



Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol. 10 - 2

Periodicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

VII REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
MINERALOGIA

Y

III REUNION DE LA ASOCIACION ESPAÑOLA DE GEOLOGIA
APLICADA A LOS YACIMIENTOS MINERALES

Madrid, 1-5 Junio 1987

Editor: F. Velasco



Volumen 10, Parte 2, 1987

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía, con la colaboración
de la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea y
la Secretaría de Estado para Universidades e Investigación.

Alenza, 1 - 28003 Madrid

La Sociedad Española de Mineralogía creada en 1976 por un grupo de universitarios y amantes del estudio de los minerales, constituye la sociedad nacional para aquellas ciencias en las que los minerales son especial objeto de estudio. De este modo pretende promover y organizar trabajos de investigación y de desarrollo en los ámbitos de conocimiento de la Mineralogía, Cristalografía, Petrología, Geoquímica y Yacimientos Minerales. Esta sociedad se ha propuesto el doble objetivo de hacer progresar la investigación y la enseñanza en los citados campos científicos y desarrollar paralelamente una labor divulgativa entre el gran público de aficionados a los minerales. En la actualidad cuenta con más de cuatrocientos cincuenta socios, entre universitarios, profesionales de la geología y amantes del mundo mineral, procedentes de todos los puntos de la geografía española, encontrándose incorporados a ella algunos científicos de otros países.

Sus actividades las divide en dos campos: uno divulgativo que comporta la organización de Excursiones de reconocimiento mineralógico, Conferencias y Muestras de minerales (y fósiles), con la publicación de un *Suplemento Divulgativo e Informativo* de carácter trimestral, y otro, decididamente científico, empeñado en promover la organización de Reuniones Científicas anuales, cuyos resultados aparecen publicados en el *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, de periodicidad anual, una vez que han sido aceptados por el comité de redacción tras su revisión por especialistas. Son los Departamentos de Mineralogía de las diferentes universidades españolas los que, desde el nacimiento de esta sociedad, se encargan de organizar estas reuniones. Esta sociedad mantiene amistosas relaciones con las principales sociedades geológicas españolas (Sociedad Española de Arcillas, Sociedad Geológica de España, Asociación de Geología Aplicada a los Yacimientos Minerales, etc.), siendo frecuente que organicen sus reuniones científicas en colaboración.

Desde 1987 esta sociedad se encarga de conectar el mundo científico de la mineralogía española con el de otras sociedades europeas semejantes (Societé Française de Mineralogie et de Cristallographie, Società Italiana di Mineralogía e Petrología, Mineralogical Society of Great Britain, etc) a través del Grupo Europeo de Mineralogía (Group of European Mineralogist, G.E.M.). El G.E.M. representa a 14 sociedades europeas de Mineralogía: Alemania, Austria, Bélgica, Dinamarca, España, Finlandia, Francia, Gran Bretaña e Irlanda, Holanda, Italia, Noruega, Portugal, Suecia y Suiza. Esta asociación edita cada año un INDEX que incluye los trabajos publicados en las revistas europeas de Mineralogía (Bulletin de Minéralogie, Fortschritt der Mineralogie, Mineralogical Magazine, Rendi-conti de la SIMP y Schweizerische und Petro-graphische Mitteilungen). En orden a ser incluidos en este Index el *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* irá modificando su formato y algunas normas de su edición, para conseguir la homologación con el resto de las revistas europeas.

I.S.S.N. 0210-6558

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Volumen 10, Parte 2, 1987

Directora P. Fenoll Hach-Alf. Univ. Granada.

Editor: F. Velasco. Univ. País Vasco.

Secretario de edición: J. M. Herrero.

Univ. País Vasco.

Comité Editorial: C. Ayora, Univ. Barcelona; C. Casquet, Univ. C. Madrid; J. M. García Ruiz, Univ. Cádiz; I. Gil Ibarguchi, Univ. País Vasco; F. López Aguayo, Univ. Zaragoza; J. López Ruiz, CSIC Madrid; E. Martínez, Univ. Oviedo; M. Ortega, Univ. Granada; A. Pesquera, Univ. País Vasco; M. Rodríguez Gallego, Univ. Granada; N. Velilla, Univ. Granada.

Inscripciones.- 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, en concepto de costes de edición, dirigiéndose a la Secretaría: Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-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.

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol. 10 - 2

Periodicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

VII REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
MINERALOGIA

III REUNION DE LA ASOCIACION ESPAÑOLA DE GEOLOGIA
APLICADA A LOS YACIMIENTOS MINERALES

Madrid, 1-5 Junio 1987

Editor: F. Velasco

Volumen 10, Parte 2, 1987

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
con la colaboración financiera de la
Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea y 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 1986-1987:

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: Pascual Pareja Moser
Enrique Díaz Martínez
Ernesto García Dresbach
Pablo Guerrero Pacheco
Angel Nuevo Berrio
Jesús Miñana Saiz
Francisco Velasco Roldán
Manuel Caramés Lorite
Fernando Villegas Herrero
Francisco Herrera Ortiz
Rafael Arana Castillo
Francisco López Aguayo

Comité Editorial 1988-89:

C. Ayora (Univ. Barcelona)
C. Casquet (Univ. Compl. Madrid)
J. M. García Ruiz (Univ. Cádiz)
I. Gil Iburguchi (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)
N. Vellilla (Univ. Granada)

Los trabajos que se publican en este número fueron presentados en la VII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía y III Reunión de la Asociación Española de Geología Aplicada a los Yacimientos Minerales, que se celebraron en Madrid entre los días 1 y 5 de Junio de 1987. Los correspondientes a la temática de Yacimientos Minerales aparecerán en el próximo Boletín (Volumen 11, Parte 1).

Para otra información dirigirse a: Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID. Tfno. (91) 441.71.38 (Horario Secretaría: L-X-V de 17 a 20 horas).

PALIGORSKITA EN MATERIALES CRETACICOS DE LA ZONA SUBBETICA. ORIGEN

LOPEZ GALINDO, A.

Departamento de Mineralogía-Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea.
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071 GRANADA.

ABSTRACT.- Palygorskite, together with large quantities of smectites and, to a lesser extent, illite, clinoptilolite, opal CT and kaolinite, have been detected in the mineralogical analysis of several Subbetic stratigraphic sequences of the Uper Aptian-Coniacian. The average chemical composition of the palygorskite crystals, obtained by means of electronic microscopy, is as follows: $\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{20}(\text{Al}_{1.49}\text{Mg}_{1.73}\text{Fe}_{0.61})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. From the distribution of palygorskite through several sequences, the special mineralogical association and the chemical composition of the smectites and the palygorskite it may be concluded that this latter mineral was probably generated by diagenetic changes in the smectites. The dissolution of siliceous tests and marine water would have contributed additional Si and Mg.

Key words: Palygorskite, smectites, hemipelagites, turbiditic pelites, Cretaceous, Subbetic Zone.

RESUMEN.- En el análisis mineralógico de diversas secuencias estratigráficas de la Zona Subbética (Cordilleras Béticas), y con edades comprendidas entre el Aptense superior y el Coniacense, ha sido detectada la presencia de paligorskita asociada con importantes cantidades de esmectitas y, en menor proporción, illita, clinoptilolita, ópalo CT y caolinita. La fórmula mineralógica media de los cristales de paligorskita, determinada mediante microscopía electrónica, es la siguiente: $\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{20}(\text{Al}_{1.49}\text{Mg}_{1.73}\text{Fe}_{0.61})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La distribución de la paligorskita en las diversas secuencias, la asociación mineral encontrada,

así como la composición química de las distintas fases, parecen evidenciar un origen diagenético para este mineral, probablemente generado a partir de las esmectitas. El Si y Mg adicional necesario pudo obtenerse de la disolución de organismos silíceos y de la propia agua marina.

Palabras clave: Paligorskita, esmectitas, hemipelagitas, pelitas turbidíticas, Cretácico, Zona Subbética.

1. Introducción

Durante los últimos años se ha venido estudiando, por parte del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, la mineralogía de los sedimentos jurásicos y cretácicos que constituyen una parte importante de las zonas Externas de las Cordilleras Béticas (Comas et al., 1982; Sebastian et al., 1984; López Aguayo et al., 1985; López Galindo 1984, 1985, 1986a y b; Palomo et al., 1985; Palomo Delgado, 1987). En el curso de estas investigaciones se ha puesto de manifiesto que diversas secuencias estratigráficas pertenecientes a los dominios Subbético Medio Meridional y Subbético Interno (y/o Penibético), y con edades comprendidas entre el Aptense superior y el Coniacense, contienen apreciables cantidades de paligorskita, asociada fundamentalmente a esmectitas y, en menor proporción, a illita, clinoptilolita y caolinita.

La existencia de paligorskita en sedimentos marinos profundos de naturaleza similar a los existentes en la Cordillera Bética - alternancia de arcillas pelágicas / hemipelágicas y niveles turbidíticos carbonatados - ha sido constatada frecuentemente por numerosos investigadores, fundamentalmente a partir de los sondeos llevados a cabo por el Deep Sea Drilling Project. Los diferentes orígenes que este mineral puede tener en tales sedimentos hace difícil el establecimiento de una génesis concreta para la paligorskita. Así, algunas de sus apariciones en materiales marinos han sido tradicionalmente explicadas como debida bien a la evolución submarina de productos hidrotermales o volcánicos (cf. Von Rad & Rösch, 1972; Velde, 1975), o bien como generada mediante crecimiento autógeno en cuencas someras químicamente confinadas, de carácter básico, con alta actividad de Si y Mg y baja de Al (cf. Millot, 1970; Isphording, 1973; Weaver & Beck, 1977; Singer, 1979). El hallazgo de diversos depósitos que no respondían a las génesis mencionadas hizo postular algunas modelos diferentes. Así, Chamley et al. (1980) interpretaron la aparición de paligorskita por mecanismos de herencia y Couture (1977) y Kastner (1981) invocaron diversas reacciones diagenéticas que implican la alteración de esmectitas.

En este trabajo se presentan datos sobre la asociación mineral existente en los materiales cretácicos subbéticos y de la composición química de dos de las fases más abundantes: esmectitas y paligorskita. Se discute, igualmente, el mecanismo probable que dió lugar a éste último mineral.

2. Descripción de las secuencias

Gran parte de las sucesiones subbéticas que contienen paligorskita pueden ser incluidas en la llamada Formación Fardes, definida por Comas (1978) en el área de los Montes Orientales (Provincia de Granada). Dicha Formación se caracteriza por la coexistencia de materiales hemipelágicos, ricos en minerales de la arcilla y pobres en carbonatos, y de otros detríticos de claro origen turbidítico. En este trabajo, y a modo de ejemplo, se presentan datos de dos

secuencias representativas de esta Formación: "Río Fardes" (RF) y "Rambla Seca" (RS).

La primera de ellas (RF) puede incluirse en el dominio tradicionalmente denominado Subbético Medio Meridional y aflora en las proximidades de la localidad granadina de Baños de Alicún. En esta sucesión, los principales constituyentes pelágicos son las arcillas bentónicas de color verde oscuro, asociadas a arcillitas con radiolarios y radiolaritas. Las turbiditas son de naturaleza carbonatada, siendo su litología variada (desde conglomerados y brechas gruesas hasta calcarenitas finas y calcilitas). Asociadas genéticamente a estas últimas se hallan margas y margocalizas grises.

Atendiendo a la proporción relativa de las litologías detríticas y pelágicas se pueden diferenciar tres Miembros (cf. Comas, 1978), siendo los dos inferiores los más ricos en sedimentos arcillosos. Las muestras estudiadas pertenecen, precisamente, a los Miembros I y II (Fig. 1).

La sucesión de "Rambla Seca" se sitúa unos 120 kms. al este de la anterior, en las proximidades de Vélez Rubio (prov. Almería), y se incluye dentro del dominio llamado Subbético Interno. En ella pueden distinguirse cinco tramos, cuya naturaleza, de muro a techo, es la siguiente (Fig. 2): I) 17 metros de margas verdes con abundantes radiolarios, entre los cuales se intercalan esporádicamente algunos niveles de conglomerados carbonatados, calcarenitas y capas silíceas; II) 5 mts. de margas y arcillas margosas negras, con intercalaciones de calcarenitas en lechos delgados; III) 10 mts. de margas y arcillas margosas verdes alternantes con calcarenitas oolíticas, arcillas con oolitos y arcillas. Frecuentes intercalaciones de capas de conglomerados; IV) 22 mts. de margas y arcillas margosas con niveles de calcarenitas oolíticas y brechas; V) 9 mts. de "black shales", margas grises radiolaríticas y algunos bancos de conglomerados con cantos de calizas oolíticas y matriz arcillosa.

En ambas secuencias (RF y RS), los niveles de conglomerados corresponden a facies olis-

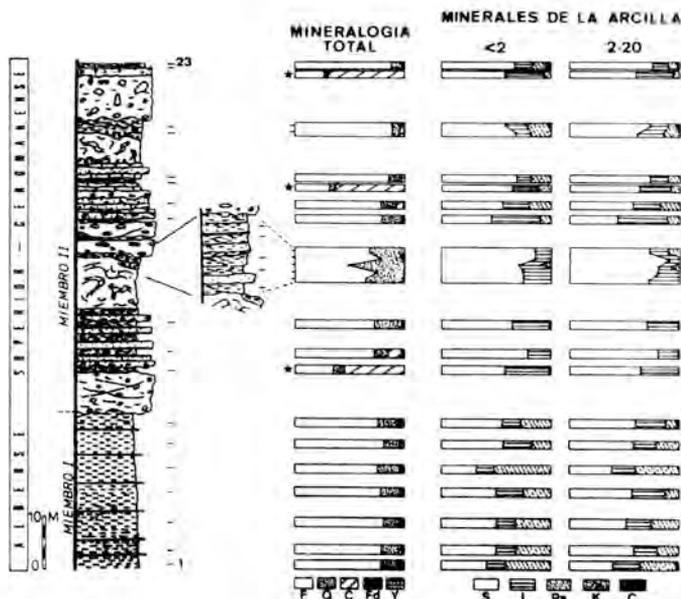


Fig. 1- Litología, mineralogía global y mineralogía de arcillas de la sucesión del Río Fardes. (Las muestras señaladas con una estrella corresponden a pelitas turbidíticas). 1. Arcillas hemipelágicas; 2. Calcarenitas y calcilutitas; 3. Conglomerados y olistostromas; F=Filosilicatos; Q=Cuarzo; C=Calcita; Fd=Feldespatos; Y=Yeso; S=Esmectitas; I=Ilita; Pa=Paligorskita; K=Caolinita; C=Clorita.

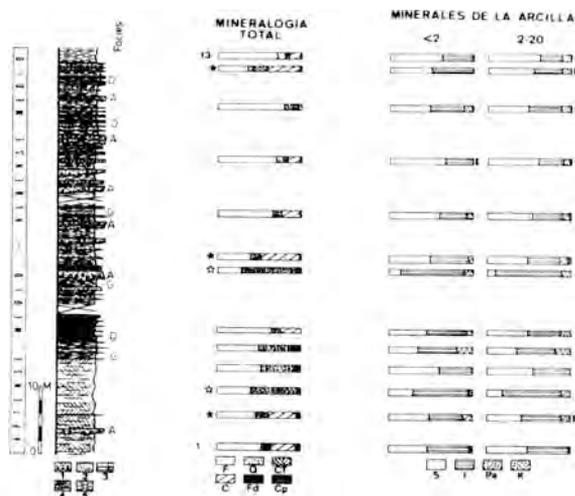


Fig. 2- Litología y mineralogía de la secuencia de Rambla Seca. (Las estrellas negras señalan pelitas turbidíticas carbonatadas, en tanto que las estrellas blancas indican las de naturaleza silícea). 1. Olistostromas; 2. Niveles de calcarenitas y de oolitos resedimentados; 3. Finas intercalaciones detríticas; 4. Margas radiolaríticas, radiolaritas y turbiditas silíceas; 5. Margas y arcillas pelágicas. Para los minerales, misma leyenda que la figura anterior. Además, CT, ópalo CT; Cp, Clinoptilolita.

tostrómicas y están constituidos esencialmente por cantos calizos. Los bancos de calcarenitas y calcilitas son auténticas turbiditas, predominando las facies de tipo D (Mutti & Ricci-Lucchi, 1975). A techo de estos bancos aparecen, con cierta frecuencia, margas grises que corresponden a pelitas turbidíticas.

El análisis de estas facies turbidíticas y de sus asociaciones indica que en la cuenca sedimentaria cretácica existían pendientes a favor de las cuales se generaban flujos gravitatorios y deslizamientos de materiales, desarrollándose abanicos submarinos como sistemas de distribución-acumulación de los depósitos clásticos profundos.

Aparte de los materiales que constituyen la Fm. Fardes, en la provincia de Málaga se han estudiado tres secuencias coetáneas con las anteriores pero con litologías netamente diferentes. Por su especial idoneidad, se presentan en este trabajo las características de la sucesión denominada "Río de la Venta" (RV). El dominio paleogeográfico al que se atribuye la serie mesozoica subbética donde

se incluye esta sucesión ha sido tradicionalmente denominado Penibético.

La sucesión cretácica del Río de la Venta aflora en la vertiente meridional de la Sierra de Peñarubia, al este de la localidad de Teba, y fue establecida por Cruz San Julián (1974). En ella se pueden distinguir dos tramos litológicos (véase la figura 3): I) comprende los 21 metros inferiores y está constituido por margas y margocalizas amarillentas, grises y verdosas que alternan con algunos niveles calizos. La estratificación es muy fina y tiene aspecto pizarroso; II) margocalizas pizarrosas grises oscuras y verdosas.

3. Metodología

En todas las sucesiones se tomaron muestras de los niveles más ricos en arcilla, así como de aquellos con alto contenido en materia orgánica. En las secuencias con capas turbidíticas intercaladas se muestrearon, además, algunos niveles de pelitas asociados genéticamente a ellas.

El análisis mineralógico ha sido realizado

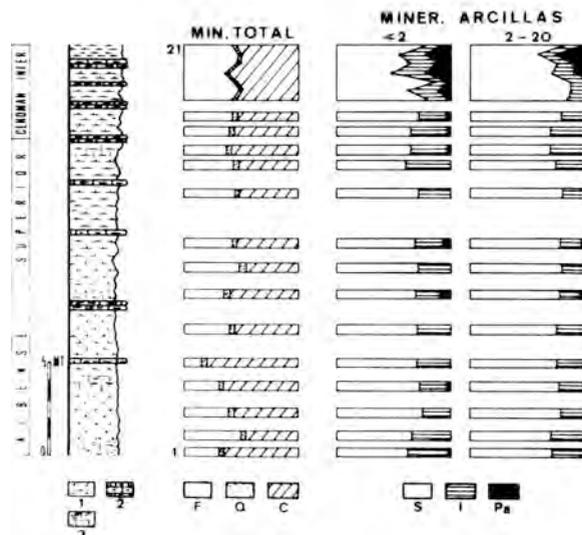


Fig. 3- Litología, edad y mineralogía de la secuencia del Río de la Venta. 1. Margas; 2. Calizas margosas; 3. Margas arcillosas. Para los minerales, misma leyenda que en la figura 1.

fundamentalmente mediante difracción de rayos X, utilizado para ello un difractor Phillips PW 1710, radiación $\text{CuK}\alpha$ y una velocidad de exploración de 2° a 6° por minuto. Dicho estudio se ha realizado tanto en la muestra total como en las fracciones arcilla y limo. Para el estudio de los minerales de la arcilla se prepararon agregados orientados y se sometieron a diversos tratamientos: solvatación con etilén-glicol y dimetil-sulfóxido y calentamiento a 550°C durante una hora.

La composición química de las esmectitas y paligorskita fue determinada con la ayuda de un microscopio electrónico Phillips 400T equipado con un analizador EDAX 707A y detector de Si(Li). Las fórmulas mineralógicas de estos minerales se establecieron utilizando los factores de proporcionalidad de Mellini & Menechini (1985), sobre la base de que todas las cargas están compensadas.

4. Mineralogía de las secuencias

Los distintos minerales encontrados en cada una de las secuencias citadas vienen recogidos en las figuras 1, 2 y 3. La mineralogía de la primera de ellas (Río Fardes) es suficientemente conocida por trabajos previos (Comas et al., 1982; López Galindo, 1984; Sebastián et al., 1984; López Aguayo et al., 1985), por lo que sólo se citan aquí los rasgos principales. Así, los filosilicatos, con proporciones medias cercanas al 80%, son el principal componente en todas las muestras hemipelágicas de esta sucesión. Le siguen en importancia el cuarzo, los feldespatos, la calcita, la dolomita, la clinoptilolita, el ópalo CT, el yeso y la halita. Ocasionalmente aparecen natrojarosita, piritita y barita. Características distintivas de esta secuencia son: la riqueza en calcita de las facies turbidíticas, la mayor diversidad mineralógica existente en las facies autóctonas y la presencia de clinoptilolita y ópalo CT sólo en las hemipelagitas.

Los minerales de la arcilla principales son esmectitas (50-70%), paligorskita (10-30%) e illita (20-30%). Caolinita y clorita se presentan en muy baja cantidad. Se debe indicar

que no se diferencian mineralógicamente las fracciones $<2\mu$ y $2-20\mu$, que las muestras hemipelágicas son más ricas en esmectitas y paligorskita, y que la paligorskita se concentra especialmente en el Miembro I.

La mineralogía global de la secuencia de Rambla Seca (Fig. 2) es semejante a la del Río Fardes, encontrándose idénticos componentes en similar proporción, tanto en las muestras hemipelágicas como turbidíticas. No obstante, es necesario resaltar que algunas muestras de Rambla Seca contienen importantes cantidades de ópalo CT, fundamentalmente las pelitas turbidíticas silíceas, cosa que no ocurría en la secuencia anterior. Por lo que respecta a los minerales de la arcilla, se comprueba que sólo cuatro componentes están presentes: esmectitas (50-60%), illita (30-45%), paligorskita (10%) y caolinita (trazas). Hay que destacar que la illita es mayoritaria en las pelitas turbidíticas, fundamentalmente en las silíceas.

En las muestras penibéticas (Río de la Venta, Fig. 3), los únicos componentes detectados son calcita, filosilicatos y cuarzo, siendo similar la proporción de estos minerales en los dos tramos de la secuencia. Aunque existen variaciones evidentes de unas muestras a otras, fundamentalmente en el par filosilicatos-calcita, éstas no son excesivamente significativas como para establecer una tendencia en la distribución vertical de los diversos componentes minerales.

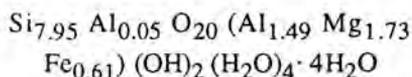
Dentro de las arcillas se han determinado esmectitas (60-80%), illita (20-30%) y paligorskita ($<10\%$). La proporción de estos componentes es muy homogénea en el tramo inferior (I) de la secuencia. Por el contrario, en el tramo superior (II) las variaciones cuantitativas son de cierta importancia. Se debe destacar, por último, que las esmectitas se concentran preferentemente en la fracción comprendida entre 2 y 20μ , en tanto que la paligorskita lo hace en la inferior a 2μ . Este último componente alcanza los valores más elevados - hasta un 25% - en muestras del tramo superior.

Secuencia	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ca	K	Si/Al	Mg/Fe
Rio Fardes	8,00	----	1,50	0,66	1,76	--	--	5,333	2,666
	7,80	0,20	1,57	0,61	1,80	tr	tr	4,406	2,950
	7,90	0,10	1,62	0,62	1,79	--	--	4,593	2,887
	8,00	----	1,77	0,50	1,46	tr	tr	4,519	2,920
Cjo, Cherin Rambla Seca	8,00	----	1,52	0,59	1,85	--	--	5,263	3,135
	8,00	----	1,83	0,31	1,68	--	--	4,371	5,419
Valdeinfier,	7,93	0,07	1,43	0,45	1,62	--	--	5,286	3,600
	7,95	0,05	1,52	0,42	1,71	--	--	5,063	4,071
	7,92	0,08	1,80	0,46	1,76	--	--	4,212	3,826
	8,00	----	1,48	0,62	1,49	--	--	5,405	2,403
Hoya Vacas	7,90	0,10	1,19	0,87	1,78	0,2	--	6,124	2,045
	8,00	----	1,07	0,88	1,75	0,1	--	7,476	1,988
	7,90	0,10	1,22	0,59	1,82	--	--	5,985	3,084
El Puerto	8,00	----	1,31	0,75	1,92	--	--	6,106	2,560
	7,95	0,05	1,12	0,81	1,79	0,1	--	6,795	2,210

Tabla 1.- Proporciones atómicas observadas en diversos cristales de paligorskita presentes en materiales Cretácicos de la zona Subbética.

5. Composición química de la Paligorskita

En la Tabla I vienen recogidas algunas composiciones representativas de los cristales de paligorskita analizados en las secuencias subbéticas. Con ligeras variaciones en la proporción de los diferentes iones, la fórmula mineralógica media de estos cristales es la siguiente (se ha supuesto que todo el Fe presente es férrico y que las cargas químicas están compensadas):



Se puede apreciar que existen considerables cantidades de aluminio y hierro. K y Ca han sido igualmente detectados aunque su concentración es sumamente baja.

Utilizando un diagrama triangular de vértices Si - R²⁺ - R³⁺ (cf. Velde, 1985) para representar la composición de los cristales tanto de paligorskita como esmectitas (Fig. 4) se comprueba que no existen diferencias significativas entre nuestros datos y aquellos ofrecidos por el citado autor para paligorskitas pelágicas, así como por los recogidos por Weaver (1984).

6. Discusión

Como ya se indicó en la introducción de este

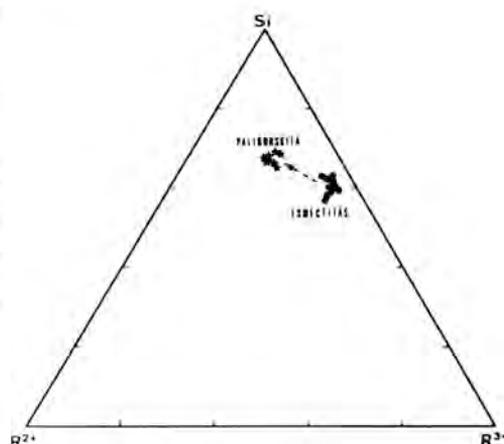


Fig. 4- Composición química de la paligorskita y esmectitas existentes en los materiales cretácicos de la Zona Subbética (R²⁺ = Mg; R³⁺ = Al y Fe). La flecha indica la evolución diagenética sugerida para los componentes.

trabajo, pueden ser varias las causas que dan lugar a concentraciones de paligorskita en sedimentos marinos pelágicos. En una interesante discusión sobre la génesis de este mineral, Singer (1979) recoge, entre otras, las opiniones contrapuestas de Ispording (1973), Couture (1977), Weaver & Beck (1977) y Callen (1978). Aunque todos ellos admiten que algunas apariciones de pali-

gorskita son detríticas y que, cuando son autógenas, su neoformación está fuertemente influenciadas por la temperatura del agua marina, discrepan en admitir un origen diagenético para las paligorskitas pelágicas. Así, Weaver & Beck (1977) y, posteriormente Weaver (1984), señalan que la paligorskita sólo se genera en medios de lagoons o epicontinentales, bien por precipitación directa o bien por transformación diagenética de esmectitas, siendo transportada posteriormente por corrientes hacia sedimentos más profundos.

En esta idea concuerda Callen (1978), quien añade el hidrotermalismo como mecanismo causante de paligorskita pelágica. Couture (1977), en cambio, opina que la paligorskita encontrada en materiales profundos tiene un claro origen diagenético, pues es compatible con la composición de las aguas intersticiales de los sedimentos. Apoya su hipótesis en la frecuente asociación de paligorskita con esmectitas dioctaédricas y clinoptilolita, mineral de indudable origen autógeno, y la evidencia de movilización de sílice - existencia de ópalo-CT, proponiendo varios precursores posibles: vidrio silíceo o intermedio, restos basálticos y esmectitas / phillipsita oceánicas redistribuidas. Finalmente, habría que citar la hipótesis de Sebastián et al. (1984), quienes, en base a la distribución de los elementos metálicos poco móviles (Cr, Co, Ni), interpretan la paligorskita como la primera fase generada a partir de los iones en solución originados como consecuencia de la hidrólisis de rocas de tipo andesítico.

Algunas de las hipótesis arriba enunciadas son difícilmente invocables cuando se intenta explicar la presencia de este mineral en los materiales cretácicos subbéticos. Así, por ejemplo, la ausencia de paligorskita en secuencias coetáneas del Subbético Medio Septentrional y Unidades Intermedias, más próximas al paleocontinente cretácico y ricas en minerales típicamente detríticos, como illita, caolinita y clorita (López Galindo, 1986 b), hace altamente improbable que dicho componente se herede de la erosión continental o se haya originado en lagunas o salmueras próximas a la costa.

Por otra parte, es difícil suponer que las cuencas subbéticas eran lo suficientemente cerradas o incomunicadas con el mar abierto como para que se produjera una concentración apreciable de Mg y Si y precipitara como tal paligorskita. Si así fuera, no habría explicación para la paligorskita encontrada en las pelitas turbidíticas, provenientes con toda seguridad de umbrales vecinos, ni para las existentes en las secuencias penibéticas, depositadas sobre un umbral pelágico.

Finalmente hay que destacar los procesos de alteración a baja temperatura de basaltos submarinos, mecanismo invocado en la génesis de una importante parte de las esmectitas subbéticas (Sebastián et al, 1984; López Aguayo et al., 1985; López Galindo, 1986 a), pues en tal caso parece claro que debería aparecer en todas aquellas secuencias que contienen esmectitas de características similares a las del Río Fardes. Sin embargo, es notoria su ausencia en "Alamedilla", "Pinosa", "Guadalupe", etc. (cf. López Galindo, 1986 b).

Otras razones, sin embargo, inducen a pensar que el mecanismo más probable que originó la paligorskita en las secuencias subbéticas es la transformación diagenética de esmectitas, a pesar del problema que supone el establecer en qué momento de la diagénesis aparece este mineral. Entre ellas hay que citar:

-El hecho de que la paligorskita siempre aparezca asociada a esmectitas.

-Que un aumento de su porcentaje lleve aparejado una disminución de la concentración de las esmectitas, ya que la proporción de illita se mantienen constante.

-Que sea más abundante en las muestras que acusan un grado de diagénesis ligeramente superior, medido según el índice de cristalinidad de la illita (López Galindo, 1986 a y b).

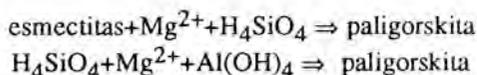
-La existencia de clinoptilolita y ópalo CT (López Galindo, 1986 c), fases citadas como testigos de transformaciones diagenéticas (Couture, 1977).

-La evidencia de que su composición química es muy similar a la encontrada en las esmectitas (López Galindo, 1986 a y Fig. 4).

En definitiva, estos argumentos parecen evidenciar que la paligorskita se originó diagenéticamente a partir de las esmectitas mediante una adición de Si y Mg. Se justificaría así la riqueza en Al y Fe que presentan los cristales de paligorskita. Ligeras variaciones en el pH o en las concentraciones de Si, Al y Mg en el ambiente diagenético serían las causantes de su aparición, o no, en una determinada secuencia.

