$  y  $T_m = -7.4^\circ\text{C}$ , en el sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ , según datos de Potter y Brown (1977).

En el cálculo de la  $a_K$  como en el caso de la temperatura es necesario suponer que la solución atrapada en el cuarzo es semejante a la causante de la alteración hidrotermal. Para una salinidad global de 2.1 m, y una relación  $(\text{NaCl} + \text{KCl})/\text{CaCl}_2 = 4:1$ , y asumiendo una relación  $\text{Na}^+/\text{K}^+(\text{peso}) = 2.5$ , semejante a la media de los lixiviados del filón de Els Quer de Rojà (Ayora y Casas, 1983, tabla II), se obtiene una concentración en la solución de  $\text{Na}^+ = 0.54 \text{ m}$  y  $\text{K}^+ = 0.14 \text{ m}$ . Considerando un coeficiente de actividad del  $\text{K}^+$  en este tipo de solución de  $\gamma_{K^+} = 0.58$  (Helgeson, 1969), resulta una  $\gamma_{K^+} = 0.08$ , y un  $\text{pH} = 5.3$ , ligeramente inferior al neutro 5.6 (Fisher y Barnes, 1972).

## 7. Conclusión

Los filones de cuarzo de Sant Pere se encuentran asociados a una zona de cizalla de longitud kilométrica y amplitud hectométrica. El granito se halla afectado por una intensa deformación milonítica y está alterado a una paragénesis de clorita + moscovita + cuarzo e intensamente silicificado en las inmediaciones de los filones. Los filones están formados por sucesivas generaciones de cristalización-deformación de cuarzo monomineral.

Estas características geológicas son muy semejantes a las descritas como mineralizaciones de oro en zonas de intensa deformación (Boyle, 1979; Kerrich et al., 1984; Bonnemaïson, 1986).

Únicamente la última fase de cristalización contiene una mineralización metálica y muestra suficiente registro geológico como para interpretar las condiciones físico-químicas de la deposición. En un modelo de temperatura decreciente la arsenopirita + pirrotina cristalizan entre 485 y 440°C, con una actividad del  $S_2$  tamponada al final de su crecimiento por el equilibrio  $Bi-Bi_2S_3$  ( $\log a_{S_2} = -7.3$ ) y una actividad del  $O_2$  limitada por la presencia de pirrotina ( $\log a_{O_2} < -25$ ). El oro detectado en los análisis se ha supuesto en granos submicroscópicos dentro de las fases anteriores y de la calcopirita. Posteriormente a una fracturación tiene lugar la cristalización de pirita a temperatura, presión y actividad de  $S_2$  inferiores. El último registro de circulación de fluidos es la cristalización de clorita a expensas de la biotita del granito a unos 270°C, y unas actividades del  $S_2$  y del  $O_2$  próximas al punto triple pirita + pirrotina + magnetita. Se ha asumido que los fluidos presentan las mismas características que los atrapados en la última generación de cuarzo (2.1 m NaCl, pH= 5.3). La isocora  $V_m = 20.24$  cc/mol muestra una presión próxima a 1 kbar para una temperatura de 270°C. Estas últimas condiciones son semejantes a las supuestas para el filón de cuarzo de Els Quers de Rojà (Ayora y Casas, 1983).

La temperatura muy superior de la arsenopirita muestra una evolución de episodios hidrotermales con un gradiente de temperatura muy alto. La presión estimada para este mineral (suponiendo fluidos de densidad semejante a la de los estadios finales) sería de 3 kbar (Fig. 9). Esta presión es extremadamente alta, ya que es semejante a la estimada en las paragénesis de la zona de la sillimanita del metamorfismo regional hercínico del Macizo del Roc de Frausa, al W del filón de

Sant Pere (Liesa, 1988).

A falta de otros datos geotermométricos, las altas temperaturas calculadas para la arsenopirita pueden atribuirse a la ausencia de equilibrio entre las fases del sistema As-S-Fe. Este desequilibrio, ha sido también invocado para explicar las temperaturas anómalamente altas de arsenopiritas de otros depósitos hidrotermales como el de Sn-W de Panasqueira (Sharp et al., 1985).

## 8. Agradecimientos

Los patrones de arsenopirita ASP-57, ASP-200 y RB-Orl han sido amablemente facilitados por el Prof. S.D.Scott (Univ. Toronto, Canadá) y por el Dr. Y.Moëlo (CNRS, Orléans, Francia) respectivamente. Los análisis de arsenopirita se han realizado en el Servei de Microscòpia Electrònica de la Univ. de Barcelona.

Las cloritas se han analizado mediante la microsonda electrónica del Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. La delimitación de las figuras se ha realizado en el Servei de Cartografia i Dibuix de la Divisió III de la Univ. de Barcelona.

Los comentarios de J.M.Casas (Univ. Barcelona) y J.Carreras (Univ. Aut. Barcelona) han contribuido a mejorar el manuscrito original. Los autores agradecen al Servei Geològic de Catalunya y a V. Morales la facilidad en la consulta de información inédita.

El trabajo ha sido financiado por el proyecto PB86-0572 de la CICYT.

## 9. Referencias bibliográficas

- AYORA, C. y CASAS, J.M. (1983): Estudi microtermomètric dels filons de quars de les Esquerdes de Rojà, Massís del Canigó, Pirineu Oriental. *Acta Geol. Hisp.* 18, 35-46.

- AYORA, C. y CASAS, J.M. (1986): Strata-bound As-Au mineralization in pre-Caradocian rocks from the Vall de Ribes, Eastern Pyrenees, Spain. *Mineral. Deposita* 21, 278-287.
- BONNEMAISON, M. (1986): Les "filons de quartz aurifère": un cas particulier de shear zone aurifère. *Chron. rech. min.* 482, 55-66.
- BOYLE, R.W. (1979): The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Canada Bull.*, n.280.
- CARRERAS, J. (1975): Las deformaciones tardi-hercínicas en el litoral septentrional de la península del Cabo de Creus (prov. de Gerona, España): la génesis de las bandas miloníticas. *Acta Geol. Hisp.* 10, 109-115.
- CASAS, J.M. (1986): L'estructura dels materials hercínics. In: Santanach, P. et al. (autores), *Història Natural dels Països Catalans (Geologia 1)*. Ed. Enciclopèdia Catalana. Barcelona, 137-149.
- CATHELINEAU, M. y NIEVA, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.* 91, 235-244.
- CRAIG, J.R. y BARTON, P.B. Jr. (1973): Thermochemical approximations for sulfosalts. *Econ. Geol.*, 68, 493-506.
- ETHERIDGE, M.A.; WALL, V.J. y VERNON, R.H. (1983): The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation. *J. Metamorphic Geol.*, 1, 205-226.
- FISHER, J.R. y BARNES, H.L. (1972): The ion-product constant of water to 350°C. *J. Phys. Chem.* 76, 90-99.
- GRIGGS, D.T. (1974): A model of hydro-lithic weakening in quartz. *J. Geophys. Res.* 79, 1653-1661.
- HELGESON, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Journ. Sci.* 267, 729-804.
- HELGESON, H.C.; DELANY, J.M.; NESBITT, H.W. y BIRD, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. Journ. Sci.* 278-A, 1-229.
- KERRICH, R. (1976): Some effects of tectonic recrystallization of fluid inclusions in vein quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* 59, 195-202.
- KERRICH, R.; LA TOUR, T.E. y WILLMORE, L. (1984): Fluid participation in deep fault zones: evidence from geological, geochemical and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  relations. *J. Geophys. Res.* 89, 4331-4343.
- KRETSCHMAR, U. y SCOTT, S.D. (1976): Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Mineral.* 14, 364-386.
- LIESA, M. (1988): El metamorfisme del vessant sud del Massís del Roc de Frausa (Pirineu Oriental). Mem. Tesi Doctoral.. Universidad de Barcelona. 220 pag. (Inédito).
- MOELO, Y.; OHNENSTETTER, D.; MARCOUX, E. y MAUREL, D. (1985): Etude méthodologique relative à la non-stœchiométrie du mispickel,  $\text{Fe As}_{1-x} \text{S}_{1+x}$ . In: BRGM (Ed.) *Princ. Rés. Scient. et Tech. du BRGM- 1984*. 303.
- MONTOYA, J.W. y HEMLEY, J.J. (1975): Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. *Econ. Geol.* 70, 577-594.

- MORALES, V. (1987): Mapa Geològic de Les Alberes. Servei Geològic de Catalunya. No publicado.
- POTTER, R.W.II y BROWN, D.L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 500 °C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1421-C.
- ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S. y FISHER, J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1452.
- SCHNEEBERG, E. P. (1973): Sulfur fugacity measurements with electrochemical cell  $Ag/AgI/Ag_{2+x}S, fS_2$ . *Econ. Geol.* 68, 507-517.
- SHARP, Z.D.; ESSENE, E.J. y KELLY, W.C. (1985): A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Mineral.* 23, 517-534.
- SHEPHERD, T.J.; RANKIN, A.H. y ALDERTON, D.H.M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie & Son Ltd. Glasgow y Londres. 239 p.
- TOULMIN, P.III y BARTON, P.B.Jr. (1964): A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 641-671.
- WALSHE, J.L. (1986): A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.* 81, 681-703.
- WILKINS, R.W.T. y BARKAS, J.P. (1978): Fluid inclusions. Deformation and recrystallization in granite tectonites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 65: 293-299.

## MINERALIZACIONES EPITERMALES DE Hg EN OSSA MORENA (USAGRE, BADAJOZ)

Fernando TORNOS y Juan LOCUTURA.

I.G.M.E. Rios Rosas 23, 28003 Madrid

**Abstract.**- Usagre Hg-(Ba-Pb-Zn-Cu-Sb-As-Au) mineralization is linked with an epigenetic silicification of Lower Cambrian limestones along high angle tensional faults of tardihercynian age; those faults are also channelways for subvolcanic acid and basic igneous rocks. Such relationships allow to clasificate the mineralization as of "carbonate hosted" epithermal type; it shows some specific characteristics such as high Hg, Ba and base metals grades, low Sb content, pervasive silicification and high temperature of formation (300-350°C). Those feautres are probably associated with the deep environment of formation and the spacial relationship with stratiform mineralizations of baryte with little cinnabar that outcrop in the area.

Ore precipitation seems to be linked with oxidation, cooling or reaction with limestones of acid, saline (19-24% NaCl equiv.) and CO<sub>2</sub> poor solutions. Paragenesis with Hg or Ba-Pb can be explained on the basis of local dominance of one mechanism over the others.

**Key words:** Ossa Morena Zone, epithermal, Usagre, Badajoz, Hg, Pb, Ba, Au.

**Resumen.**- La mineralización de Hg-(Ba-Pb-Zn-Cu-Sb-As-Au) de Usagre aparece ligada a una silicificación epigenética de calizas del Cámbrico Inferior a favor de fallas de alto ángulo relacionadas con una etapa distensiva tardihercínica, a lo largo de las cuales intruyen rocas ígneas subvolcánicas

ácidas y básicas. Estas relaciones permiten clasificar la mineralización como de tipo epitermal en rocas carbonatadas, aunque tiene ciertas características específicas, como son el alto contenido en Hg, Ba y metales base, la pobreza en Sb, la intensa silicificación asociada y la elevada temperatura de formación (300-350°C). Estas características son probablemente debidas a la profundidad de formación de la mineralización y a la relación espacial con niveles estratiformes de barita con cinabrio que afloran en las cercanías.

La precipitación de la mineralización parece estar relacionada con la oxidación, enfriamiento o reacción con calizas de disoluciones ácidas, salinas (19-24% NaCl equiv.) y pobres en CO<sub>2</sub>. Las asociaciones con Hg o Ba-Pb son facilmente explicables mediante un dominio local de cualquiera de estos mecanismos de precipitación sobre los otros.

**Palabras clave:** Ossa Morena, epitermal, Usagre, Badajoz, Hg, Pb, Ba, Au

### 1. Introducción

La mina Sultana o Mariquita (Usagre, Badajoz) es la única mina de mercurio conocida en la Zona de Ossa Morena. Esta ha tenido una actividad casi continua, pero intermitente, desde que se abrió en 1631 para la extracción de Hg y Ag (Valle, 1841); al principio se explotaron a cielo abierto unas "cuarcitas" con mercurio (Barranco Sultana), para pasar posteriormente a trabajarse en

labores de interior mediante pozos y planos inclinados, donde se alcanzaron profundidades de 30 mt. De esta primera época que dura hasta principios de este siglo, quedan restos de hornos y edificaciones, así como múltiples calicatas (Monasterio, 1844, Pellico, 1844). En 1968 la compañía Astur-Belga S.A. realizó sondeos al sur de las labores previas y puso en marcha una nueva explotación mediante un plano inclinado y galerías a lo largo del nivel mineralizado (Villota, 1974, IGME, 1988); la mina se cerró en 1971 por problemas económicos. Ha sido citada por Villota (1974), Vázquez y Fernandez Pompa (1976), Arribas (1978), Schemerhom (1982) y Apalategui e Higuerras (1983), atribuyéndola todos ellos un origen estratoligado en relación con el vulcanismo cámbrico, aunque parcialmente removilizada.



En las cercanías de esta labor principal existen otros indicios similares aunque presentan ciertas variaciones con respecto a la mina Mariquita (Fig. 1). Así, en Los Cudriles se han realizado calicatas sobre una mineralización de cobres grises ligados a una silicificación de las calizas, en el Cerro de Las Minas existe un pozo sobre un dique de cuarzo con cinabrio y en el paraje de Las Minas hay una mineralización de barita y galena encajada en pizarras.

Finalmente, hay que destacar que en la zona de Llerena, situada al SW y en la prolongación estructural del área existen importantes indicios de barita volcanosedimentaria estratiforme (Moro y Arribas, 1981, Miras et al., 1988, Locutura et al., 1988) que encajan en niveles infrayacentes y/o similares a los de la mineralización de Usagre (Formación Loma del Aire y calizas del Cámbrico Inferior). Presentan diseminaciones muy esporádicas de galena, piritita y calcopiritita (IGME, 1988) y localmente de cinabrio (Higuerras, com.pers.)