7. Conclusiones

La mayor parte de la paligorskita presente en las secuencias subbéticas estudiadas se ha debido formar, pues, como producto de la transformación directa de esmectitas dioctaédricas en el medio diagenético. En este proceso, la cantidad de Al y Fe permaneció constante, obteniéndose Si, Mg y H adicional a partir de ópalo biogénico y soluciones intersticiales. Se generó paligorskita en los ambientes donde el pH era alcalino (entre 8 y 9) y estos iones alcanzaron la concentración suficiente. Las reacciones diagenéticas pudieron ser del tipo siguiente:



8. Agradecimientos

Este trabajo forma parte del Subproyecto 608/463 de la CAICYT, titulado "Cinemática de los mantos bético-rifeños, reconstrucción del paleomargen sudibérico mesozoico y naturaleza de las manifestaciones básicas".

9. Bibliografía

CALLEN, R.A. (1978): The paligorskite event. 10 th. Int. Cong. Sedimentology. Abst. V.1, 117-118.
 CHAMLEY, H.; DEBRABANT, P.; FOULON, J & LEROY, P. (1980): Contribución de la minéralogie et de la géo-

chemie á l'histoire des marges nord-atlantiques depuis le Jurassique supérieur (sites 105 et 367 DSDP). *Bull. Soc. Geol. France*, 7, XXII, N° 5, 745-755.

COMAS, M.C. (1978): Sobre la Geología de los Montes Orientales. Sedimentación y evolución paleogeográfica desde el Jurásico al Mioceno Inferior (Zona Subbética, Andalucía). Tesis, Univ. Bilbao, 323 p.

COMAS, M.C.; ORTEGA-HUERTAS, M.; LOPEZ-GALINDO, A. & FENOLL, P. (1982): Pelitas turbidíticas y pelitas hemipelágicas en la Formación Fardes (Albiense-Cretácico superior, Cordilleras Béticas). *Cuad. Geol. Iber.*, 8, 483-498.

COUTURE, R.A. (1977): Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean. *Chem. Geol.* 19, 113-130.

CRUZ SAN JULIAN, J. (1974): Estudio geológico del sector Cañete la Real-Teba-Osuna. Tesis Doctoral. Secret. Public. Univ. Granada, 431 p.

ISPORKING, W. (1973): Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits. *Clays and clay minerals*. 21, 391-401.

KASTNER, M. (1981): Authigenic silicates in Deep-Sea sediments; Formation and diagenesis, In: The Sea, v, 7, "The Oceanic Lithosphere", (Emiliani, C. Ed), 915-980.

LOPEZ AGUAYO, F.; SEBASTIAN, E.; HUERTAS, F. & LINARES, J. (1985): Mineralogy and genesis of the bentonites of the "Fardes Formation", Middle Subbetic, Province of Granada, Spain. *Mine, Petr. Acta.*, 29A, 303-311.

LOPEZ GALINDO, A. (1984): Intercalaciones arcillosas en turbiditas; hemipelagitas y pelitas turbidíticas. Interpretación en base a su mineralogía (Cretácico medio-superior, Cordilleras Béticas, Andalucía). Tesis de Licenciatura. Univ. Granada 122 p.

LOPEZ GALINDO, A. (1985): Aplicación de la mineralogía a la correlación de series estratigráficas: el ejemplo del Cretácico Subbético. *Bol. Soc. Esp. Miner.* 8, 295-306.

LOPEZ GALINDO, A. (1986a): Miner-

- alogía de series cretácicas de la Zona Subbética. Algunas consideraciones paleogeográficas derivadas de la composición química de las esmectitas. *Estudios geol.*, 42, 231-238.
- LOPEZ GALINDO, A. (1986b): Las facies oscuras del Cretácico medio en la Zona Subbética. Mineralogía y sedimentación. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 267 p.
- LOPEZ GALINDO, A. (1968c): Naturaleza y significado de la clinoptilolita en sedimentos cretácicos de la Zona Subbética. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 9, 245-251.
- MELLINI, M. & MENECHINI, R. (1985): Proportionality factors for thin film TEM/EDS microanalysis of silicates minerals. *Rend. Soc. Ita. Min. Petro.*, 40, 261-266.
- MILLOT, G. (1977): *Geology of clays*, Springer, New York, 429 p.
- MUTTI, E. & RICCI-LUCCHI, F. (1975): Turbidite facies and facies association. In: Examples of turbidite facies and facies associations from selected formations of the Northern Apennines (Mutti, E, et al., eds.) IX Int. Congr. Sedim. Nice-75, Field Trip A-11.
- PALOMO DELGADO, I. (1987): Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico Inferior de las Cordilleras Béticas (SE España). Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- PALOMO, I.; ORTEGA, M. & FENOLL, P. (1985): The significance of clay minerals in studies of the evolution of the Jurassic deposits of the Betic Cordillera, SE Spain. *Clay Minerals*, 20, 39-52.
- SEBASTIAN, E.; LOPEZ AGUAYO, F.; HUERTAS, F. & LINARES, J. (1984): Las bentonitas sedimentarias de la Formación Fardes, Granada, España. *Clay Minerals*, 19, 645-652.
- SINGER, A. (1979): Palygorskite in sediments: detrital, diagenetic of neofomed. A critical review. *Geol. Rundschau*, 68, 3, 996-1008.
- VELDE, B. (1985): *Clay Minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence*. Devlpt. in Sedim., 40, Elsevier, 427 p.
- VON RAD, U. & ROSCH, H. (1972): Mineralogy and origin of clay minerals, silica and authigenic silicates in Leg 14 sediments. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project., Vol. XIV (Hayes, D.E. et al., eds). U.S. Government Printing Office, Washington, 727-751.
- WEAVER, C.E. (1984): Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of S.E. United States. In: Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses (Singer, A. & Galán, E. Eds.). *Develop. in Sedim.*, 37, 39-58.
- WEAVER, C.E. & BECK, K. C. (1977): Miocene of the SE USA: A model for chemical sedimentation in a perimarine environment. *Develop. in Sedim.*, 22, Elsevier Scientific Publishing Company.

(Aceptado, 7 Octubre 1987).

CARACTERIZACION DE UN INTERESTRATIFICADO TIPO CORRENSITA EN LAS PIZARRAS DEL PRECAMBRICO DE LAS CADENAS IBERICAS (PROVINCIA DE ZARAGOZA).

MARTIN GUILLEN, M., GONZALEZ LOPEZ, J. M.
y LOPEZ AGUAYO, F.

Departamento de Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Ciencias. 50009-ZARAGOZA.

ABSTRACT.- The "Pizarras de Paracuellos" dated as Precambrian from Lotze (1929) are an uniform series of shales, limolites and sandstones, in some cases quartzites. They outcrop in a NNW-SSE sharp band, inside the external branch of Iberian ranges.

The main mineralogical association of these shales is built by quartz + feldspars + white mica ± chlorite ± corrensite ± smectites ± kaolinite.

The interstratified clay mineral has been systematically studied by XRD, including the b_0 measurement in samples without chlorite. The mean values of this parameter is 9.255 Å, corresponding to a trioctahedral phyllosilicate. The mixing function, calculated by the MacEwan's method, corresponds to a regular chlorite-vermiculite interstratified clay mineral.

The systematic association of this mineral with chlorites and phengites is indicative of diagenetic and metamorphic processes developed on Precambrian materials in this zone of the Iberian ranges.

Key words: Clay mineralogy, corrensite, interstratified clay minerals.

RESUMEN.- Las "pizarras de Paracuellos", datadas como Precámbrico desde Lotze (1929), constituyen una serie uniforme de pizarras, limolitas y areniscas, en algunos casos cuarcitas, que afloran en una franja orientada NNW-SSE, dentro de la rama aragonesa o externa de las Cadenas Ibéricas.

La asociación mineralógica básica de estas pizarras está constituida por cuarzo + feldespatos + mica blanca ± clorita ± interestratificados tipo corrensite ± esmectitas ±

caolinita.

En relación con el interestratificado se han realizado diversas determinaciones por DRX, que incluyen la medida del parámetro b_0 en muestras sin clorita. El valor medio obtenido corresponde a 9.255 Å, lo que indica que se trata de un filosilicato trioctaédrico. El análisis de la función de mezcla, calculado según el método de MacEwan, ha permitido establecer que corresponde a un edificio tipo clorita-vermiculita.

La asociación sistemática de este interestratificado con micas fengíticas y cloritas han permitido utilizarlo como mineral indicador de los procesos de metamorfismo sufridos por los materiales Precámbricos en esta zona de las Cadenas Ibéricas.

Palabras clave: Mineralogía de arcillas, corrensite, minerales interestratificados.

1. Introducción

El término corrensite fué propuesto por Lippman (1954) para describir un mineral de la arcilla interestratificado con capas de clorita hinchable y clorita alternando regularmente. Desde entonces se ha empleado el término corrensite, material correnítico o interestratificado tipo corrensite para describir una variedad de minerales de la arcilla interestratificados y ricos en Mg, presentes en un amplio espectro de litologías y con diferentes modos de origen. Estas arcillas consisten en interestratificaciones regulares o casi regulares de clorita con clorita hinchable, esmec-

tita o vermiculita (Early et al., 1956; Bradley y Weaver, 1956; Lippman, 1956; Peterson, 1961; Blatter et al., 1973; Almon et al., 1976; Ross y Kodama, 1976; April, 1980).

Kubler (1973) ha estudiado la utilidad de la corrensitita como posible guía del ambiente de sedimentación y del grado de transformación de un sedimento. En sus conclusiones señala que para la neofonnación de corrensitita se precisa la conjunción de una actividad de Mg y una temperatura suficiente. Para este autor la corrensitita, en general, es un mineral indicador válido para litologías y quimismos distintos, en una zona profunda de la diagénesis que se extiende desde temperaturas de 100 a 250°C y eventualmente los 300°C.

A este respecto Velde (1985) establece que el límite superior de estabilidad térmica de los interestratificados trioctaédricos está situado al menos 50° por encima de sus análogos dioctaédricos, probablemente hasta los 300°C. Precisa, por otra parte, que estos interestratificados no están necesariamente restringidos a rocas de composición básica y que pueden aparecer en rocas pelíticas. Finalmente señala que en su evolución se transforman en cloritas o biotitas, aunque pueden coexistir con ambos minerales en un cierto rango no definido de condiciones de presión y temperatura.

Weaver y Beck (1977) indican que la corrensitita es un filosilicato muy abundante durante el Paleozoico y comienzos del Mesozoico, sugiriendo que el clima de estas épocas fué más cálido y más seco que los actuales, lo que pudo favorecer importantes concentraciones de Mg con la consecuente formación de corrensitita. En general la mayoría de las referencias bibliográficas de corrensitita corresponden a sedimentos triásicos, no obstante algunos autores tales como Beaufort et al. (1985) han descrito corrensitita o fases similares en materiales Precámbricos.

En este trabajo se trata de caracterizar una serie de minerales tipo corrensitita que aparecen en el Precámbrico de las Cadenas Ibéricas, en relación con series pelíticas que han sufrido un metamorfismo de grado bajo.

2. Materiales y Métodos

Dentro de las Cadenas Ibéricas los materiales Precámbricos afloran en una franja orientada NNW-SSE (Fig.1), que abarca algunos de los cuadrantes de las Hojas 381 (Illueca), 409 (Calatayud) y 410 (La Almunia de Doña Godina), todas ellas del mapa topográfico nacional a escala 1:50.000.



Fig. 1- Esquema geológico simplificado de la región en la que aflora el Precámbrico con corrensitita.

El Precámbrico aparece cabalgando sobre el Mesozoico y en contacto mecánico con el Cámbrico, salvo en la zona de Codos donde puede observarse una transición gradual.

Los muestreos se han realizado en las proximidades de la "cuarcita de Bámbola" (Cámbrico) a falta de otros criterios de polaridad. La corrensitita aparece más abundantemente en los perfiles de Gotor, Séstrica y El Frasnó (Fig. 2).

Se trata de series muy monótonas de pizarras y limolitas, con alternancias de niveles de areniscas, en las que destaca una marcada esquistosidad que oblitera la estratificación, siendo ambas subparalelas.

Todas las muestras se estudiaron sistemáticamente por difracción de rayos X, realizándose un análisis semicuantitativo cuyos resultados se recogen en la tabla I. Los poderes reflectantes utilizados han sido los de Schultz (1964) y Barahona (1974) respectivamente.

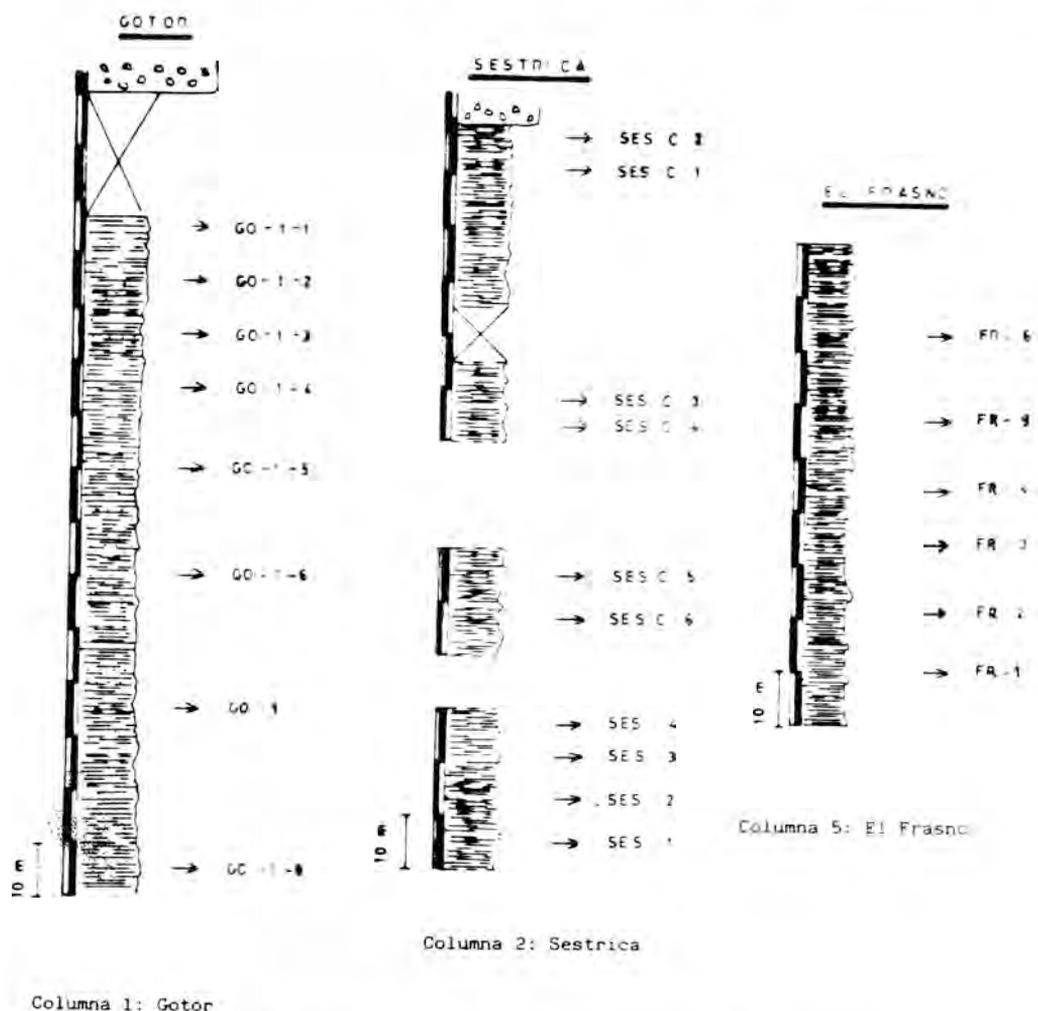


Fig. 2- Perfiles estratigráficos del Precámbrico con corrensita.

El interestratificado, cuyo poder reflectante no está determinado, se ha cuantificado como clorita cuando coexisten ambos minerales y en la reflexión de 14Å, aplicando el valor propuesto por Martín Pozas (1968) para la vermiculita, cuando solo aparece el interestratificado. El diagrama característico se recoge en la Fig. 3, donde aparecen las ocho primeras reflexiones características.

El estudio sistemático del interestratificado se ha realizado en la fracción entre 2 y 20 micras, en la que se produce su máxima concentración. La tabla II recoge los distintos parámetros medidos. El b_0 , calculado a

partir de la reflexión 060, utilizando portamuestras de carga lateral (Martín Ramos, 1976), es prácticamente constante, alrededor de 9.25 Å, indicativo de su carácter trioctaédrico. El espaciado basal, determinado en la reflexión 002, es variable entre 14 y 15 Å. El tamaño de cristalito, calculado aplicando la fórmula de Scherrer, es también variable entre 110 y 230 Å, destacando su menor cristalinidad frente a los valores para micas y cloritas, siempre por encima de los 400Å.

Para efectuar una caracterización adecuada del interestratificado se realizaron en todas las muestras una serie de tratamientos consis-

MUESTRA	MUESTRA TOTAL					FRACCION MENOR DE 20 μ					
	Q	PL	CA	FL	IL	M	CL	SM	CR	OT	
MOROS	1-1	57	19	--	10	12	47	--	10	43	--
	1-2	48	27	--	16	9	75	--	4	21	--
	1-3	60	19	--	19	12	98	--	20	36	K(1)
	1-4	45	26	--	20	10	56	--	10	34	K(1)
	1-5	59	20	--	5	8	43	--	23	34	K(1)
	1-6	35	29	--	5	6	91	--	--	9	--
	1-7	50	18	--	16	7	75	--	5	20	--
	1-8	47	12	--	18	8	36	--	28	36	K
SESTRICA	C-2	40	10	--	10	--	74	--	18	8	--
	C-1	35	19	--	16	10	63	--	22	15	--
	C-3	45	21	--	25	9	60	--	12	28	--
	C-4	40	11	--	19	10	72	--	3	25	K
	C-5	45	27	--	18	10	55	--	11	34	K(1)
	C-6	48	24	--	16	12	61	--	4	35	--
MOROS	1-3	47	14	--	17	12	65	--	21	16	K
	1-1	50	15	--	14	20	58	20	22	K	K
PARACUEL	1	59	15	--	8	20	61	39	--	K	--
FRASNO	6	19	10	--	14	38	40	--	--	60	--
	6	29	17	--	12	12	51	19	--	K	K
	4	39	19	--	10	32	46	35	21	K	--
	3	42	12	--	16	30	58	42	--	K	--
	2	41	12	--	24	23	54	46	--	K	--
	3	25	25	--	25	16	42	58	--	K	K(1)
MOROS	1-1	71	7	--	15	--	84	--	--	16	K
	1-3	50	--	--	11	7	72	28	--	K	--
	1-4	33	--	--	17	14	59	41	--	K	--

Q: CUARZO; PL: PLAGIOCLASAS; CA: CALCITA; FL: FILOSILICATOS;
 CL: CLORITA; M: MICA; SM: ESMBETITA; CR: CORRENZITA; OT: OTROS;
 K: EXPLINTA; * : Q+CR; (1): INDICIOS.

	b_0	$d_{(002)}$	T.C. (Å)
GO-1-1	9,265	14,83	201,4
GO-1-2	9,234	14,55	123
GO-1-3	9,248	14,71	201,4
GO-1-4	9,255	14,52	179,0
GO-1-5	9,258	14,76	161,1
GO-1-6	9,252	14,37	115,1
GO-1-7	9,262	14,27	201,4
GO-1-8	9,258	14,37	114,2
SES-C-2	9,266	14,25	199,9
SES-C-1	9,265	14,36	201,4
SES-C-3	9,248	14,31	201,4
SES-C-4	9,255	14,31	230,2
SES-C-5	9,251	14,48	167,8
SES-C-6	9,251	14,77	179,0
FR-6	9,255	14,22	230,2
CO-3-1	9,258	14,53	201,4

Tabla 2.- Parámetros cristalocimicos.

Tabla 1.- Análisis semicuantitativo por DRX.

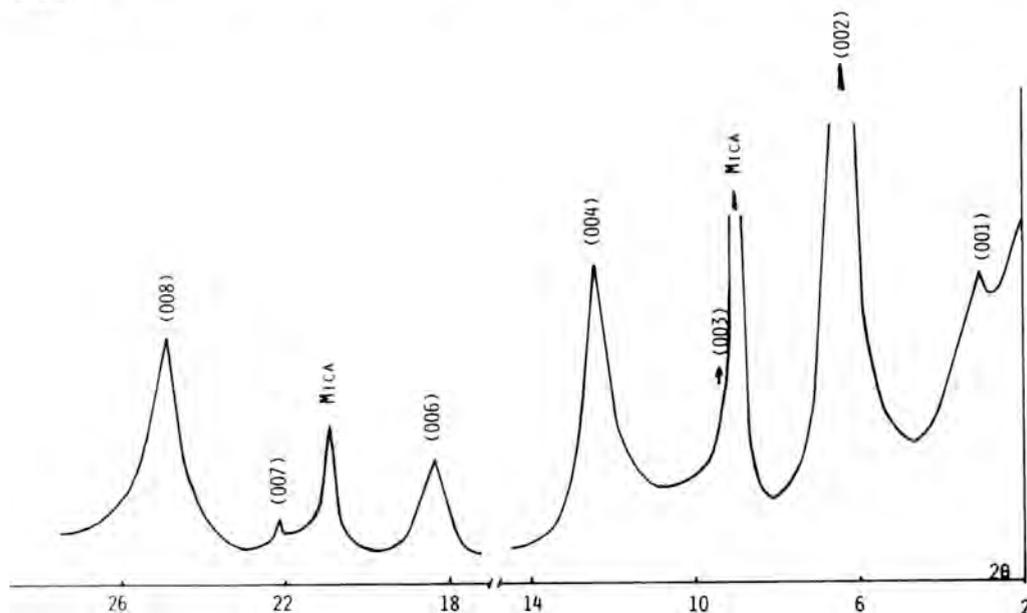


Fig. 3- Diagrama del interestratificado tipo corrensita, con las primeras ocho reflexiones observadas (muestra GO - 1 - 4).

tentes en modificar los cationes de cambio; para ello se usaron soluciones 2 molar de KCl, LiCl y MgCl₂. Las muestras así preparadas fueron tratadas con EG y DMSO y después calentadas a 200 y 550°C respectivamente. La tabla III corresponde al resumen del comportamiento de la reflexión 002 de los interestratificados con los diferentes cationes de cambio.

en todos los casos es similar, se seleccionaron dos de las muestras para realizar el estudio del tipo de interestratificación presente en estos materiales, aplicando el método de calculo de Ruiz Amil y Vila (1986). El criterio de selección utilizado consistió en considerar los dos casos más alejados; de esta forma se estudiaron las muestras GO-1-4 y SES-C-3 respectivamente.

Teniendo en cuenta que el comportamiento

Tabla III.- Comportamiento del espaciado basal 002 (Å) del interestratificado con diferentes cationes de cambio.

	A.O.	E.G.	DMSO	550°	AOM	E.G.	DMSO	550°	AOMg	E.G.	DMSO	550°	AOLi	E.G.	DMSO	550°
GO-1-3	13,39	13,60	15,37	11,41	12,36	12,19	12,07	12,19	12,28	12,22	12,11	11,58	12,63	12,94	13,09	11,41
GO-1-4	13,59	15,23	16,99	11,78	11,75	11,63	11,63	11,33	12,21	11,95	12,03	11,23	12,28	12,77	13,23	11,19
GO-1-2	13,39	13,19	14,02	11,43	12,14	12,10	12,10	11,55	12,62	12,62	12,10	11,60	12,62	13,75	12,99	11,61
SES-C-1	14,25	14,58	15,78	11,48	11,94	11,94	11,79	11,30	13,81	13,60	13,92	11,05	12,28	12,45	15,11	11,10
SES-C-5	14,48	14,58	16,99	11,94	12,14	12,11	12,22	11,79	13,77	13,60	13,64	11,40	12,74	13,39	12,63	11,55
SES-C-6	12,60	12,74	13,49	11,33	11,98	12,07	12,03	11,55	12,28	12,28	11,94	11,60	12,63	12,63	12,28	11,41
DR-6	13,19	13,81	14,25	11,07	11,79	11,86	11,79	11,41	14,02	13,91	14,02	11,07	12,81	13,70	12,81	11,36

Tabla 3.- Comportamiento del espaciado basal 002 (Å) del interestratificado con diferentes cationes de cambio.

4. Discusión

Los resultados experimentales obtenidos en las dos muestras seleccionadas, GO-1-4 y SES-C-3, se reflejan en las figuras 4 y 5 respectivamente. En el primer caso se estimó conveniente considerar la muestra tratada con potasio, en función de la contracción permanente de espaciado basal del interestratificado hacia la región de 12 Å, indicativa de que el componente expandible es la vermiculita.

Para la muestra SES-C-3 se estudió su comportamiento en la muestra natural, como forma de contrastar si el componente hinchable era el mismo. Efectivamente, un cierto grado de hinchamiento solo es observable en el tratamiento de DMSO, lo que apoya la hipótesis de partida.

Consecuentemente se consideró como interestratificación más probable la correspondiente a clorita-vermiculita, procedien-

dose a la aplicación del método de cálculo de Ruiz Amil y Vila (1986), que permite una determinación rápida de la trasformada de Fourier para la función de mezcla.

Los valores de espaciado considerados para los dos componentes fueron de 9.8 - 14 y 9.5 - 14 Å respectivamente. Inicialmente se aplicó el método directo (MacEwan, 1956) para determinar, a partir del diagrama experimental, la posible existencia de interestratificación. Confirmada esta, se procedió al cálculo de la función de mezcla, incluyendo los valores de los factores de estructura de los dos componentes y el correspondiente al factor de Lorentz-polarización.

Los coeficientes de probabilidad utilizados fueron P_A=0.5 y P_{AA}=0.1 y 0.2, con objeto de comparar los resultados experimentales con los teóricos. Los diagramas experimentales introducidos corresponden al A.O. tratado con potasio para la muestra GO-1-4

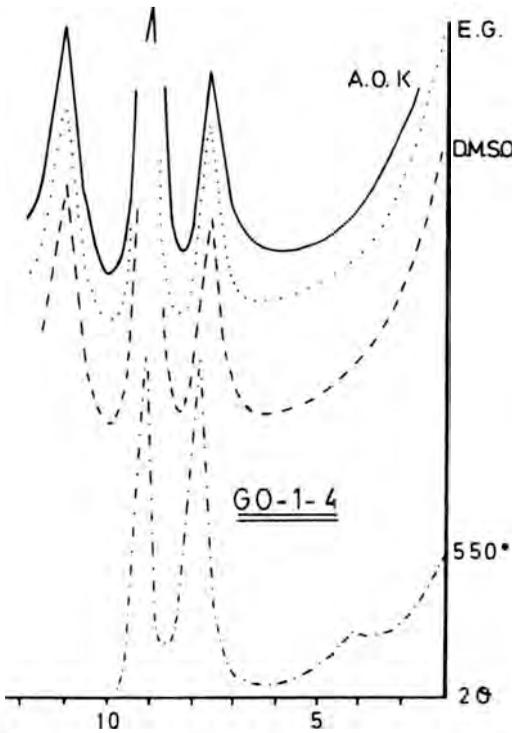


Fig. 4- Comportamiento del interestratificado de la muestra GO-1-4, tratada con K.

(Fig. 6 a) y el A.O. calentado a 550°C para la SES-C-3 (Fig. 6 b).

El análisis comparado (Fig. 6 a y b) pone de manifiesto que la condición que mejor se ajusta corresponde a las probabilidades $P_A=0.5$ y $P_{AA}=0.1$ respectivamente, lo que indica que se trata de un interestratificado regular perfectamente definible como corrensitita.

La desviación de intensidad que se observa para alguna de las reflexiones entre los resultados experimentales y los datos teóricos se debe a que el factor de estructura utilizado para la vermiculita corresponde, de hecho, al de una mica, si bien algo modificado, lo que puede originar algunas desviaciones de intensidad para ciertas reflexiones.

La asociación de corrensitita con fengitas y cloritas en estas series de carácter pelítico es claramente indicativa de que los materiales precámbricos han sufrido un importante pro-

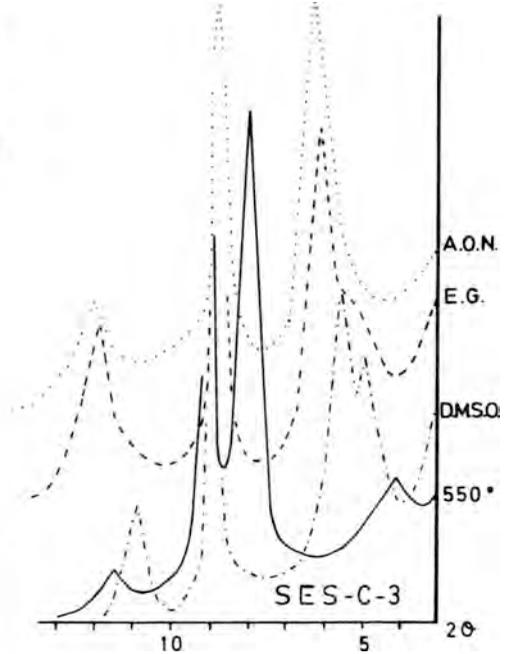


Fig. 5- Comportamiento del interestratificado de la muestra SES-C-3, sin cambio catiónico previo.

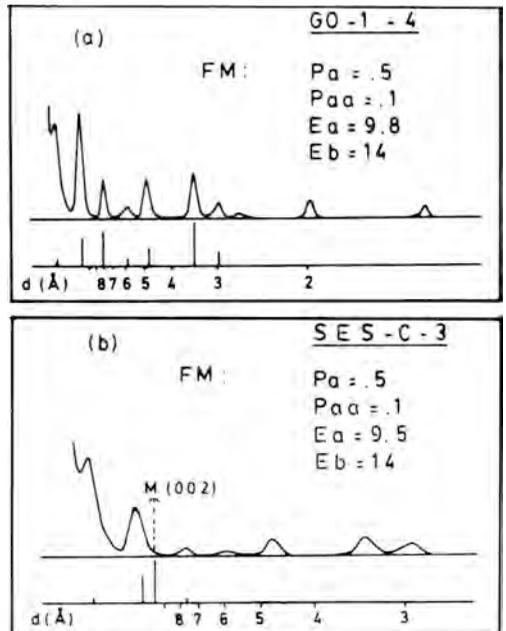


Fig. 6- Perfiles teóricos correspondientes a las corrensititas de las muestras seleccionadas, comparados con sus diagramas experimentales.

ceso de diagénesis y metamorfismo, con desarrollo de un cierto gradiente térmico.

De acuerdo con los datos de Kubler (1973) y Velde (1978) los límites de temperatura y presión se situarían en torno a 300°C y 1.5 Kbars, valores para los que comienza la desaparición de la corrensite.

La presencia de estos interestratificados en los materiales precámbricos parece indicar que los sedimentos iniciales pudieron contener, de acuerdo con las experiencias de Velde (1977) sobre materiales pelíticos, cloritas a 7 Å ricas en Fe o bien filosilicatos trioctaédricos más o menos degradados, tales como hidrobiotitas, esmectitas y/o vermiculitas.