Figura 1.- Encuadre geológico de las mineralizaciones del área de Usagre. (1) Pizarras y areniscas (Fm. Torreárboles, Precámbrico Sup. - Cámbrico Inf.) (2) Calizas (Cámbrico Inf.) (3) Calizas con int. de pizarras y silix (Cámbrico Inf.) (4) Conglomerados, pizarras, areniscas (Carbonífero Inf.) (5) Rocas ígneas subvolcánicas ácidas (Carbonífero) (6) Rocas ígneas subvolcánicas básicas (Carbonífero) (7) Filones de cuarzo (8) Postpaleozoico. (A).- Mina Mariquita o Sultana (B).- Las Minas (C).- Los Cudriles (D) Cerro de las Minas. Cartografía tomada de la cartografía MAGNA, Hojas 1/50000 nos.854, 855, 876, 877. Indicios del Mapa Metalogénico de España escala 1/200000 (1988).

## 2. Encuadre geológico y descripción de las mineralizaciones

Todos los indicios se encuentran en una zona restringida que forma un cierre periclinal y encajan en calizas con intercalaciones de silix, pizarras y calcarenitas pertenecientes

al Cámbrico Inferior del Dominio de Usagre, (Apalategui e Higuera, 1983, Fig.1). La sucesión estratigráfica de la zona está formada por (Apalategui e Higuera, op.ct.)

\* En la base la Formación Torreárboles, formada por arcosas y grauvacas con intercalaciones de vulcanitas básicas y de edad Vendense Sup - Ovetense.

\* Una sucesión carbonatada con intercalaciones detríticas de ambiente de plataforma y con unos 300 mt. de potencia (Cámbrico Inferior). En ésta se distinguen:  
- calizas, localmente oolíticas, con mallas de algas y arqueociátidos con alternancias de areniscas y pizarras.

- calizas y calizas arenosas, a veces con estromatolitos, y con intercalaciones de pizarras, areniscas y silex, de ambiente supra e intertidal. En esta alternancia encajan la totalidad de las mineralizaciones.

El conjunto está afectado por una tectónica de edad Hercínica, que produce estructuras mayores de dirección dominante NW-SE y una esquistosidad de fractura en las pizarras; el metamorfismo regional es de grado bajo.

En el área abundan los diques de pórfidos graníticos, microdioritas, cuarzodioritas y cuarzo hidrotermal de dirección NW-SE. Están ligados a una tectónica tensional tardihercínica que produce fallas de alto ángulo, y a las que se asocian las cuencas carboníferas, con intensa actividad volcánica, de Los Santos y Bienvenida.

A escala de detalle, la mina Mariquita se encuentra dentro de un conjunto monoclinial de calizas arenosas con intercalaciones de silex, de dirección 100° y buzamiento 40°N y muy cerca del contacto con pizarras. El cuerpo mineralizado tiene una morfología groseramente lenticular, con potencia máxima de 1 mt., dirección de 110° y buzamiento muy variable desde subhorizontal a 70°S,

esto es, cortante a la estratificación. Está relacionado con una zona de debilidad tectónica que se manifiesta por la aparición de texturas que llegan a ser miloníticas en las calizas y algo más frágiles (protocataclasitas) en el cuarzo hidrotermal.

La alteración hidrotermal dominante es una silicificación muy intensa a favor de la zona de fractura, estratificación y fallas menores. En detalle, se pueden distinguir una serie de procesos hidrotermales superpuestos:

\* Una silicificación temprana, que sustituye a las calizas gradual, pero rápidamente; esta etapa llega a fosilizar pliegues en las calizas y en ella se observan dos asociaciones metálicas principales:

- Una formada exclusivamente por términos intermedios de la serie tetraedrita - tennantita, muy pobres en Hg (Indicio de Los Cudriles).

- Otra compuesta por pirita, calcopirita y esfalerita (pobre en Fe, <0.5% Fe y rica en Hg, 11-18%) (Mina Mariquita).

\* Una sustitución metasomática en masas irregulares formada por cuarzo hidrotermal y ankerita; solo presenta algo de pirita y calcopirita (Mina Mariquita). La alteración supergénica de esta roca le confiere un color pardo característico.

\* La mineralización principal está ligada a la precipitación conjunta de cuarzo y barita en proporciones muy variables. Está formada por cinabrio con inclusiones, a veces simplectíticas de metacinabrio, tetraedrita rica en Hg y Ag, calcopirita, galena y cantidades menores de esfalerita, pirita y oro.

\* Masas y venas de barita en gruesos cristales con poca mineralización diseminada.

\* Finalmente existe una brechificación y un

relleno de venas por cuarzo, calcita, barita, dolomita y ankerita con removilización de los metálicos.

La alteración metasomática de las pizarras es poco importante, apareciendo únicamente una silicificación asociada a brechificación; en éstas la mineralización suele ser más pobre y aparece en relación con filones brechoides de cuarzo, tal como ocurre en el Cerro de las Minas (Fig.1).

Finalmente, en las cercanías de la Mina Mariquita se encuentra el indicio de Las Minas (Fig.1), donde aparecen barita y galena con una morfología estratoide. La mineralización presenta una secuencia similar a la de la Mina Mariquita, con:

\* Cuarzo y barita con mineralización de galena y algo de tetraedrita; más accesorios son la calcopirita, pirita esfalerita y cinabrio.

\* Barita en gruesos cristales idio a subidio-

morfos, con pocos metálicos asociados.

Aunque este indicio presenta muchas características similares a las mineralizaciones estratiformes de barita que aparecen en el área de Llerena (Miras et al., 1988), se diferencia de éstos por la abundancia de minerales metálicos y la sucesión paragenética, que es muy similar a la de la Mina Mariquita; todo ello parece indicar que el indicio es de tipo hidrotermal. Sin embargo, esta hipótesis no es definitiva y está sujeta a futuras investigaciones.

Una geoquímica previa realizada sobre los indicios más característicos, Mina Mariquita y Las Minas, muestra que en las cercanías de ambos la caliza encajante (muestras num.1 y 11 en la Tabla I) tiene contenidos normales en todos los elementos excepto en Pb, Ag y As, con valores netamente superiores al background en calizas (20-25 ppm Zn, 0.4-0.7 ppm Ag, 5-10 ppm Cu, 70-110 ppm Pb, 50-60 ppm As y 100-200 ppm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	7.00	34.39	80.20	85.13	71.40	83.10	7.99	10.30	12.10	23.83	6.34	5.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.18	2.08	0.41	0.56	0.34	0.40	0.07	0.03	0.26	0.68	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.25	0.31	0.65	0.88	2.23	0.40	0.02	0.08	0.17	0.37	0.43
CaO	53.00	35.62	0.35	2.39	3.52	5.24	50.28	0.45	0.69	42.65	52.95	53.14
TiO <sub>2</sub>	0.03	---	0.09	0.01	0.01	---	0.02	---	---	0.01	0.04	---
MnO	0.06	0.10	0.01	0.06	0.03	0.16	0.26	---	---	0.16	0.05	0.20
K <sub>2</sub> O	---	---	0.06	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.08	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	3.42	0.03	0.02	0.09
MgO	0.47	0.26	0.20	0.11	0.02	0.51	1.36	0.01	0.02	0.37	0.61	0.32
Ba	0.01	---	9.50	4.50	2.50	5.71	0.07	51.91	49.08	---	0.02	---
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	---	---	7.43	4.10	---	6.12	---	36.96	34.19	---	---	---
Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	39.63	27.50	0.72	3.00	20.89	7.30	38.52	0.34	0.36	32.08	39.86	40.13
Zn	25	120	15	340	800	1130	40	10	135	15	20	25
Sb	---	100	---	---	---	100	---	---	---	---	---	---
Ag	0.7	3.9	---	8.4	0.2	11	0.7	0.5	1.5	0.5	0.4	1.1
Cu	10	1200	10	150	270	810	5	25	75	5	5	25
Pb	110	350	35	2250	30	400	75	35	9000	55	70	65
Cd	---	1	1	B	140	37	---	---	3	---	---	---
As	50	160	---	---	40	100	60	---	---	40	60	40

Tabla I.- Análisis químicos mayores y menores derrotas características del área de Usagre (1) Caliza regional, US-41, (2) Caliza algo silicificada, US-12, (3) Caliza silicificada US-1, (4) Caliza silicificada mineralizada, US-2, (5) Mineralización de cinabrio, US-45, (6) Caliza silicificada mineralizada, US-3, (7) Caliza algo silicificada, US-9, (8) Mineralización de barita, US-30, (9) Mineralización de barita y galena, US-34, (10) Caliza silicificada, US-14, (11) Caliza regional, US-39, y (12) Caliza algo silicificada, US-22. Las muestras 2, 3, 4, 5, 6 y 7 corresponden a la mina Mariquita y las 8 y 9 a Las Minas. Elementos mayores en % (incluido Ba) y menores en ppm.— por debajo del límite de detección.

Ba); en la Mina Mariquita la alteración hidrotermal (anal. 2, 3, 4, 5, 6) produce un incremento sensible en los contenidos de todos los metales (hasta 0.11% Zn, 100 ppm Sb, 11 ppm Ag, 0.12% Cu, 0.22% Pb, 140 ppm Cd, 160 ppm As y 9.5% Ba). Los elevados valores de Pb, Ag y As encontrados en las calizas parecen indicar la influencia débil o distal del proceso mineralizador; sin embargo, y aunque esta asociación no es acorde con la litología del encajante, no hay que excluir un enriquecimiento a escala regional de estos elementos.

En Las Minas la asociación geoquímica es parecida, aunque los contenidos en Zn (hasta 135 ppm), Sb (<1 ppm), Ag (<1.5 ppm), Cu (<75 ppm) As (<10 ppm) y Cd (<3 ppm) son muy inferiores a los de la Mina Mariquita; únicamente, los valores de Ba (hasta un 36.96%) y Pb (0.9%) son superiores.

Esto parece definir la existencia de dos tipos de asociación geoquímica, una ligada a procesos de silicificación, y formada por Zn-Fe-(Sb-Ag-As-Cd), a la que se asocia el cinabrio (Mina Mariquita), y otra definida por la asociación Ba-Pb (Las Minas), con menor proporción de Hg.

### 3. Ambiente de formación de la mineralización

Las condiciones de formación de esta asociación mineral se pueden establecer a partir del análisis paragenético y estudio de inclusiones fluidas. Estas últimas aparecen muy esporádicamente dentro del cuarzo y barita con formas irregulares o elongadas de hasta 10 $\mu$  de longitud; aunque dentro de estos minerales existen inclusiones de posible materia carbonosa, no se ha reconocido la presencia ni de CO<sub>2</sub> ni de otros gases insolubles en glicerina. El estudio somero de las inclusiones fluidas consideradas como primarias indica temperaturas de homogeneización entre 253 y 328°C, con salinidades relativamente altas, entre 18.7 y 23.6% NaCl

equivalente (T<sub>f</sub> hielo entre -14.9 y -21.4°C), pero sin que se hayan observado cristales hijos.

La presencia de intercrecimientos cinabrio - metacinabrio (Barton y Skinner, 1979) indica temperaturas de formación superiores a los 315°C, aunque la presencia de Fe y Zn en la red pueden hacer disminuir dicha temperatura de equilibrio (Tunell, 1964); asimismo, la asociación del cinabrio con piritita y calcopiritita implica siempre temperaturas superiores a los 200°C (Varekamp y Buseck, 1984). Estos datos son plenamente coincidentes con los de inclusiones fluidas.

La similitud entre las temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas y las de equilibrio entre minerales indica una formación en ambiente epizonal (<500 bares), pero sin que se hayan observado procesos de ebullición.

La presencia de esfalerita en equilibrio con cinabrio es un fenómeno relativamente raro (Tunell, op.ct.) y parece que en este caso es debido al alto contenido en Hg (11-16%) de ésta, cercano a los valores máximos de solubilidad de HgS en esfalerita definidos por Barbanson et al. (1985).

La fS<sub>2</sub> del sistema puede ser calculada en base a los campos de estabilidad de la tetraedrita (Barton y Skinner, 1979) en ausencia de famatinita y enargita, la asociación de calcopiritita y piritita sin bornita y el contenido en Fe de la esfalerita (Fig.2). La influencia del Hg en el campo de estabilidad de ésta última es desconocida, aunque la concordancia con los otros datos parece indicar que no afecta sensiblemente a su estabilidad en el campo fS<sub>2</sub>-T.

Este rango de fS<sub>2</sub> (a 300°C entre 10<sup>-8.7</sup> a 10<sup>-7</sup> bares) y la asociación mineral, indican que el fluido era relativamente rico en azufre y que la mΣS sería cercana a 0.05 molal.

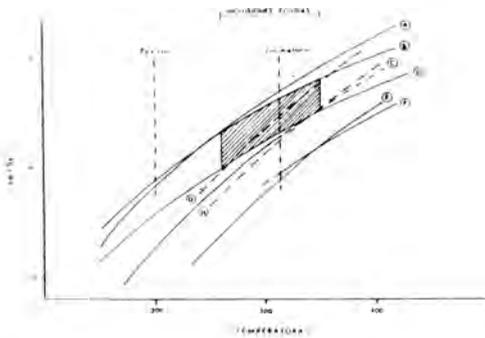


Figura 2.- Campo de estabilidad de la paragénesis en el espacio T-fS<sub>2</sub>. (A) bornita+pirita = calcopirita+S<sub>2</sub> (B) tetraedrita+S<sub>2</sub> = famatinita (C) cinabrio = mercurio+S<sub>2</sub> (D) Límite inferior de la tetraedrita (E) pirita = pirrotina+S<sub>2</sub> (F) metacina-brio = mercurio+S<sub>2</sub> (G) y (H) Isopleteras de la esfalerita para 0.5% y 0.1%Fe respectivamente. Basado en los datos termodinámicos de Barton y Skinner (1979) y Seward y Barnes (1987).

La mineralización de Usagre presenta unas características claramente epigenéticas con respecto a la roca encajante, como son la silicificación y sustitución posteriores a la deformación hercínica y su morfología discordante con la estratificación.

De los modelos definidos por Cox y Singer (1986), la mina Mariquita presenta muchas características similares a las de las mineralizaciones epitermales en rocas carbonatadas. Dentro de éstas presenta ciertas similitudes con los tipos "Carlin" (Berger, 1986), tales como:

- Encajan en calizas oscuras con intercalaciones de pizarras y cherts.
- Tienen una relación directa con rocas ígneas subvolcánicas ligadas a procesos tectónicos distensivos.
- La asociación geoquímica Hg - Ba - Zn - Sb

- As es similar a la de muchos de estos depósitos epitermales (Bagby y Berger, 1985).

- Existe una silicificación epigenética generalizada controlada tectónicamente. Pero los contenidos de Au son bajos y erráticos (excepcionalmente ha llegado a 38 ppm Au, Villota, 1974). La intensa silicificación y alto contenido en bario y Hg parecen ser más bien característicos del subtipo Preble (Bagby y Berger, 1985), donde localmente existen mineralizaciones de Hg (e.g., Sacramento, Gumiel, com.pers.). El intenso metasomatismo, la poca cantidad de Sb presente y la desconexión con fenómenos de brechas de falla y karsts parecen indicar que estas mineralizaciones no son asimilables a los tipos Ferghana e Idrija (Laznicka, 1985), que sí parecen guardar ciertas semejanzas con las mineralizaciones de Hg-(Sb) de la Zona Cantábrica. Estas últimas presentan temperaturas de formación y salinidades inferiores (120-160°C y 7-14% NaCl equiv., respectivamente, Loredó et al., 1988) a las de Usagre.

Con el fin de testificar esta hipótesis genética, se ha realizado un estudio teórico sobre la capacidad de transporte y precipitación de metales en un sistema hidrotermal de estas características; este se ha realizado según la metodología y datos termodinámicos definidos por Ohmoto (1972), Barnes (1979), Varekamp y Buseck (1984), Bourcier y Barnes (1987), Seward y Barnes (1987), y Wood et al. (1987) aplicados a las condiciones definidas previamente.

Así, se puede establecer un fluido ácido original (A, Fig.3 y Tabla II), capaz de silicificar las calizas, que puede corresponder a uno en equilibrio con rocas ígneas ácidas o rocas detríticas silicoaluminíficas (tamponado, por lo tanto, por el equilibrio Q<sub>ms</sub>-FK), tal como los que aparecen en sistemas geotérmicos actuales (SEWARD y BARNES, 1987). Este fluido reductor y ácido, con salinidades intermedias (mNa<sup>+</sup> =

4,  $mK^+$  definida de 0.5, en base al equilibrio Q-ms-FK) y pobre en  $CO_2$  ( $XCO_2 < 0.10$ ), presenta una gran capacidad de transporte de Pb y Zn (en forma de cloruros) y Hg (en  $Hg^+$  dominante) y en menor grado Au como complejos con HS (Tabla II).

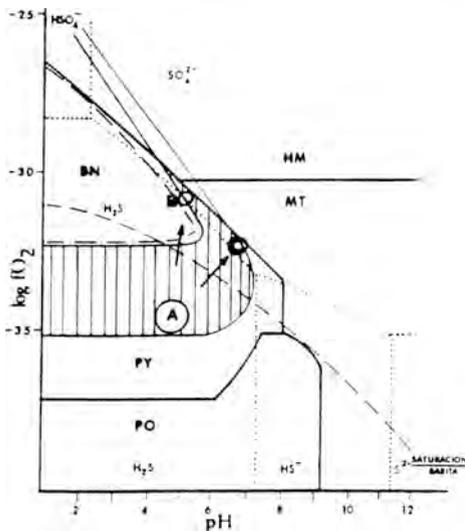


Figura 3.- Estabilidad de la asociación mineral de Usagre en un diagrama  $fO_2$ -pH (Ohmoto, 1972). El área rayada representa los  $\log fS_2$  definidos en la figura 2 a  $300^\circ C$  y  $m\Sigma S = 0.05$  en las condiciones definidas por las inclusiones fluidas ( $mNa^+ = 4.0$ ); asumidos  $mK^+ = 0.5$ ,  $mCa^{2+} = mMg^{2+} = mBa^{2+} = 0.001$ . El punto (A) representa un fluido hipotético de partida que por evolución hacia (B) precipita cuarzo, cinabrio, barita, esfalerita, galena y probablemente calcopirita y oro por mezcla con aguas meteóricas y silicificación de calizas. (C) representa una evolución por reacción con calizas (incremento del pH) con mezcla subordinada con aguas oxidadas y precipitación dominante de galena y barita.

La desestabilización de complejos y precipitación de la mineralización puede estar asociada al menos a tres mecanismos:

\* Ebullición del sistema hidrotermal.

\* Descenso de la temperatura por simple enfriamiento o mezcla con aguas meteóricas subsuperficiales, capaces de oxidar los fluidos (Locutura y Tomos, 1987).

\* Reacción con las calizas, que incrementa el pH de las disoluciones.

La influencia de la materia orgánica en el transporte y precipitación no ha sido tomada en cuenta, aunque puede llegar a ser importante.

No se han observado criterios directos de ebullición en la mineralización, lo que parece acorde con los datos de Fournier (1985) sobre la incompatibilidad temporal entre silicificación de calizas y ebullición.

Un descenso de la temperatura (de  $350^\circ C$  a  $300^\circ C$ ) es un mecanismo suficiente para hacer precipitar cerca del 100% del Hg contenido en una disolución saturada, ya que la solubilidad de éste queda definida básicamente por la temperatura (Varekamp y Buseck, 1984); la influencia de este mecanismo es mucho menos importante en el resto de los metales (Tabla II). Una bajada tan brusca de la temperatura en un espacio muy limitado lo interpretamos como debido a la mezcla de dos fluidos, uno reductor y ácido y otro oxidado, éste último relación con la superficie, tal como ocurre en múltiples sistemas epitermales (e.g., Bagby y Berger, 1985). El incremento del pH en la disolución producido por la silicificación de las calizas puede ser contrarrestado por el equilibrio  $H_2S + 2O_2 = 2H^+ + \Sigma SO_4$  típico de la mezcla de fluidos reductores con oxidantes y que mantiene el pH bajo (entre 4 y 6, Fig.3, punto B). En esta figura y en la Tabla II se observa como una bajada de temperatura ligada a oxidación, aún incipiente, y a pH intermedios es un mecanismo óptimo para la precipitación de cinabrio, cuarzo, esfalerita, barita y quizás calcopirita y oro.

## SIM ENFRIAMIENTO

A) T=350°C logfO <sub>2</sub> = -31 logfS <sub>2</sub> = -7.9 pH = 4 CONDICIONES TRANSPORTE							
* Compuestos dominantes	Hg*	Au(HS) <sub>2</sub> - HAu(HS) <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>4</sub> (2-) ZnCl <sub>3</sub> -	HAg(HS) <sub>2</sub>	SIM DATOS	Sb(OH) <sub>3</sub> -
* ppm en saturación	>10000	10	2020	>100000	1.3		9
B) T=300°C logfO <sub>2</sub> = -31 logfS <sub>2</sub> = -8.7 pH = 5.5 CONDICIONES PRECIPITACION CON OXIDACION							
* Compuestos dominantes	Hg*	Au(HS) <sub>2</sub> - HAu(HS) <sub>2</sub>	PbCl <sub>3</sub> - PbCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>4</sub> (2-) ZnCl <sub>3</sub> -	AgCl <sub>2</sub> -	CuCl Cu(HS) <sub>2</sub> -	Sb(OH) <sub>3</sub> -
* ppm en saturación	1010	0.03	330	9740	260	0.1	870
* % precipitación	99	98	83	99	no	7	no
C) T=300°C logfO <sub>2</sub> = -32 logfS <sub>2</sub> = -9.7 pH = 6.5 CONDICIONES PRECIPITACION CON OXIDACION E INCREMENTO pH							
* Compuestos dominantes	Hg*	Au(HS) <sub>2</sub> - HAu(HS) <sub>2</sub>	PbCl <sub>3</sub> - PbCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>4</sub> (2-) ZnCl <sub>3</sub> -	AgCl <sub>2</sub> -	CuCl Cu(HS) <sub>2</sub> -	Sb(OH) <sub>3</sub> -
* ppm en saturación	3190	0.03	3	10	10	0.008	870
* % precipitación	99	98	99	99	no	7	no

Tabla II.- Solubilidad del Hg en equilibrio con cinabrio, Au con Au nativo, Pb con galena, Zn con esfalerita, Ag con argentita, Cu con calcopirita y Sb con antimonita en los puntos (A), (B) y (C) de la Figura 3. El % de precipitación se refiere a las condiciones de saturación de la disolución. Mismas fuentes que la Fig. 4.

Sin embargo, este simple enfriamiento no parece compatible con la precipitación de abundante galena, fenómeno característico en procesos de basificación de disoluciones (Fig.4). Este tipo de mineralización parece formarse en zonas con menor oxidación, donde la silicificación se produce en un ambiente más reductor y el pH se eleva lo suficiente como para precipitar barita y galena, con contenidos mucho menores de cinabrio (Fig.3, punto C).

La combinación de ambos mecanismos puede explicar la diversidad de paragénesis existentes en el área, con dominio de cinabrio (Mina Mariquita) o de la barita y galena (Las Minas). En ambos casos la precipitación parece estar tamponada por el equilibrio  $\Sigma\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}$  (Fig.3). Estos procesos de precipitación parecen ser muy efectivos aún en disoluciones con muy pocos metálicos en disolución (hasta 1 ppm Hg y cerca de 0.3 ppm de Pb y Zn); en el caso

de una disolución saturada pueden hacer precipitar hasta alrededor del 99% del Zn, Pb y Hg que transporta (Tabla II). En este ambiente el Au solo puede precipitar a partir de disoluciones relativamente ricas en este metal (0.03 ppm); para precipitarlo se necesitan ambientes todavía más oxidados, donde los complejos son rápidamente desestabilizados (Fig.4 y Seward y Barnes, 1987).

La ausencia de minerales típicos de estos ambientes supergénicos (arcillas, goethita...), las temperaturas relativamente elevadas de formación y el contenido elevado en Pb, Zn y Ag parecen indicar que estas mineralizaciones corresponden a zonas relativamente profundas y menos oxidadas del sistema epitermal, donde el Au es siempre mucho más escaso (e.g., Bagby y Berger, 1985).

En todo este modelo hay que tener en cuenta que la escasez de datos de inclusiones fluidas

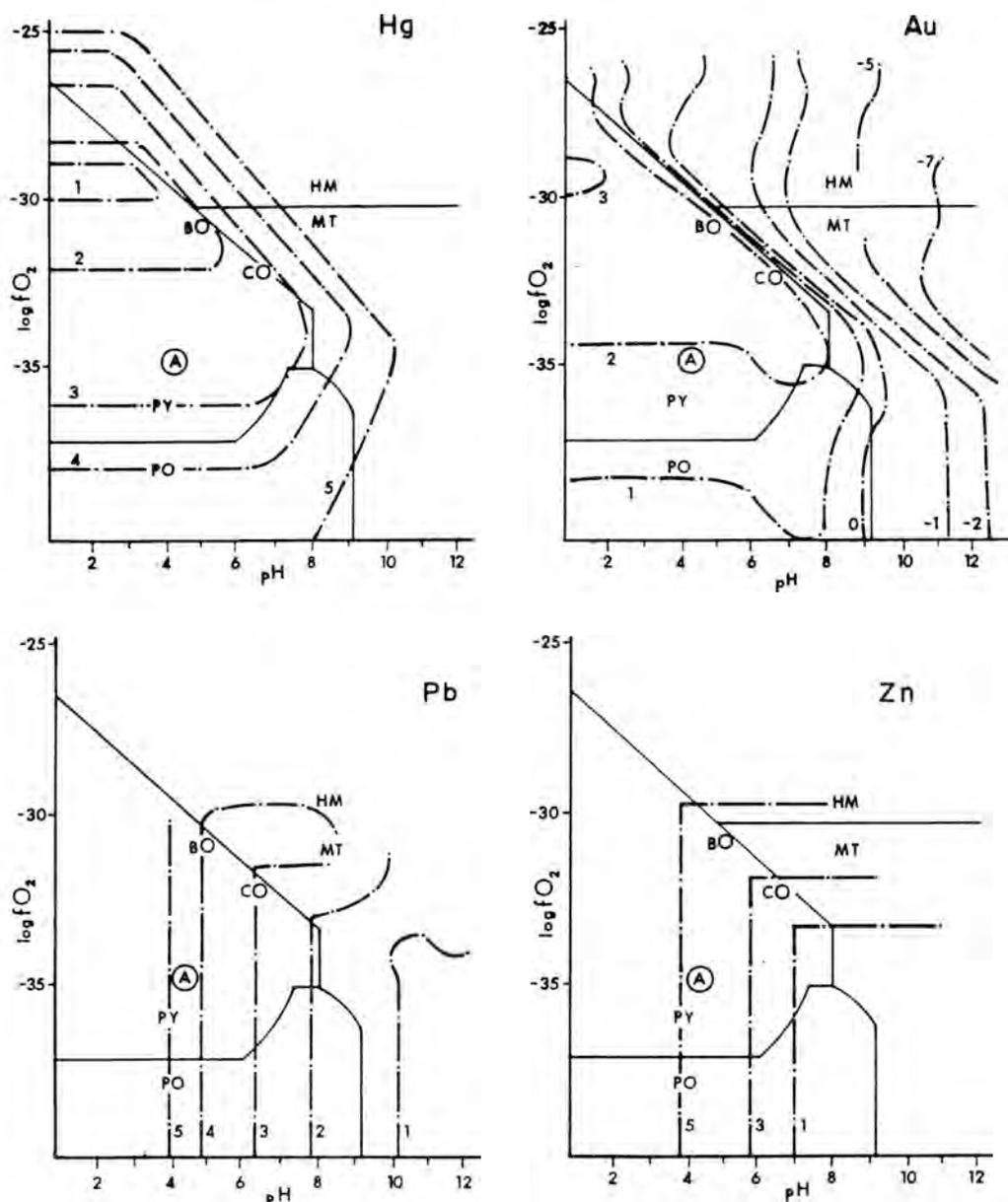


Figura 4.- Curvas de solubilidad del Hg (en equilibrio con cinabrio), Au (en equilibrio con Au nativo), Pb (en equilibrio con galena) y Zn (en equilibrio con esfalerita) a 300°C y a lo largo de la curva L-V en las condiciones definidas en la Figura 3. Las curvas de solubilidad se expresan en log ppm. NO se han numerado aquellas donde el mineral es metaestable o las concentraciones calculadas son muy superiores a las expresadas en sistemas hidrotermales. Los complejos dominantes, cantidad de metal en disolución y proporción de precipitación en condiciones de saturación para cada uno de los puntos se muestra en la Tabla II. A partir de Ohmoto (1972) con constantes de Barnes (1979), Bourcier y Barnes (1987), Seward y Barnes (1987) y Wood et al. (1987)

ha impedido conocer en detalle la evolución de la fase fluida, lo que ha obligado a suponer que no ha existido variación en la salinidad de las disoluciones; sin embargo, la influencia de estas variaciones parece ser menor, ya que un cambio de salinidad no afecta sensiblemente a los mecanismos de precipitación.