5. Bibliografía

- ALMON, W.R.; FULLERTON, L. R. y DAVIER, D.K. (1970): Pore space reduction cretaceous sandstones through chemical precipitation of clay minerals. *Journ. Sed. Petrol.* 46: 89-96.
- APRIL, R. H. (1980): Regularly interstratified chlorite-vermiculite in contact metamorphosed red beds, Newark group, Connecticut valley. *Clays and Clay Min.* 28: 1-10.
- BARAHONA, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis doctoral. Serv. Public. Univ. Granada. nº 49.
- BEAUFORT, D.; CHAMPANHET, J.M.; MEUNIER, A.; SAFA, P. y SAUVAN, P. (1985): Les "vermiculites métamorphiques" des métasédiments encaissant l'amas sulfuré de Rouez (Sarthe). *Bull. Min.* 108: 801-812.
- BLATTER, C.L.; ROBERTSON, H.E. and THOMPSON, G.R. (1973): Regularly interstratified chlorite dioctahedral smectite in dyke intruded shales. *Clays and Clay Min.* 21: 207-212.
- BRADLEY, W.F. and WEAVER, C.E. (1956): A regularly interstratified chlorite-vermiculite clay mineral. *Amer. Mineral.* 41: 497-504.
- EARLEY, J.W.; BRINDLEY, G.W.; McWEACH, W.I. and VAN DER HEUVEL, R.C. (1956): Montmorillonite-chlorite. *Amer. Mineral.* 41: 258-267.
- KUBLER, B. (1973): La corrensite, indicateur possible de milieux de sédimentation et du degré de transformation d'un sédiment. *Bull. Cent. Rech. Pau-SNPA.* 7/2: 543-556.
- LIPPMAN, F. (1954): Über einen Keuper-ton von Zaiserweihe bei Maulbronn. *Heid. Beitr. Min. Petr.* 26: 125-139.
- LIPPMAN, F. (1956): Clay minerals from the Röt member of the Triassic near Göttinger, Germany, *Jour. Sedim. Petrol.* 26: 125-139.
- LOTZE, F. (1929): Stratigraphie und tektonik des Keltisberichen Grundgebirges (Spanien). *Beitr. Geol. West. Medit. Geb.* nº 3, Abh. Gessel Wissens Göttinger Matt. Phys. K 1, N.F. XIV, nº 2.
- MARTIN POZAS, J.M. (1986): Análisis cuantitativo por difracción de rayos x de filosilicatos de la arcilla. Tesis doctoral. Univ. Granada.
- MARTIN RAMOS, J.D. (1976): Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- MAC EWAN, D.M.C. (1956): Fourier transform methods for studying scattering from lamellar systems. I. A direct method for analyzing interstratified mixtures. *Kolloidzeitschrift.* 149: 96-108.
- PETERSON, M.N.A. (1961): Expandable chlorite clay mineral from Upper Mississippian carbonate rocks of the Cumberland plateau in Tennessee. *Amer. Mineral.* 46: 1245-1269.
- ROSS, G.J. and KODAMA, H. (1976): Experimental alteration of a chlorite into a regularly interstratified chlorite-vermiculite by chemical oxidation. *Clays and Clay Min.* 24: 183-190.
- RUIZ AMIL, A. y VILA, E. (1986): Método de cálculo de la intensidad de difracción de rayos x de estructuras interestratificadas por medio de las transformadas de Fourier, con ayuda de ordenador. Lib. Resúmenes VIII Reun. SEA. Zaragoza.
- SCHULTZ, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 381-C, 31pp.

- VELDE, B. (1977): A proposed phase diagram for illite, expanding chlorite, corrensite and illite-montmorillonite mixed layered minerals. *Clays and Clay Min.* 25: 264-270.
- VELDE, B. (1978): High temperature of metamorphic vermiculites. *Contr. Min. Petr.* 66: 319-323.
- VELDE, B. (1985): Clay minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. *Develop. Sediment.* Elsevier, 427 pp.
- WEAVER, C.E. and BECK, K.C. (1977): Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a perimarine environment. *Sedim. Geol.* 17: 1-234.

(Aceptado, 27 Noviembre 1987).

ESTUDIO MINERALOGICO EN LA FRACCION SAMITICA DE LAS TERRAZAS DE LOS RIOS JARAMA Y HENARES

FORT GONZALEZ, R.(*) y DIAZ ALVAREZ, M.C.(**)

(*) Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. 28040-MADRID

(**) Departamento de Edafología. E.T.S.I. Agrónomos. 28040-MADRID

ABSTRACT.- The sediments of the terraces of the Jarama and Henares rivers have their origin in the eastern sector of Central Mountain Range, as it can be seen in its mineralogy. The basin of Jarama river shows a higher percentage of turmaline, sillimanite, andalusite and biotite with regard to the ones in the Henares river. On the contrary, the Henares river terraces have a higher percentage of staurolite and epidote, as well as potassium feldspar and plagioclase than the equivalent in the Jarama river.

There are some meaningful variations for each river in the of mineral species contain according to the terrace age. This fact is mainly due to the performance of the soil genetic-processes which have brought about the elimination of most changeable minerals.

Key words: Heavy minerals, provenances, terrigenous deposits, terraces, Henares river, Jarama river, Madrid Basin.

RESUMEN.- Los sedimentos de las terrazas del Jarama y Henares tienen su origen en el sector oriental del Sistema Central y Cordillera Ibérica, respectivamente, lo que se refleja en su mineralogía. La cuenca del río Jarama presenta un mayor porcentaje de turmalina, sillimanita, andalucita y biotita, con respecto a las que presenta el río Henares. Por el contrario, las terrazas del Henares tienen un mayor porcentaje de estauroлита y epidota, así como de feldespato potásico y plagioclasa, que las correspondientes del río Jarama.

Para cada río existen significativas variaciones en el contenido de algunas especies minerales con la antigüedad de las terrazas. Este hecho es debido principalmente a la actuación de los procesos post-deposicionales

que han dado lugar a la desaparición de los minerales más inestables.

Palabras clave: Minerales pesados, procedencias, sedimentos detríticos, terrazas, río Henares, Río Jarama, Cuenca de Madrid.

1. Introducción

Los valles fluviales de los ríos Jarama y Henares han sido estudiados en numerosas ocasiones desde un punto de vista geomorfológico y sedimentológico (Asensio y Vaudour, 1967; Pérez González, 1971; Pérez González y Asensio, 1973; Pérez González et al., 1973; López Vera y Pedraza, 1978; Vaudour, 1979; Lázaro y Asensio, 1980; etc.). Más recientemente, Pérez González y Gallardo (inéd.) determinan los niveles de Terrazas que existen en el Valle del Jarama, así como Pérez González et al. (inéd.) hacen lo mismo para el valle del río Henares. Desde un punto de vista de la composición mineralógica de la fracción samítica, los estudios realizados son más escasos, habiendo sido puntuales y sin reconocimiento total de todos los niveles. Trabajos de este estilo son los de Benayas et al. (1960) y Pérez Mateo y Benayas (1963).

El objetivo del presente trabajo es caracterizar mineralógicamente la fracción samítica de los distintos niveles de terrazas existentes en ambos valles fluviales, para conocer como evolucionan sus contenidos con la edad de los depósitos y definir la procedencia de estos

materiales detríticos.

2. Características litológicas de las cuencas del Jarama y del Henares

El borde norte de la cuenca de Madrid está definido por el Sistema Central. En el sector oriental de este sistema, en el complejo de Somosierra, predominan materiales metamórficos epizonales constituidos por pizarras y filitas ampelíticas del Ordovícico-Silúrico. El sector Occidental, que está separado del oriental por la falla de la Berzosa-Riaza, está caracterizado por aflorar en él esquistos y gneises bandeados y glandulares del preordovícico, que indican un metamorfismo catazonal. En éste sector abundan granitoides tardihercínicos (leucoadamellitas) (Fig. 1).

El metamorfismo de ésta región está caracterizado por una paragénesis progresiva desde los niveles epizonales a los catazonales, constituida por clorita-moscovita-biotita y por cloritoide-estaurolita-granatodistena-sillimanita.

El valle del Jarama, a lo largo de su recorrido presenta un perfil asimétrico con mayor pendiente en su margen derecha. En la zona de cabecera se distinguen dos sectores en función de su litología. En el sector más occidental predominan gneises glandulares que presentan una paragénesis de moscovita, biotita, sillimanita, opacos, apatitos, distena, circón, etc. (López Ruiz et al., 1975). Existe también algún afloramiento de leucoadamellitas de grano medio con anfíbol, cordierita,

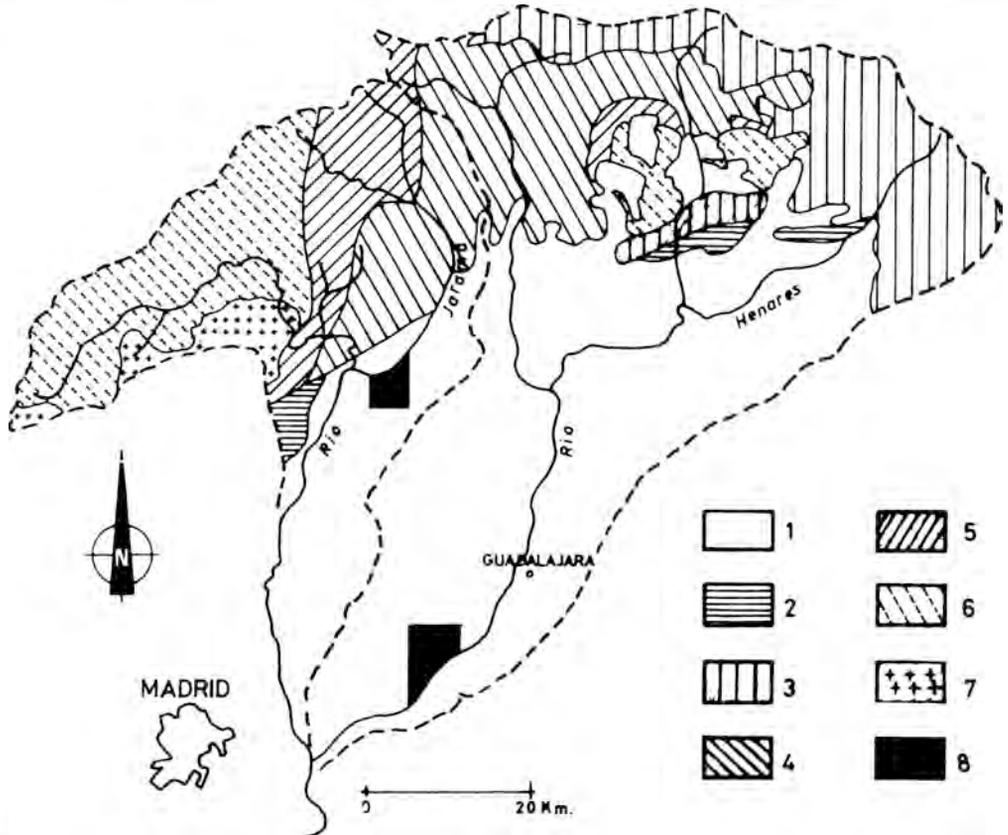


Fig. 1- Cuencas del río Jarama y del río Henares. ROCAS SEDIMENTARIAS: 1) Arcosas y litoarenitas del Mioceno. 2) Areniscas y carbonatos del Paleógeno. 3) Carbonatos y areniscas del Mesozoico. ROCAS METAMORFICAS: 4) Pizarras y filitas del Ordovícico-Silúrico. 5) Esquistos del Preordovícico. 6) Gneises glandulares y bandeados del Preordovícico. ROCAS PLUTONICAS: 7) Leucoadamellitas. 8) Zonas estudiadas.

andalucita, moscovita, granate, etc. (Aparicio et al., 1975). En su zona oriental predominan pizarras y esquistos; estos últimos presentan como minerales característicos, estauroлита, biotita, granates; localmente puede aparecer distena y sillimanita en las zonas próximas a los gneises glandulares. Las pizarras presentan como paragénesis características, moscovita-biotita-clorita.

Saliendo de éstos dominios metamórficos y graníticos, principal zona de alimentación, el río Jarama atraviesa una estrecha franja de calizas de edad Cretácico Superior discurrendo posteriormente sobre materiales terciarios de naturaleza detrítica fina de la cuenca de Madrid y que están coronados en su margen izquierda por la plataforma de la raña de Uceda. La raña presenta una asociación de minerales pesados de estauroлита-turmalina-circón, estando ausentes los granates (Pérez González et al., 1973). La alineación estructural del Jarama separa los dominios sedimentarios de las arcosas al oeste y las litoarenitas al este (Aguilar y Portero, 1984). Las arcosas presentan como minerales pesados: apatito, andalucita, circón, turmalina, sillimanita, epidota, granates, estauroлита (Fort, 1986).

El río Henares, en su zona de cabecera, discurre sobre materiales sedimentarios del triásico y Jurásico. La asociación de minerales pesados en las facies detríticas del Triásico son: turmalina-circón-granate-apatito-estauroлита (Sopeña, 1979). Este río también presenta importantes aportes, a través de sus distributarios por el margen derecho (ríos Sorbe y Cañamares), de pizarras del Ordovício con una asociación de moscovita-clorita-opacos, siendo similar a los existentes en la cabecera del Jarama pero con ausencia de biotitas. También existen algunos afloramientos aislados de gneises (Fig. 1.). Estos materiales metamórficos del Sistema Central, pueden estar separados de los depósitos detríticos terciarios por materiales carbonatados del Cretácico. El terciario está constituido principalmente por litarenitas y sublitoarenitas coronadas por calizas del páramo de su margen derecha y en la izquierda por la raña de Uceda.

3. Metodología

Para conocer como evolucionan los contenidos de minerales pesados en las diferentes terrazas de ambas cuencas fluviales, se seleccionan dos zonas en que estuviesen bien definidas. Los niveles estudiados en el río Jarama han sido los localizados entre Torremocha del Jarama y Casa de Uceda, en que se han diferenciado 6 niveles (Pérez González et al., 1984). En el río Henares se han diferenciado 12 niveles de terrazas en su margen derecho, entre Meco y Aloveras (Pérez González y Gallardo, 1985). (Fig. 1).

Cada uno de los niveles estudiados fueron muestreados en el horizonte C, tomando unos 2 kg de muestra unitaria y con una densidad de muestra de 2,5 muestras por nivel. Las muestras fueron pasadas por el tamiz de 2 mm. rechazando la fracción sefítica, mientras que 200 gr de la fracción mas fina fué tamizada para separar las arenas gruesas (2-0'2 mm), las arenas finas (0'2-0'05 mm) y los limos + arcillas (< 0'05 mm).

El análisis mineralógico se realizó en la fracción de arenas finas después de ser atacadas con ácido oxálico para eliminar la pátina de óxidos de hierro existentes en la superficie de algunos granos. Este tratamiento puede conllevar un efecto negativo como es la desaparición de minerales no resistentes a medios ácidos. Se utilizó el bromoformo ($d = 2'89 \text{ gr/cc}$) para separar los minerales pesados de los ligeros. La fracción densa fué estudiada al microscopio siguiendo la técnica reseñada por Parfenoff et al. (1970), realizando la estimación de contenidos de cada especie mineral por el conteo de 300-400 granos. Como técnica auxiliar se utilizó la Difracción de rayos X para determinar la mineralogía de opacos y para confirmar algunas especies transparentes definidas al microscopio de refracción. La fracción ligera se preparó para su estudio por el sistema de Bailey y Stevens (1960). El feldespato potásico fué teñido de amarillo por el cobaltinitrito sódico y la plagioclasa de roca por una solución alcohólica de amaranto. La estimación de porcentajes de cada especie se

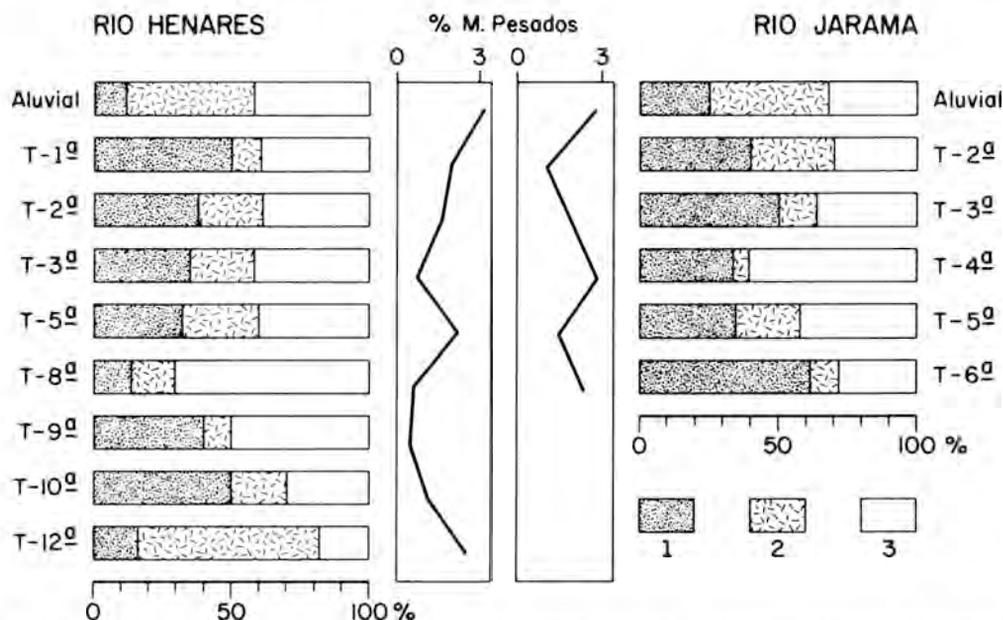


Fig. 3- Contenido de micas y minerales pesados en las terrazas y aluviones del río Henares y del Jarama. 1) BIOTITAS, 2) CLORITAS, 3) MOSCOVITA.

observa ninguna evolución importante con la edad de las terrazas.

b) Río Henares

Las terrazas del río Henares presentan un contenido en minerales pesados muy variable según el nivel considerado, oscilando desde 0,5% para el nivel 9 y los 3,1% para el aluvial actual (Fig. 3). La composición mineralógica de la fracción pesada es muy similar a la del río Jarama, diferenciándose en el porcentaje más elevado de algunas especies transparentes. La mineralogía que existe en estos depósitos detríticos es como promedio: estaurilita 23%, circón 20%, granate 18%, turmalina 15%, epidota 9%, andalucita 5%, distena 4%, sillimanita, rutilo, broquita etc. Hay que destacar la presencia de carbonatos en los niveles inferiores (aluvial y primer nivel de terraza), que pueden alcanzar valores próximos al 10%.

Al igual que en la cuenca del Jarama, en las terrazas del Henares, se aprecia una cierta tendencia evolutiva de algunos minerales pesados con la edad de los depósitos. La turmalina y el circón aumentan sus porcentajes cuanto más antiguos son los

niveles, mientras que los granates y andalucita disminuyen. La sillimanita, aumenta su contenido en las terrazas superiores, a excepción de la más alta en la cual desaparece por completo. El resto de las especies transparentes no presentan variaciones destacables con la edad de los niveles. En las terrazas del Henares abundan las moscovitas con un 49% de media. También existen biotitas con un 28% y cloritas con un 23%. Este último mineral es muy abundante en el nivel más antiguo y en los aluviones actuales, (Fig. 3).

Las fracciones ligeras en los depósitos del Henares están constituidas por un 74% de cuarzo, 15% de feldespato potásico, 5% de plagioclasa y 6% de moscovita.

4. Discusión

La composición mineralógica de los distintos niveles de terrazas de ambas cuencas fluviales va a ser heredada de las áreas fuentes, presentando variaciones en función de la hidrodinámica del medio de transporte, de la capacidad de migración de cada especie mineral definida por su resistencia de la abrasión física y química, y por último por su

R I O J A R A M A

TERRAZAS		ANDALUCITA	CIRCON	DISTENA	EPIDOTA	ESTAUROLITA	GRANATES	SILLIMANITA	TURMALINA
Nivel	Cota mts.								
Aluvial	0	7 %	19 %	4 %	6 %	17 %	26 %	8 %	16 %
2	10-12	2 %	22 %	4 %	8 %	18 %	21 %	10 %	15 %
3	40	6 %	15 %	3 %	5 %	18 %	23 %	9 %	20 %
4	56	5 %	24 %	2 %	7 %	25 %	12 %	4 %	17 %
5	80-84	12 %	23 %	6 %	5 %	13 %	15 %	3 %	21 %
6	142	8 %	18 %	8 %	5 %	17 %	14 %	1 %	29 %

R I O H E N A R E S

TERRAZAS		ANDALUCITA	CIRCON	DISTENA	EPIDOTA	ESTAUROLITA	GRANATES	SILLIMANITA	TURMALINA
Nivel	Cota mts.								
Aluvial	0	11 %	5 %	4 %	9 %	31 %	24 %	--	15 %
1	7-9	11 %	21 %	4 %	17 %	19 %	16 %	--	12 %
2	12	12 %	14 %	5 %	8 %	24 %	22 %	--	15 %
3	26-28	10 %	30 %	4 %	12 %	16 %	15 %	--	13 %
5	41	1 %	10 %	1 %	6 %	34 %	22 %	2 %	16 %
8	104	3 %	13 %	1 %	6 %	30 %	24 %	4 %	16 %
9	126	--	31 %	8 %	14 %	13 %	12 %	8 %	14 %
10	147	1 %	31 %	7 %	8 %	17 %	10 %	9 %	17 %
12	184	--	28 %	3 %	5 %	25 %	19 %	--	20 %

TABLA I.- % de cada especie de mineral pesado en los niveles de terrazas de los ríos Jarama y Henares.

estabilidad ante los procesos de alteración postdeposicionales.

La mineralogía de la fracción pesada en ambas cuencas es similar, con la diferencia que el río Jarama presenta un mayor porcentaje de turmalina, sillimanita y andalucita y menor de estaurólita y epidota que los existentes en el río Henares. Se puede apreciar una cierta influencia de la litología de la zona de cabecera en la mineralogía de las terrazas de ambos ríos. El estudio comparado de los contenidos estaurólita, sillimanita y distena en las dos cuencas revelan que, en la del Henares hay una mayor presencia de estaurólita indicándonos una procedencia de sus aportes de las pizarras y esquistos dentro de la zona metamórfica de la estaurólita. En el

Jarama predominan junto a la estaurólita, la sillimanita y distena haciendo patente un mayor aporte de áreas metamórficas de un mayor grado, (Fig. 4). Los niveles 9 y 10 del Henares tienen unos contenidos en minerales metamórficos similares al del río Jarama, indicándonos un mayor aporte de materiales del sector occidental del Sistema Central.

Los minerales micáceos denotan igualmente esta procedencia puesto que las terrazas del Henares presentan un mayor contenido de clorita y moscovita que en el Jarama, debido a que en cabecera el río Henares discurre sobre facies metamórficas de un grado muy bajo, caracterizado por la clorita, mientras que el Jarama discurre sobre facies donde pre-

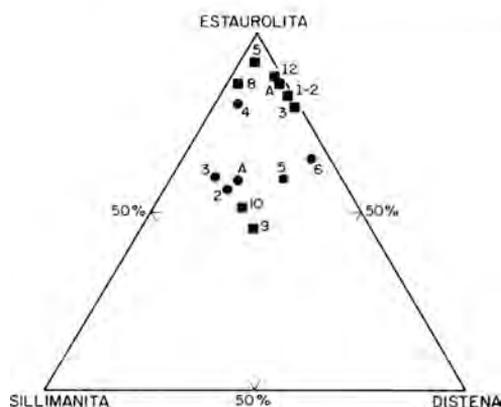


Fig. 4- Relación de Sillimanita-Estauroлита-Distena en los niveles de terrazas de los ríos Henares y Jarama. Cuadrado: Río Henares. Círculo: Río Jarama.

domina la biotita. La presencia de clorita en las terrazas del Jarama y de biotitas en las del Henares pueden ser debidas a que son heredadas del Terciario sobre los que se encuentran, así como por presentarse estas especies de forma local en la cabecera de ambos ríos.

El mayor contenido de minerales pesados en las terrazas del río Jarama está determinado también por su área de procedencia, al contener ésta una mayor variedad y contenido que las áreas de procedencia del Henares, las cuales están formadas por materiales calcáreos y detríticos con escasos minerales opacos. Esto está también afectado por un mayor transporte de los detríticos del Henares que provoca una disminución de minerales pesados desde el área de aporte. (Fort, 1985).

Las variaciones en el contenido de algunas especies minerales con la edad de las terrazas viene determinado principalmente por la desaparición de especies inestables ante la actuación de procesos de alteración postdeposicional, aumentando con ello el porcentaje de minerales resistentes (turmalina y circón). Este hecho se observa en ambas cuencas fluviales.

El contenido de biotitas + cloritas en los diferentes niveles de terrazas es constante para los niveles inferiores del río Henares, pero a partir del nivel 8°, disminuyen bruscamente para ir aumentando paulatinamente hacia los niveles más antiguos. Algo similar se observa en el río Jarama, encontrándose esa disminución brusca en el nivel 4°. Estas variaciones están afectadas por la estabilidad de estos minerales ante la composición de las aguas intersticiales. Los niveles superiores presentan un pH más bajo (Díaz Alvarez, 1986) lo que influye en la persistencia de los minerales pesados y en particular de las micas. McBride (1985), establece un orden relativo de estabilidad para las micas en el que la biotita se altera más fácilmente que la clorita, siendo la moscovita la más estable.

Así, es de destacar como las relaciones granate / turmalina + circón y estauroлита / turmalina + circón disminuyen con la edad de las terrazas, siendo ésta evolución mejor observada en los niveles del río Jarama (Fig. 5).

La disminución de granates con la antigüedad de las terrazas puede ser debida a que los niveles superiores se encajaron sobre la Raña, heredando su mineralogía. La Raña es deficitaria de granates, lo que produce una disminución relativa en estas terrazas. A pesar de ello, la pérdida de granates es progresiva con la edad de los niveles, lo que implica que está afectada por su estabilidad ante las aguas intersticiales (Morton, 1985).

La desaparición de algunas especies minerales por estos procesos es comprobado al estudiar la relación minerales estables / minerales inestables, que aumenta cuanto mayor es la edad de las terrazas para ambos sistemas fluviales (Fig. 6).

Nota: Este trabajo se incluye dentro del subproyecto "Evolución geológica de la Cuenca Media del Tajo: aspectos sedimentológicos, geoquímicos y recursos", financiado por la C.A.I.C.Y.T. - C.S.I.C.

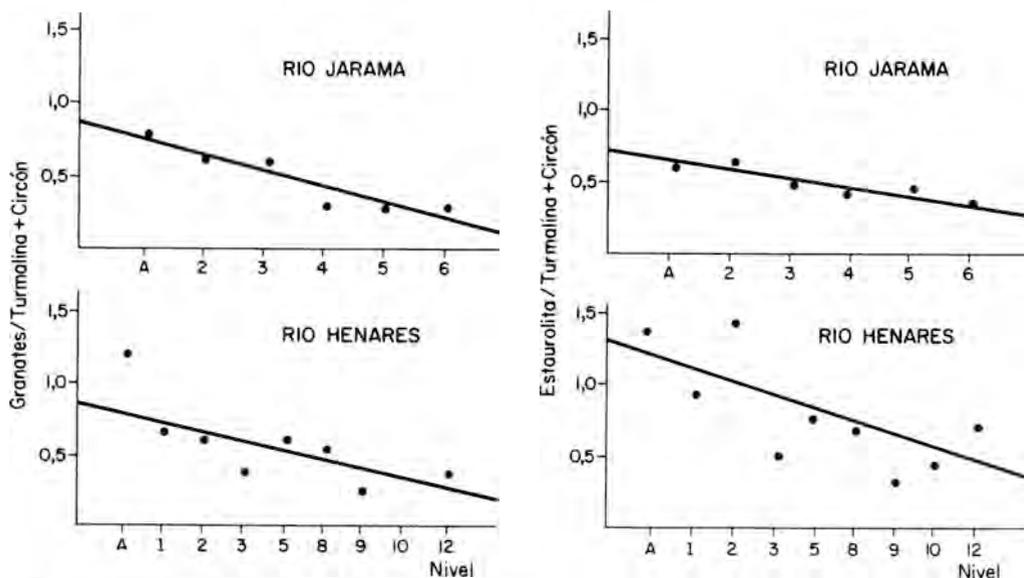


Fig. 5- Relación Granates / Turmalina + Circón y Estaurolita / Turmalina + Circón en los niveles de terraza de los ríos Henares y Jarama.

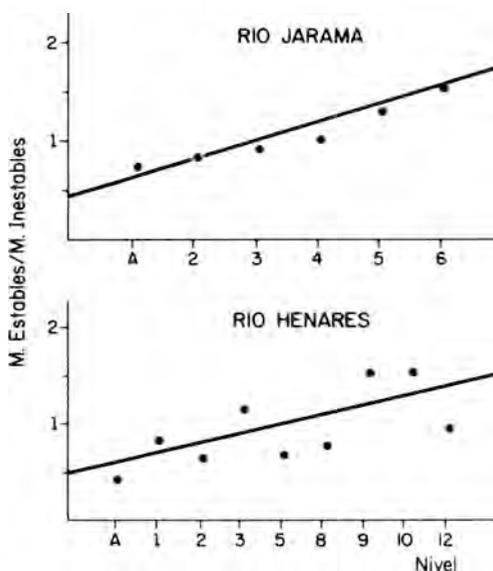


Fig. 6- Relación de Minerales estables / minerales inestables en los niveles de terraza de los ríos Henares y Jarama.

5. Bibliografía

AGUILAR, M. y PORTERO, J.M. (1984): Las arenitas de los abanicos aluviales terciarios del borde suroriental del Sistema

Central. I Congreso Español de Geología, T. III, 147-158.

APARICIO, A.; BARRERA, J. L.; CARABALLO, J. M.; PEINADO, M. y TINAJO, J. M. (1975): Los materiales graníticos hecénicos del Sistema Central Español. Memoria del I.G.M.E., 88, 147 pp.

ASENSIO, I y VAUDOUR, J. (1967): Depósitos cuaternario en los alrededores de Mejorada del Campo. (Valle del río Jarama). *Estudios Geológicos*, 23, 237-256.

BAILEY y STEEVENS (1960): Selective staining of k-feldspars and plagioclases on rock slabs and thin section. *Amer. Mineralogist*, 1020-1025.

BENAYAS, J.; PEREZ MATEOS, J. y RIBA, O. (1960): Asociación de minerales detríticos en los sedimentos de la Cuenca del Tajo. *Anal. Edaf. y Agrob.*, 19, 635-670.

DIAZ ALVAREZ, M. C. (1986): Estudio de los procesos de rubefacción de los suelos de Terrazas de la Cuenca del río Henares y del río Jarama. Tesis Doctoral. Univ. Politécnica de Madrid. (Inédita). 211 pp.

FORT, R. (1985): Evolución granométrica y morfométrica de los minerales pesados con

- el transporte: sector Oeste de la Rivera de La Mimbres (Salamanca). *Estudios Geológicos*, 41, 263-269.
- FORT, R. (1986): Análisis mineralógico de la fracción pesada en los sedimentos detríticos terciarios próximos a Colmenar Viejo (Madrid). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 9, 273-281.
- LAZARO, I y ASENSIO, I. (1980): Síntesis geomorfológica del borde meridional de la Sierra de Guadarrama. *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat.*, 78, 113-131.
- LOPEZ RUIZ, J.; APARICIO, A. y GARCIA CACHO, L. (1975): El metamorfismo de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español. Memoria del I.G.M.E., 86, 127 pp.
- MCBRIDE, E. F. (1985): Diagenetic process that effect provenance determinations in sandstone. In: Zuffa, G. G. (eds.) Provenance of arenites. Reidel Publishing Co., 95-114.
- MORTON, A.C. (1985): Heavy minerals in provenance studies. In: Zuffa, G. G. (eds.) Provenance of arenites. Reidel Publishing Co., 249-278.
- PARFENOFF, A.; POMEROL, C. y TOURENQ, J. (1970): Les mineraux en grains. Mason et cie., Paris. 578 pp.
- PEREZ GONZALEZ, A. (1971): Estudio de los procesos de hundimiento en el valle del río Jarama y sus terrazas (nota previa). *Estudios Geológicos*, 26, 317-324.
- PEREZ GONZALEZ, A. y ASENSIO, I. (1973): Rasgos sedimentológicos y geomorfológicos del sistema de terrazas del río Henares, en la zona de Alcala-Azuqueca. (nota previa). *Bol. Geológico y Minero*, 84, 15-22.
- PEREZ GONZALEZ, A.; ALEIXANDRE, T.; GALLARDO, S.; PINILLA, A. y MEDINA, A. (1973): Valle del Henares-Jarama. Excursión B. *Trabajos Nógeno-Cuaternario*, 2, 223-230.
- PEREZ GONZALEZ, A.; GALLARDO, J. y PORTERO, J. M. (1984): Mapa geomorfológico a escala 1:50.000 de Valdepeñas de la Sierra (485). I.G.M.E. (Inédito).
- PEREZ GONZALEZ, A. y GALLARDO, J. (1985): Mapa geomorfológico a escala 1:50.000 de Algete (535). I.G.M.E. (Inédito).
- PEREZ MATEOS, J. y BENAYAS, J. (1963): Contribución al estudio de la mineralogía de las terrazas del Manzanares, Jarama y Henares. *Anal. Edaf. y Agrob.*, 22, 455-463.
- SOPENA, A. (1979): Estratigrafía del pérmico y triásico del noroeste de la provincia de Guadalajara. *Seminarios de Estratigrafía*, 5, 329 pp.
- VAUDOUR, J. (1979): La región de Madrid: altérations, sols et paléosols. Editions Oparys. Paris. 390 pp.

(Aceptado, 19 Noviembre 1987)

CARACTERIZACION DE ALGUNAS CLORITAS DE "CANTERA SULTANA" EN LOS YACIMIENTOS DE Pb-Zn DE LA UNION (MURCIA)

LOPEZ AGUAYO, F. y GONZALEZ LOPEZ, J. M.

Departamento Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Ciencias. 50009 ZARAGOZA

ABSTRACT.- The chlorites of some drilling samples of "Cantera Sultana" gossan, in Sierra de Cartagena, are studied. This working corresponds to a Pb-Zn ores in miocene materials.

The main mineralogical association is constituted by quartz, chlorite, sphalerite, goethite, hematite, siderite/smithsonite, pyrite/marcasite, white mica and galena. Occasionally, feldspars, dolomite and hemimorphite also appear.

The crystallochemical study of the chlorites has displayed the high iron content of these minerals. Thus, four samples present a intermediate composition, between clinocllore and chamosite, two of them are clinocllores (F/FM = 0.25) and the remainder one is a chamosite (F/FM = 0.64).

Assuming these chlorites are inherited of the internal betic complexes, they probably did can suffer an important process of ferruginization, related to ore body emplacement. The late weathering process with oxidation development and partial Fe remobilization originated a zonal distribution of the chlorites, with different amounts in this elements.

Key words: Chlorites, Pb-Zn Ore deposits, Phyllosilicates, Betic ridges.

RESUMEN.- Se estudian las cloritas de una serie de muestras de sondeos de la montera de oxidación de "Cantera Sultana" en la S. de Cartagena. Corresponde esta explotación a una mineralización de Pb-Zn que arma en materiales de edad miocena.

La asociación mineralógica principal está constituida por cuarzo, clorita, esfalerita,

goethita, hematites, siderita/smithsonita, piritita/marcasita, mica blanca y galena. Ocasionalmente se encuentran también feldespatos, dolomita y hemimorfita.

El estudio cristalquímico (DRX) de las cloritas ha puesto de manifiesto el alto contenido en Fe de las mismas. De acuerdo con esto, cuatro de las muestras presentan una composición intermedia entre clinocllore y chamosita, dos muestras corresponden a clinocllore (F/FM = 0.25) y la última es una chamosita (F/FM = 0.64).

Partiendo de la hipótesis de que las cloritas de estos niveles proceden de los complejos béticos internos, resulta evidente que el proceso de mineralización pudo producir un enriquecimiento en Fe muy importante, dando lugar a la aparición de chamosita. El proceso posterior de alteración supergénica originó una oxidación, con la consiguiente movilización parcial del Fe, lo que se refleja en una distribución zonal de las cloritas con diferentes contenidos en dicho elemento.

Palabras clave: Cloritas, Yacimientos de Pb-Zn, Filosilicatos, Cordilleras Béticas.

1. Introducción

El distrito minero de La Unión en la Sierra de Cartagena es uno de los mejor estudiados desde el punto de vista metalogenético, existiendo gran cantidad de trabajos en los que se vierten opiniones contrapuestas. Destacan entre ellos los correspondientes a Urban (1968 y 1969), Pavillon (1969 a y b, 1972),

Oen et al. (1975 a) y Oen et al. (1975 b).

Sin embargo, el estudio de los procesos de alteración supergénica de estos yacimientos solo ha sido considerado recientemente en trabajos de Lunar et al. (1982) y López García (1985). Todos estos trabajos corresponden a las mineralizaciones emplazadas en los materiales de los complejos Alpujarride y Nevado-Filabride.

Recientemente, la Empresa Peñarroya comenzó la explotación de mineralizaciones emplazadas en materiales miocenos, cuyos antecedentes más conocidos son las explotaciones existentes en la región de Minas de Cartes (Sierra de Cartagena). La cantera explotada se denomina "Sultana".

La puesta en explotación de esta cantera determinó la necesidad de realizar estudios de beneficio de su propia montera de oxidación, lo que trajo consigo el comienzo de una serie de investigaciones, entre las que se pueden

incluir la caracterización de determinados minerales de las misma.

El encuadre geológico de toda esta región ha sido ampliamente estudiado por diversos autores (Fig.1), siendo en este caso de interés la descripción que realizan Oen et al. (1975 a) de la serie miocena, constituida básicamente por materiales detríticos, que van desde conglomerados a lutitas, con especial desarrollo de los niveles de areniscas y limolitas (Fig. 2).

2. Resultados experimentales

Las muestras estudiadas corresponden a diversos sondeos realizados por la Empresa Peñarroya en diferentes puntos de la montera de oxidación de la cantera "Sultana". En general las muestras corresponden a lutitas grises, que en ocasiones alternan con areniscas de grano fino y limolitas. Las profundidades de toma de muestra son variables y en



Fig. 1- Esquema geológico simplificado del Distrito Minero de La Unión, según Oen et al. (1975 a) modificado de Pavillon (1972). 1.- Complejo Nevado-Filabride. 2.- Complejo Alpujarride. 3.- Sedimentos miocenos. 4.- Rocas volcánicas traquiandesíticas. 5.- Cuaternario. Cantera Sultana: recuadro en negro.

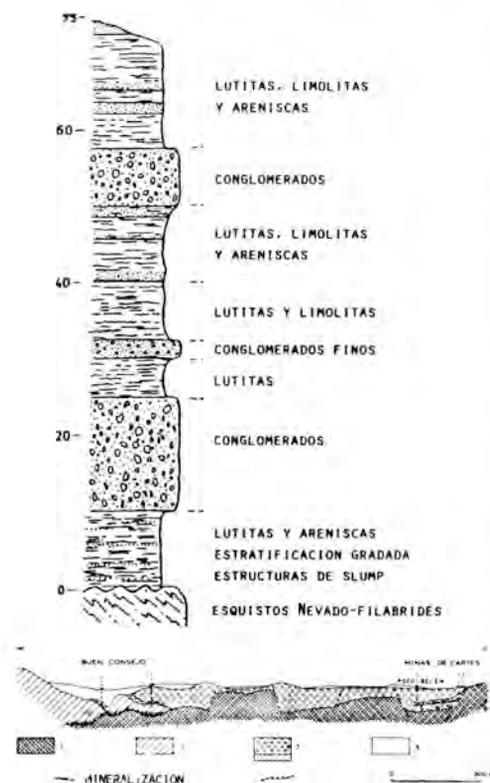


Fig. 2- Serie integrada del mioceno de La Unión y corte geológico simplificado (Oen et al., 1975 a y b). Leyenda igual que en Fig. 1.

conjunto representan zonas con distinto grado de oxidación dentro de la mencionada montera. (Tabla I). El número de cada muestra representa la profundidad relativa a la se tomó.

Los resultados del estudio por difracción de Rayos X de las muestras se recogen en la Tabla II. Destaca en todas ellas la presencia sistemática de cuarzo, clorita, goethita y hematites, junto con esfalerita, hemimorfita, galena y otros minerales con distribución muy irregular.

A partir de estos resultados se consideró conveniente realizar una extracción de la fracción menor de 20 micras, con objeto de concentrar la clorita. Esta fracción fué estudiada sistemáticamente por difracción de rayos X y análisis químicos. Así mismo, se determinaron cuantos parámetros cristalo-químicos se consideraron de interés. Los métodos utilizados para su determinación están descritos en Nieto (1983). Las condiciones de trabajo del equipo corresponden, para la medida del b_0 , a las siguientes:

- Velocidad de exploración: $0.5^\circ(2\theta)/\text{minuto}$
- Velocidad de registro: $10\text{mm}/\text{minuto}$
- Rendijas: $2^\circ / 0.1 / 1^\circ$
- Standard interno: Polvo de silicio.

MUESTRA	PROFUNDIDAD SONDEO	Nº SONDEO	DESCRIPCION
S - 2	10,70 A 13,10 METROS	1154- C - 35	LUTITA CON CEMENTO FERRUGINOSO
S - 3	26,70 A 32,70 "	1292- E - 37	LUTITA BANDEADA
S - 4	7,00 A 12,00 "	1184- D - 36	ALTERNANCIA DE LUTITAS Y ARENISCAS FINAS.
S - 5	15,30 A 16,30 "	1150- G - 35	ARENISCA DE GRANO FINO
S - 6	11,60 A 17,15 "	1291- C - 37	LUTITA CON LECHOS ARENISCOSOS
S - 7	30,50 A 35,00 "	1149- C - 34	LUTITA CON LECHOS ARENISCOSOS
S - 8	92,00 A 104 "	1187- B - 17	LUTITA

Tabla 1.- Descripción general de las muestras (sondeos de "Cantera Sultana").

MUESTRA	CUARZO	CLORITA	MICA	ESFALERITA	GALENA	GOETHIT/HEMAT	SMITHSONITA	HEMIMORF	OTROS
s - 2	X	X	(X)	-	-	X	-	(P)	-
s - 3	X	X	X	X	(P)	X	X	(P)	(FK)
s - 4	X	X	-	-	-	X	-	(P)	(SID) (ANG)
s - 5	X	X	-	X	-	X	-	(P)	-
s - 6	X	X	-	(X)	-	X	-	(P)	-
s - 7	X	X	-	-	-	X	-	(P)	-
s - 8	X	X	(X)	X	X	X	(P)	(P)	(SID)

X: ESCASA; (P): PROBABLE; FK: FELDESPATO POTÁSICO; SID: SIDERITA; ANG: ANGLÉSITA

Tabla 2.- Análisis mineralógico por DRX.

La medida de las reflexiones basales 003, 004 y 005 se realizó en las siguientes condiciones:

Velocidad de exploración: 0.5°(2θ)/minuto

Velocidad de registro: 10mm/minuto

Rendijas: 1° / 0.1 / 1°

Standard externo: Polvo de silicio.

En la medida de la intensidad de la reflexión 005 se duplicó la sensibilidad del equipo.

formulas de Brindley (1961) y Albee (1962) respectivamente. Con carácter complementario se realizó la determinación del contenido en átomos pesados según el método de Nieto et al. (1980). Los valores obtenidos se recogen en la tabla III. La correlación entre los valores obtenidos por ambos métodos es buena, si bien los valores por el segundo método son sistemáticamente más altos.

Para el cálculo de los contenidos en átomos pesados y en aluminio se aplicaron las

Los análisis químicos de esta fracción se realizaron con absorción atómica. Los resulta-

MUESTRA	h_0 (Å)	d_{001} (Å)	Fe _T (**)	Al ^{IV} (**)	Al ^{VI} (**)	Fe _{OCT} (***)	Fe _{BRUC} (***)	Mg	F/FM	CLASIFICACION
s - 2	9,256	14,345	1,24	0,71	0,54	1,70	1,20	4,20	0,23	CLINOCOLORO
s - 3	9,258	14,185	1,30	1,28	1,10	1,10	0,40	3,60	0,26	CLINOCOLORO
s - 4	9,287	14,195	2,08	1,32	1,02	1,35	1,30	2,90	0,42	CLINOCOLORO
s - 5	9,287	14,215	2,08	1,24	0,94	1,30	1,25	2,98	0,42	CLINOCOLORO
s - 6	9,291	14,150	2,19	1,47	1,17	1,40	1,40	2,64	0,45	CLINOCOLORO/CHAMOSITA
s - 7	9,300	14,160	2,43	1,45	1,11	1,60	1,45	2,46	0,49	CLINOCOLORO/CHAMOSITA
s - 8	9,327	14,160	3,16	1,50	1,06	2,65	2,50	1,78	0,64	CHAMOSITA

(*) BRINDLEY (1961)

(**) ALBEE (1962)

(***) NIETO ET AL. (1980)

Tabla 3.- Parámetros cristaloquímicos de las cloritas: composición química deducida.

dos aparecen en la tabla IV. Destacan los altos contenidos en Fe y la presencia sistemática de Zn y Pb, todo ello en relación con la existencia de mineralizaciones de esfalerita, galena y piritita/marcasita emplazadas en estos materiales.

3. Discusión

Los resultados experimentales son concluyentes en relación con las cloritas, ya que con los diferentes datos a considerar, químicos o cristalquímicos, hay que señalar que se trata de cloritas ricas en Fe. De todas ellas, claramente una puede ser descrita como chamosita, cuatro son intermedias entre ambos términos y solo dos constituyen ejemplos de clinocloro.

Se ha realizado una comparación entre los resultados de difracción de rayos X y de los análisis químicos para contrastar los resultados en ambos casos. Los parámetros utilizados han sido, de una parte, la razón F/FM, que representa FeO/FeO+MgO, deducida por ambos métodos, y de otra, la correlación entre las razones F/FM (DRX) y la correspondiente a FeO/Fe₂O₃ (A.Q.). Las rectas obtenidas están recogidas en la figura nº 3, siendo sus coeficientes de correlación de 0.67 y 0.78 respectivamente, lo que supone un grado de significación superior a 0.05 (Fig. 3).

Si se acepta que la presencia de las cloritas en los sedimentos miocenos es claramente el resultado de un proceso de herencia, a partir de los materiales de los complejos Nevado-

Filabride y Alpujarride del entorno, la evolución química sufrida resulta de cierta complejidad. Efectivamente, aunque no se dispone de datos correspondientes a la región considerada, los valores medios obtenidos por Nieto (1983) para los parámetros de las cloritas de estos complejos son normalmente más bajos, lo que indica menores contenidos medios en elementos pesados.

Así pues, el gran incremento en Fe de estas cloritas podría estar en relación con el desarrollo de la mineralización, que según Oen et al. (1975 b) corresponde a un proceso epigenético de carácter subvolcánico-hidrotermal ligado al vulcanismo traquiandesítico finiterciario instalado en la región.

A este respecto se pueden realizar varias consideraciones. En primer lugar, el contenido en cromo encontrado se ajusta al de procesos volcánicos de basaltos, andesitas y traquiandesitas (Wedepohl, 1969-1978) y es claramente superior al de rocas metamórficas de naturaleza similar a las del entorno.

En segundo lugar, parece producirse un incremento en hierro (Fe²⁺) de las cloritas concomitantes con el de la roca. La correlación positiva entre el contenido en Fe de estos minerales y la razón Fe²⁺/Fe_T de la roca (r = 0.7) así parece indicarlo. En este mismo sentido la correlación positiva entre FeO y MnO justificaría unas condiciones de aporte de estos elementos en un medio con baja fugacidad de oxígeno.

MUESTRA	p p m															
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe 0	Mn 0	Mg 0	Zn 0	Ca 0	Pb 0	K ₂ 0	Na ₂ 0	Cu	Ni	Cr	Ag
s - 2	39,3	14,2	0,13	19,54	8,70	0,23	4,67	1,51	0,42	0,55	0,05	0,09	50	103	173	7
s - 3	51,2	18,0	0,63	3,68	3,18	0,28	4,45	3,29	0,17	0,01	3,40	0,60	30	56	393	≤ 1
s - 4	40,5	14,9	0,35	21,16	6,07	0,23	6,04	0,77	0,31	0,37	0,01	0,18	50	60	557	4
s - 5	39,5	14,3	0,28	20,08	6,44	0,44	5,58	2,90	0,26	0,96	0,04	0,28	150	85	221	4
s - 6	41,6	17,4	0,57	9,85	16,31	0,55	8,63	1,29	0,11	0,03	0,36	0,05	< 10	69	217	2
s - 7	40,0	14,5	0,48	10,92	17,24	0,49	6,84	1,02	0,19	0,04	0,04	0,16	30	57	161	4
s - 8	38,4	13,8	0,32	5,95	23,93	0,85	5,40	1,77	0,33	0,06	0,06	0,09	< 10	75	179	2

Tabla 4.- Análisis químico, fracción < 2 µm. (sondeos "Cantera Sultana").

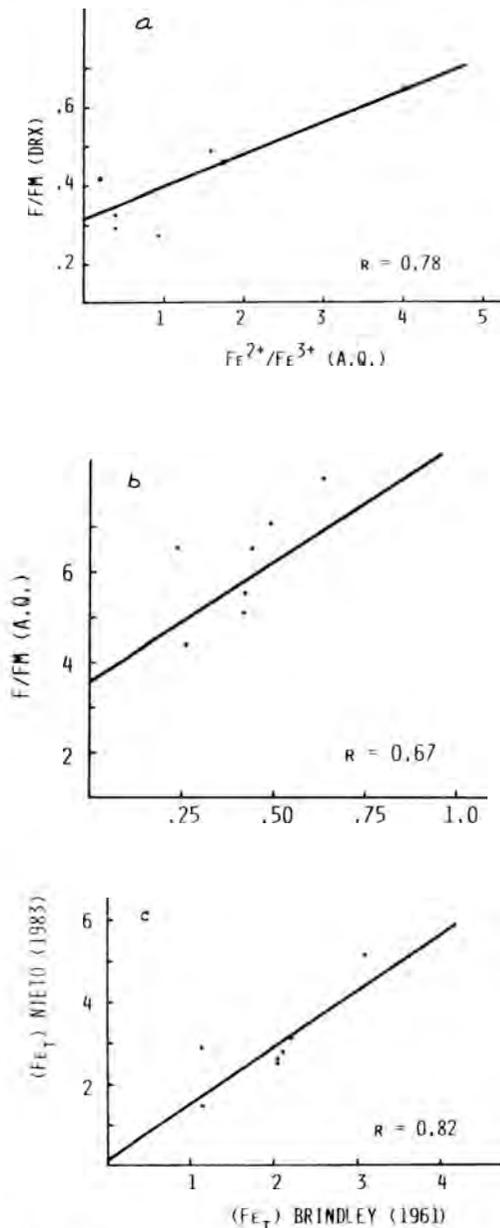


Fig. 3- Correlaciones lineales entre distintos parámetros químicos.

La aplicación del diagrama de Noack et al. (1986) a las cloritas de muestras con un grado de oxidación reducido, ha permitido obtener unos márgenes de temperatura para el proceso en el entorno de 250 a 300°C, algo superiores a los aportados por Oen el et al.

(1975 a), ya que estos autores suponen valores algo inferiores a 250°C. No obstante, aceptan que en determinadas zonas y momentos la temperatura pudo superar los 320°C.

Los procesos de alteración supergénica posteriores, representados sobre todo por el importante desarrollo de oxidaciones, han producido efectos de pérdida de Fe²⁺ en las cloritas, con la consecuente variación de la composición química. El resultado es la aparición de términos con un valor de la razón F/FM en el entorno de 0.25.

Una aproximación al proceso de oxidación se ha podido realizar a partir de los contenidos totales en hierro, muy parecidos en todas las muestras. En esta situación se ha realizado la correlación entre las razones Fe²⁺/Fe³⁺ y las correspondientes al F/FM de las cloritas, de carácter positivo (Fig. 3a), lo que indica que a mayor contenido en Fe³⁺ de la muestra el contenido en hierro de las cloritas es menor. Esta variación parece tener carácter zonal, por lo que el empobrecimiento máximo en Fe²⁺ se observa en las cloritas más superficiales.

4. Bibliografía

- ALBEE, A.L. (1962): Relationship between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series. *Amer. Mineral.* 47: 851-870.
- BRINDLEY, G.W. (1961): Chlorite minerals. In *The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineral. Soc.*: 242-296.
- LOPEZ GARCIA, J.A. (1985): Estudio mineralógico, textural y geoquímico de las zonas de oxidación de los yacimientos de Fe-Pb-Zn de la Sierra de Cartagena (Murcia). Tesis Doctoral. Univ. Complutense Madrid. 232 pp.
- LUNAR, R.; MANTECA, J.I.; RODRIGUEZ, P. y AMOROS, J.L. (1982): Estudio mineralógico y geoquímico del gossan de los depósitos de Fe, Pb, Zn de la Unión (S. Cartagena). *Bol. Geol. Min.* 93: 244-253.

- NIETO, F.; MARTIN RAMOS, J.D.; LOPEZ AGUAYO, F. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1980): Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas. *Cuad. Geol. 11*: 31-40.
- NIETO, F. (1983): Las cloritas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doct. Univ. Granada. nº 399, 249 pp.
- NOACK, Y.; GIROIR, G. and GIRARD, J.P. (1986): Chlorites as indicators of paleoenvironments. *Geoch. Earth surf. proc. min. formation*. Granada.
- OEN, I.S.; FERNANDEZ, J.C. and MANTECA, J.I. (1975 a): The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geology*. 70: 1259-1278.
- OEN, I.S.; WINDT, C.J.; WINNUBST, T.G.M. and KAGER, P. (1975 b): Epigenetic lead-zinc mineralization in miocene pebbly mudstones, Sierra Cartagena, Spain. *Mineral. Deposita*. 10: 362-373.
- PAVILLON, M.J. (1969): Les mineralisations plombo-zincifères de Cartagène (Cordillères Bétiques, Espagne). *Mineral. Deposita*, 4: 368-385.
- PAVILLON, M.J. (1972): Paleogeographies, volcanismes, structures, mineralisations plombo-zincifères et héritages dans l'Est des Cordillères Bétiques (zones internes). These Doct. Univ. Paris. 623 pp.
- URBAN, H. (1968): Neue untersuchungsergebnisse zur genese de im östlichen teil der Erzprovinz von Cartagena (Spanien) gelegenen blei-zinkerz-vorkommen. *Mineral. Deposita*. 3: 162-170.
- URBAN, H. (1969): Erwiderung zur diskussion Pavillon. *Mineral. Deposita*. 4: 412-414.
- WEDEPOHL, K.H. (editor) (1969-1978). Handbook of Geochemistry. Springer Verlag. Berlín.

(Aceptado, 27 Noviembre 1987).

LOS FILOSILICATOS DEL DEVONICO DEL SECTOR DE YENEFRITO (HUESCA)

SUBIAS PEREZ, I. FERNANDEZ-NIETO, C.
y GONZALEZ-LOPEZ, J.M.

Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Ciencias de la Tierra.
Facultad de Ciencias. 50009-ZARAGOZA

ABSTRACT.- Phyllosilicate minerals from Lower Devonian pelitic rocks (Aragon Pyrenees), quartz-chlorite sills interbedded in pelitic rocks and dikes present in Middle Devonian carbonates, are studied. Micas and chlorites chemical composition are inferred from their crystallochemical parameters (d_{001} , b_0 , crystallinity, polytype).

The pelitic rocks mineralogical association is, mainly, quartz, micas and chlorites, and their phyllosilicate parameters suggest these rocks have been affected by a low-grade metamorphism (beginning of epizone). Quartz chlorites sills phyllosilicates composition is near to the pelitic rocks ones, that is, their evolution has been very similar. However, micas and chlorites from dikes of Middle Devonian carbonates are different; probably due to these rocks dissimilar global chemical composition.

Key words: Pelites, very low-grade metamorphism, micas, chlorites, Aragón Pyrenees.

RESUMEN.- Se han estudiado los filosilicatos presentes en las rocas pelíticas del Devónico inferior (Pirineo Aragonés), en los sills cuarzo-cloríticos intercalados con las pelitas y en los diques emplazados en las rocas carbonatadas del Devónico Medio. Se ha deducido la composición química de las micas y cloritas de estas rocas, midiendo sus parámetros cristalocósmicos (espaciados basales, b_0 , cristalinidad, politipo, etc.).

Las pelitas del Devónico inferior están constituidas fundamentalmente por cuarzo, mica y clorita, y los parámetros de sus filosilicatos permiten deducir que estas rocas han estado

sometidas a un metamorfismo de grado bajo, correspondiente al comienzo de la epizona. La composición de los filosilicatos de los sills cuarzo-cloríticos es muy similar a los anteriores, lo que parece indicar que su evolución ha sido muy parecida. Sin embargo, en las micas y cloritas de los diques situados en las calizas del Devónico medio se aprecian diferencias con respecto a las anteriores, que han sido atribuidas fundamentalmente a la distinta composición química global de la roca que las contiene.

Palabras clave: Pelitas, Metamorfismo de bajo grado, micas, cloritas, Pirineo Aragonés.

1. Introducción

El área de estudio se localiza en la Hoja nº 145 (Sallent) del Mapa Militar de España, escala 1:50.000. Pertenece al llamado Alto Pirineo Oscense y se sitúa entre los valles de los ríos Caldarés y Bolática, ambos tributarios del Gállego, con Panticosa al O, como el centro urbano más próximo. Los límites de la zona estudiada los constituyen las Puntas del Piniecho al N, el Pico de las Escuelas al S, el ibón de Mallaruego al E y el río Ripera al Oeste (Fig. 1).

2. Situación Geológica

El sector de Yenefrito pertenece a la denominada Zona Axial Pirenaica (Fig. 2),

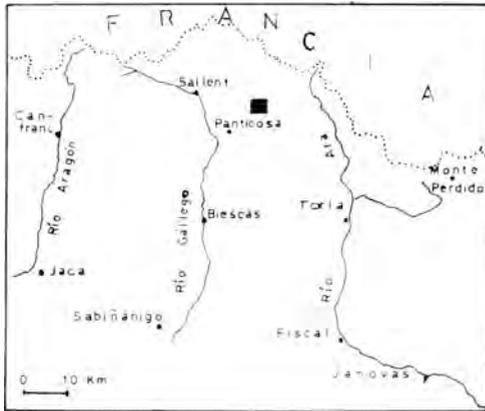


Fig. 1- Situación geográfica de la zona estudiada.

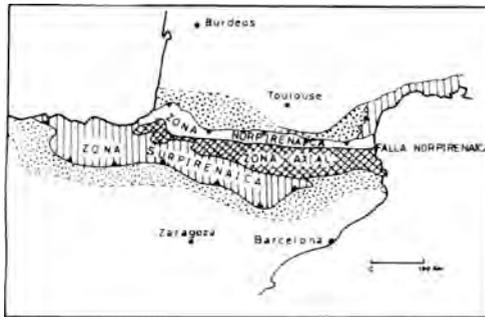


Fig. 2- Esquema estructural del Pirineo, con sus principales unidades (según MATTAUER y SEGURET, 1971).

formada por materiales paleozoicos que se extienden unos 300 km desde Cataluña hasta el valle del Aragón Subordán, donde desaparecen bajo la cobertura mesozoica, para aflorar de nuevo, de forma aislada, en los Pirineos Vascos.

El área estudiada está constituida por materiales fundamentalmente pelíticos y carbonatados, del Devónico inferior y medio respectivamente, así como por la intrusión granodiorítica del macizo de Panticosa, habiéndose centrado nuestra atención en los primeros. Estos sedimentos devónicos han sido fuertemente plegados durante la orogénesis Hercínica, y forman pliegues isoclinales, a veces imbricados, que con frecuencia se encuentran divididos en bloques. Las estructuras hercínicas están cortadas por la in-

trusión granodiorítica, que por tanto es posterior, y que sólo perturbó ligeramente la estructura principal. Sills y diques de composición intermedia cortan tanto las granodioritas como los sedimentos paleozoicos, siguiendo zonas de debilidad, tales como cabalgamientos, planos de estratificación y de esquistosidad, etc., y en ocasiones están mineralizados. La orogénesis alpina, responsable del plegamiento de los sedimentos mesozoicos y terciarios, afectó poco al núcleo paleozoico hercínico en esta zona (Fig. 3 y 4).

3. Antecedentes

Las primeras referencias bibliográficas encontradas se remontan a 1878, en que Mallada realiza una descripción geológica del Pirineo oscense, citando en ella los filones de Galena de Yenefrito y Sallent. Dalloni (1910) cita también las mineralizaciones localizadas en diversos terrenos del Pirineo Aragonés, aunque no las estudia. Cup y Wensink (1959) realizan el único trabajo existente hasta la actualidad en el yacimiento de Pb-Zn de Yenefrito, y consideran que pertenece al grupo de mineralizaciones de sulfuros controladas por una intrusión granítica. Finalmente, Wensink (1962) cita su trabajo anterior en uno de los apartados de su estudio sobre el Paleozoico de los valles del Ara y del Gállego.

4. Descripción de las rocas estudiadas

Se han recogido muestras de la serie pelítica del Devónico inferior en dos zonas distintas: el valle del Bolática y la galería de la mina de Yenefrito, explotación de Pb-Zn actualmente abandonada. En ambas series se han estudiado tanto las pizarras como los sills cuarzo-cloríticos que aparecen intercalados entre ellas, al objeto de establecer las comparaciones oportunas. El hecho de que la región del Bolática muestre rasgos tectónicos que indican que las series están intensamente plegadas y cabalgadas, unido a la escasa competencia de los materiales del Devónico inferior, nos lleva a creer que la serie está incompleta. En el valle del Bolática se han diferenciado los siguientes tramos (Fig. 5).