#### 4. Conclusiones

La mineralización de Usagre tiene relación directa con procesos epitermales ligados al desarrollo de células convectivas asociadas a la distensión y magmatismo subvolcánico de edad tardihercínica. Estos circuitos hidrotermales probablemente remobilizan y reconcentran mineralizaciones previas, donde la barita, cinabrio y galena aparecen en niveles estratiformes intercalados en complejos volcanosedimentarios de margen continental activo formados durante el Precámbrico Superior (Quesada et al., 1987).

La disolución de estas mineralizaciones estratiformes solo puede explicarse mediante la acción de fluidos calientes, ácidos y reductores, ya que la barita es un mineral sumamente insoluble en medios oxidados y/o básicos; una migración de estos fluidos hacia una zona de mezcla y reacción con carbonatos permite precipitar de una manera muy eficaz y rápida el Ba, Pb y Hg y otros metales en disolución. La diversidad de paragénesis que existen en los diversos indicios se explica mediante el dominio de uno de los mecanismos de precipitación sobre los otros.

A la vista de los datos expuestos anteriormente, la rareza de las mineralizaciones de Hg solo puede interpretarse como debida a la poca abundancia de este elemento en la corteza, ya que sus características termodinámicas le confieren una gran capacidad de transporte y precipitación en los ambientes más variados.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado dentro de la elaboración del Mapa Metalogenético de España, Hojas num. 67 y 68 y se ha beneficiado de las discusiones con Alejandro Sánchez y Rogelio Urbano. Agradecemos a los laboratorios del IGME las determinaciones analíticas.

#### 7. Referencias

- APALATEGUI, O., HIGUERAS, P. (1983): Hoja MAGNA 853, "Usagre", IGME.
- ARRIBAS, A. (1978): "Mineral paragenesis in the Variscan metallogeny of Spain" *Studia Geol.*, 14, 223-260
- BAGBY, W.C., BERGER, B.R. (1986): "Geological characteristics of sediment hosted, disseminated precious metal deposits of Western United States" *In* *Geology and Geochemistry of epithermal systems*, Berger, B.R., Bethke, P.M., eds., *Rev. Econ. Geol.*, 2, 169-202
- BARBANSON, L., SAULAS, D., TOURAY, J. (1985): "Les blendes mercuríferes de la région de Cabezon de la Sal (Santander, Espagne)" *Bull. Miner.*, 108, 483-486
- BARNES, H.L. (1979): "Solubilities of ore minerals" *In* *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Barnes ed., Wiley, 404-460.
- BARTON, P.B., SKINNER, B.J. (1979): "Sulfide mineral stabilities" *In* *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Barnes ed., Wiley, 278-390
- BERGER, B.R. (1986): "Descriptive model of carbonate hosted Au-Ag" *In* *Mineral Deposits Models*, Cox, D.P., Singer, D.A., eds., USGS Bull., 1693, 175

- BOURCIER, W.L., BARNES, H.L. (1987): "Ore solution chemistry - VII. Stabilities of chloride and bisulfide complexes of Zinc to 350°C". *Econ.Geol.*, 82-7, 1839-1863
- COX, D.P., SINGER, D.A. (1986): "Mineral Deposits Models" U.S.G.S. Bull., 1693, 379 p.
- FOURNIER, R.O. (1985): "The behaviour of silica in hydrothermal solutions" *In* Geology and Geochemistry of Epithermal Systems, Berger, B.R., Bethke, P.M., ed., *Rev. Econ. Geol.*, 2, 45-63
- IGME (1988): Mapa Metalogénico de España e 1/200000, nos. 67-68 "Villafraanca de los Barros-Cheles (en prensa)".
- LAZNICKA, P. (1985): "Empirical metallogeny", Elsevier, New York, 2 tomos.
- LOCUTURA, J., TORNOS, F., FLORIDO, P., BAEZA, L. (1988): "Metallogeny of Spanish Ossa Morena Zone". *Hercynica* (in press.)
- LOCUTURA, J., TORNOS, F. (1987): "Aspectos genéticos de las mineralizaciones de F (Ba-Pb) del área de Colmenar de Arroyo (Sistema Central Español)". *Bol. Geol. Min.*, 98-5, 680-694.
- LOREDO, J., LUQUE, C., GARCIA IGLESIAS, J. (1988): "Conditions of formation of mercury deposits from the Cantabrian zone (Spain)". *Bull. Miner.* (in press.).
- MIRAS, A., HERNANDEZ, M. J., GALAN, E. (1988): "Nota sobre la presencia de mineralizaciones de barita al Sur de Llerena (Badajoz, España)". *Bol. Soc. Esp. Min.*, 11-1, 173-178.
- MONASTERIO, L. (1844): "Nuevos datos sobre las minas de mercurio de Usagre, provincia de Extremadura". *Bol. Of. Minas*, I, 165-166.
- MORO, C., ARRIBAS, A. (1981): "Los yacimientos españoles de barita estratiforme y su significado metalogénico en el contexto mundial" *Tecniterrae*, S-264, 18-45
- OHMOTO, H. (1972): "Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits" *Econ. Geol.*, 67-5, 551-578
- PELLICO, R. (1844): "Minas de cinabrio en Extremadura". *Bol. Of. Minas*, I, 63-64.
- QUESADA, C., FLORIDO, P., GUMIEL, P., OSBORNE, J., LARREA, F., BAEZA, L., ORTEGA, C., TORNOS, F., SIGÜENZA, J.M. (1987): "Mapa Geológico Mineralo de Extremadura". Junta de Extremadura, Dir. Gen. Ind., Energ. y Minas, 131 p.
- SCHERMERHORN, L.J.G. (1981): "Framework and evolution of hercynian mineralization in the Iberian Meseta" *Leid. Geol. Med.*, deel 52, p. 23-56
- SEWARD, T., BARNES, H.L. (1987): "Ore mineral solubility, transport and deposition". *In* The geochemistry of Hydrothermal ore processes, NATO ASI, Salamanca.
- TUNELL, P. (1964): "Chemical processes in the formation of mercury ores and ores of mercury and antimony". *Geo. Cosmo. Acta*, 28, 1019-1037.
- VAREKAMP, J.C., BUSECK, P.R. (1984): "The speciation of mercury in hydrothermal systems, with application to ore deposition". *Geo. Cosmo. Acta*, 48, 177-185.

- VAZQUEZ, F., FERNANDEZ POMPA, F. (1976): "Contribución al conocimiento geológico del SW de España en relación con la prospección de magnetitas" *Memorias IGME*, 89, 130 p.
- VALLE, N.A. (1841): "El minero español", Madrid, 462 p.
- VILLOTA, L. (1974): "Estudio litológico de la zona de Usagre". *Proyecto Fin de Carrera. ETSIM Madrid*.
- WOOD, S.A., CRERAR, D.A., BORKSIC, M.P. (1987): "Solubility of the assemblage pyrite - pyrrothite - magnetite - sphalerite - galena - gold - stibnite - bismuthinite - argentite - molybdenite in H<sub>2</sub>O - NaCl - CO<sub>2</sub> solutions from 200 to 350°C" *Econ.Geol.* 82-7, 1864-1887

## CRITERIOS MORFOLOGICOS, CRISTALOGRAFICOS Y GEOQUIMICOS DE DIFERENCIACION ENTRE SEPIOLITAS DE ORIGEN SEDIMENTARIO E HIDROTHERMAL

Alberto LOPEZ GALINDO, (1 y 2) y Antonio SANCHEZ NAVAS (2).

(1) Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. C.S.I.C. Universidad de Granada. 18071 Granada.

(2) Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. 18071 Granada.

**Abstract.**- A wide morphological, structural and chemical characterization of 11 sepiolite samples of several origins has been made. It can be observed differences in morphology, texture and particle size (fibrous aggregates bigger than 20  $\mu\text{m}$  for hidrothermal sepiolites and smaller plate-like particles for sedimentaries ones), crystallinity and structure (a broadening of the X-ray profile and streaking for electron diffraction rows shows a low crystallinity in the sedimentary specimens; these also exhibit a greater  $b$  parameter), and chemistry (a preferential tetrahedral substitution of Si by Al, and more contents of K, V, Ti and minor of Fe appears in the sedimentary environment).

**Key Words:** Sedimentary sepiolite, hidrothermal sepiolite, morphology, crystallinity, chemistry.

**Resumen.**- Se ha realizado un completo estudio morfológico, estructural y químico sobre 11 muestras de sepiolitas de diversos orígenes. Aparecen diferencias apreciables en cuanto a morfología, textura y tamaño de partícula (agregados fibrosos mayores de 20  $\mu\text{m}$  para las sepiolitas hidrotermales y partículas planares con terminaciones fibrosas de menor tamaño en el caso de las sedimentarias); cristalinidad y estructura (ensancha-

miento de los perfiles de rayos X y de los puntos del modelo de difracción de electrones debidos a una menor cristalinidad de las muestras sedimentarias, así como un mayor valor del parámetro  $b$  en las mismas) y quimismo (sustitución preferencial de Si por Al y mayor contenido de K, V, Ti y menor de Fe para las sepiolitas de origen sedimentario).

**Palabras Clave:** Sepiolita sedimentaria, sepiolita hidrothermal, morfología, cristalinidad, quimismo.

### 1. Introducción

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos durante el análisis de muestras de sepiolita de diferente génesis, al objeto de encontrar posibles criterios distintivos que caracterizen los fibrosos acumulados en un ambiente claramente sedimentario y aquellos generados en uno hidrothermal. Algunos de estos criterios concuerdan con los propuestos por Post (1978), aunque su estudio se limitó a muestras pertenecientes exclusivamente a sepiolitas de la zona de Las Vegas, Nevada, USA.

### 2. Localización geológica de las muestras

A) Origen sedimentario

La sepiolita que presenta esta génesis se origina, usualmente, por precipitación química en medios lacustres, formando capas de morfología lenticular y con unas dimensiones y potencias variables. Los tres yacimientos seleccionados tienen un claro interés económico y en la actualidad son explotados.

#### I. Sepiolita de Turquía (muestras T-3 y 4)

El yacimiento se localiza en la zona de Eskisehir, 200 Km. al Oeste de Ankara. Consiste en tres niveles de 0.5-0.8 metros de espesor intercalados en una serie carbonatada neógena de origen lacustre y sobre un sustrato de rocas serpentinizadas de macizos ultrabásicos (Akin, 1977).

#### II. Sepiolita de Nevada, U.S.A. (muestras T-5 y 6)

Situado a 130 Km. al NW de Las Vegas (Nevada), el yacimiento se enclava en el desierto de Amargosa. Se explotan dos capas de morfología lenticular intercalados en una serie limosa-arcillosa. La potencia total de los niveles de sepiolita es de 4.5 m., aunque este mineral aparece asociado con calcita y dolomita. La edad de los depósitos, de claro origen lacustre, es Plioceno-Pleistoceno (Post, 1978).

#### III. Sepiolita de Vallecas, España (muestras T-9, 10 y 11)

El yacimiento de sepiolita de Vallecas es considerado como el más importante del mundo, tanto por su volumen de reservas como por la calidad del mineral. Se sitúa entre las poblaciones de Vicálvaro y Vallecas, 12 km. al Este de Madrid, ocupando una extensión de 7 Km<sup>2</sup> dentro de la denominada "Cuenca del Tajo".

Las capas de sepiolita exhiben morfología lenticular y llegan a alcanzar una potencia de hasta 10 m. Estos niveles se intercalan en una sucesión plio-pleistocena de arcillas y arenas lacustres, culminada por una potente formación arcósica de borde de cuenca (Galán y Castillo, 1984; Castillo, 1987).

#### B) Origen hidrotermal

La sepiolita que presenta este origen aparece de dos formas diferentes: bien rellenando filoncillos acompañada de cuarzo y calcita, bien como producto de alteración de rocas volcánicas ácidas. En ambos casos el interés económico es nulo, debido fundamentalmente a sus escasas dimensiones.

#### I. Sepiolita de Finlandia (muestras T-1 y 2).

El afloramiento se localiza en la antigua mina abandonada de hierro de Starsvik, situada dentro de los límites de la ciudad de Helsinki. El mineral, acompañado de cuarzo, aparece en filoncillos de una potencia máxima de 16 cm. encajados en una zona de "skarn" en calizas. La roca de caja de estos filoncillos está constituida fundamentalmente por esteatita marrón, originada a partir de la alteración hidrotermal de los minerales del skarn (piroxenos y granates, esencialmente). La esteatita se presenta bajo una morfología laminar y fibrosa (Aurola, 1956).

#### II. Sepiolita de Tarragona (muestra T-7)

Se localiza en el área del Castillo de Carles (Alfara, Tarragona). La sepiolita forma parte de una mineralización de relleno de fracturas que presenta la siguiente asociación: calcita + sepiolita + vermiculita + esmectita + calcedonia (Bastida et al., 1987). Los filones hidrotermales encajan en los basaltos alcalinos de edad Triásico superior.

#### III. Sepiolita del Cabo de Gata, España (muestra T-8)

Los afloramientos se localizan al W de Fernán Pérez (Almería). La sepiolita es de color blanco-rosáceo y rellena, junto con calcita, fracturas de escasa potencia (0.5-1 cm) localizadas en un nivel de aglomerados dacíticos pertenecientes a una serie volcánica de composición intermedia. La mineralización se origina por el depósito en pequeñas fracturas o en zonas de fácil cir-

culación de los fluidos hidrotermales de las últimas fases del volcanismo.

### 3. Metodología

La naturaleza arcillosa de las muestras, así como los objetivos anteriormente planteados, han condicionado fuertemente la metodología empleada. En todos los casos se ha pretendido, como última finalidad, la caracterización químico-estructural de las sepiolitas, para lo cual se han utilizado las siguientes técnicas:

#### A) Análisis granulométrico:

Se dispersaron 5 mg de muestra en 50 ml de agua destilada mediante tratamiento con ultrasonidos durante 30 minutos -debe precisarse que el empleo de esta técnica puede conllevar la rotura de algunos cristales, aunque es difícil cuantificar el proceso. Después de diluir la suspensión 1:10 se filtraron 40 ml de suspensión a través de un filtro Nuclepore de 37 mm de diámetro y 0.2  $\mu$ m de tamaño de poro.

Los filtros se prepararon para microscopía electrónica de transmisión haciendo un recubrimiento con carbón y disolviendo el material del filtro con cloroformo en un "Jaffewasher".

La distribución de tamaño de partícula y el número de fibras se determinaron mediante análisis de imagen computerizado de micrografías electrónicas de transmisión.

#### B) Difractometría de polvo de rayos X:

Usada en todas las muestras como primera aproximación a la determinación de su naturaleza. Se ha empleado un difractor Philips PW 1710, radiación  $\text{CuK}_\alpha$ , rendija automática, monocromador de grafito y una velocidad de exploración de 1-6°/minuto. El proceso de toma de datos y su tratamiento posterior ha sido totalmente informático.

Los espaciados observados en el espectro se han recalculado con objeto de determinar los parámetros de la celdilla, utilizando para ello el programa LSUCRIPC, versión 1985.

#### C) Microscopía electrónica:

Debido al pequeño tamaño de los granos, esta técnica se ha revelado como imprescindible tanto para el estudio morfológico de los cristales individuales de sepiolita como para el análisis textural de las muestras. Este análisis ha sido llevado a cabo en sendos equipos Zeiss, modelos EM 10 C (transmisión) y DSM 950 (barrido).

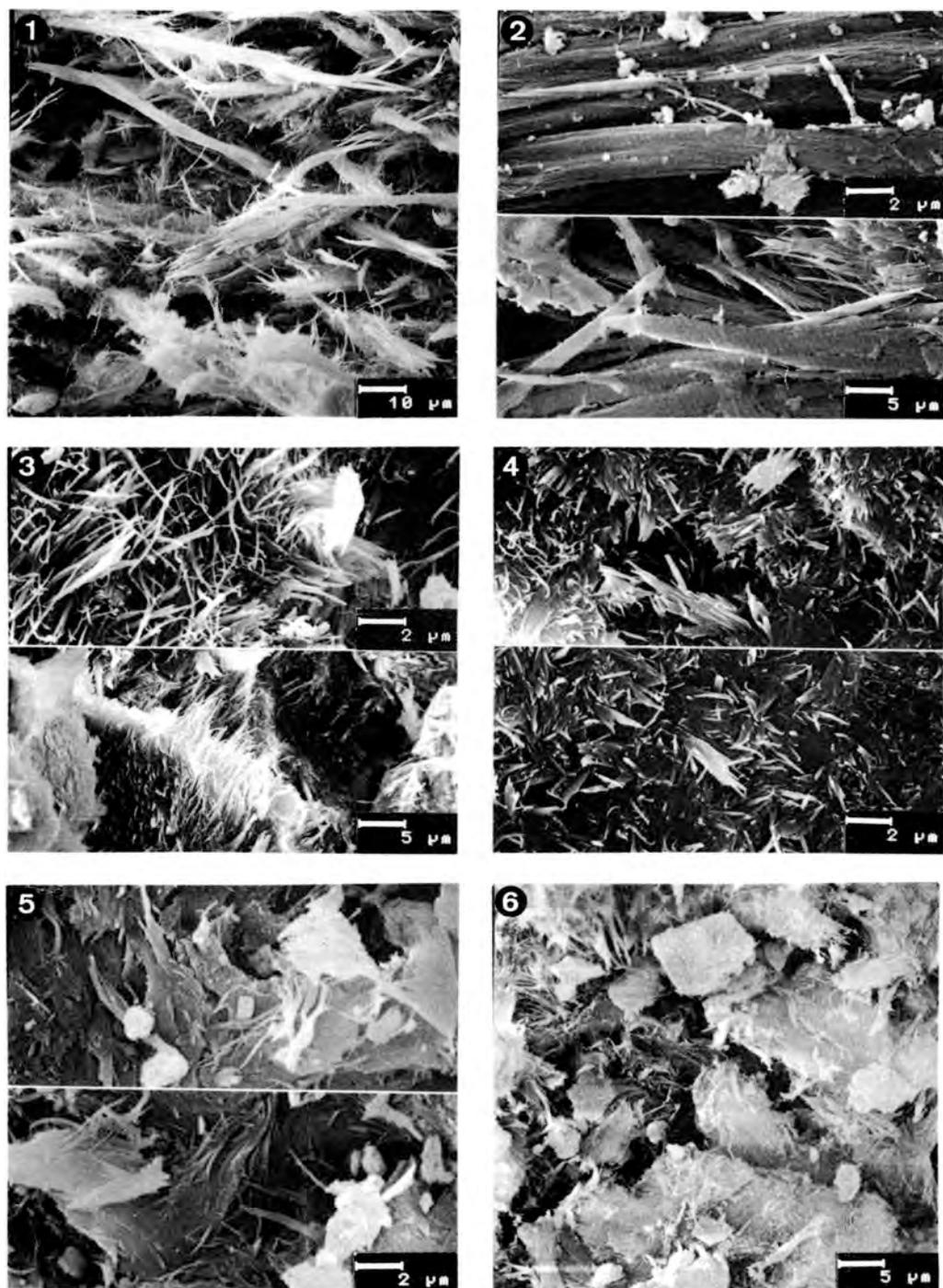
#### D) Microsonda electrónica:

La composición química precisa de la sepiolita ha sido determinada con la ayuda de una microsonda CAMECA SX 50 con las condiciones instrumentales: 20 kV, 20 mA, cristales analizadores PET, LiF y TAP y patrones de ortosa (Si, Al y K), andradita (Ca y Fe), albita (Na),  $\text{MnTiO}_3$  (Mn y Ti) y MgO (Mg). Se realizaron una media de 18 microanálisis por muestra. La fórmula estructural de la sepiolita fue calculada en base a 32 oxígenos, con las siguientes puntualizaciones: 1) el déficit de carga de la capa tetraédrica ha sido compensado siempre con Al; y 2) todo el Fe presente ha sido considerado trivalente.

#### E) Fluorescencia de rayos X:

Aquellas muestras cuya plasticidad impidió una óptima preparación para su análisis mediante microsonda (T-3, T-5 y T-6) fueron estudiadas en un equipo de fluorescencia Philips PW 1404, determinando los mismos elementos mayoritarios que en el caso anterior. En todas las muestras se analizaron, además, los siguientes elementos minoritarios: Sn, Cu, Ni, V y Ti.

Los patrones utilizados fueron los denominados GH, MicaFe, MicaMg, DR-N (Geostan-



**Figura 1.** Microfotografías electrónicas obtenidas mediante SEM de las sepiolitas encontradas en los distintos yacimientos. A) Hidrotermales: 1=Finlandia (T-1); 2=Tarragona (T-7); 3=Cabo de Gata (T-8); B) Sedimentarias: 4=Turquía (T-3); 5=Nevada (T-6); 6=Vallecas (T-11).

ard) y PCC-1 con los voltajes e intensidades que siguen: Sn (80 kV y 30 mA), Cu y Ni (60 y 50), V (70 y 35) y Ti (40 y 65). El cristal analizador empleado ha sido el LIF200.

#### 4. Resultados y discusión

##### *Morfología, textura y tamaño de partícula*

Probablemente sea la morfología uno de los rasgos que mejor diferencian las sepiolitas de origen hidrotermal y aquellas acumuladas en un ambiente sedimentario, como así ponen de manifiesto las fotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (figura 1). En efecto, las primeras exhiben, en general, formas alargadas bien cristalizadas que se constituyen en agregados fibrosos con un tamaño medio superior a las 20 micras (fig. 1-1 y 1-2), aunque es posible encontrar formas ligeramente inferiores (fig. 1-3). Las sepiolitas sedimentarias, por el contrario, presentan formas planares mal cristalizadas, en cuyos bordes aparecen fibras de tamaño medio inferior a 2 micras (fig. 1-4 y 1-5). En cualquier caso, el tamaño de las fibras no supera las 5 micras de longitud (fig. 1-6).

El estudio cuantitativo de los tamaños de partícula llevado a cabo sobre las microfotografías obtenidas con el microscopio

electrónico de transmisión conduce a resultados similares (Figura 2 y Tabla I).

##### *Cristalinidad y estructura*

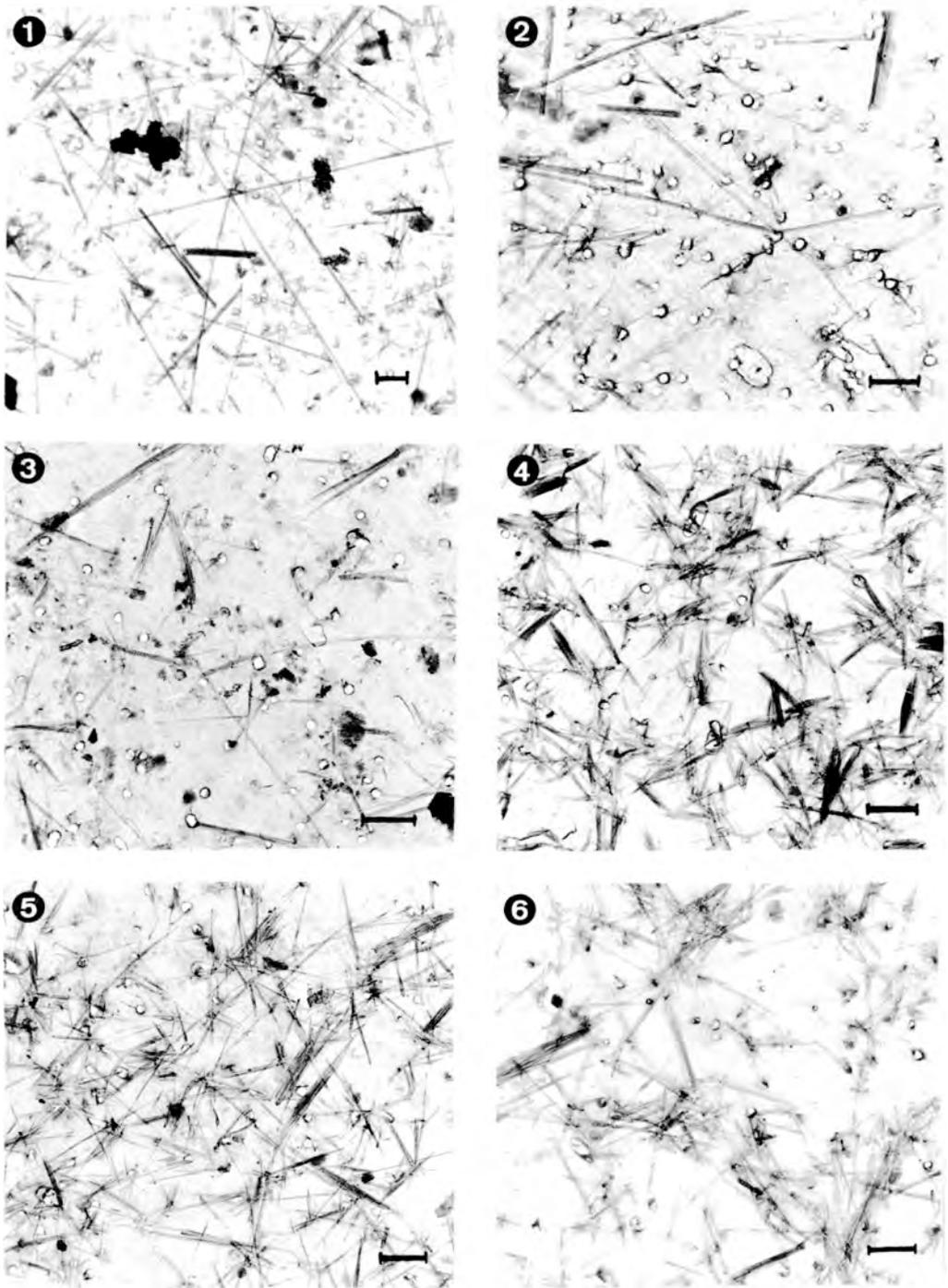
La difracción de rayos X ha puesto igualmente de manifiesto la diferencia de cristalinidad y tamaño anteriormente aludida. Así, y tal como se aprecia en la figura 3, los difractogramas de muestras de sepiolita hidrotermal y sedimentaria difieren tanto en la anchura de los picos de difracción (más nítidos y estrechos en el primer caso) como en el fondo general del diagrama (más elevado en el segundo caso).

Por otra parte, y como cabría esperar, la difracción de electrones efectuada en el microscopio electrónico de transmisión reveló, a su vez, una difuminación de los nudos de la red recíproca en las muestras correspondientes a sepiolitas sedimentarias, equiparables al ensanchamiento de las reflexiones en los difractogramas de rayos X, que evidencia la existencia de numerosos defectos cristalinos en estas muestras.

Esta clara diferenciación no se hace patente, sin embargo, en el estudio efectuado sobre los parámetros reticulares, aunque sí se aprecia un parámetro medio mayor en las sepiolitas sedimentarias -26.94 Å- que en las hidro-

Origen	Sigla	Longitud media ( $\mu\text{m}$ )	Fibras/ $\mu\text{m}^2$	Fibras/ $\mu\text{g}$ $10^6$	Fibras > 5 $\mu\text{m}$ (%)
Sediment.	T-3	0.99	4.56	196.6	0
	T-4	1.23	2.16	93.1	0
	T-5	1.09	2.72	117.2	0
	T-6	1.91	3.36	144.8	3
	T-9	1.71	3.13	134.9	0.67
	T-10	1.17	2.56	110.3	0
	T-11	1.77	2.20	94.8	2
Hidroter.	T-1	3.56	0.90	38.8	22.09
	T-2	5.99	0.31	13.4	39.22
	T-7	2.82	0.80	34.5	19.64
	T-8	1.54	1.21	52.2	6

TABLA I. Distribución del tamaño de partícula presente en las distintas muestras.