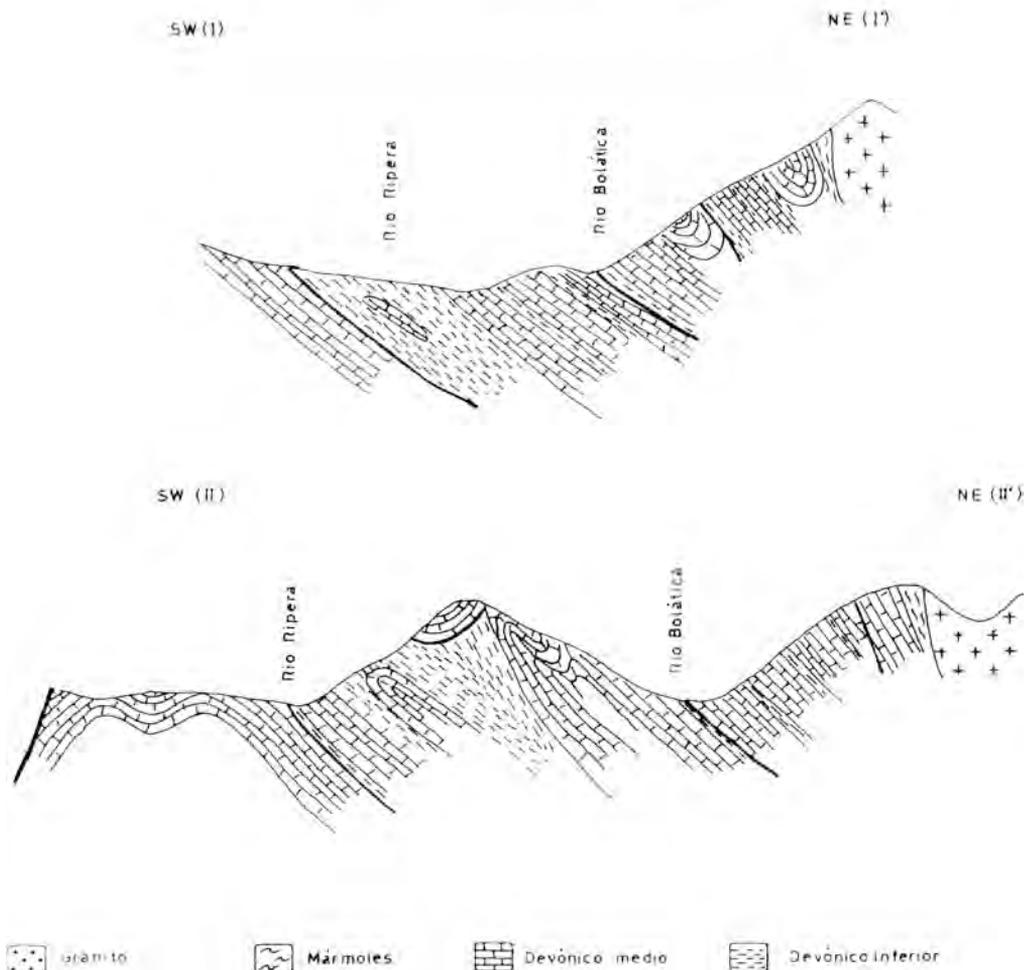


Fig. 3- Cortes geológicos realizados en la zona del Bolática, Panticosa, Huesca (modificado de WENSINK, 1962).

Tramo I: Alternancia de micritas negras y dolomicritas pardas, en estratos de 5 a 10 cm, en los que se observan cristales de pirita concentrados en bandas en la micrita y dispersos en la dolomicrita. Además se distinguen vetas de cuarzo y calcita, normalmente transversales a la estratificación (Ni 1 y 2).

Tramo II: Pizarras negras con esquistosidad de flujo muy penetrativa que, ocasionalmente, muestra bandas rojizas superficiales producidas probablemente por la alteración de los cristales de pirita, que son relativamente abundantes (Ni 3).

Tramo III: Pizarras negras similares a las anteriores, pero con intercalaciones de sills cuarzo-cloríticos (Ni 4 a 8).

En la galería de la mina de Yenefrito se muestrearon niveles muy parecidos a los del último tramo descrito (Fig. 6), si bien aquí la serie parece tener una potencia inferior, pudiéndose considerar en su totalidad equivalente al Tramo III ya citado (N 1 a 8).

Por otra parte, también ha sido objeto de estudio los sills y diques emplazados en la serie carbonatada del Devónico medio (Fig. 7). Todos ellos están constituidos por rocas de

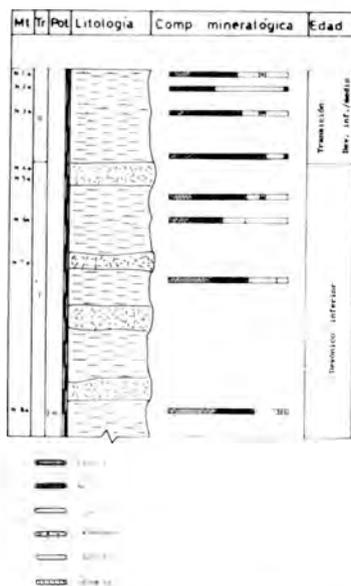


Fig. 6- Serie estratigráfica y composición mineralógica del Devónico inferior en el sector de Yenefrito.

magnéticas y densimétricas. Los parámetros determinados han sido los siguientes:

Espaciados basales de micas y cloritas: se han utilizado agregados orientados, rodados a una velocidad de goniómetro de $1/2^\circ$ de $2\theta/\text{min}$ y una velocidad de papel de 10 mm/min, según los métodos de Martín Ramos (1976) y Nieto (1983), utilizando cuarzo como standard interno. Del espaciado basal de las micas se obtuvo el contenido en Si (Martín Ramos, 1976) y el grado de paragonitización (Cipriani et al., 1968); del de las cloritas, el contenido en Al total (Albee, 1962). Las relaciones entre las intensidades de las reflexiones 003, 004 y 005 de las cloritas sirvieron para el cálculo de los contenidos en Fe octaédrico e interlamilar (Nieto et al., 1980). Los índices de cristalinidad se midieron sobre las reflexiones 003 de clorita y 004 de mica, y los valores de los tamaños de cristalito se calcularon aplicando la fórmula de Scherrer, recogida en Cullity (1967).

El registro de las reflexiones 060 de micas y cloritas se realizó utilizando portamuestras

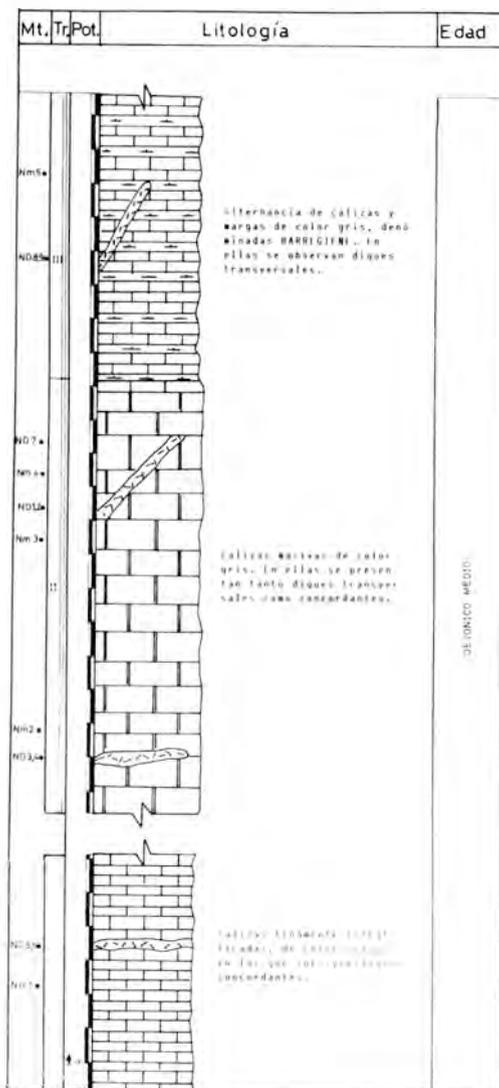


Fig. 7- Serie estratigráfica del Devónico medio.

de carga lateral (Martín Ramos, 1976), rodando a $1/4^\circ$ de $2\theta/\text{min}$ y a una velocidad de papel de 10 mm/min. A partir del b_0 de las micas se determinaron sus contenidos en Fe+Mg (Guidotti, 1984), y del b_0 de las cloritas sus contenidos en átomos pesados (Brindley, 1961). El resto de los cationes de las cloritas se obtuvieron por el método de Nieto (1983).

Las determinaciones de politipos se realizaron, con portamuestras de polvo standard,

comprobando las reflexiones características de cada uno, recogidas por Brindley y Brown (1980).

En las figuras 5 y 6 se muestra el análisis semicuantitativo de los minerales mayoritarios de las rocas pelíticas y de la zona "clorítica" de los sills. Los minerales principales son: cuarzo, mica y clorita, con feldespatos y calcita como constituyentes minoritarios y sólo en casos aislados está presente la dolomita.

En las Tablas I y II están recogidos los valo-

res de los parámetros cristaloquímicos y la composición química deducida de ellos, para micas y cloritas respectivamente, indicándose, en la parte inferior de cada serie, los valores medios, \bar{x} , y la desviación standard.

La composición mineralógica de las "bandas de cuarzo" de los sills y de los diques se ha determinado combinando la difracción de rayos X y el estudio microscópico de secciones delgadas de sus muestras.

MUESTRA	I_{004}/I_{002}	b_o (Å)	d_{002} (Å)	I.C. ₀₀₂ (2θ)	D_{hkl} (Å)	Fe+Mg*	$\frac{Na}{Na+K}$ **	Si***
Ni - 1	0.30	9.023	10.009	0.25	322	0.82	-	12.02
Ni - 2	0.39	9.013	9.998	0.25	322	0.57	-	12.28
Ni - 3	0.33	9.005	10.005	0.25	322	0.37	-	12.12
Ni - 4	0.30	-	10.017	0.26	310	-	-	11.84
Ni - 5	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni - 6	0.36	9.016 9.032	10.023	0.32	251	0.65 1.05	-	11.70
Ni - 7	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni - 8	0.25	-	10.013	0.30	268	-	-	11.93
\bar{x}	0.32	9.018	10.010	0.27	303	0.69	-	11.98
σ_n	0.04	0.009	0.008	0.03	34	0.23	-	0.18
N - 1	0.35	9.011	10.001	0.28	366	0.53	-	12.21
N - 2	0.38	9.012	9.994	0.28	287	0.53	-	12.37
N - 3	0.35	9.013	9.994	0.28	310	0.57	-	12.37
N - 4	0.24	9.005 9.012	9.998	0.50	212	0.37 0.55	0.04	12.28
N - 5	0.44	9.012	10.009	0.26	310	0.55	-	12.02
N - 6	0.35	9.013	9.998	0.33	244	0.57	-	12.28
N - 7	0.34	9.031	10.001	0.30	268	1.02	-	12.21
N - 8	0.30	9.021	9.981	0.26	402	0.77	-	12.67
\bar{x}	0.34	9.014	9.997	0.31	300	0.61	-	12.30
σ_n	0.05	0.007	0.007	0.07	58	0.17	-	0.17
ND - 1	0.31	9.012	10.030	0.36	201	0.55	-	11.53
ND - 2	0.54	9.038	10.030	0.32	224	1.20	-	11.53
ND - 3	0.34	9.025	9.996	0.30	251	0.87	-	12.32
ND - 4	-	-	-	-	-	-	-	-
ND - 5	0.25	9.042	10.025	0.28	310	1.30	-	11.65
ND - 6	0.37	9.045	10.030	0.28	287	1.37	-	11.53
ND - 7	-	-	-	-	-	-	-	-
ND - 8	0.34	9.042	10.022	0.30	224	1.30	-	11.72
ND - 9	0.32	9.038	10.022	0.28	287	1.20	-	11.72
ND -10	0.31	9.034	10.015	0.30	267	1.10	-	11.88
\bar{x}	0.34	9.034	10.021	0.30	257	1.11	-	11.73
σ_n	0.07	0.010	0.010	0.02	35	0.25	-	0.25

(*) GUIDOTTI (1984) (**) CIPRIANI ET AL. (1968) (***) Z. HAMOS (1976)

Tabla 1.- Parámetros cristaloquímicos de las micas y composición química deducida por DRX.

MUESTRA	b ₀ (Å)	d ₀₀₂ (Å)	I.C. (2θ)	D _{hkl} (Å)	Fe _O *	Fe _{Bt} *	Fe+Mg**	Al ^{***} _T	Al ^{IV*}	Al ^{VI*}	Mg*	F/FM
Ni - 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni - 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni - 3	9.285	14.141	0.22	366	-	-	2.02	2.71	1.49	1.22	2.76	0.42
Ni - 4	9.281	14.147	0.21	384	-	-	1.92	2.66	1.46	1.20	2.88	0.40
Ni - 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni - 6	9.283	14.134	0.24	336	1.20	0.98	1.97	2.76	1.52	1.24	2.79	0.41
Ni - 7	9.281	14.134	0.22	336	-	-	1.92	2.76	1.51	1.25	2.83	0.40
Ni - 8	9.281	14.159	0.21	384	-	-	1.92	2.58	1.42	1.16	2.92	0.40
\bar{X}	9.282	14.143	0.22	367	-	-	1.95	2.69	1.48	1.21	2.83	0.406
$\bar{\sigma}_n$	0.001	0.009	0.01	17	-	-	0.04	0.06	0.03	0.03	0.05	0.008
<hr/>												
N - 1	9.260	14.180	0.24	336	0.95	0.46	1.35	2.43	1.31	1.12	3.53	0.27
N - 2	9.260	14.143	0.21	384	1.50	0.83	1.35	2.69	1.44	1.25	3.40	0.28
N - 3	9.264	14.154	0.21	384	-	-	1.46	2.61	1.41	1.20	3.34	0.30
N - 4	9.263	14.146	0.25	322	1.00	0.10	1.43	1.67	1.45	1.22	3.35	0.30
N - 5	9.268	14.172	0.24	336	1.37	0.50	1.57	2.48	1.35	1.13	3.30	0.32
N - 6	9.263	14.160	0.25	322	1.20	0.20	1.43	2.57	1.33	1.24	3.33	0.30
N - 7	9.264	14.158	0.21	384	1.10	0.65	1.46	2.58	1.39	1.19	3.35	0.31
N - 8	9.260	14.143	0.21	384	0.90	0.90	1.35	2.69	1.44	1.25	3.40	0.28
\bar{X}	9.262	14.157	0.23	356	1.14	0.52	1.42	1.59	1.39	1.20	3.38	0.29
$\bar{\sigma}_n$	0.002	0.012	0.01	28	0.20	0.27	0.07	0.09	0.05	0.05	0.06	0.01
<hr/>												
ND - 1	9.270	14.184	0.25	322	1.05	0.15	1.62	2.40	1.31	1.09	3.29	0.33
ND - 2	9.260	14.177	0.23	350	0.60	0.20	1.35	2.45	1.32	1.13	3.52	0.28
ND - 3	9.256	14.164	0.21	384	0.75	0.50	1.24	2.54	1.36	1.18	3.58	0.26
ND - 4	9.267	14.158	0.21	384	0.85	0.60	1.54	2.58	1.40	1.18	3.28	0.32
ND - 5	9.260	14.140	0.21	384	0.73	0.70	1.35	2.60	1.39	1.21	3.44	0.28
ND - 6	9.266	14.162	0.21	384	1.10	0.35	1.51	2.56	1.38	1.18	3.31	0.31
ND - 7	9.274	14.174	0.24	336	1.00	0.60	1.73	1.47	1.36	1.11	3.16	0.35
ND - 8	9.263	14.169	0.25	322	0.65	0.20	1.43	2.51	1.35	1.16	3.41	0.29
ND - 9	9.264	14.167	0.21	384	0.95	0.40	1.46	2.52	1.36	1.16	3.38	0.30
ND -10	9.263	14.154	0.22	366	1.00	0.48	1.43	2.61	1.40	1.21	3.36	0.30
\bar{X}	9.264	14.165	0.22	361	0.87	0.42	1.42	1.52	1.36	1.16	3.37	0.30
$\bar{\sigma}_n$	0.004	0.010	0.01	25	0.16	0.18	0.13	0.06	0.03	0.04	0.11	0.02

(*) NIETO ET AL.(1980) (***) BRINDLEY (1961) (***) ALBEE (1962)

Tabla 2.- Parámetros cristalocquímicos de las cloritas y composición química deducida por DRX.

Microscopía por luz transmitida

En las micritas y dolomicritas del Devónico inferior se observan fracturas rellenas de esparita y, a veces, de óxidos de hierro. Muestran esquistosidad de fractura mal desarrollada y numerosas juntas estilolíticas en diferentes direcciones. Además son notorias las sombras de presión y granos de piritita pseudomorfizados por calcita. Las micritas están constituidas por calcita, cuarzo, cloritas, micas, piritita y óxidos de hierro. Las micas muestran diversos tamaños de grano y las cloritas, granulares y fibrosas, incoloras y con colores de interferencias grises, se encuentran junto a la calcita relleno algunas fracturas. Las dolomicritas se componen de dolomita fundamentalmente, con posibles restos de fósiles muy recristalizados y con cristales de piritita con sombras de presión, en

zonas próximas al contacto con las micritas.

Las pizarras del Devónico inferior presentan un tamaño de grano fino y esquistosidad desarrollada, con fracturas transversales rellenas de cuarzo y clorita. Están constituidas por granos de cuarzo con formas alargadas en la dirección de los esfuerzos y de neoformación; cloritas fibrosas, pleocroicas con tonalidades verdes y amarillas y colores de interferencia grises; micas blancas de grano fino, y, como minerales minoritarios, feldspatos del tipo albita con inclusiones de clorita, calcita y opacos. Entre estos últimos se encuentra la piritita, con sombras de presión poco desarrolladas y otros opacos diseminados, que dan secciones redondeadas.

Los sills del Devónico inferior muestran generalmente dos bandas: una clara y otra

verdosa, separadas por una zona en la que se concentran cuarzo, calcita (micrítica y esparítica) y óxidos de hierro. En la banda clara se observan reemplazamientos de carbonatos por clinzoisita, que se presenta en cristales aciculares, maclados y, a veces, idomórficos. Además existen cristales arrosariados de jarosita, agrupados en algunas zonas, y carbonatos micríticos. En estas bandas claras las micas y cloritas son muy escasas. Las bandas verdosas, de grano fino, están compuestas principalmente por micas blancas y cloritas verdosas de colores de interferencia grises muy oscuros. El cuarzo, a veces claramente de neoformación, tiene inclusiones de clorita, también presentes en la minoritaria albita.

Los diques existentes en las calizas del Devónico medio muestran todos ellos características muy similares. Son rocas de grano fino, porfídicas, algunas de tipo traquítico y otras de tipo diabásico, con diferentes proporciones de fenocristales y matriz. Los fenocristales más abundantes son: cuarzo, clorita incolora con colores de interferencia azules, epidota, zoisita, piroxenos de tipo diópsido, anfíboles de tipo actinolita y, en ocasiones, piritita. Las proporciones de estos minerales oscilan fuertemente de unos diques a otros. La matriz está compuesta principalmente por micas blandas, cloritas verde-amarillentas con colores de interferencia grises, cuarzo y carbonatos.

Los fenocristales están frecuentemente alterados. Los feldspatos están sustituidos por micas, carbonatos, clorita y epidota, aunque en ocasiones los hay de neoformación (ND-2). El cuarzo está fracturado y reemplazado por clorita y epidota y, a veces, presenta deformaciones que dan lugar a extinciones ondulantes e incluso a llamativos "enrejados" (ND-4). Los anfíboles muestran fuertes alteraciones, principalmente a clorita.

Algunos de estos diques presentan señales de haber sufrido una fuerte carbonatación, muy espectacular en ND-9, en la que la mayor parte de los fenocristales son "fantasmas" reemplazados por calcita. En el dique ND-3, además de las carbonatación, se observa una alteración mucho más importante a clorita que en el resto de los diques.

6. Discusión y Conclusiones

Los resultados recogidos en las Tablas I y II ponen de manifiesto la homogeneidad existente en la composición de los filosilicatos, tanto en las rocas pelíticas como en las bandas "cloríticas" de los sills, dentro de cada una de las series del Devónico inferior estudiadas. Estos hechos probablemente reflejen una evolución conjunta de estos minerales en cada serie. Sin embargo, la composición mineralógica y, por tanto, la composición química de los diques de las calizas del Devónico medio es claramente distinta de las anteriores, ya que en ellos están presentes diferentes tipos de minerales ferromagnesianos, que no aparecen en la asociación mineralógica de las series pelíticas.

Por otra parte aunque la mineralogía de las series pelíticas (Bolática y Yenefrito) es muy similar, sí que se observan diferencias entre ellas en lo referente a los valores de los parámetros cristaloquímicos de las micas y cloritas. En las pelitas del Bolática las micas muestran como politipo dominante el $2M_1$, tienen un escaso componente celadonítico, ya que el valor medio de $b_0=9.018 \text{ \AA}$ no llega al límite de 9.025 \AA propuesto por Cipriani et al. (1968) para las fengitas y, además, su grado de paragonitización es nulo. Su índice de cristalinidad, $\bar{x} = 0.27$, y su tamaño de cristalito, $>1000 \text{ \AA}$, las sitúan en el diagrama de Weber (1976), que relaciona estos parámetros con la evolución de las micas, en el tránsito de la diagénesis al metamorfismo, en el comienzo de la epizona, cerca del límite con la anquizona. Los valores del tamaño de cristalito para este límite varían según los autores (Kubler, 1968; Weber et al., 1976; Arkai y Toth, 1983), pero en cualquier caso serían inferiores a los obtenidos en nuestros cálculos, tras efectuar las correcciones oportunas al ensanchamiento de la reflexión producida por el difractor.

Los parámetros medidos en las cloritas indican que su politipo es el IIb y su razón F/FM=0.41, lo que permite clasificarlas como clinocloros relativamente ricos en Fe. La distribución de este Fe entre las capas octaédrica y brucítica es asimétrica,

concentrándose preferentemente en la primera. Si proyectamos los valores medios obtenidos en el diagrama de Noack et al (1986) que correlaciona politipos, razón F/FM y coeficientes de correlación R_{Al^{VI}/Fe_T} (en nuestro caso este valor es 0.29) con la temperatura de formación, la posición en él de estas cloritas nos indicaría una temperatura entre los 300-350°C, que sería la del metamorfismo regional a que han estado sometidos estos materiales.

Los parámetros cristaloquímicos de los filosilicatos de la serie de Yenefrito son algo diferentes de los anteriores. Las micas no muestran variaciones significativas, aunque sus parámetros b_0 son ligeramente inferiores (y por tanto, en su composición, el componente celadonítico es aún menor), también muestran un nulo grado de paragonitización y su contenido en Si es algo más elevado. Las cloritas, por su parte, son más ricas en Mg, ya que su F/FM=0.29, siendo pues clinocloros, y el Fe que contienen se distribuye también asimétricamente, estando favorecidas las posiciones octaédricas frente a las brucíticas. Tienen espaciados basales algo superiores a los de la otra serie, lo que, según Velde (1985) y Nieto (1983), a igualdad de composición, sería indicativo de una temperatura de formación más alta. Sin embargo, cuando se proyectan en el diagrama de Noack et al., su politipo I1b, junto a su razón F/FM=0.29 y coeficiente de correlación $R_{Al^{IV}/Fe_T} = -0.43$, indican que su temperatura de formación es inferior a las de la otra serie, si bien en el diagrama de Noack se observa una recurrencia en este último parámetro.

Por otra parte la proyección en el diagrama de Weber de los valores obtenidos para el índice de cristalinidad y tamaño de cristalito de las micas, su correlación no difiere sensiblemente de los de la otra serie y, por tanto, indicaría un metamorfismo regional del mismo tipo. Esta aparente contradicción quizás podría explicarse teniendo en cuenta la influencia que hayan podido tener los fluidos mineralizadores del filón de Pb-Zn que corta esta serie, sobre la composición química de las cloritas, sin desdeñar tampoco su

influencia térmica. Hay que tener presente que, tal como indican Kawachi (1974, 1975), Ernst (1976), Ernst y Dal Piaz (1978) y Nieto (1983), la composición química global de la roca es el factor dominante y fundamental en la razón F/FM de las cloritas, y lo mismo puede decirse para la sustitución tetraédrica de Si por Al, responsable de la variación de sus espaciados basales. Por tanto, en la serie pelítica de Yenefrito es posible que se haya podido producir un proceso adicional al metamorfismo regional que, en este caso, se concreta en la acción hidrotermal de los fluidos portadores de la mineralización del filón. Dicha acción ha originado un reequilibrio en la composición de los filosilicatos, al cual han sido más sensibles las cloritas que las micas acompañantes.

Finalmente, los parámetros de los filosilicatos de los diques existentes en la serie carbonatada del Devónico medio, vienen fundamentalmente determinados por la composición química global de estas rocas, que, como ya se ha dicho, es claramente diferente de la de las discutidas anteriormente. En efecto, las micas son ya claramente fengíticas, con $b_0=9.034 \text{ \AA}$, y las cloritas son clinocloros con F/FM=0.30, si bien, en este caso, es notoria la presencia en la misma muestra de más de un tipo de clorita y de mica, tal como se indicó en la descripción de su estudio microscópico, es decir, existen cloritas y micas de varias generaciones, por lo que los valores obtenidos por difracción de rayos-X serían valores medios, que posiblemente no reflejen la verdadera composición de cada tipo de filosilicato, muchos de los cuales se habrán generado por alteración de otros silicatos formados anteriormente.

7. Bibliografía

- ALBEE, A.L. (1962): Relationship between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series. *Am. Mineral.*, 47, 851-870.
- ARKAI, P. y TOTH, H. (1983): Illite crystallinity: combined effects of domain size and lattice distortion. *Acta Geol. Hungarica*, 26 (3-4), 341-358.

- BAILEY, S.W. (1980): Structures of Layer Silicates. *In* BRINDLEY, G.W. y BROWN, G. (eds.): *Crystal Structures of Clays Minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Soc. London, 1-124.
- BRINDLEY, G.W. (1961): The X-rays identification and crystal structures of clay minerals. Ed. Ch. G. London Miner. Soc.
- CIPRIANI, C.; SASSI, F.P. y VITERBOBASSANI, C. (1968): La composizione della miche chiari in rapporto con la constanti reticolari e col grado metamorfico. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, 24, 153-187.
- CULLITY, B.D. (1967): *Elements of X-ray diffraction*. Addison Wesley Publ. Com., 514p.
- CUP, C.K. y WENSKINK, H. (1959): The lead-zinc ores of Yenefrito, near Panticosa (Spanish Pyrenees). *Geol. in Mijnbouw* (NW. Ser.), 21c Jaargang, 434-444.
- DALLONI (1910): *Pyrenées de L'Aragón*. Thèse Fac. Scien. Paris, 1389, *Am. Fac. Sci. Marseille*, XIX. 444p.
- ERNST, W.G. (1976): Mineral Chemistry of Eclogites and Related Rocks from the Voltri Group, Western Liguris, Italy. *Schweiz Min. Petr. Mitt.*, 56, 293-343.
- ERNST, W.G. y DAL PIAZ, G.V. (1978): Mineral parageneses of eclogitic rocks and related mafic schists of the Piemonte ophiolite nappe Breuil-St. Jaques area, Italian Western Alps. *Amer. Min.*, 63, 621-640.
- GUIDOTTI, CH.V. (1984): Micas in metamorphic rock. *Reviews in Min.*, 13, 357-467.
- KAWACHI (1974): Geology and Petrochemistry of weakly metamorphosed rocks in the upper Wakatipu district, Souther New Zealand. *New Zeal. Jour. of Geol. and Geoph.*, 17, 169-208.
- KAWACHI (1975): Pumpellyite-actinolite and contiguous facies metamorphism in part of upper Wakatipu district, South Island, New Zealand. *New Zeal. Jour. Geol. and Geoph.*, 18, 402-441.
- KUBLER, B. (1968): Evaluation quantitative du metamorphisme pour la cristalinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, 2/2, 285-307.
- MALLADA, L. (1978): Descripción física y geológica de la provincia de Huesca. *Mem. Com. Mapa Geol. de España*. V.
- NIETO, F.; MARTIN RAMOS, J.D.; LOPEZ AGUAYO, F. y RODRIGUEZ GALLEGU, M. (1980): Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas. *Cuad. Geol. Univ. Granada*, 11, 31-40.
- NIETO, F. (1983): Las cloritas de las cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- NOACK, Y.; GIROIR, G. y GIRARD, J.P. (1986): Chlorites as indicators of paleoenvironments. *In* *Geoch. of the Earth Surface and Proc. of Min. Formation*. Granada. 16-22.
- MARTIN RAMOS, J.D. (1976): Las micas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- VELDE, B. (1985): Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. *Develop. in Sed.*, 4c, 427 p. Elsevier.
- WEBER, F.; DUNOYER DE SEGONZAC, G. y ECONOMOU, C. (1976): Une nouvelle expresion de la cristalinité de l'illite et des micas. Notion D'espaisseur apparante des cristallites. *CR. Somm. Soc. Geol. Fr.*, 5, 225-227.
- WENSINK, H. (1962): Paleozoic of Upper Gállego and Ara Valleys, Huesca province, Spanish Pyrenees. *Est. Geol.*, XVIII, 1-74.

(Aceptado, 3 Noviembre 1987)

CORRELACION ENTRE PARAMETROS DE RED Y PROPIEDADES FISICAS (VHN Y R%) EN DISULFUROS NATURALES DEL SISTEMA $FeS_2-CoS_2-NiS_2-CuS_2$ (TIPO PIRITA)

PANIAGUA, A.(*), MARCOS PASCUAL, C.(*), MOREIRAS, D.(*) y PRADO, J. (**)

(*) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. 33080-OVIEDO

(**) Instituto Nacional del Carbón-C.S.I.C. OVIEDO

ABSTRACT.- The pyrite-type disulfides in the $FeS_2-CoS_2-NiS_2-CuS_2$ system display a wide range of solid-solution at low temperature. In this solid-solution, a linearity between chemical composition and cell parameters is present. Also, the Vickers microhardness and reflectance measurements show clearly a linear decrease respect to the cell parameter increase. This variations can ben explained in terms of pyrite crystal chemistry.

Key words: Pyrite type, disulfides, microhardness, reflectance, cell parameter, crystal chemistry.

RESUMEN.- Los disulfuros del sistema $FeS_2-CoS_2-NiS_2-CuS_2$ con estructura tipo pirita desarrollan un amplio rango de solución sólida a baja temperatura. En esta solución sólida existe una relación lineal entre parámetros de red y composición química. Las medidas de microdureza Vickers y reflectancia para un amplio rango de fases dentro de esta serie, asimismo muestran claramente una disminución lineal en los valores obtenidos frente a los parámetros de red. Esta variación se explica en base a la cristalografía del grupo de la pirita.

Palabras clave: Disulfuros, pirita, linealidad, microdureza, reflectancia, parámetros de red, cristalografía.

1. Introducción

Los disulfuros naturales de metales de la primera serie de transición muestran una

marcada afinidad para cristalizar según la estructura de la pirita. Entre ellos, se aprecia un amplio rango de solución sólida en el sistema $FeS_2-CoS_2-NiS_2-CuS_2$ (Ypma et al., 1968; Kajiwara, 1969; Moh y Kucha, 1980; Paniagua, 1984; Zakrzewski, 1984; Moh, 1986). Dentro de este sistema, el mayor rango composicional, que abarca desde la pirita, FeS_2 , hasta fases próximas al disulfuro de cobre estequiométrico, ha sido localizado en la mina Providencia (Cármenes, León), un yacimiento epitermal ligado a la tectónica tardihercínica de la rama sur de la Zona Cantábrica. Partiendo del estudio de las cuatro fases puras (pirita, catierita, vaesita y CuS_2 sintético, numerosos autores apuntaron la existencia de una aparente linealidad entre composición química, parámetro de red y ciertas propiedades físicas, como microdureza y reflectancia. La correlación entre composición química y parámetro de red ha quedado ya ampliamente demostrada (Klemm, 1962; Bochard, 1968; Shimazaki y Clark, 1970, entre otros). Sin embargo, la linealidad entre parámetro de red a_0 , microdureza (VHN) y reflectancia (R%) no había sido comprobada para las fases intermedias del sistema $FeS_2-CoS_2-NiS_2-CuS_2$. Por ello, en este trabajo, y a partir de disulfuros naturales comprendidos en este sistema, se abordan estas relaciones cuantificándolas experimentalmente ensayando una explicación fenomenológica

en función de criterios cristalo-químicos.

2. Desarrollo experimental

El trabajo ha sido realizado sobre muestras procedentes de la mina Providencia (Cármenes, León) y su selección, sobre un total de 200 muestras distribuidas en 40 series, se hizo en función de la calidad requerida para efectuar medidas de reflectancia y microdureza. La composición química de las muestra seleccionadas se ha establecido sobre el promedio de cinco microanálisis realizados sobre cada uno de ellos, con un equipo CAMEBAX MBX, utilizando como patrones Cu, Ni, C y Fe metales junto con pirita y calcopirita, como patrones secundarios. El voltaje de aceleración fue de 15 y 20 KV y la intensidad del haz de electrones fue de 20 y 40 mA. Los resultados fueron corregidos por el método de ZAF (Tabla 1).