**Figura 2.** Microfotografías electrónicas obtenidas mediante TEM de las distintas sepiolitas estudiadas A) Hidrotermales: 1=Finlandia (T-1); 2=Tarragona (T-7); 3=Cabo de Gata (T-8); B) Sedimentarias: 4=Turquía (T-3); 5=Nevada (T-6); 6=Vallecas (T-9). La barra mide 1 micra.

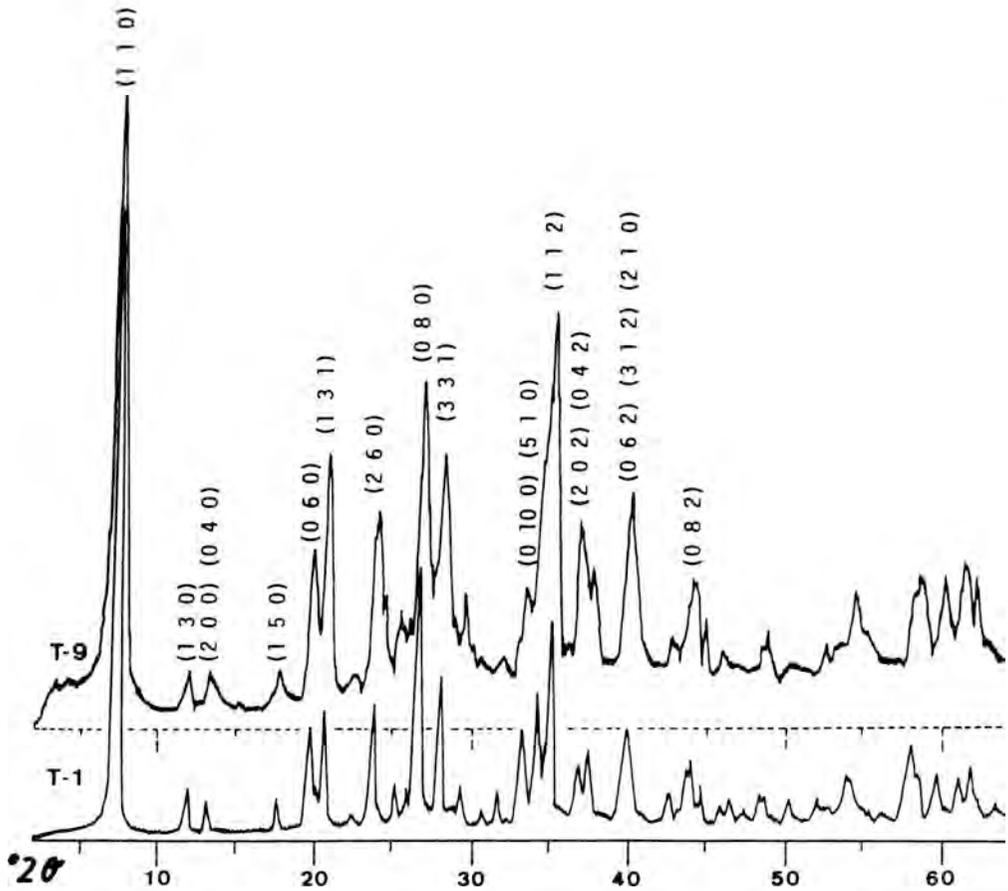


Figura 3. Difractogramas pertenecientes a sepiolitas de distinto origen. T-1 = Finlandia (hidrotermal); T-9 = Vallecas (sedimentaria). Nótese las diferencias existentes entre ambos tipos de muestras.

termales  $-26.89 \text{ \AA}$ . Los valores obtenidos vienen recogidos en la tabla II.

#### Quimismo

Las fórmulas estructurales medias obtenidas en cada una de las muestras vienen recogidas en la tabla III (no se incluyen los datos correspondientes a la muestra T-6 pues su alto contenido en dolomita ha imposibilitado la obtención de dicha fórmula). Debemos indicar que la dispersión de los análisis individuales utilizados en el cálculo de esta fórmula media no supera, en general, las dos

décimas para el Si y Mg y una décima para el resto de elementos.

Las fórmulas estructurales dadas muestran que, en las sepiolitas hidrotermales, la proporción de Al tetraédrico oscila entre 0 y 0.13 átomos, en tanto que en las sedimentarias se alcanzan valores de hasta 0.31 átomos por celdilla unidad. Esta mayor sustitución de Al por Si en la capa tetraédrica se ve compensada por un mayor número de átomos de K, Na y Ca. Se constata igualmente que, en ambos tipos de muestras, los contenidos más bajos de Si suelen coincidir con

Origen	Localidad	Sigla	a	b	c	Volumen
Hidr.	Finlandia	T-1	13.502	26.864	5.227	1896.00
		T-2	13.503	26.960	5.248	1910.59
	Tarragona Cabo de Gata	T-7	13.507	26.854	5.253	1905.41
		T-8	13.519	26.905	5.215	1896.80
Sedim.	Turquia	T-3	13.520	26.948	5.230	1905.74
		T-4	13.507	26.890	5.251	1906.99
	Nevada	T-5	13.488	26.974	5.231	1903.31
		T-6	13.495	26.971	5.236	1905.66
	Vallecas	T-9	13.504	26.906	5.236	1902.60
		T-10	13.421	27.016	5.221	1893.18
		T-11	13.453	26.936	5.245	1900.49

TABLA II. Parámetros reticulares y volumen de celdilla obtenidos en el refinamiento de la estructura mediante el programa LSUCRIPC.

	Si	Al <sup>IV</sup>	Mg	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn	Ti	E <sub>Oct</sub>	Ca	Na	K
T-1	12	--	7.45	.02	.15	.05	.01	7.68	.12	.05	.02
T-2	11.98	.02	6.75	.06	.42	.05	.01	7.29	.40	.11	.03
T-7	11.87	.13	5.22	.18	1.66	.01	.01	7.08	.08	.01	.01
T-8	12	--	6.71	.60	.01	.01	.01	7.38	.04	.04	.01
T-3	11.72	.28	7.67	.07	.06	.01	.01	7.82	.19	.01	.06
T-4	12	--	7.39	.06	.02	.01	.01	7.47	.07	.04	.02
T-5	11.69	.31	6.71	.52	.11	.01	.03	7.38	.17	.27	.26
T-9	12	--	6.92	.39	.09	.01	.01	7.42	.02	.02	.12
T-10	11.80	.20	6.81	.44	.17	.01	.01	7.44	.35	.04	.17
T-11	12	--	7.46	.08	.02	.01	.01	7.58	.04	.07	.01

TABLA III. Fórmula mineralógica media de las sepiolitas analizadas (en base a 32 oxígenos)

los más altos de cationes trivalentes en la capa octaédrica.

El contenido -en ppm- de los elementos traza analizados viene recogido en la tabla IV. En ésta se puede apreciar cómo difieren notablemente las cifras pertenecientes a ambos grupos, fundamentalmente en lo que respecta al Ni, V y Ti.

Los contenidos en elementos mayoritarios y minoritarios de ambos tipos de sepiolitas han sido representados en diversos diagramas triangulares (figura 4), cuyos vértices y características son las siguientes:

1)  $3\text{Fe} - 3\text{Al} - \text{Mg}/3$  (fig. 4a)

Con excepción de la muestra T-8, podemos concluir que las sepiolitas hidrotermales son

Origen	Sigla	Sn	Cu	Ni	V	Ti
Hidrotermal	T-1	26	21	23	2	128
	T-2	12	20	6	7	372
	T-7	--	12	55	8	517
	T-8	17	20	145	7	783
Sedimentaria	T-3	40	13	18	36	880
	T-4	18	7	11	13	293
	T-5	19	14	13	13	1902
	T-6	36	8	12	12	1360
	T-9	32	16	11	12	1360
	T-10	29	12	11	13	1836
	T-11	23	14	7	13	367

TABLA IV. Contenidos, en ppm, de distintos elementos traza.

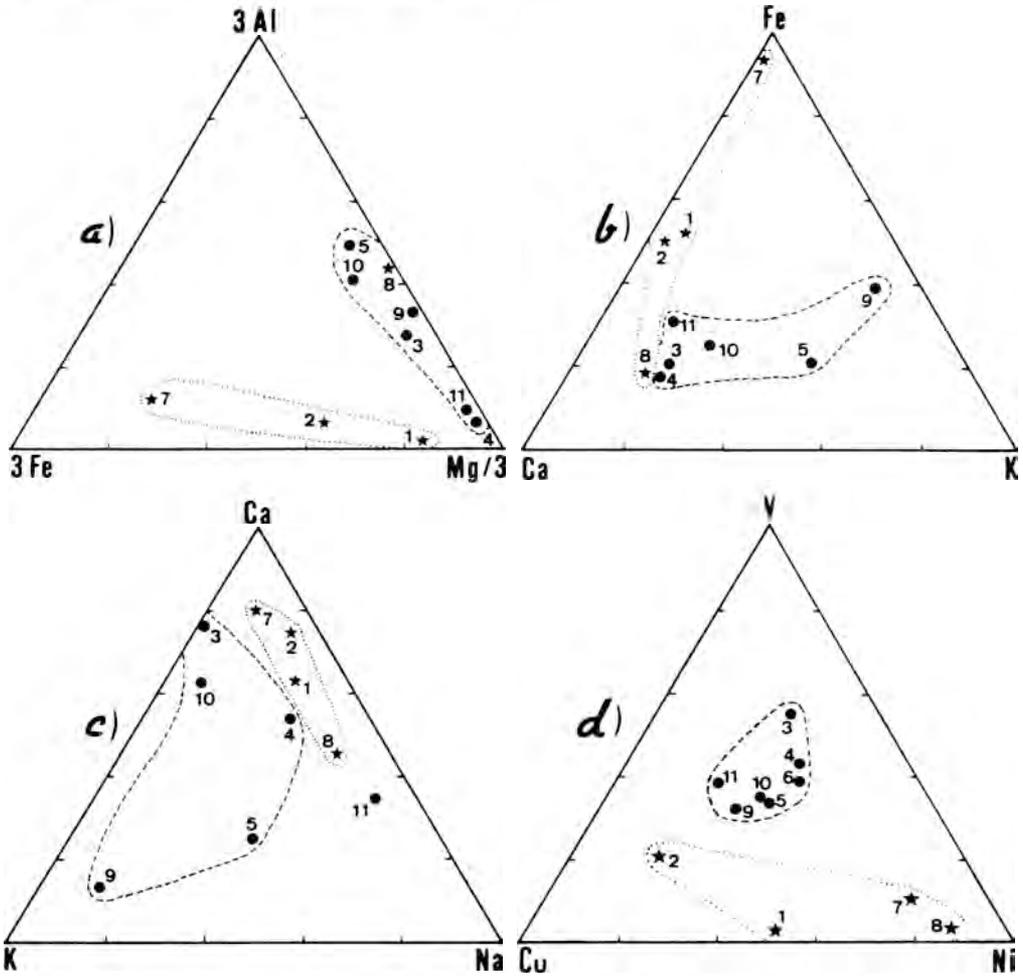
relativamente ricas en Fe y pobres en Al, en tanto que las de origen sedimentario muestran comportamientos inversos respecto a estos elementos.

2) Ca - Fe - K (fig. 4b) y K - Ca - Na (fig. 4c)  
 Los campos composicionales son netamente

diferentes, detectándose un bajo contenido de K en las sepiolitas hidrotermales.

3) Cu - V - Ni (fig. 4d)

Se aprecian igualmente dos campos bien definidos.



**Figura 4.** Diagramas triangulares en donde quedan reflejadas las diferencias composicionales existentes entre ambos grupos de sepiolitas. ● = sedimentarias (3 y 4 = Turquía; 5 y 6 = Nevada (USA); 9, 10 y 11 = Vallecas). ★ = hidrotermales (1 y 2 = Finlandia; 7 = Tarragona; 8 = Cabo de Gata).

**5. Conclusiones**

Se concluye, en definitiva, que es posible

diferenciar sepiolitas de distintos orígenes en base a sus características morfológicas, cristalográficas y químicas, a pesar de que

no existen tendencias muy marcadas. El pequeño tamaño observado en las sepiolitas sedimentarias es interpretado como debido a la existencia de un mayor número de núcleos de crecimiento en el ambiente sedimentario, que favorece la agregación de las partículas y, por tanto, las formas más planares. Además, estos cristales exhiben una menor cristalinidad debido a la presencia de numerosos defectos cristalinos -no periodicidad reticular en la dirección perpendicular al alargamiento de las fibras-, así como un fondo elevado en los difractogramas causado por la probable presencia de geles de sílice y alúmina y, posiblemente, óxidos de hierro.

El ambiente sedimentario parece favorecer, igualmente, la sustitución tetraédrica de Si por Al, así como elevados contenidos de K, V y Ti y bajas cantidades de Fe.

#### BIBLIOGRAFIA

- AKIN, V.H. (1977). Das Meerschamvorkommen Sepetci (Eskischir / Türkei). *Aufschlub.* 28, 49-56.
- AUROLA, E. (1956). The fibrous sepiolite deposit of Stanswik. *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, 172.
- BASTIDA, J.; BESTEIRO, J.; LAGO, M.; POCÓVI, A. & REVENTOS, M.M. (1987). Presencia de sepiolita fibrosa en basaltos alcalinos del área de Alfara (Baix Ebre, Tarragona). *Bol. Soc. Esp. Miner.* 10-1, 61.
- CASTILLO, A. (1987). El yacimiento de arcillas sepiolíticas de Vicálvaro (Madrid): Introducción a la excursión de la AEGYM. *Bol. Soc. Esp. Miner.* 10-1, 117-126.
- GALAN, E. & CASTILLO, A. (1984). Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary basins: Genetical patterns in continental environments. In: Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, genesis and uses. A. Singer and E. Galán (Eds.). *Developments in Sedimentology*, 37. Elsevier, Amsterdam.
- POST, J.L. (1978). Sepiolite deposits of the Las Vegas, Nevada Area. *Clays and Clay Minerals*, 26-1, 58-64.

## TOPACIOS EN GREISENES MILONITIZADOS ASOCIADOS AL ORTOGNEIS DE RIBERA DEL FRESNO (BADAJOZ, ZONA DE OSSA-MORENA). CARACTERISTICAS MINERALOGICAS E IMPLICACIONES METALOGENETICAS.