MUESTRA	Composición química *					Z	R _{aire}	R _{aceite}	n	k
	Cu	Ni	C	Fe	S					
Ni-1001	0,82	0,11	0,05	0,02	2	5,775	19,18(42)	10,32(62)	1,62(03)	1,09(02)
Ni-1002	0,80	0,13	0,06	0,01	2	5,770	19,53(26)	10,60(34)	1,66(04)	1,08(01)
Ni-2001	0,77	0,13	0,07	0,03	2	5,755	20,40(45)	12,41(27)	1,50(06)	1,13(01)
Ni-1003	0,75	0,15	0,06	0,04	2	5,752	20,84(22)	11,79(43)	1,63(04)	1,16(00)
Ni-2002	0,72	0,25	0,02	0,01	2	5,748	21,29(19)	10,73(17)	1,67(04)	1,16(01)
Ni-3001	0,71	0,21	0,04	0,01	2	5,745	22,40(26)	11,31(13)	2,01(04)	1,24(01)
Ni-5001	0,69	0,20	0,09	0,03	2	5,740	22,07(76)	11,91(66)	1,80(06)	1,22(03)
Ni-1004	0,61	0,28	0,01	0,07	2	5,735	21,35(22)	12,13(19)	1,83(10)	1,29(01)
Ni-3002	0,63	0,19	0,04	0,14	2	5,725	23,04(22)	12,83(19)	2,99(10)	1,39(01)
Ni-1004	0,52	0,33	0,10	0,05	2	5,715	25,25(15)	11,85(02)	2,20(21)	1,39(04)
Ni-7001	0,38	0,80	0,13	0,01	2	5,705	26,42(08)	13,32(09)	2,35(04)	1,52(01)
Ni-2003	0,29	0,46	0,17	0,09	2	5,650	31,25(54)	20,40(45)	2,22(10)	1,84(02)
Ni-7001	0,28	0,44	0,16	0,14	2	5,635	32,92(11)	20,72(29)	1,99(01)	1,80(01)
Ni-7002	0,12	0,45	0,11	0,12	2	5,625	34,87(27)	21,37(30)	2,34(12)	1,95(01)
Ni-3003	0,18	0,39	0,10	0,11	2	5,610	35,69(42)	22,13(40)	2,43(20)	2,24(01)
Ni-3002	0,22	0,30	0,10	0,18	2	5,600	37,56(42)	22,30(40)	3,52(20)	2,83(01)
Ni-2002	0,03	0,15	0,10	0,12	2	5,495	46,05(74)	32,72(11)	3,40(79)	3,49(10)
Ni-1001	0,01	0,09	0,10	0,12	2	5,455	48,72(46)	34,95(76)	2,65(44)	3,07(02)

Tabla 1.- Composición química, parámetros de red, reflectancia y constantes ópticas.

Las muestras seleccionadas aparecen al microscopio como grupos de cristales con hábitos variados de idiomórficos a brotoidales, a veces zonados. El color varía desde amarillo claro para las fases más próximas al FeS₂, hasta pardo rosado para las fases más próximas al CuS₂, pasando por tonos crema, característicos de la bravoita, y grises azul-violetáceos, característicos de la villamaninita (Paniagua, 1984). Excepto para las fases más próximas al FeS₂, se observa en general una buena exfoliación cúbica. En las muestras seleccionadas coexisten como máximo tres fases

o rangos de solución sólida discernibles por observación microscópica en función de su color y reflectancia, aunque en otras muestras la diversificación llega a ser muy superior. La presencia de zonados, rítmicos o graduales, exsoluciones y reemplazamientos sucesivos, limitó grandemente el número de granos apropiados para la medida.

Los parámetros de red de las fases analizadas fueron medidos a partir de diagramas de difracción de polvo cristalino: difractor Philips PW 1010, tubo CuK α , 40 kV y 20 mA, velocidad de barrido 1/2 y 1/4 °2 θ /min, usando siempre silicio como estándar interno. Los parámetros de red se ajustaron por mínimos cuadrados.

Las medidas de reflectancia en aire y en aceite fueron realizadas con un microscopio-fotómetro MPV de Leitz que utiliza una fuente de iluminación estabilizada y fotomultiplicador alimentado con un estabilizador de alta tensión.

Los valores de reflectancia, tanto en aire como en aceite, fueron obtenidos utilizando el método de rayo-simple (Galopin et al., 1972), usando como patrón de medida el SiC (Zeiss 118) y dos objetivos, uno para aire y otro para aceite, x20. El aceite empleado para las medidas en inmersión presenta un índice de refracción de 1.5176 a 24,5°C, según DIN 58884. Se utilizó un filtro interferencial para 548 nm, con un ancho de media banda de 11 nm.

Puesto que cada medida de reflectancia está sujeta a errores estadísticos y sistemáticos (Piller, 1977) hemos utilizado el método descrito por Marcos et al. (1987) para evaluar los primeros. Para ello hemos realizado un análisis de Fourier de ocho medidas de reflectancia obtenidas, para distintos campos de cada una de las muestras seleccionadas, por giros (α) de la platina de 45°. Los coeficientes de la serie de Fourier C₀ y C₂ corresponden, respectivamente, a la semisuma y a la semidiferencia de las reflectancias principales de la sección; siendo C₂ un evaluador de la birreflectancia y C₀ la reflectancia media de la sección. El coefi-

ciente C_1 es un indicador de la falta de ortogonalidad de la superficie pulida en relación al haz de luz incidente (Marcos et al., 1987) y los coeficientes de orden 3 en adelante son evaluados de otros errores instrumentales. De la observación de los valores de los distintos coeficientes obtenidos, para las distintas muestras medidas, podemos decir que, en general, el coeficiente C_1 presenta un valor inferior a 0.5 lo que corresponde a una aceptable nivelación. El orden de magnitud del coeficiente C_3 , inferior a 0,2, muestra que los errores debidos a la inestabilidad de la lámpara y ruidos de fondo son despreciables. En cuanto a los errores sistemáticos podemos también considerarlos despreciables en el caso de las fases cuya reflectancia es del orden de la del patrón, de acuerdo con Leow (1966) y Piller (1977). Para las fases más reflectantes el error relativo calculado es del 1%. A partir de los valores de $R\%$, en aire y en aceite, se han calculado las constantes ópticas: índices de refracción y coeficientes de absorción, para una $\lambda = 548$ nm., utilizando las fórmulas derivadas de las de Fresnel-Beer.

Las medidas de microdureza fueron realizadas con un equipo Vickers M12a, con posibilidad de efectuar indentaciones con cargas de 5, 10, 20, 50, 100 y 200 grs. El tiempo de indentación fue de 30 seg. Tras varios ensayos para definir las condiciones adecuadas de experimentación, se realizaron 10 medidas con cada una de las cargas de 20, 50 y 100 grs. Se pudieron realizar grupos de medidas de suficiente calidad a lo largo de toda la serie de fases estudiadas con la carga de 50 grs. Sin embargo, en los otros dos casos sólo pudieron obtenerse grupos de medidas de calidad óptima en secuencias parciales: con la carga de 20 grs., en muestras con parámetro de red a comprendido entre 5.680 Å y 5.795 Å, y con la carga de 100 grs., en muestras de parámetro a comprendido entre 5.415 Å y 5.670 Å. En el primer caso, el tamaño de la huella obtenida era muy pequeño, con lo que el error medio en la medida superaba los niveles de calidad exigidos para el análisis de la variación a lo largo de la serie. En el segundo caso, el proceso de indentación traía como consecuencia la rotu-

ra sistemática del grano, mostrando un muchos casos exfoliación cúbica bien marcada.

3. Resultados

Los diagramas obtenidos por difracción de rayos-X muestran, tal como se observa al microscopio, la presencia de hasta tres rangos de solución sólida limitada en cada muestra, indexables según una red cúbica. Los parámetros de red obtenidos varían desde 5.417 Å hasta 5.796 Å. Estos valores corresponden, respectivamente, a la pirita s.s. y al CuS_2 estequiométrico (Fichas A.S.T.M.-J.C.P.D.S. nº 6-710 y 19-381).

Los resultados de las medidas de reflectancia muestran calaramente una disminución lineal de las reflectancias en aire y en aceites frente al incremento de los parámetros de red (Figura 1), con coeficientes de correlación de 0.9968 y 0.9952, respectivamente. Las reflectancias en aire varían desde un 48.72% para un parámetro de 5.455 Å hasta un 19.18% para un parámetro de 5.775 Å, mientras que en aceite varían desde un 34,95% hasta un 10.32% para los mismos parámetros. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en la medida de las reflectancias en aire y en aceite con la desviación típica entre paréntesis, así como los valores de las constantes ópticas calculados, frente a los parámetros de red medidos.

Con respecto a las medidas de microdureza Vickers, los resultados muestran, al igual que para las reflectancias, una disminución lineal frente al incremento del parámetro de red (Figura 2). Las correlaciones que se observan son 0.9796 para las indentaciones realizadas con cargas de 100 grs., 0.9951 para las indentaciones realizadas con cargas de 50 grs. y 0.9880 para las realizadas con cargas de 20 grs. Los valores de VHN obtenidos se muestran en la Tabla 2.

4. Discusión y Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman claramente las previsiones efectuadas por otros autores sobre datos de los cuatro términos finales del sistema (Bither et al., 1968; Vaughan, 1971; Vaughan y Craig, 1978;

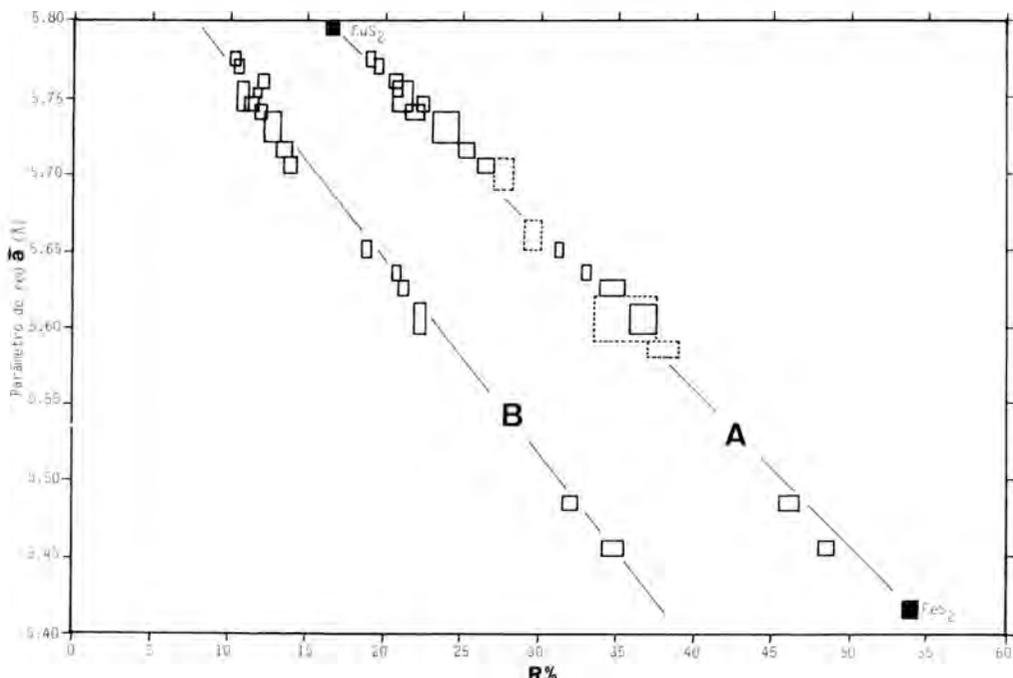


Fig. 1- Medidas de la reflectancia R% en aire (A) y en aceite (B) a $\lambda=548$ nm, frente al parámetro de red a para las fases estudiadas. Las dimensiones de los rectángulos son representativas de la dispersión de los valores obtenida. Las áreas en trazo discontinuo corresponden a datos de Ypma et al. (1968).

SERIE MUESTRAS	\bar{a}	VHN		
		20 gr	50 gr	100 gr
NT-100	5.785-5.795	526- 465	274- 226	-
YG-100	5.765-5.790	620- 494	374- 248	-
VQ-200	5.750-5.765	642- 620	482- 374	-
NT-100	5.740-5.770	665- 599	473- 381	-
VE-200	5.735-5.760	772- 642	521- 455	-
NP-500	5.730-5.750	802- 689	590- 491	-
VM-300	5.715-5.740	869- 743	603- 501	-
NP-300	5.705-5.735	905- 772	644- 511	-
NT-100	5.700-5.725	944- 834	689- 578	-
VR-700	5.690-5.710	1030- 905	795- 705	-
VQ-200	5.680-5.705	1128- 944	857- 644	-
Vñ-100	5.665-5.685	-	953- 795	-
VM-200	5.650-5.670	-	1064- 927	802- 700
VR-700	5.620-5.645	-	1273-1127	895- 788
Nñ-200	5.600-5.620	-	1450-1314	1085- 983
Nñ-100	5.550-5.570	-	1788-1498	1346-1108
Nñ-300	5.520-5.540	-	2005-1788	1513-1260
Nñ-200	5.470-5.490	-	2174-1930	1629-1513
Nñ-300	5.450-5.470	-	2365-2085	1854-1551
Nñ-100	5.415-5.430	-	2711-2254	2069-1671

Tabla 2.- Valores de microdureza Vickers y parámetros de red.

Nickel et al., 1971). Estos resultados pueden ser enjuiciados y explicados en base a la cristalquímica del grupo de la piritita. La estructura de la piritita fue, de entre los sulfuros, una de las primeras analizadas por difracción de rayos-X (Bragg, 1913). Se basa en una red cúbica centrada en las caras (tipo NaCl) en la que un metal, asumido como divalente, ocupa la posición del Na, mientras que la posición del Cl corresponde al centro geométrico del grupo disulfuro (Figura 3-A), el cual se orienta de modo que su eje es paralelo a una de cuatro diagonales no intersectantes entre sí, definidas dentro de la red espacial cúbica, configurando de este modo la simetría hemidríca de la piritita. Cada átomo de azufre (Figura 3-B) se coordina con su homólogo y con tres átomos metálicos, configurando una tetraedro distorsionado, mientras que cada átomo metálico (Figura 3-C) enlaza en coordinación octaédrica con el centro de seis pares disulfuro. Las distancias de enlace metal-azufre y azufre-azufre, muy inferiores a la suma de los radios iónicos respectivos, así

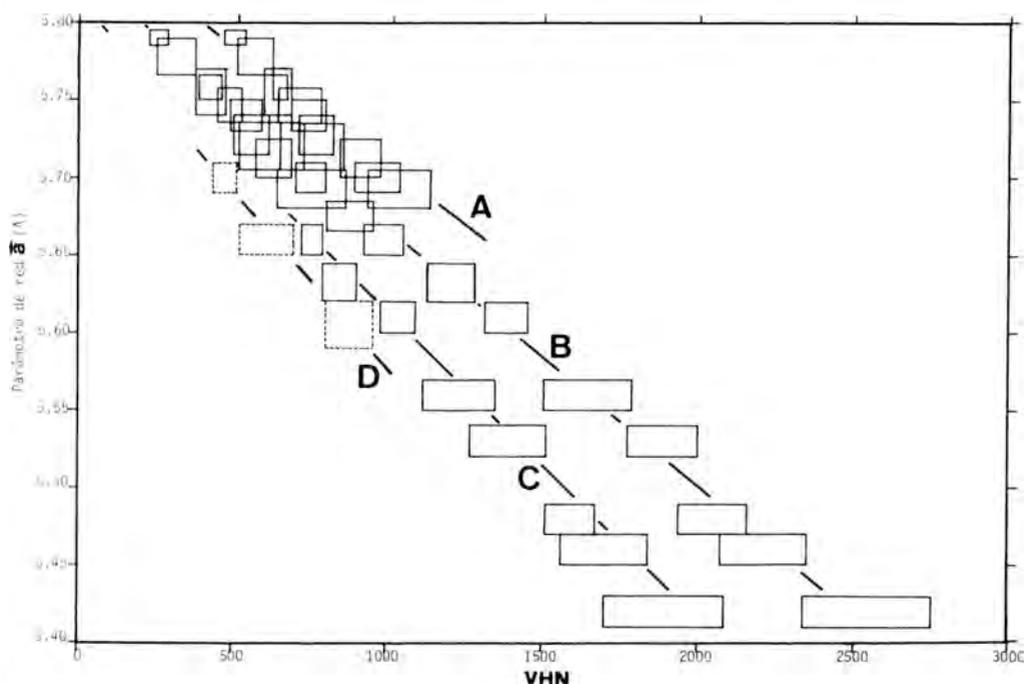


Fig. 2-Medidas de la microdureza Vickers VHN frente al parámetro de red a (Å) para cargas de 20 grs. (A), 50 grs (B) y 100 grs. (C) para las muestras estudiadas. Las áreas en trazo discontinuo (serie D) corresponden a valores obtenidos por Ypma et al. (1968) con carga de 200 grs.

como las propiedades eléctricas y magnéticas de la serie, indican enlaces de naturaleza claramente covalente.

Analizando la estructura electrónica del grupo de la pirita en base a un esquema de orbitales moleculares (Figura 4) según Burns y Vaughan (1970), se observa que, debido a la electronegatividad del par disulfuro es mayor que la de los metales de transición, los orbitales de enlace son en principio aniónicos y están totalmente ocupados con 14 electrones (12 del par disulfuro y 2 del metal divalente). Los orbitales t_{2g} no participan en los enlaces σ con el azufre, pudiendo considerarse no enlazantes, o bien formando débiles enlaces π con los orbitales 3d del azufre. La interacción covalente de los orbitales e_g del catión con los orbitales híbridos sp^3 del azufre provoca su desestabilización para formar una estrecha banda de antienlace. En la pirita, FeS_2 , con una configuración electrónica $3d^6$ para el catión, los seis electrones integran los

niveles t_{2g} , y por lo tanto la banda de antienlace permanece vacía. Pero a medida que avanzamos en la serie, para configuraciones electrónicas d^7 (Co^{2+}), d^8 (Ni^{2+}) ó d^9 (Cu^{2+}), estos niveles se van ocupando progresivamente con uno, dos o tres electrones respectivamente. Esto se traduce en un incremento en las distancias de enlace metal-azufre a lo largo de la serie, y, en consecuencia, en los parámetros de red: 5.417Å para la pirita, FeS_2 ; 5.545Å para la cattierita, CoS_2 ; 5.673Å para la vaesita, NiS_2 , y 5.796Å para el CuS_2 . La deslocalización de los electrones de la banda de antienlace, junto con el amplio rango de miscibilidad de bajas temperaturas dentro del sistema $FeS_2-CoS_2-NiS_2-CuS_2$ permite una variación lineal continua de los parámetros de red frente a la composición química.

Con respecto a la reflectancia, ésta es consecuencia de la excitación de los electrones hacia la banda de antienlace, por la incidencia de energía, en este caso, en el rango de la luz visible. Al retornar estos electrones a su

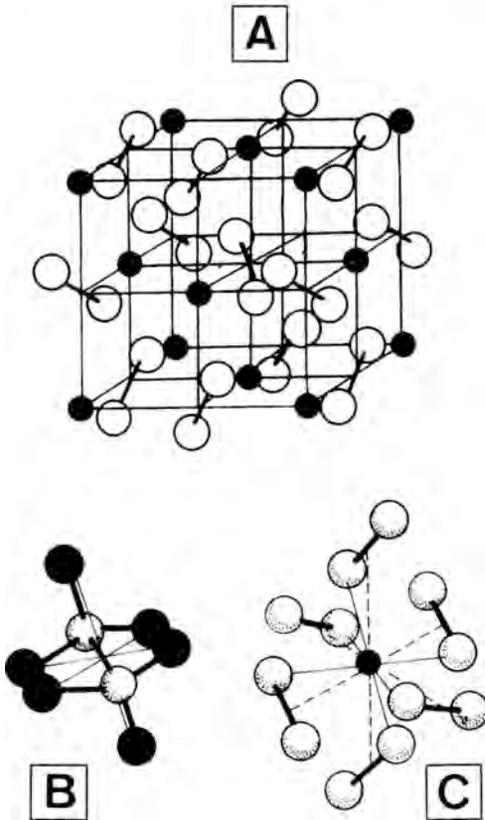


Fig. 3- (A) Estructura de la pirita. (B) Coordinación del par disulfuro. (C) Coordinación del metal. Los círculos negros corresponden al metal divalente; los círculos blancos corresponden a los átomos de azufre.

posición inicial emiten a su vez energía luminosa, y la intensidad de la emisión es proporcional al número de electrones excitados, o lo que es lo mismo el porcentaje de niveles desocupados, capaces de recibir a estos electrones. En la serie de la pirita, este porcentaje disminuye a medida que aumenta el número de red, debido a la ocupación progresiva de estos orbitales por los electrones 3d del metal divalente. Así, mientras para el FeS_2 todos los orbitales e_g^* están vacíos, para el CuS_2 esta porcentaje se reduce al 25%, debido a la presencia de 3 electrones del Cu^{2+} en estos orbitales, de cuatro posibles. Esto explica la disminución de la reflectancia con el incremento del parámetro de red.

(*) por fórmula unidad.

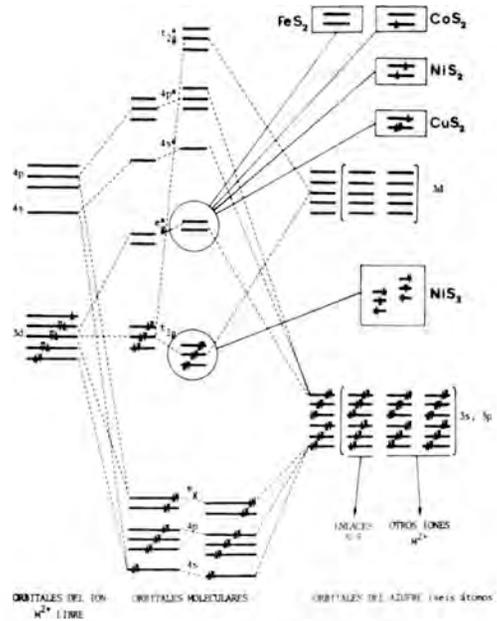


Fig. 4- Diagrama de orbitales moleculares para la pirita, modificada de Burns y Vaughan (1970).

5. Bibliografía

BEREK, M. (1931): Das problem der quantitativen Mikroskopie der Erz-mineralien und seine Lösung. *Zeitschr. f. Kristall.*, I, 76, 396-430

BITHER, T.A.; BOUCHARD, R.J.; CLOUD, W.H.; DONQUE, P.C. and SIEMONS, W.J. (1968): Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties. *Inorg. Chem.*, 7, 2208-2220.

BOUCHARD, R.J. (1968): The preparation of pyrite solid solutions of the type $Fe_{1-x}Co_xNi_{1-x}S_2$ and $Cu_xNi_{1-x}S_2$. *Mat. Res. Bull.*, 3, 563-570.

BRAGG, W.L. (1913): The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. R. Soc. London.*, 89A, 468-489.

BURNS, R.G. and VAUGHAN, D.J. (1970): Interpretation of the reflectivity behaviour of ore minerals. *Am. Mineral.*, 55, 1576-1586.

GALOPIN, R. and HENRY, N.F.M. (1972): Microscopic study of opaque minerals. Heffer and Sons Ltd. Cambridge. 322 p.

- KAJIWARA, Y. (1969): Fukuchilite, Cu_3FeS_8 , a new mineral from the Hanawa mine, Akita prefecture, Japan. *Min. J. Japan.*, 5-6, 399-416.
- KLEMM, D.D. (1962): Untersuchungen über die Mischkristallbildung im Dreieckdiagramm $FeS_2-CoS_2-NiS_2$ und ihre Beziehungen zum aufbau der natürlichen "Bravoite". *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 6-91.
- LEOW, J.H. (1966): Reflectivity measurements on molybdenite. *Econ. Geology*, 61, 598-612.
- MARCOS PASCUAL, C. and VIRGOS ROVIRA, J.M. (1987): A new method for obtaining the principal reflectances of absorbing minerals. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 110, 397-408.
- MARCOS, C.; VIRGOS, J.M. and NICIEZA, G.C. (1987): An evaluation by Fourier analysis of some of the errors introduced in reflectance measurements. *J. Microscopy*, 146, 2 (in press).
- MOH, G.H. and KUCHA, H. (1980): Villamaninite. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 139 (2), 134-136.
- MOH, G.H. (1986): Lagerstättenforschung und Laborexperiment. *Heidelberg Geowiss. Abh.*, 6, 365-376.
- NICKEL, E.H.; WEBSTER, A.H. and RIPLEY, L.G. (1971): Bond strengths in the disulfides of iron, cobalt and nickel. *Can. Mineral.*, 10, 773-780.
- PANIAGUA, A. (1984): Estudio sobre los disulfuros complejos del grupo de la pirita en una de sus localidades tipo (Mina Providencia, Cármenes-León). Tesis Lic. Univ. Oviedo, 157 p.
- PILLER, H. (1977): *Microscope Photometry*. Springer-Verlag, 255 p.
- PLENDL, J.N. and GIELISSE, P.J. (1962): Hardness of Nonmetallic Solids on an Atomic Basis. *Phys. Rev.*, 125, 828-832.
- PLENDL, J.N. and GIELISSE, P.J. (1963): Atomistic expression of hardness. *Zeitschr. f. Kristall.*, 118, 404-421.
- SHIMAZAKI, H. and CLARK, L.A. (1970): Synthetic FeS_2-CuS_2 solid solution and fukuchilite-like minerals. *Can. Mineral.*, 10, 648-664.
- SOLANS, J. y DOMENECK, M.V. (1978): Naturaleza y significado de la dureza de los minerales. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 10, 407-423.
- VAUGHAN, D. J. (1971): Aspects of structure and bonding in the iron sulfides and related minerals. D. Phil. Thesis. Univ. Oxford.
- VAUGHAN, D.J. and CRAIG, J.R. (1978): Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press, 493 p.
- YPMA, P.J.M., EVERS, H.J. and WOENSDREGT, G.F. (1968): Mineralogy and geology of the Providencia mine (Leon-Spain), type-locality of villamaninite. *Neus. Jahrb. Mineral. Monatsh.* 174-192.
- ZAKRZEWSKI, M.A. (1984): Minerals of the bravoite-villamaninite series and cuprian siegenite from Karniowice, Poland. *Can. Mineral.*, 22, 499-502.

(Aceptado, 14 Octubre 1987)

EL COLOR EN LA COVELLINA

BESTEIRO RAFALES, J.(*), OSACAR SORIANO, M. C.(*) y
OSACAR SORIANO, C.(**)

(*) Area de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. 50009-ZARAGOZA

(**) Area de Astronomía. Facultad de Ciencias. 50009-ZARAGOZA

¹ABSTRACT.- Chromaticity coordinates of absorption coefficients and transmission dichromatism curves, depending on thickness, have been determined for both, ordinary and extraordinary rays, in Covelline, and results have been compared.

Calculations have been carried out based on experimental reflectivity values of Covelline, in visible spectrum, taken from the Quantitative Data File for Ore Minerals (1986). Absorption coefficients k have been calculated in the basis of the Fresnel's formula. Transmission curves have been obtained using the formulae developed by Htein (1972) that take into account both the effects of transmission and reflection when light goes through several media.

Key words: Chromaticity coordinates, covelline, dichromatism.

RESUMEN.- Se han determinado, para la Covellina, las coordenadas cromáticas de los coeficientes de absorción k y las curvas de dicromatismo de transmisión, en función del espesor, para ambos rayos, ordinario y extraordinario, comparándose los resultados.

Los cálculos se han realizado a partir de los valores experimentales de reflectancia de la Covellina en el espectro visible, tomados del Quantitative Data File for Ore Minerals (1986). Para la obtención del coeficiente de absorción k se ha utilizado la fórmula de Fresnel, y para la transmisión las desarrol-

ladas por Htein (1972) que tienen en cuenta los efectos combinados de reflexión y transmisión cuando la luz atraviesa varios medios.

Palabras clave: Coordenadas cromáticas, covellina, dicromatismo

1. Introducción

La covellina es un mineral generalmente clasificado como opaco. Sin embargo, por algunas de sus características se acerca mucho al límite tradicionalmente establecido entre opacos y transparentes (Phillips, 1979). En efecto, los valores de sus reflectancias son muy pequeños, sobre todo para el rayo ordinario y en algunas regiones del espectro, e incluso es capaz de transmitir luz verde en láminas de 0.0005 mm. de grosor (Palache et al. 1944). Además presenta un fuerte pleocroísmo de reflexión y distinto color en aire o en inmersión en aceite (Picot et al., 1982).

En un trabajo previo (Besteiro et al., 1983) ya se estableció la posibilidad de determinar teóricamente la transmisión en cristales de este tipo, en función del espesor y del coeficiente de absorción, calculado mediante la fórmula de Fresnel, a partir de sus reflectancias en dos medios, aire y aceite.

2. Cálculo de los parámetros cromáticos

Los valores de reflectancias de la covellina se han tomado del Quantitative Data File for

NOTA

Dedicado a la memoria del Prof. R. Phillips de la Universidad de Durham (Inglaterra), fallecido el 25 de Marzo de 1987.

Ore Minerals (2ª edición, Criddle et al. eds., 1986) (Q.D.F.). Para este mineral figuran tres series de valores, obtenidos por distintos autores, y que se indican aquí como N.º. 84, 85 y 86, que corresponden a las páginas del Q.D.F. en las que aparecen (Fig. 1).

Para los tres ejemplares se han determinado las curvas del dicromatismo de transmisión y los parámetros cromáticos de los respectivos coeficientes de absorción en ambos rayos, referidos a los dos iluminantes (C y A) recomendados en el Q.D.F.