B. ABALOS (\*) L. EGUILUZ (\*) J.I. GIL IBARGUCHI (\*\*) J. VIA CHICOTE (\*\*)

(\*) Dep. Estratigrafía, Geodinámica y Paleontología.

(\*\*) Dep. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco Apdo. 644, 48080 BILBAO

**Abstract.-** The mineralogical and crystallochemical study of topaz in mylonitized greisens associated with the Ribera del Fresno Orthogneiss (Badajoz, Ossa-Morena) has been carried out. The features observed in topaz suggest an intrabatholithic origin under high T and low P conditions, in the same way, as it has been established for greisen-type deposits situated Northwards in clearly central-iberian terranes. Notwithstanding, the pre-Hercynian age of the granitic body with which the greisen here considered is associated precludes its relation to the forementioned metallogenetic province. So far, greisen-type deposits had not been described in the Ossa-Morena Zone, thus, the greisen related topaz concentration here studied could suggest the existence of a not explored Sn-W metallogenetic province in the autochthonous or para-autochthonous units of, at least, the Badajoz-Córdoba shear belt, and perhaps more to the South too in materials of the same age.

**Key words:** topaz, greisen, orthogneiss, Ossa-Morena.

**Resumen.-** Se ha realizado el estudio mineralógico y cristalográfico de los topacios encontrados en una masa de grisenes milonitizados asociados al Ortogneis de Ribera del Fresno (Badajoz, Ossa-Morena). Las caracte-

terísticas de los topacios estudiados sugieren un origen intrabatólítico bajo condiciones de altas temperaturas y bajas presiones, de manera similar a lo que ocurre con los yacimientos de tipo greisen situados más hacia el Norte en terrenos claramente centro-ibéricos. Sin embargo, la edad pre-hercínica del cuerpo granítico al que se asocian los grisenes aquí estudiados, no permite emparentar a éstos, al menos temporalmente, con la provincia metalogénica mencionada. Hasta la fecha no habían sido descritos indicios o yacimientos de tipo greisen dentro de la Zona de Ossa-Morena, de tal manera que el indicio que aquí se describe podría indicar la existencia de una provincia metalogénica de tipo Sn-W por explorar en las unidades autóctonas o para-autóctonas de la banda de cizalla de Badajoz-Córdoba, y quizá también más al Sur en materiales de la misma edad.

**Palabras clave:** topacio, greisen, ortogneis, Ossa-Morena.

### 1. Introducción

#### 1.1. Los yacimientos de topacio en el Macizo Hercínico.

En la Península Ibérica se reconoce la presencia de quince localidades consideradas como indicios de yacimientos de topacio (García-

Guinea, 1981), aunque, como señala este autor, solamente unos pocos de ellos presentan ejemplares de dimensiones suficientes para su separación y análisis.

Los yacimientos de topacio más destacables del SW peninsular se localizan en las zonas del Valle de la Serena y de Mérida (Prov. de Badajoz). En ambos casos, se trata de yacimientos asociados genéticamente a rocas graníticas de la Zona Centro-Ibérica. Particularmente, en el distrito minero de San Nicolás (Valle de la Serena) se cita la existencia de una red de diques pegmatíticos con venas de cuarzo encajados en una serie metamórfica pelítico-cuarzítica próxima a un batolito granítico (García-Guinea y Galán, 1986). Los topacios están asociados a una paragénesis mineral compleja resultado de un proceso de greisenización. En este mismo distrito, en la Cantera de la Osa, los intensos procesos de greisenización intrabatolíticos han afectado también a los filones pegmatíticos presentes. En el Macizo granítico del Berrocal (Mérida) el topacio aparece como mineral accesorio en filones y diques

pegmatíticos mineralizados y explotados para Sn-W (García-Guinea y Galán, 1986). Los resultados obtenidos de los análisis químicos, cristalográficos y de las propiedades físicas (García-Guinea et al., 1978; García-Guinea y Galán, 1986) evidencian que los topacios de este distrito de la Zona Centro-Ibérica cristalizaron en condiciones termobáricas de altas temperaturas (700-900 °C) y bajas presiones (1-3 Kb). La paragénesis mineral en la que aparecen estos topacios ricos en flúor incluye wolframita, casiterita, arsenopirita, pirita, galena, molibdenita, bismutinita, lepidolita, fluorita, topacio, turmalina, bismutina, bixmita, silerita, wulfenita, hematites, pirolusita, siderita, malaquita y azurita (García-Guinea et al., 1978).

### 1.2. Situación del área de estudio.

Desde el punto de vista geográfico, el área que se estudia aquí se encuentra en el sureste de la Provincia de Badajoz, muy cerca de la localidad de Ribera del Fresno (Fig. 1). Geológicamente, se sitúa en la porción

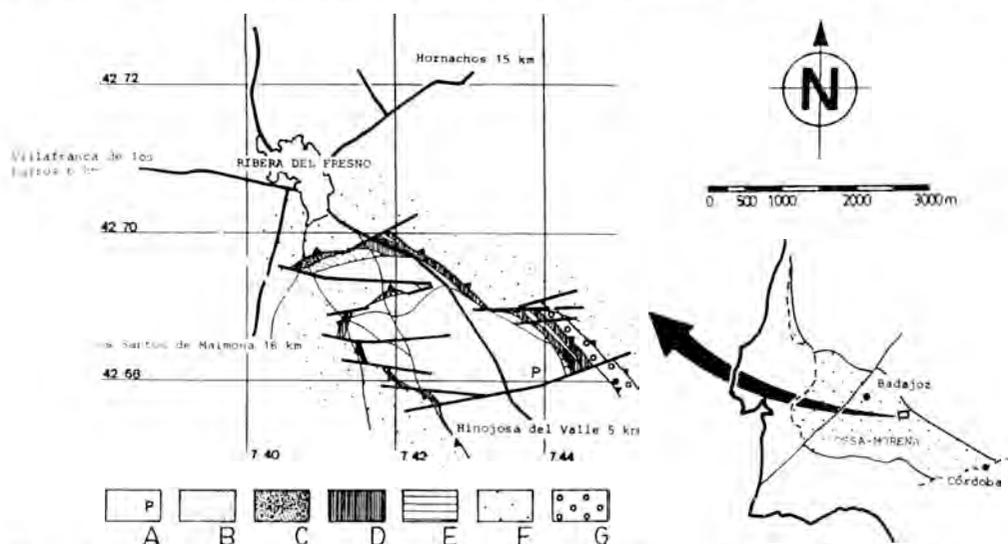


Figura 1.—Esquema geológico simplificado de la porción NW de la Ventana Tectónica de Ribera del Fresno. A, Ortogneis de Ribera del Fresno, p, facies de grano fino; B, aplitoides; C, grésenes; D, micaesquistos de la Fm. Atalaya; E, cuarzoesquistos de la Fm. Atalaya; F, gneises de Azuaga; G, serpentinatas. Coordenadas UTM.

noroccidental del Ortogneis de Ribera del Fresno (Chacon, 1979), el cual aflora a favor de una estructura antiformal (que denominaremos Ventana Tectónica de Ribera del Fresno) situada en el sector central del Corredor Blastomilonítico de Badajoz-Córdoba. En esta antiforma alargada y estrecha la superficie topogárfica corta el contacto tectónico existente entre una unidad alóctona constituida por los Gneises de Azuaga y un autóctono relativo (Apalategui et al., 1983) compuesto por una serie metapelítica (Formación Atalaya; Chacon, 1979) en la que intruye un granito pre-hercínico gneisificado (García-Casquero et al., 1985) de afinidad sub-alumínica: el Ortogneis de Ribera del Fresno.

## 2. Características petrográficas generales del ortogneis de Ribera del Fresno

El Ortogneis de Ribera del Fresno es un cuerpo granitoide de composición intermedia entre la de los granitos alumínicos y peralcalinos (Chacon et al., 1980). Este cuerpo intrusivo lleva asociada una masa de aplitoides y grésenes en su sector NW (Arriola et al., 1983). Todo este conjunto aparece deformado con posterioridad a su intrusión, dando lugar a un ortogneis de aspecto porfiroide muy homogéneo. La edad de este cuerpo intrusivo ha sido tema de debate, haciéndose propuesto edades variables desde Proterozoico (Precámbrico Inferior, Herranz, 1984a y b) hasta Paleozoico Inferior (García-Casquero et al., 1985), si bien siempre se ha estado de acuerdo en su carácter pre-hercínico.

### *Ortogneises*

Mineralógicamente, el Ortogneis de Ribera del Fresno está formado mayoritariamente por porfirocristales de feldespato potásico peritítico de tamaño del orden de 1 cm envueltos por una matriz rica en biotita y cuarzo. El cuarzo aparece a favor de bandas acintadas (ribbon quartz) y entre los minerales acceso-

rios aparecen circón, allanita, rutilo y granate. Las texturas deformacionales de tipo C-S están ampliamente distribuidas por todo el afloramiento del ortogneis.

Se han diferenciado dos variedades petrográficas, una de tamaño de grano medio-grueso y otra de grano fino de extensión restringida (Fig. 1). En el primer caso, los porfirocristos sigmoidales de feldespato pueden ser de feldespato potásico fuertemente peritítico o, en menores proporciones, de plagioclasa, esta última de bordes corroídos, ligeramente zonada, y a veces totalmente englobada por cristales mucho mayores de feldespato alcalino. La textura de esta facies de grano grueso es casi totalmente resultado de procesos de deformación dúctil, aunque es posible reconocer en ocasiones texturas pre-tectónicas de tipo heterocristalino, de corrosión y de exsolución. La facies de tamaño de grano fino es resultado de deformaciones intensas a favor de bandas miloníticas muy localizadas a partir de una mineralogía equivalente a la de la facies de grano medio-grueso.

### *Aplitoides y pegmatoides*

Existe, además, una masa de aplitoides y pegmatoides deformados en el extremo noroccidental del Ortogneis de Ribera del Fresno (Fig. 1). La mineralogía de estas rocas incluye primordialmente cuarzo, feldespato sódico y moscovita. Los aplitoides son de colores claros, de tamaño de grano relativamente fino y aspecto foliado, casi esquistoso. Entre los minerales accesorios se encuentran principalmente circón y topacio.

### *Greisen*

Existen dos pequeñas masas tabulares justamente debajo del contacto autóctono-alóctono en el extremo NW del afloramiento del ortogneis (Fig. 1). Se trata de rocas totalmente milonitizadas compuestas por cuarzo, topacio y moscovita como minerales funda-

mentales. El topacio aparece en estas rocas en forma de porfirocristales más o menos rotados y deformados, alrededor de los cuales se dispone la foliación milonítica definida por bandas ricas en cuarzo y delimitadas por bandas moscovíticas. En cantidades accesorias se pueden encontrar pequeños cristales idiomorfos o subidiomorfos de allanita, rutilo y casiterita, ésta última también con hábitos ameboides.

### 3. Mineralogía del Greisen

#### 3.1. Métodos de trabajo.

El estudio mineralógico del greisen asociado al Ortogneis se ha centrado principalmente en las características de los minerales principales, en particular de las moscovitas así como en los aspectos mineralógicos y cristalográficos del topacio. Con este fin se han realizado, en primer lugar, mediante análisis de microsonda electrónica (CAMEBAX de la Universidad de Clermont-Ferrand, 10 s, 10 nA, 15 kV) sobre moscovitas y topacios y se ha continuado con el análisis cristalográfico de este último mineral. La separación mineralógica fue realizada mediante molienda, tamizado y separación de la fracción de 0.1 a 0.25 mm. Posteriormente se realizó la concentración del topacio y otros minerales accesorios pesados a través del método de los líquidos densos utilizando bromoformo ( $d = 2.87-2.89$  gr/cc). La elección final de los cristales de topacio se llevó a cabo con la ayuda de una lupa, escogiendo fragmentos de exfoliación del mencionado mineral.

Para el estudio cristalocómico del topacio se ha realizado un espectro de difracción en muestra policristalina usando un difractor PHILLIPS PW-1710. Como resultado se han obtenido un total de 50 máximos de difracción, de los cuales 47 corresponden a topacio. Estos 47 picos de difracción fueron utilizados en un proceso de afinamiento mediante mínimos cuadrados, con el programa LSUCRE (Appleman & Evans, 1973),

a partir del cual se obtuvieron los valores de los parámetros cristalográficos del topacio.

#### 3.2. Características químicas de topacios y moscovitas.

Desde el punto de vista químico (Tabla I) la composición de los topacios analizados se acerca mucho a la fórmula ideal  $Al_2SiO_4(OH,F)$ , existiendo sólo muy pequeñas cantidades de impurezas de cationes metálicos. Los análisis de microsonda no aportan información sobre los contenidos en F y OH, ya que ambos están por debajo del límite de resolución de esta técnica. Así pues, sus contenidos relativos han sido calculados en base a propiedades físicas y cristalográficas.

Las moscovitas son ligeramente fengíticas y

#### Análisis químicos

	A	B	C	D
SiO <sub>2</sub>	31.96	32.31	46.65	47.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.31	53.59	36.16	36.65
FeO(t)	0.00	0.00	2.03	1.06
MnO	0.03	0.00	0.00	0.73
MgO	0.01	0.00	0.38	0.35
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.03	0.45	0.61
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.00	0.00	0.06
CaO	0.00	0.04	0.00	0.18
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.76	0.50
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	9.96	9.83
Total (%wt)	86.42	85.96	96.38	97.17

#### Fórmulas estructurales

Si	3.992	4.052	6.119	6.093
Al	7.998	7.923	5.592	5.557
Fe <sup>++</sup>	0.000	0.000	0.223	0.114
Mg	0.002	0.000	0.074	0.067
Mn	0.003	0.000	0.000	0.080
Ti	0.000	0.003	0.044	0.059
Cr	0.009	0.000	0.000	0.006
Na	0.002	0.000	0.193	0.125
Ca	0.000	0.005	0.000	0.025
K	0.000	0.000	1.667	1.619
O	20.000	20.000	22.000	22.000

Tabla I.- Análisis químicos y fórmulas estructurales representativos de topacios (A y B) y moscovitas (C y D) del yacimiento de greisen asociado al Ortogneis de Ribera del Fresno.

presentan bajos contenidos en componente paragonítico. Los contenidos en iones metálicos del tipo de los que aparecen en los topacios son también muy bajos. Los porcentajes en peso de  $Al_2O_3$  y  $FeO(t)$  parecen indicar que estas moscovitas cristalizaron en un ambiente de temperaturas próximas a las del comienzo de la fusión parcial de rocas graníticas en condiciones de presión de fluidos igual a la presión total (dentro de las zonas metamórficas de la estauroлита y sillimanita, cf. Miyashiro, 1973).