Los cálculos se han realizado mediante varios programas de ordenador que resuelven las curvas de las reflectancias y de los índices de refracción y coeficientes de absorción, calculando después los distintos parámetros cromáticos para cada iluminante: coordenadas cromáticas, luminancia, pureza de excitación y longitud de onda dominante λ_D . Para el cálculo de las trans-mitancias -porcentaje de luz transmitida- se han utilizado las fórmulas desarrolladas por Htein (1972) para un haz de luz que atraviesa sucesivamente varios

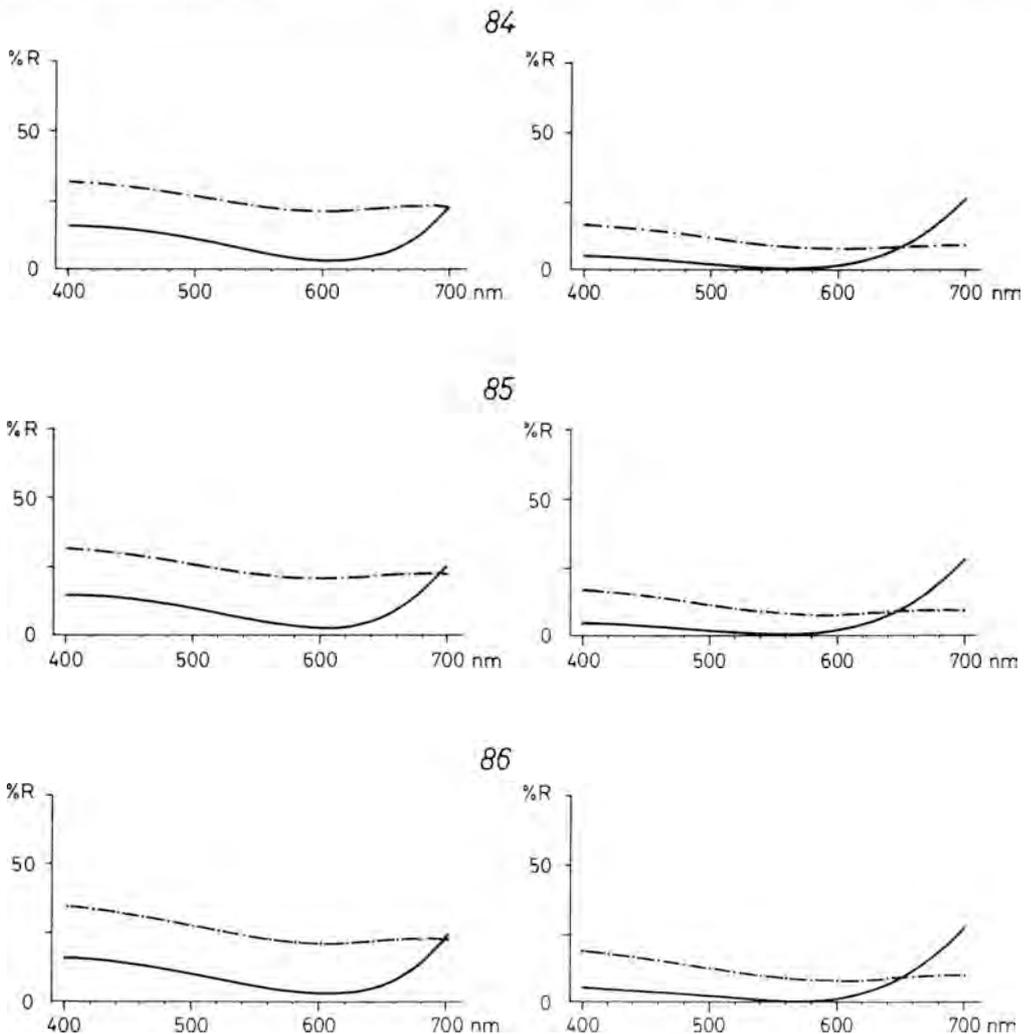


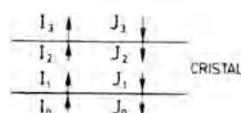
Fig. 1. Curvas de reflectancias de Covellina según Q.D.F. (2ª Edición). En la columna de la izquierda los datos correspondientes a los valores en aire y en la de la derecha los del aceite; el rayo ordinario se ha marcado en trazo continuo y el extraordinario en discontinuo.

medios diferentes (absorbentes y no absorbentes), de forma que tiene en cuenta tanto la absorción en el interior del medio que se estudia (cristal) como las reflexiones en las superficies de separación de los distintos medios: aire - cristal - aceite (Fig. 2).

Para el cálculo de los parámetros cromáticos se ha seguido el "Weighted Ordinate Method" considerado como más preciso por algunos autores (Htein, 1972; Atkin et al., 1979).

AIRE

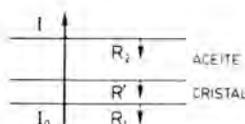
$$T = \frac{I_3}{I_0} = \frac{(1-R_{\lambda_0})^2}{e^{m_{\lambda_0} t} - R_{\lambda_0} e^{-m_{\lambda_0} t}}$$



T = Transmisión
 I_0 = LUZ incidente
 $n_{\lambda_0} = \frac{4\pi k_{\lambda_0}}{\lambda_0}$
 t = Espesor
 $R_{\lambda_0} = \frac{(n-1)^2 + k_{\lambda_0}^2}{(n+1)^2 + k_{\lambda_0}^2}$
 n = Índice de refracción del cristal

ACEITE

$$T = \frac{(1-R_1)(1-R')v(1-R_2)}{1-R_1R'R_2v^2}$$



$v = e^{-m_{\lambda_0} t}$
 $R_1 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$
 $R' = \frac{(N-n)^2}{(N+n)^2}$
 $R_2 = \frac{(N-1)^2}{(N+1)^2}$
 N = Índice de refracción del aceite

Fig. 2. Fórmulas de la transmisión desarrolladas por Htein (1972) y sus esquemas correspondientes.

Como ya se había indicado en Besteiro (op. cit.), los valores de la luminancia de transmisión son muy sensibles al error experimental de R, que se amplifica en el cálculo del índice de refracción y del coeficiente de absorción, pero la curva de dicromatismo es, a pesar de estas variaciones, sensiblemente constante. Por ello sólo se dan los valores de λ_D del coeficiente de absorción y la representación gráfica de las curvas de dicromatismo.

3. Resultados

Los resultados aparecen en la Tabla 1 y Figura 3. Sólo se dan los correspondientes al iluminante C porque los de A son muy semejantes. Tampoco hay apenas diferencias entre los resultados obtenidos para el aire o el aceite.

λ_c k	Nº 84		Nº 85		Nº 86	
	ORD.	EXTRAORD.	ORD.	EXTRAORD.	ORD.	EXTRAORD.
λ_D R (AIRE)	409	457	457	461	467	469
λ_D R (ACEITE)	472	475	476	474	471	470
λ_D R (ACEITE)	492	478	458	470	456	470

Tabla 1. Longitudes de onda dominantes calculadas las reflectancias en dos medios (aire y aceite) y para el coeficiente de absorción en los tres ejemplos de covellina estudiados.

El dicromatismo de transmisión presenta ligeras variaciones de un ejemplar a otro, sobre todo en la forma de la curva del rayo ordinario. En general, y para los tres ejemplares estudiados, el dicromatismo sigue una línea casi recta desde el iluminante hacia la curva de los espectrales puros, con longitud de onda dominante λ_D en la zona del naranja, y después se tuerce para acercarse a ella de forma asintótica, con λ_D disminuyendo hacia el amarillo y verde.

En el rayo extraordinario la única variación de un ejemplar a otro es la amplitud del dicromatismo, mayor para los Nº 84 y 85 (naranja - amarillo - verde), y menor para el Nº 86 (amarillo). En el rayo ordinario, además, la forma de la curva es diferente para el Nº 84, ya que se dirige hacia longitudes de onda mayores (rojo). Esto es coherente con los resultados del color del coeficiente de absorción k, cuyas longitudes de onda dominantes λ_D corresponden a los púrpuras azulados excepto para el rayo ordinario del Nº 84, que está en el azul. En conjunto las longitudes de onda dominantes de k equivalen aproximadamente a las longitudes de onda complementarias λ_C de las respectivas curvas de dicromatismo en la zona en la que estas se

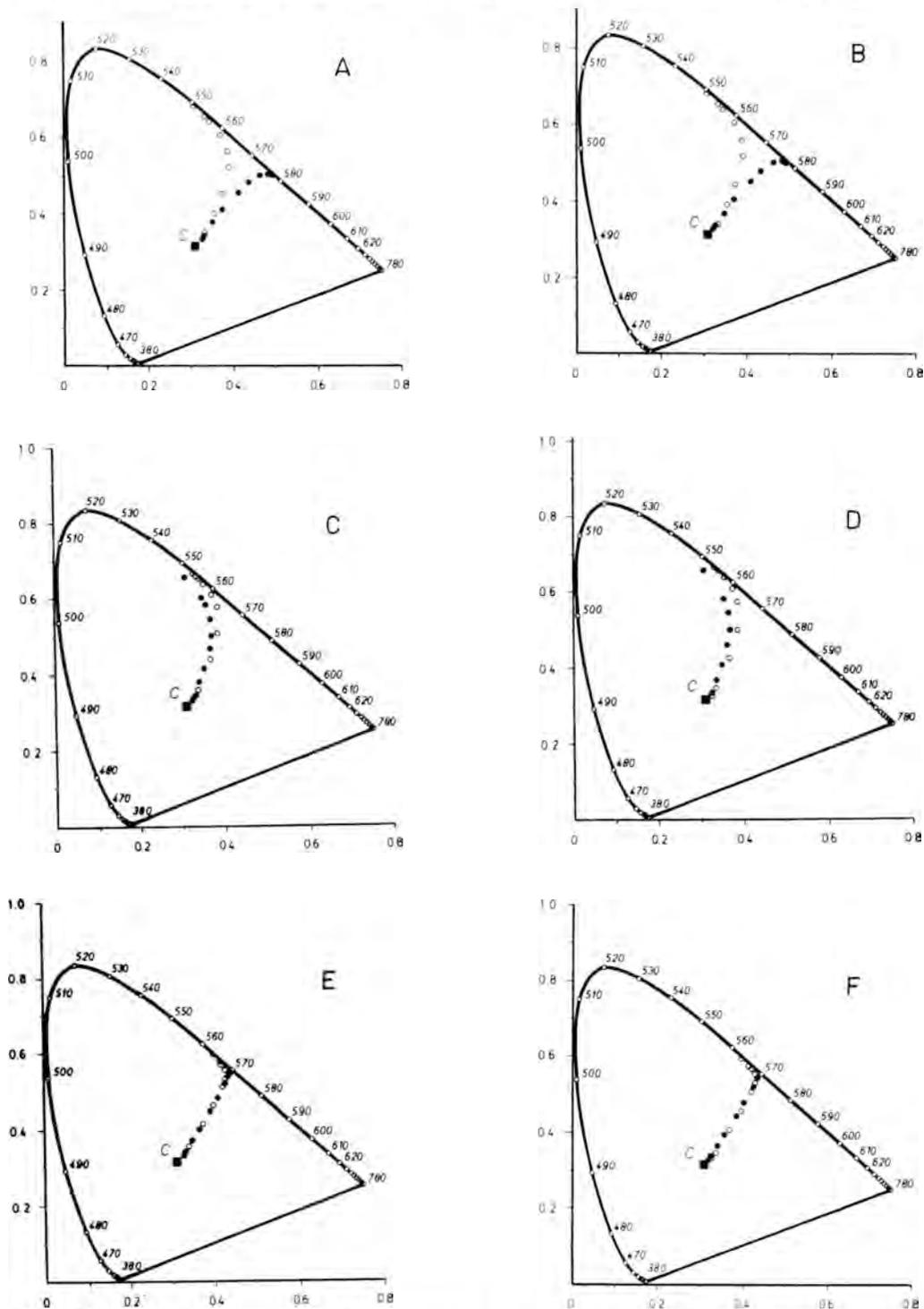


Fig. 3. Curvas de dicromatismo de transmisión en la Covellina. A: Covellina 84 en aire; B: Covellina 84 en aceite; C: Covellina 85 en aire; D: Covellina 85 en aceite; E: Covellina 86 en aire; F: Covellina 86 en aceite. Los círculos negros corresponden al rayo ordinario y los blancos al extraordinario.

acercan a la curva de los espectrales puros, lo cual ya había sido observado en trabajos anteriores (Besteiro et al., op. cit.).

4. Agradecimientos

El programa para el cálculo de las coordenadas cromáticas a partir de las curvas de transmitancia se realizó partiendo del suministrado por A. J. Criddle.

Agradecemos también a Mrs. Phillips la gentileza de hacernos llegar el desarrollo de las fórmulas de Htein y las recomendaciones autógrafas sobre el tema que su esposo realizó para uso de los autores poco antes de su fallecimiento.

5. Bibliografía

- ATKIN, B. P. & HARVEY, P. K. (1978): The use of quantitative color values for opaque-mineral identification. *Can. Mineral.*, 17, 639-647.
- BESTEIRO, J.; OSACAR, M.C. y OSACAR, C. (1983): Color en el cinabrio. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 7, 111-114.
- CRIDDLE, A. J. & STANLEY, C. J. (Eds.) (1986): *The Quantitative Data File for Ore Minerals*, 2ª edición. British Museum (Natural History), 420 p.
- HTEIN, W. (1972): *The Quantitative Measurement of Colour in Minerals*. Ph. D. Thesis, Univ. Durham, 348 p.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1944): *The System of Mineralogy*, T. 1, 7ª edición. John Wiley & Sons, 834 p.
- PHILLIPS, R. (1979): *Ore microscopy - a general survey*. Geological Survey of Ireland, Special Paper, nº 3, 1-7.
- PICOT, P. et JOHAN, Z. (1982): *Atlas de Minéraux métalliques*. Mémoires du Bureau de recherches géologiques et minières, nº 90, 2ª ed., 455 p.

(Aceptado, 15 Octubre 1987)

FACTORES QUE AFECTAN LA TERMOLUMINISCENCIA EN TURMALINAS: ELBAITA

CALDERON, T.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid. 28049 CANTOBLANCO (Madrid)

ABSTRACT.- Termoluminescence of tourmalines cutted perpendiculary to the c-axis, as well as, crushed fractions between 60 and 160 μm are investigated in this study. Differences in TI intensity and relative position of glow peaks are observed if comparing both cases. Samples heated at nitrogen atmosphere enable us to detect a number of gas-induced TI peaks, usually at low temperatures ($T < 300^\circ\text{C}$), related with gas adsorption capacity of this mineral.

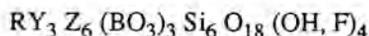
Key words: Termoluminescence, Turmaline, Elbaite.

RESUMEN.- Se estudia en este trabajo el comportamiento termoluminiscente (TI) de secciones de elbaite cortadas perpendicularmente al eje c, así como de fracciones molidas cuyo tamaño de grano está comprendido entre 60 y 100 micras. Las diferencias fundamentales entre ambos casos se cifran en la intensidad de emisión y posición relativa de los de los picos de TI. Muestras calentadas en atmósfera de nitrógeno puro permiten detectar un tipo de termoluminiscencia espúrea, normalmente a bajas temperaturas ($T < 300^\circ\text{C}$), relacionada con la propia capacidad de adsorción de gases de este mineral.

Palabras clave: Termoluminiscencia, Turmalina, Elbaite.

1. Introducción

La turmalina es un borosilicato complejo con grupo espacial $R3m$ que químicamente responde a la fórmula:



donde,

$Z = Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, V^{3+}$

$Y = Al^{3+}, Li^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}$

$R = Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, \text{vacantes}$

Debido a estas grandes posibilidades en sustituciones potenciales, la turmalina suele describirse en términos de una solución sólida cuyos miembros finales vendrían definidos por: dravita o turmalina magnésica ($NaMg_3Al_6X$), chorlo o turmalina de hierro ($NaFe_3Al_6X$) y elbaite o turmalina alcalina ($Na(Li,Al)_3Al_6X$; donde $X = (BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,F)_4$). La mayoría de las turmalinas pertenecen a la serie chorlo-dravita o chorlo-elbaite, mientras se reconoce la existencia de inmiscibilidad entre los miembros dravita-elbaite (Deer et al. 1962). No obstante, hoy en día han sido reconocidas nuevas series de turmalinas deficientes en álcalis (Rosemberg et al., 1979) o en protones (Foit et al. 1977), así como desviaciones de la composición química impuesta por las mencionadas series clásicas (Dunn et al., 1977; Jones et al., 1981).

La turmalina puede presentar una gran variedad de colores y tonalidades los cuales, la mayoría de las veces, pueden ser relacionados con su composición. Generalmente, las turmalinas férricas son negras, verdes o azules, mientras que las elbaitas son rosas (rubelita) o incoloras (acroitas) y las dravitas son marrones, amarillas. Otros cambios de color han sido observados en tratamientos térmicos (Bershow et al., 1967) ó en procesos de irradiación (Nassau, 1975).

Es precisamente en estos procesos donde la termoluminiscencia (TL) adquiere su verdadera relevancia, al dar información de la existencia de trampas relacionadas con la coloración inducida por radiaciones ionizantes. El concepto de trampa contribuye a comprender la estabilidad de los centros de color en minerales en relación con la temperatura de blanqueamiento y la termoluminiscencia (Calderón et al. 1984).

En otro orden de cosas es sabido que la turmalina es un constituyente minoritario de la fracción magnética de algunas cerámicas que presentan TL espúrea (Calderón et al, 1987), siendo éste un fenómeno que impide la datación de las mismas mediante la técnica de TL conocida como "fine grain" (Zimmerman, 1971). Es evidente pues que nos encontramos con un mineral de una problemática muy concreta donde la TL puede ser clave para la explicación de algunas de estas incógnitas. No obstante la profundización en este tipo de investigación implica una caracterización previa de aquellas variables que influyan en el comportamiento termoluminiscente de este mineral.

El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio comparativo de la termoluminiscencia de secciones y fracciones molidas de turmalina, en condiciones de vacío y atmósfera controlada, irradiadas con radiación beta. Los resultados se consideran de gran interés para el desarrollo futuro de otros temas en relación con el color de las turmalinas, así como la ampliación de conocimiento respecto al origen de la luminiscencia espúrea.

2. Experimental

Secciones de elbaita, caracterizada en un trabajo previo (Calderón et al, 1982), cortadas perpendicularmente al eje c y partes de la misma que posteriormente fueron trituradas y tamizadas, han sido utilizadas para el presente estudio termoluminiscente (TL). Las muestras, calentadas hasta una temperatura de 500°C para cada experiencia de TL, fueron a continuación enfriadas a temperatura ambiente y sometidas de nuevo a tratamiento térmico con el fin de obtener la

emisión del cuerpo negro. Las medidas se efectuaron tanto a vacío, como en atmósfera de nitrógeno purísimo. El equipo de TL consta de horno, con servomecanismo de control de temperatura y velocidad de calentamiento constante (10 °C/sec), que permite trabajar en condiciones de vacío o en ambiente rico en cualquier gas. La señal luminosa es recogida por un fotomultiplicador EMI 9635 QB, con filtros Corning Filter 7-59 y Chance-Pilkington blue HA-3, colocados a la entrada del fotomultiplicador para eliminar en lo posible la radiación roja del horno. La salida del fotomultiplicador pasa por un preamplificador y amplificador (ORTEC 9301 y 454, respectivamente), un discriminador (ORTEC 436) y un regulador de escalas (ORTEC 9349), a un registro (HEWLETT-PACKARD 7004-B). La señal del termorregulador va también conectada al eje x del registro.

Como fuente radiactiva fue utilizada una ^{90}Sr - ^{90}Y de 500 mCi de actividad beta. Para los espectros de absorción se utilizó un espectrómetro CARY-2300, con una velocidad de barrido de 2 nm/sec.

3. Resultados y discusión

A continuación se detallan los resultados de TL de la elbaita obtenidos para secciones y muestras molidas, cuyo tamaño de grano esta comprendido entre 60 y 160 micras.

3.1. Termoluminiscencia de secciones de elbaita

a) Termoluminiscencia (TL) a vacío.

Para este tipo de muestras, la TL_N (Termoluminiscencia Natural o Geológica), está formada por al menos tres picos con máximos a 210, 310 y 360°C. Estos resultados son comparables a los obtenidos previamente por Calderón et al. (1982), si bien las diferencias relativas a la posición de los máximos hay que atribuirlos a cambios en la velocidad de calentamiento. Muestras irradiadas con radiación beta (1000 rad) y nuevamente sometidas a un incremento de temperatura, ponen de manifiesto sensibles

diferencias con la Tl_N (Fig. 1.A.). En este caso los máximos observados se sitúan en 140°C y en una amplia zona que va de 200 a 400°C . Este proceso de irradiación beta se traduce, igualmente, en la creación de trampas, asociadas con bandas de absorción a 212 , 222 y 240 nm (Fig. 2), que se relajan térmicamente, al mismo tiempo que desaparecen las bandas, de naturaleza diversa de la correspondiente propuesta por Bershov et al. (1967), dada su absorvancia en U.V.

b) Tl en atmósfera controlada.

En un intento de mejorar la señal luminosa y eliminar posibles efectos de superficie, así como de preparación de muestras, que podrían traducirse en la aparición de luminiscencia espúrea (no inducida por radiaciones ionizantes), se ha procedido con las mismas según el tratamiento propuesto por Aiken (1974), esto es, la muestra situada en el horno es sometida a vacío previo y

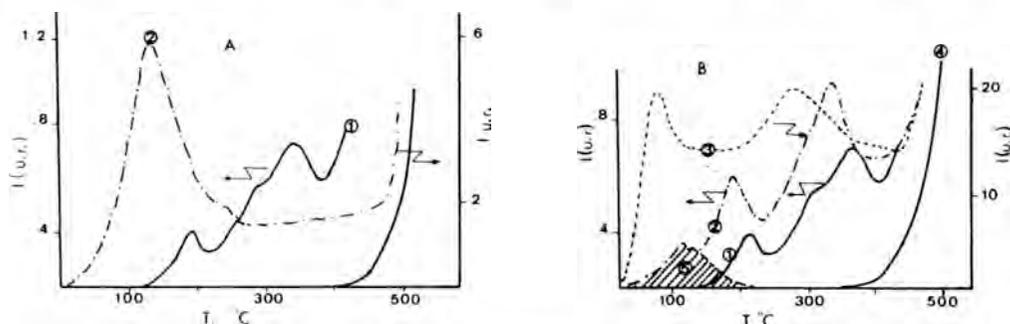


Fig. 1- Termoluminiscencia de secciones de elbaita. A.- 1) Tl_N , a vacío; 2) Tl_N + 1000 rads de beta, a vacío. B.- 1) Tl_N , a vacío; 2) Tl_N en ambiente de nitrógeno; 3) Tl_N más 1000 rads de beta en ambiente de nitrógeno; 4) Cuerpo negro; 5) Tl inducida por N_2 .

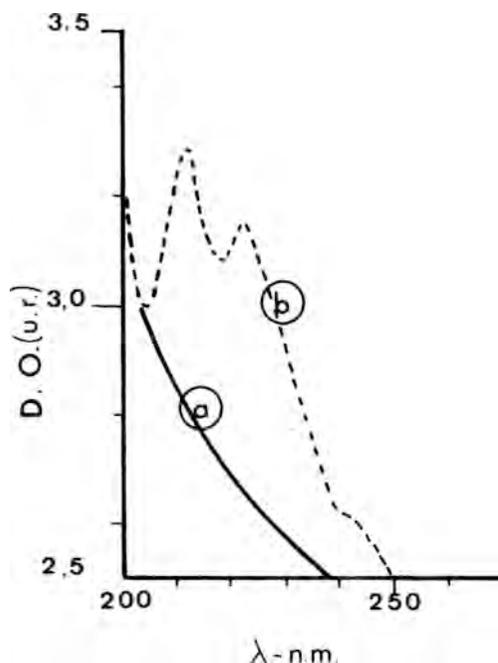


Fig. 2- Espectros de adsorción de elbaita. a) Sin irradiar. b) Irradiada con beta (12780 rads).

posteriormente se hace entrar nitrógeno puro. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1.B (2). El espectro de Tl está compuesto por picos cuyos máximos se sitúan en 110 , 115 y 200 y 300°C . Como hecho más significativo se observa la aparición de una luminiscencia espúrea en la zona 50 - 200°C , generada en presencia de nitrógeno y reproducible una vez efectuado el cuerpo negro.

Como en el caso anterior, también se irradiaron secciones de elbaita y se estudió su comportamiento en ambiente de N_2 . En este caso, el espectro de Tl (Fig. 1. (3)), consta de varios picos con máximos a 80 , 260 y 400°C . El máximo a 80°C había sido detectado en experiencias anteriores a este trabajo (Calderón et al, 1982). Los máximos a 260 y 400°C , representan un aumento en la intensidad de emisión, así como un desplazamiento de los máximos de Tl , hacia temperaturas menores, hecho relativamente frecuente en Tl (Calderón, 1984). Una vez efectuado el cuerpo negro y vuelta a irradiar

la muestra, se observa: i) regeneración de la luminiscencia espúrea, ii) la intensidad de emisión y su extensión en temperatura es mayor, si se compara con el espectro de muestras no irradiadas.

En resumen, la comparación de los espectros de TL de secciones de elbaita obtenidos en condiciones de vacío y en atmósfera inerte ponen de manifiesto la existencia de picos de TL inducidos por el gas (adsorcioluminiscencia, Ad-TL). Estos picos son siempre detectados a temperaturas menores de 300°C. Hay que hacer constar que los mismos resultados pueden reproducirse incluso después de efectuar el barrido para el cuerpo negro, simplemente haciendo entrar nitrógeno en presencia de elbaita y calentando. Por el momento nada podemos decir del posible mecanismo de esta emisión, aunque sin duda su origen está relacionado con la propia capacidad de este mineral en adsorber gases de su entorno (Saito et al., 1984). Efectos similares han sido detectados para secciones de chorlo y verdeita, tal y como se muestra en la Fig. 3. No deja de ser destacable el hecho de que en contra de lo esperado, dada la presencia de Fe^{2+} que reduce la eficiencia cuántica de la luminiscencia en el visible, el chorlo muestra la presencia de numerosos máximos, bien definidos, en la zona de 160-400°C, así como los correspondientes Ad-TL. En relación a este hecho cabría pensar en la importancia de los efectos de transferencia de carga $Fe^{2+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$, detectados por espectrometría de absorción en este trabajo, en la zona de 18000 cm^{-1} (Smith, 1978), y en la eficacia activadora del Fe^{3+} comprobada en otros minerales (While et al. 1986).

En otro orden de cosas, se observa que el proceso de irradiación tiene como consecuencia un aumento significativo de la intensidad de emisión, así como un desplazamiento de los máximos a zonas de baja temperatura. Este fenómeno resulta natural si se piensa que en un proceso radiactivo tiene lugar la generación de trampas ya existentes, lo que supone una mayor probabilidad de recombinación posterior y el aumento de la intensidad

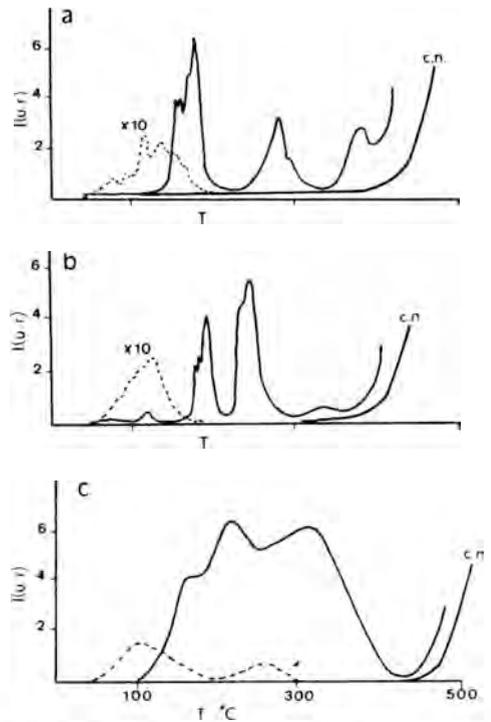


Fig. 3.- Termoluminiscencia de secciones de turmalinas: a) Chorlo a vacío. b) Chorlo más 3000 rads de radiación beta. c) Verdeita más 3000 rads de radiación beta. En discontinuo luminiscencia espúrea detectada después de efectuar el cuerpo negro, en presencia de nitrógeno.

observada, así como el de creación de otras nuevas, lo que explicaría el desplazamiento hacia bajas temperaturas.

Un resumen de dichos resultados obtenidos para la TL de secciones de turmalinas se presenta en la Tabla I.

3. 2.- Termoluminiscencia de muestras molidas de elbaita

Se estudia en este apartado el comportamiento termoluminiscente, en condiciones análogas a las del apartado 3.1, de cuatro intervalos de fracciones de grano comprendidas entre $60 < \phi < 160$ micras.

a) TL a vacío

La variación de los espectros de TL, en

Tabla 1. Posición de los máximos de TI en turmalinas.

		Temperatura °C			
Elbaita	T _{IN} (Vacío)	210	310		
		360			
	T _{II} (Vacío)	140			
Draupia	T _{IN} en NE	110	200	330	
		115	260		
	T _{II} en NE	80	260	400	
Draupia	T _{IN} (Vacío)	160	287	300	393
		168			
		180			
		185			
		190			
Draupia	T _{II} (Vacío)	120	238	340	
		185	250		
		195	257		
Draupia	T _{II}	170	200		
	(Vacío)	∞			

Tabla 1. Posición de los máximos de TI en turmalinas.

función del tamaño de grano y en condiciones de vacío (Fig. 4), muestra la existencia de máximos situados en la zona de 250-300°C y 400-450°C. Este comportamiento permite, además, evidenciar varias cosas:

i) La variación de TI de muestras molidas y secciones de elbaita (Fig. 4 y Fig. 1.A), aunque formalmente similar, muestra diferencias en cuanto a la posición relativa de los picos por lo que se demuestra la importancia que tiene el método de preparación de la muestra para su análisis por TI.

ii) Para la fracción de tamaño igual a 160 micras, el nivel de luz emitido es varios ordenes de magnitud superior al resto de los tamaños estudiados. Esto, por otra parte, hace pensar que el pico a baja temperatura (250-300°C), no observado en este intervalo, esté englobado en la curva de TI única detectada.

iii) La variación de la posición del pico a baja temperatura en función del tamaño de grano (Fig. 5 a.), muestra que el mismo se desplaza a temperaturas superiores a medida que el tamaño de grano aumenta (para este caso se ha supuesto que el pico observado a

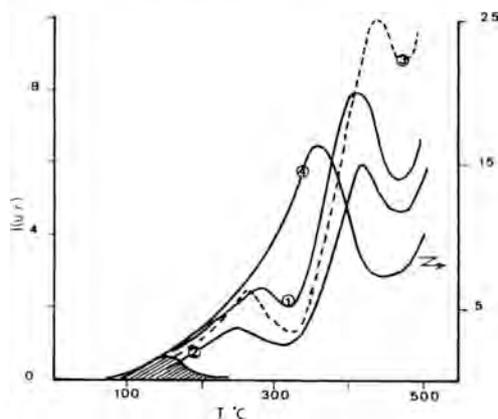


Fig. 4- Termoluminiscencia de elbaita en función del tamaño de grano: 1) 60-100µ; 2) 100-130µ; 3) 130-160µ; 4) ø=160µ; 5) cuerpo negro; □ TL inducida por nitrógeno.

338°C en la fracción de tamaño superior a 160 micras, como de baja temperatura).

iv) Por su parte, la intensidad de emisión de los picos de baja temperatura, sigue un comportamiento similar a lo expresado anteriormente, esto es, existe una tendencia a aumentar la señal de emisión a medida que el tamaño de grano aumenta (Fig. 5. b).

b) TI en atmósfera controlada

El espectro de TI en ambiente de nitrógeno es formalmente similar al correspondiente observado a vacío aunque pone de manifiesto la existencia de TI espúrea, Ad-TI (Fig. 4), en la zona 100-200°C.

4. Conclusiones

1.- La T_{IN} y T_{II} (TI inducida con radiación), a vacío, de secciones de elbaita cortadas perpendicularmente al eje c, viene caracterizada por la presencia de numerosos picos, de apariencia compleja, desde la zona de 80 a 500°C. Las diferencias más significativas entre ambos supuestos se cifran: i) en el desplazamiento de los máximos de TI, para muestras irradiadas, hacia zonas de más baja temperatura, ii) en un aumento de la intensidad de emisión.