### 3.3. Propiedades físicas y cristalográficas de los topacios. Discusión.

Los parámetros cristalográficos obtenidos para las muestras analizadas son los siguientes:

$$a_0 = 4.768(4) \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8.792(4) \text{ \AA}$$

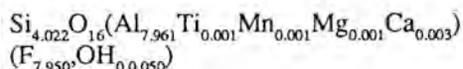
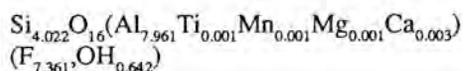
$$c_0 = 8.405(5) \text{ \AA}$$

$$\text{Volumen de la celda} = 344.0(3) \text{ \AA}^3$$

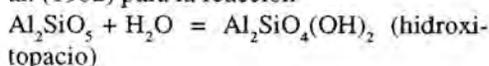
Grupo espacial: Pbnm

Dada la correlación de la dimensión del parámetro  $b_0$  con el contenido en porcentaje de peso del F en el topacio propuesta por Ribbe & Rosenberg (1971), los términos aquí analizados corresponden a topacios ricos en F, con unos contenidos del mismo en torno al 20.65% en peso, lo que se aproxima al máximo contenido teórico posible. No obstante, la correlación del volumen de la celda unitaria con ese mismo parámetro da como resultado contenidos en F del 18.95% en peso siguiendo a los mismos autores. A este respecto, cabe decir que el valor obtenido para la densidad experimental mediante flotación de cristales en líquidos de densidad conocida (ioduro de metileno), de 3.51(4) gr/cc indica relaciones del 35% en las proporciones moleculares OH / (OH+F) según Deer et al. (1966), correspondientes a contenidos en F del orden del 7.5% en peso. Este último resultado debe ser desechado ya que la correlación entre propiedad física y composi-

ción química propuesta por Deer et al. (1966) ha probado ser incongruente con otros resultados basados en propiedades ópticas o cristalográficas en ocasiones anteriores (i.e. García-Guinea & Galan, 1986). El valor de la densidad al que se acaba de hacer referencia se encuadra perfectamente en el rango de valores teóricos de la densidad calculados a partir de las constantes cristalográficas: 3.552 gr/cc para el miembro final rico en F (fluoro-topacio) y 3.475 para el término hidroxio-topacio. Por sus características químicas y por las propiedades físicas que se estudian aquí, la fórmula estructural media de nuestros topacios (calculada sobre la base de 20 oxígenos) oscilaría entre los extremos siguientes:



Las implicaciones petrológicas o genéticas que se obtienen utilizando las proporciones de hidroxio-topacio en la solución sólida total (en el rango de valores de 0.07 a 0.006 en nuestro estudio) se deducen de los resultados experimentales de Barton (1982) y Barton et al. (1982) para la reacción



Las temperaturas obtenidas van de 750 a 800 °C y las presiones son del orden de 2 a 3 Kb en el diagrama de isopletras de Barton (1982). Estos valores de P y T representan condiciones termobáricas de cristalización de alta T y baja P, comparables a las condiciones en que cristalizaron los topacios de los yacimientos de Valle de la Serena y de la zona de Mérida (García-Guinea y Galan, 1986). Se trata de temperaturas algo más bajas que las calculadas para otros topacios españoles de áreas más septentrionales (e.g. 850-900 °C, Sistema Central y Galicia, García-Guinea y Galan, 1986) y de presiones algo más elevadas.

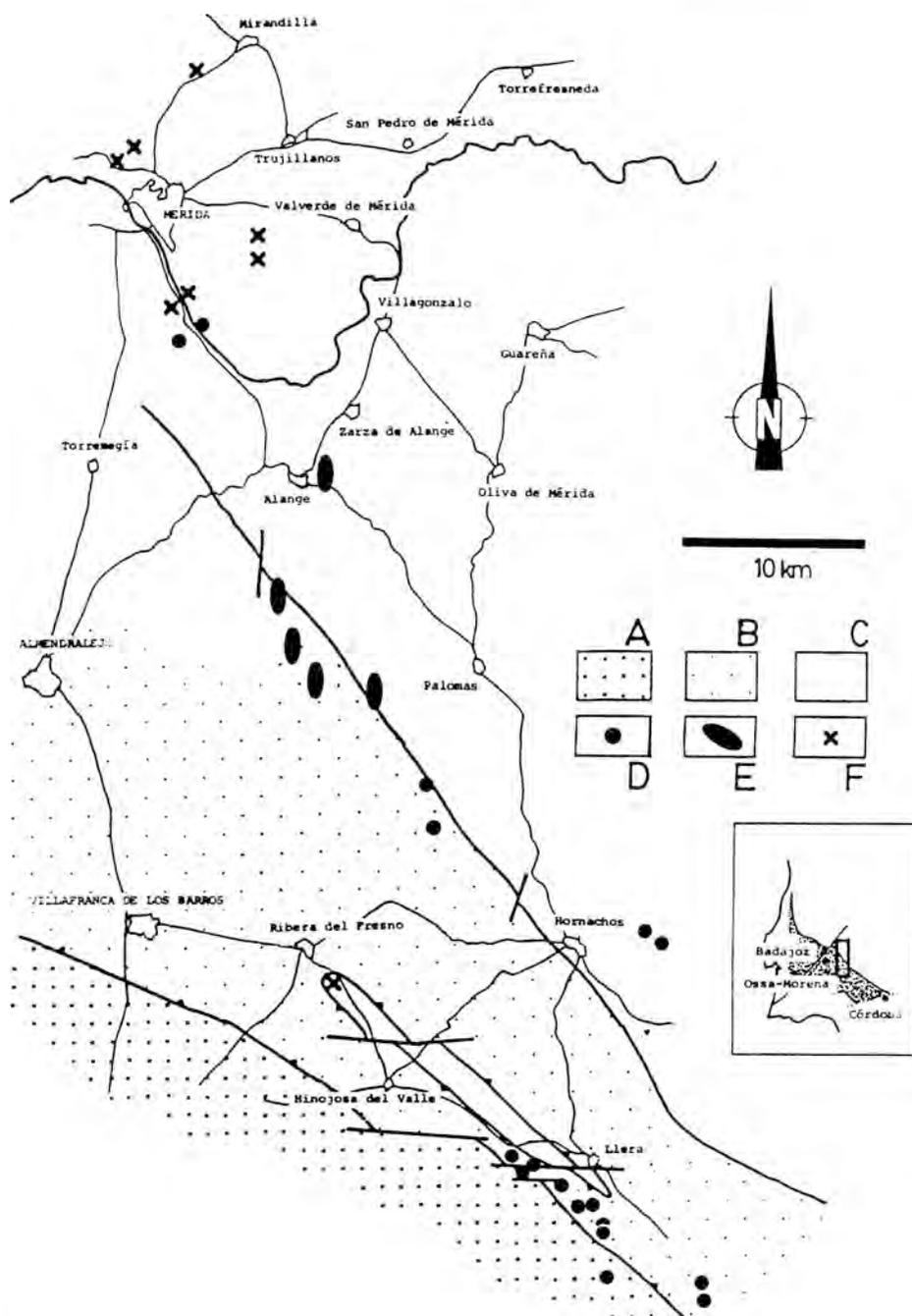


Figura 2.- Mapa de indicios de la región centro-meridional de la Provincia de Badajoz. A, Zona de Ossa-Morena; B, Corredor Blastomilonítico de Badajoz-Córdoba; C, Zona Centro-Ibérica; D, indicios de Pb-Zn; E, indicios de Fe; F, indicios de Sn-W. Basado en Quesada et al. (1987).

#### 4. Discusión y conclusiones

En el caso del cuerpo granítico pre-hercínico de Ribera del Fresno, la estrecha relación de la masa milonitizada de greisen con aplitoides, pegmatoides y con el propio ortogneis indica con toda probabilidad que se trata de un yacimiento de tipo greisen intratolítico (endogreisen) que fue posteriormente deformado y milonitizado durante el curso de la estructuración hercínica de la banda de cizalla dúctil de Badajoz-Córdoba. Los yacimientos de este tipo no son comunes o no existen entre las masas granitoides de la Zona de Ossa-Morena. La presencia de gréisenes deformados en el autóctono relativo de la Ventana de Ribera del Fresno permitiría emparentar este yacimiento, y al ortogneis asociado, con la provincia metalogenética Centro-Ibérica. Sin embargo, este posible parentesco choca frontalmente con el problema de que las edades de emplazamiento de los granitoides centro-ibéricos con gréisenes asociados (Bellon et al., 1979) son claramente hercínicas, muy posteriores a las de la cristalización magmática del cuerpo de Ribera del Fresno (Paleozoico Inferior; García-Casquero et al., 1985), de tal manera que el posible parentesco requiere que se prolonguen quizá por un tiempo anormalmente largo condiciones metalogenéticas similares o, lo que es más probable, que éstas se repitan con características similares en el tiempo.

En la banda de cizalla de Badajoz-Córdoba, y en particular en el área ocupada por las rocas consideradas como alóctonas (véase división en grupos de rocas de Apalategui et al., 1983), los yacimientos e indicios inventariados hasta la fecha (Quesada et al., 1987) son casi exclusivamente del tipo Pb-Zn y Fe asociados a accidentes tectónicos y grandes fracturas. Los indicios de Sn-W de tipo greisen o pegmatítico se encuentran siempre al N de la citada banda de cizalla (ver Fig. 2) en terrenos pertenecientes claramente a la Zona Centro-Ibérica. Los gréisenes aquí descritos abren la posibilidad de la existencia

de una provincia metalogenética por explorar de características parecidas a las de la provincia centro-ibérica para la asociación Sn-W en las unidades tectónicas autóctonas o para-autóctonas de la Zona de Cizalla de Badajoz-Córdoba y quizá más al S, ya plenamente dentro de la Zona de Ossa-Morena.

#### 5. Bibliografía

- APALATEGUI, O., BORRERO, J.D. e HIGUERAS, P. (1983): División en grupos de rocas en Ossa-Morena oriental. *Temas Geológico-Mineros*, V Reun. G.O.M.; 73-80.
- APPLEMAN, D.E. and EVANS, H.T. (1973): Indexing and Least Squares Refinement of Powder Diffraction Data. N.T.I.S. Document nº PB-216188, Univ. U.S. Geological Survey. Washington D.C.
- ARRIOLA, A., CHACON, J., ERASO, A., EGUILUZ, L., GARROTE, A., SOUBRIER, R. y VARGAS, I. (1983): Plan MAGNA, Hoja nº 829: "Villafranca de los Barros" y memoria explicativa. Publ. IGME.; 1-62.
- BARTON, M.D. (1982): The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications. *Amer. Mineral.* 67; 956-974.
- BARTON, M.D., HASELTON, M.T., HEMMINGWAY, B.S., KLEPPA, D.J. and ROBIE, B.A. (1982): The Thermodynamic properties of Fluor-topaz. *Amer. Mineral.* 67; 350-355.
- BELLON, H., BLANCHERE, H., CROUSILLES, M., DELOCHE, C., DIXSAUT, C., HERTRITCH, B., PROST-DAME, V., ROSSI, Ph., SIMON, D., et TAMAIN, G. (1979): Radiochronologie, évolution tectono-magmatique et implications métallogéniques dans les cadomo-variscides du Sud-Est Hespérique. *Bull. Soc. Géol.*

*France* (7) XXI-2; 113-120.

- CHACON, J. (1979): Estudio Geológico del sector central del Anticlinorio Portoa-legre-Badajoz-Córdoba (Macizo Ibérico Meridional). Tesis Doctoral, Univ. de Granada; 1-726.
- CHACON, J., MARTIN RUBI, J.A. y PESQUERA, A. (1980): El Ortogneis de Ribera del Fresno: un cuerpo granítico intrusivo pre-hercínico aflorante en el sector central del Anticlinorio Portoa-legre-Badajoz-Córdoba. *Bol. Geol. Min. XCI-5*; 661-674.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J., 1966. An introduction to the Rock Forming Minerals. Longman Group Ltd. London, 1-528.
- GARCIA CASQUERO, J.L., BOELRIJK, N.A.I.M., CHACON, J. and PRIEM, N.A. (1985): Rb-Sr evidence for the presence of Ordovician granites in the deformed basement of the Badajoz-Córdoba belt, SW Spain. *Geologische Rundschau*, 74-2; 379-384.
- GARCIA GUINEA, J. (1981): Yacimientos españoles de minerales de interés geológico. Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza; 1-400.
- GARCIA GUINEA, J. y GALAN, E. (1986): Caracterización geoquímica y mineralógica de algunos topacios españoles. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 9; 283-271.
- GARCIA GUINEA, J. LISO, J.M. y GALAN, E. (1978): Estudio de los topacios del Valle de la Serena. *Est. Geol.* 34; 139-142.
- HERRANZ, P. (1984a): El Precámbrico y su cobertera paleozoica en la región centro-oriental de la Provincia de Badajoz. Tesis Doctoral, U.C. Madrid; 1-1220.
- HERRANZ, P. (1984b): El Precámbrico del NEE de Ossa-Morena, planteamiento y estado de la cuestión, unidades, bases para su correlación y esquema evolutivo. *Cuad. Geol. Ibér.* 9; 119-121.
- MIYASHIRO, A. (1973): Metamorphism and Metamorphic Belts. Ed. George Allen and Unwin Ltd., 1-492.
- QUESADA, C., FLORIDO, P., GUMIEL, P. y OSBORNE, J. (1987): Mapa Geológico-Minero de Extremadura. Memoria. Consejería de Industria y Energía, Junta de Extremadura; 1-132.
- RIBBE, F.H. and ROSENBERG, P.E. (1971): Optical and X-ray determinative methods for Fluorine in topaz. *Amer. Mineral.* 56; 1812-1821.