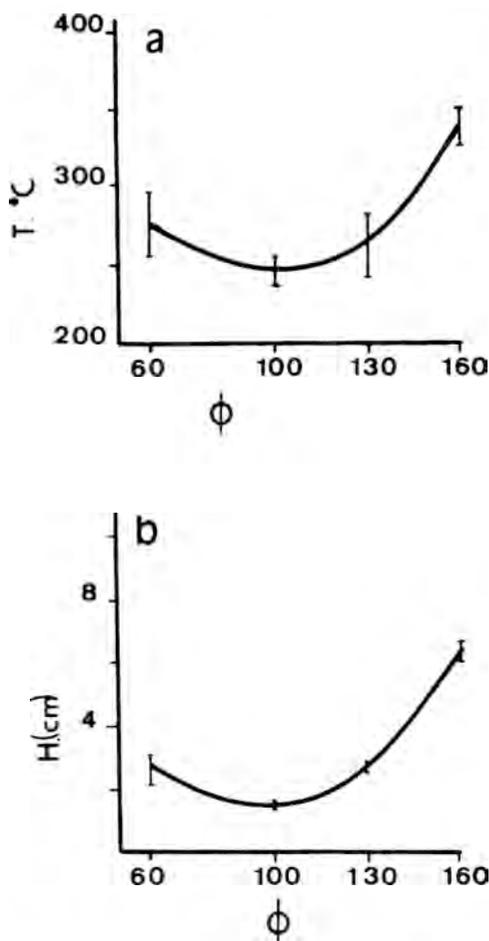


Fig. 5- Termoluminiscencia de elbaita en grano. a) variación de la posición del pico de baja temperatura en función de ϕ , a vacío. b) variación de H (altura) del primer pico del TL con el tamaño de grano.

2.- La TL de muestras de turmalina (elbaita, chorlo, verdeita) en presencia de nitrógeno, genera una emisión espúrea, a la que tentativamente se ha denominado adsorcio-luminiscencia, en concordancia con la propia capacidad de adsorción de gases de la misma y la indudable correlación observada entre el fenómeno y la presencia de N_2 . Dicha emisión se detecta en la zona de baja-media temperatura (100-300°C) y aumenta en intensidad con la radiación beta.

3.- Los resultados de TL obtenidos para secciones y muestras molidas de elbaita

ponen de manifiesto sensibles diferencias en el espectro de TL, lo que se traduce en la importancia que sobre el resultado final debe darse el correspondiente método previo de preparación de la muestra.

4.- La intensidad de emisión, para las muestras de elbaita molida, así como la posición de los picos de TL, son variables directamente relacionadas con el tamaño de grano, observándose una tendencia a incrementar la intensidad de los picos y a desplazarse a más altas temperaturas la

posición de los máximos.

5. Bibliografía

- AIKEN, M. J. (1974): *Physics and Archaeology*. Clarendon Press. Oxford.
- BERSHOV, L.V.; MARIROSYAN, V.O.; MARFUNIN, A.S.; PLATONOV, A.N.; TARASHCHARAN, A.N. (1967): Colour centres in lithium tourmaline (elbaita). *Kristallografiya.*, 730-732.
- CALDERON, T.; COY-YLL, R. (1982): Thermoluminescence in elbaita. *Journ. Gemm.*, XVIII, 3, 217-221.
- CALDERON, T.; AGUILAR, M.; COY-YLL, R. (1984): Thermoluminescence from natural calcites. *Journ. Phys. (C)*, 17, 11, 2027-2038.
- CALDERON, T.; RENZO, F.; MARTINI, M.; SIBILIA, E. (1987): Spurious TL in archaeological ceramics: A study of affecting factors. *Nuclear Tracks*. (en prensa).
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1962): *An introduction to the rock-forming minerals*. Longmans. London.
- DUNN, P. J.; APPLEMAN, D.E.; NELEN, J.E. (1977): Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Amer. Miner.* 62, 1121-1124.
- FOIT, F.F.; ROSENBERG, P. E. (1977): Coupled substitutions in the tourmaline group. *Contributions Min. Petrolg.* 62, 109-127.
- JONES, B.G.; CARR, P.F.; CONDLIFFE, E. (1981): Ferrian tourmaline from Bungonia, New South Wales. *Journ. Geol. Soc. of Australia.*, 28, 13-17.

- NASSAU, K. (1975): Gamma ray irradiation induced changes in the color of tourmalines. *Amer. Mineralogist.*, 60, 710-715.
- ROSEMBERG, P. E.; FOIT, F. F. Jr. (1979): Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Amer. Miner.*, 64, 180-186.
- SAITO, K.; ALEXANDER, E.C.; DRAGON, J.C. (1984): Rare gases in ciclosilicates and cogenetic minerals. *Journ. Geophy. Res.*, 89, 7891-7901.
- SMITH, G. (1978): A reassement of the role of iron in the 5000-30.000 cm⁻¹ region of the electronic absorption spectra of tourmaline. *Phys. Chem. Minerals.*, 3, 343-373.
- WHITE, W.B.; MATSUMURA, M.; LINNEHAN, D.G.; FURUKAWA, T.; C. HANDRASEKHAR, B.K. (1986): Absopton and luminescence of Fe³⁺ in single cristal orthoclase. *Amer. Miner.*, 71, 1415-1419.
- ZIMMERMAN, D.W. (1971): Thermo-luminescence dating using fine grains from pottery. *Archaeometry.*, 13, 29-52.

(Aceptado 25 Noviembre 1987)

ESPECTROS DE INFRARROJO EN EL GRUPO DE MINERALES DE LA EPIDOTA

BLANCO FERNANDEZ, M.

Departamento de Geología. Facultad de Geología.
Universidad de Oviedo. 33071 OVIEDO

ABSTRACT.- Nine epidotes have been studied by means of infrared spectroscopy ($400-300\text{ cm}^{-1}$). Although the configuration of the spectra are similar, there are some slight differences in position of the bands, produce by different content in iron and manganese.

According to the spectra the samples should be considered as the more ferriferous monoclinic members of the series. This hypothesis is corroborated by the values of the cell parameters and the results obtained in the chemical analysis.

Key words: Infrared, Epidotes, Parameters, Composition.

RESUMEN.- Se han estudiado nueve muestras del grupo de la epidota con la técnica de espectroscopía de infrarrojo, en el rango de $4000\text{ a }300\text{ cm}^{-1}$. La configuración de los espectros es bastante similar, apreciándose algunas diferencias en la posición de las bandas, producidas por el distinto contenido en hierro o manganeso.

La presencia de algunas bandas a unas frecuencias determinadas, nos lleva a considerar dichas muestras como los miembros monoclinicos y más ferríferos de la serie, corroborándose dicha hipótesis con el valor de los parámetros de la celda y los análisis químicos.

Palabras clave: Infrarrojo, Epidotas, Parámetros, Composición.

1. Introducción

Para poder realizar una buena interpretación del espectro de infrarrojo, es necesario tener en cuenta la estructura de los minerales, establecida por Ito, (1947); Ito et al., (1954); Burns y Strens, (1967); Dollase, (1968, 1971). Los resultados obtenidos por dichos

autores, establecen que en la zoisita, clinozoisita y epidota, el hierro sustituye al aluminio solamente en los octaedros M_3 , mientras que en las epidotas con mayor contenido en hierro, un 12% del total de dicho elemento, puede estar sustituyendo al aluminio en los octaedros del tipo M_1 .

Los espectros de los minerales del grupo de la epidota presentan una gran similitud, siendo muy complejos debido a la presencia de los grupos SiO_4 y Si_2O_7 . Narayanan y Iyer (1977) observan que la mayoría de las bandas de la epidota y zoisita se superponen, lo cual dificulta el análisis del espectro de muestras difásicas. Las sustituciones isomórficas tienden a formar bandas anchas, reduciéndose la resolución del espectro, sin embargo, según Strens (1966); Langer y Schreyer (1969); White (1974); Barer y Klinowski (1979), pueden producirse cambios en las frecuencias vibracionales.

Dentro del grupo de la epidota las sustituciones son casi inexistentes en las posiciones tetraédricas, resultando en consecuencia desplazamientos pequeños en las frecuencias. Esto está de acuerdo con lo afirmado para los filosilicatos por Stubican y Roy (1961).

Según las observaciones realizadas por Sitzia (1970), con la sustitución del aluminio por hierro o manganeso, debido a que se realiza entre iones de la misma carga, con radio iónico distinto, se producen desplazamientos en algunas de las bandas hacia frecuencias más bajas, siendo más evidentes en la serie

clinozoisita-epidota. Una cierta proporción de manganeso puede entrar en una posición octaédrica distinta (Burns y Strens, 1967), lo cual parece quedar reflejado, por la tendencia de la banda de 900 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas en los términos de la serie que son más ricos en manganeso.

Las diferencias espectrales entre zoisitas, epidotas y clinozoisitas, fueron establecidas por Strens (1964); Langer y Raith (1974); Langer y Lattard (1980); y Kodama (1985). Según Langer y Raith (1974), se podría determinar con rapidez el contenido en Fe^{3+} por fórmula unidad en epidotas de composición desconocida, según la posición de las bandas de 3326, 1047, 741, 419 y 363 cm^{-1} .

2. Metodología

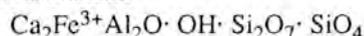
Para el estudio de las muestras se ha utilizado espectroscopía de infrarrojo, midiéndose los espectros en el rango de 4000 a 300 cm^{-1} con un espectrofotómetro Perkin Elmer 577 (Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Oviedo).

La composición química ha sido determinada con una microsonda Cameca M BX (Laboratorio de Investigación de Cristalería Española de Avilés), calculándose los porcentajes en óxidos con las correcciones de Bence y Albee (1968).

La identificación de las muestras se realizó mediante difracción de Rayos-X. El cálculo de las constantes de red se obtuvo a partir de los valores de 2θ utilizando el programa LPLS de la Universidad de Manchester U.K., modificado por Brime.

3. Composición química

La composición química de las epidotas objeto de este estudio, determinada con microsonda muestra una amplia variación en los contenidos en hierro (Tabla 1). Estos resultados se corresponden bien con los términos intermedios del grupo de la epidota, cuya fórmula general puede ser expresada de la siguiente manera:



	66	39	73	32	34	78	88	69	50
SiO_2	37.22	38.08	39.58	38.67	38.59	38.99	39.63	38.57	40.35
Al_2O_3	22.01	22.98	24.05	24.86	24.82	25.14	25.76	24.94	20.54
Fe_2O_3	13.43	12.83	11.96	11.86	11.83	10.96	10.14	8.84	4.07
CaO	22.02	22.56	23.55	22.96	23.35	23.46	23.03	22.45	28.45
MnO	1.29	0.16	-----	0.42	-----	-----	0.23	1.93	5.94
TiO_2	-----	-----	-----	-----	0.19	-----	-----	-----	0.57
Total	95.97	96.61	99.14	98.77	98.78	98.55	98.79	96.73	100.32
a (Å)	8.878	8.915	8.907	8.925	8.929	8.909	8.919	8.910	8.918
b (Å)	5.627	5.626	5.633	5.623	5.641	5.614	5.627	5.620	5.625
c (Å)	10.182	10.183	10.233	10.222	10.218	10.165	10.193	10.177	10.180
(°)	115.43	115.54	115.70	115.67	115.73	115.42	115.61	115.64	115.69
vol.	459.29	460.87	462.62	462.44	463.69	458.79	461.33	459.84	460.24
c/b	1.8096	1.8099	1.8164	1.8182	1.8113	1.8107	1.8115	1.8107	1.8097
a/b	1.5778	1.5845	1.5811	1.5871	1.5828	1.5859	1.5851	1.5868	1.5854

Procedencia de las muestras:

66 = Sagaro (Gerona); 39 = Santa Olalla de Cala (Huelva); 73 = Baja California (México);

32 = Oliva de la Frontera (Badajoz); 34 = Madagascar; 78 = Tibidabo (Barcelona)

88 = Cardes (Infiesto, Asturias); 69 = Costabona (Pirineo Francés); 50 = Pico Costabona (Conflent, Pirineo)

Tabla 1.- Composición química y valores de los parámetros de red de las epidotas.

y que claramente se corresponden con la epidota en sentido estricto, excepto la muestra número 50 que presenta una composición rica en manganeso, más próxima al término pemonita. Sin embargo, identificadas las muestras mediante sus difractogramas y teniendo en cuenta los valores obtenidos para las constantes de la celda unidad (Tabla 1), todas las muestras corresponden a la fase epidota.

4. Discusión de los resultados y conclusiones

En las muestras estudiadas, (Tabla 2 y Figura 1), la posición de la vibración principal de dilatación del grupo (OH)⁻ aparece entre 3340 y 3360 cm⁻¹, identificándose todas las muestras como epidotas, miembros monoclinicos de la serie, en base a los datos dados por Strens (1964); Langer y Raith (1974), quienes establecen que la posición de dicha vibración es para las distintas variedades: 3260 cm⁻¹ en zoisitas, 3345-3365 cm⁻¹ en epidotas y 3326 cm⁻¹ en clinozoisitas.

La aparición de bandas en la región de 2400 a 2800 cm⁻¹ (Tabla 2) indica fuertes enlaces del grupo (OH)⁻. Según Farmer y Palmieri (1975), el agua coordinada con cationes altamente polarizados como aluminio o hierro (III) puede producir una banda intensa, apareciendo a 2900 cm⁻¹ para el aluminio.

En la Tabla 2, se observa la aparición de 3 bandas en esta región excepto en las muestras 34, 88 y 50, en donde aparece una sola banda a 2300 cm⁻¹ que permanece casi constante en todos los espectros, y está relacionada según Langer y Lattard (1980), con la de 3000 cm⁻¹, del grupo (OH)⁻, dando valores próximos al factor teórico $V_{OH}/V_{OD} = 1.3744$.

Las frecuencias de vibración características de los tetraedros SiO₄ son según Sitzia (1970): V₁ a 800 cm⁻¹, V₂ a 500 cm⁻¹, V₃ a 1050 cm⁻¹ y V₄ a 625 cm⁻¹. Dentro de esta misma escala de frecuencias de 1200 a 600 cm⁻¹ aparecen las bandas debidas a los grupos Si₂O₇, siendo esta zona del espectro

66	39	73	32	34	78	88	69	50
3360	3350	3360	3350	3340	3360	3340	3360	3340
2920	2910	2920	2910	----	2920	----	2520	----
2840	2840	2840	2840	----	2840	----	----	----
2330	2320	2340	2320	2420	2320	2320	2340	2320
1100	1100	1110	1100	1110	1100	1120	1130	1130
1070	1070	1070	1070	1075	1070	1075	1080	1080
1030	1030	1030	1030	1035	1035	1040	1050	1050
950	950	950	950	940	950	950	955	955
880	880	880	880	890	860	880	890	890
720	720	720	720	720	710	720	720	720
645	640	650	640	640	640	650	650	650
---	---	----	---	---	---	---	590	590
---	550	550	550	570	570	570	570	570
530	510	510	510	515	510	520	520	520
455	450	450	450	450	450	455	455	455
380	380	395	380	400	395	400	400	400
350	350	350	350	375	350	355	355	355
320	---	330	---	330	320	320	330	330

Tabla 2.- Posición de las principales bandas de absorción en el infrarrojo de las epidotas.

donde se superponen la mayoría de las bandas de zoisitas y los otros miembros del grupo de la epidota.

La polimerización de los grupos SiO₄ formando aniones silicato, tienen un efecto importante apareciendo una nueva banda atribuida a la deformación Si-O-Si entre 550 y 750 cm⁻¹, posición que depende del ángulo Si-O-Si. Las bandas entre 950-1200 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de los oxígenos terminales de los aniones silicato.

En esta región aparecen bandas entre 1120-1130 cm⁻¹ (Tabla 2), no apreciándose como propone Sitzia (1970) tres ápices en las muestras con menor contenido en hierro y mayor en manganeso. Las vibraciones de 1070-1080 cm⁻¹ y 1030-1050 cm⁻¹, como las de 1120-1130 cm⁻¹ (Tabla 2), presentan los valores más altos las muestras con menor contenido en hierro (Tabla 1). Este hecho está de acuerdo con Strens (1964), quien observa una pequeña variación, en las bandas comprendidas entre 1000 y 800 cm⁻¹, relacionada con el contenido en hierro.

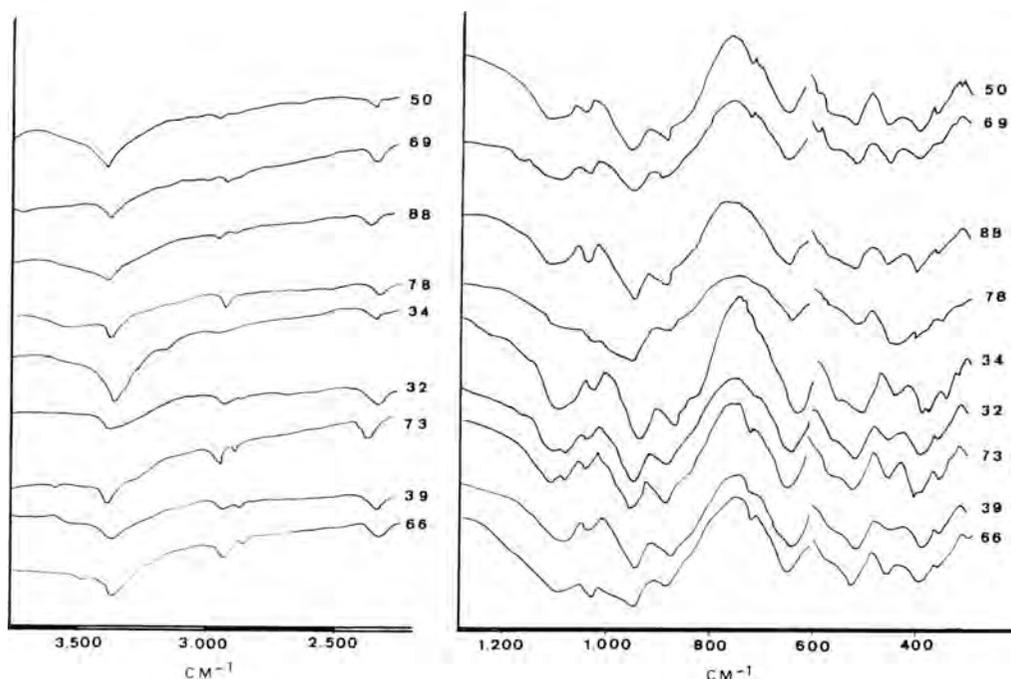


Fig. 1.- Espectros de infrarrojo de las epidotas.

Las vibraciones con mayor constancia frecuencial son las que parecen a 950 y 880 cm^{-1} . Esto está de acuerdo con las consideraciones realizadas por Sitzia (1970), quien propone que la constancia de esta banda se produce, sobre todo, en los términos más ferríferos de la serie. Dicha banda ha sido asignada a los modos de vibración de los grupos $(\text{OH})^-$ por Langer y Raith (1974) y Langer y Lattard (1980). Teniendo en cuenta los resultados de los análisis químicos (Tabla 1), y las consideraciones de Toriumi (1972), se trata de pistacitas, puesto que el hierro oscila entre el 6 y 17% para este tipo de muestras.

La banda en la que se observan mayores variaciones en su valor, es la de 800 - 860 cm^{-1} , y es asignada a las vibraciones de tipo M-O dentro de las cadenas de octaedros.

En el rango de frecuencias de 800 a 300 cm^{-1} aparecen bandas con una buena definición. Se encuentran las vibraciones V_2 a 510 - 530 cm^{-1} y la V_4 a 640-650 cm^{-1} , debidas a los tetraedros SiO_4 . Las vibraciones de 710-720

cm^{-1} son pequeños hombros que se forman en la banda principal (Figura 1). La aparición de estas bandas corresponden a los términos más ferríferos de la serie, ya que en el caso de las ricas en manganeso aparecería a un valor de 680 cm^{-1} (Sitzia 1970).

La existencia de una banda a 590 cm^{-1} en las muestras 69 y 50, con menor proporción en hierro (Tabla 1), hace sospechar que puedan ser clinzoisitas ya que según Clarence, (1975) dicha banda solo aparece en esta especie mineral, sin embargo, identificadas las muestras mediante sus difractogramas y calculados los parámetros y constantes de la red (Tabla 1), dichas muestras son epidotas.

Debido a las pequeñas variaciones observadas en las bandas propuestas por Langer y Raith (1974), consideramos que no es posible su utilización rutinaria para determinar el contenido en Fe^{3+} por fórmula unidad en muestras de composición desconocida.

5. Agradecimientos

Quiero mostrar mi agradecimiento a D.

Ramón Coy (de la Universidad Complutense de Madrid), por haber discutido y revisado el manuscrito; y a Dña. Covadonga Brime (de la Universidad de Oviedo), que puso a mi disposición el programa de cálculo de los parámetros.

6. Bibliografía

- BARRER, R.M.; KLINOWSKI, J. (1979): Order-disorder model of cation exchange in silicates. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 43, 755-766.
- BENCE, A.E., ALBEE, A.L. (1968): Empirical correction factors of the electron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.* 76, 830-864.
- BURNS, R.G.; STRENS, R.G.J. (1967): Structural interpretation of polarized absorption spectra of the Al-Fe-Mn-Cr epidotes. *Min. Mag.* 36, 204-226.
- CLARENCE, K. (1975): Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals. Academic Press, 214-215.
- DOLLASE, W.A. (1968): Refinement and comparison of the structure of zoisite and clinozoisite. *Am. Min.* 53, 1882-1898.
- DOLLASE, W.A. (1971): Refinement of the crystal structure of epidote, allanite and hancockite. *Am. Min.* 56, 447-464.
- FARMER, V.C.; PALMIERI, F. (1975): The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy. Soil Components. V. 2. Inorganic Components. Ed. Springer Verlag 537-670.
- ITO, T. (1947): The structure of epidote $\text{H Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$. *Am. Min.*, 32, 309-321.
- ITO, T.; MORIMOTO, N.; SADANAGA, R. (1954): On the structure of epidote. *Acta Cryst.* 7, 53-59.
- KODAMA, H. (1985): Infrared spectra of minerals. Reference guide to identification and characterization of minerals for the study of soils. *Research Branch Agriculture, Canada, Technical Bull.* 1-197.
- LANGER, K.; LATTARD, D. (1980): Identification of low-energy OH-valence vibration in zoisite. *Am. Min.* 65, 779-783.
- LANGER, K.; RAITH, M. (1974): Infrared spectra of Al-Fe(III)-epidotes and zoisites: $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-p}\text{Fe}_p^{3+})\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_7\text{SiO}_4$. *Am. Min.* 59, 1249-1258.
- LANGER, K.; SCHREYER, W. (1969): Infrared and power X-Ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite, $\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$. *Am. Min.* 54, 1442-1459.
- NARAYANAN, K.T.R.; IYER, A. (1977): Mineralogy of coexisting zoisite-clinozoisite and epidote from Sakarshalli, Kolar, Karnataka. *Jour. of Geol. Soc. of India.* 18, 78-89.
- SITZIA, R.P. (1970): Considerazioni sugli spettri di assorbimento I.R. di alcuni epidote. *Ren. Semin. Fac. Sci. Univ. Cagliari.* 40, 269-278.
- STRENS, R.G.J. (1964): Synthesis and properties of piedmontite. *Nature* 201, 175-176.
- STRENS, R.G.J. (1966): Properties of the Al-Fe-Mn-epidotes. *Min. Mag.* 35, 926-944.
- STUBICAN, V.; ROY, R. (1961): Infrared spectra of layer structure silicates. *Jour. Am. Ceram. Soc.* 44, 625-627.
- TORIUMI, M. (1972): Microprobe study of zoned epidote in the Sanbagawa metamorphic rocks from the Kanto Mountains. *Jour. Geol. Soc. Japan.* 78, 545-548.
- WHITE, W.B. (1974): Order-disorder effects. The Infrared Spectra of Minerals. Ed. Farmer. 87-110.

(Aceptado, 28 Octubre, 1987).

ESTUDIO TERMICO DE PREHNITAS NATURALES

DOMINGUEZ BELLA, S. (*)
GALVAN, J. C.(**) y ALVAREZ, M. A.(**)

(*) Dpto. de Geología. Facultad de Químicas. 11206 PUERTO REAL (Cádiz).

(**) Dpto. de Geología. Facultad de Químicas. Apartado 553. 41080 SEVILLA

ABSTRACT.- A systematic study by X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy of six selected natural prehnites $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ from: Gistaín, Buitrago, Conil, Poona and New Jersey, is presented. The assignment of their principal IR bands have been realized and combined with DTA-TG and MS data. The structural deformations in prehnite are discussed as a function of Fe content (Fe - Al substitution) in octahedral sites. The dehydration of prehnite occurs at high temperature showing two different structural hydroxyls and the reaction may be presented as: prehnite = anortite + wollastonite. This process is also interpreted on the basis of Fe content.

Key Words: Infrared Spectroscopy. Natural Prehnite. Dehydration Process. X-Ray Diffraction. Differential Thermal Analysis.

RESUMEN.- Se presenta un estudio sistemático por IR y DRX de seis prehnitas $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ naturales, de diversas localidades (Gistaín, Buitrago, Conil, Poona y New Jersey) caracterizadas por un diferente contenido en hierro en su análisis por absorción atómica.

La asignación de las principales bandas de absorción de los espectros IR así como los análisis por ATD-TG y MS de las muestras en estudio, permiten comprobar cambios estructurales en la prehnita que dependen de la sustitución isomórfica Fe^{3+} por Al^{3+} en huecos octaédricos. Al mismo tiempo, se comprueba que la deshidratación de la prehnita tiene lugar a alta temperatura (a partir de 715°C) y evidenciando dos conformaciones diferentes para los grupos (OH) presentes en su estructura.

Como resultado de la completa disolución térmica de la prehnita aparecen las fases: anortita + wollastonita. Se discute el proceso de deshidratación en función del diferente contenido en hierro de las muestras.

Palabras Clave: Espectroscopía Infrarrojo. Prehnita natural. Deshidratación. Difracción de Rayos-X. Análisis Térmico-Diferencial.

1. Introducción

El lento progreso observado en la caracterización estructural y química de la prehnita ha sido el resultado de la dificultad en conseguir monocristales y en interpretar su relativa complejidad, su grupo espacial correcto. Los primeros intentos para resolver su estructura son debidos a Gossner and Mussgnug (1931), quienes asignan dos grupos espaciales posibles para la estructura de la prehnita $P2cm$ ó $Pn\bar{c}m$. Nuffield (1943) interpreta sus resultados en base al grupo espacial $Pn\bar{c}m$ sin embargo, como consecuencia de que estos no resultan consistentes con el carácter piroeléctrico de este mineral, concluye que su material de estudio estaba maclado y que el cristal no maclado debe responder a una simetría $P2cm$. Posteriormente, Pen, Chou and Tang (1959) establecen que el grupo espacial correspondiente a las muestras por ellos estudiadas es $Pn\bar{c}m$ y utilizan este grupo en la resolución de su estructura. Preisinger (1965) refina la estructura de una prehnita de Rodautal, Harzbrug, de acuerdo

con el grupo espacial P2cm.

Finalmente, Papike and Zoltai (1967), tras el estudio de muestras de diferentes localidades, establecen que aunque la "estructura promedio" de la prehnita puede definirse en base al grupo espacial Pncm, la mayor parte de los cristales podrían estar compuestos por dominios estructurales con diferente simetría: P2cm y P2/n. La existencia conjunta de estos polimorfos de gran similitud energética, en proporciones diferentes incluso para ejemplares procedentes de una misma localidad, justificaría gran parte de las propiedades ópticas referidas para este mineral (Deer, Howie and Zussman, 1965). El polimorfo Pncm, si existe, podría justificarse en base al resultado de la rotación libre de las capas tetraédricas de la estructura de la prehnita.

Resulta además de especial interés en la interpretación de la cristalquímica de la prehnita, el estudio de la posible distribución ordenada del aluminio en huecos octaédricos, así como su correlación con átomos de hierro presentes en la misma.

2. Estructura de la Prehnita

La prehnita, clasificada como un silicato en capas desde los primeros trabajos de Malcic and Preisinger (1960) responde a la estequiometría: $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{H})_2$ con dos fórmulas químicas por celda unidad. En la figura 1 se presenta la proyección (010) acotada de su estructura, indicando posiciones atómicas y notación de los átomos según Papike and Zoltai (1967). Los átomos de silicio ocupan huecos tetraédricos T1 y T2, cuyas distancias medias T-O refinadas en función del grupo espacial Pncm son: T1-O = 1,62 Å y T2-O = 1,68 Å. Esta diferencia observada hace razonable suponer que el aluminio tetraédrico, presente en la estructura, está confinado en los huecos T2 tal y como propone Smith and Bailey (1963). No obstante, el refinamiento en base a este grupo espacial Pncm no permite deducir el ordenamiento observado para los átomos de aluminio, en las cuatro posiciones tetraédricas T2 disponibles.

Por otra parte, existen tres posibilidades

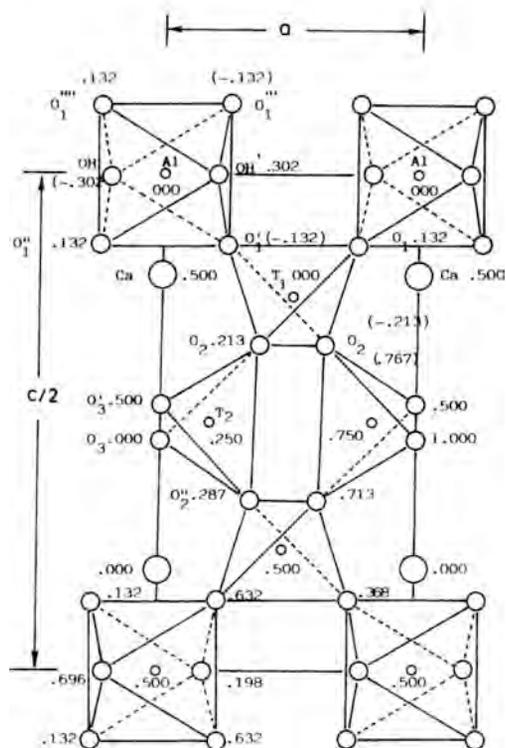


Fig. 1- Proyección (010) de la estructura de la Prehnita. Según Papike and Zoltai (1967).

simétricamente diferentes, para la distribución ordenada de los átomos de Al tetraédricos, que conducen a una reducción de la simetría (Fig. 2) y que concuerdan con los resultados obtenidos por Preisinger (1965) en

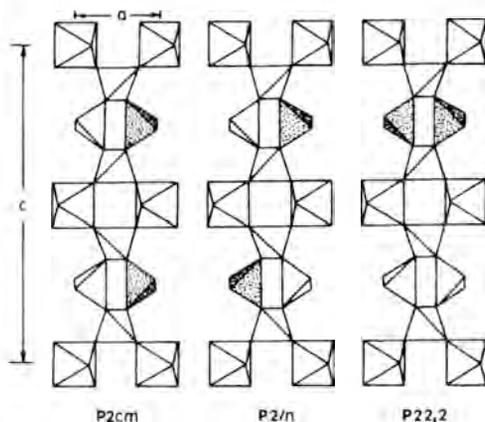


Fig. 2- Esquemas representativos de la distribución ordenada de Al tetraédrico en la Prehnita. Según Papike and Zoltai, (1967).

el refinamiento de una prehnita según el grupo espacial P2cm. El ordenamiento que conduce al grupo espacial P2₂12 no parece posible, en tanto en cuanto que conduce a distancias Al-O-Al inestables para silicatos (Lowenstein, 1954).

El resto de los átomos de Al se distribuyen en coordinación octaédrica, poco distorsionada, formada por cuatro átomos de oxígeno y dos grupos (OH), siendo la distancia media Al - O₆(OH) = 1.93 - 1.91 Å. Estos átomos de Al pueden ser substituidos por Fe³⁺, pero no existe acuerdo en cuanto a la distribución ordenada de Fe³⁺ y Al³⁺ en posiciones M1 de coordenadas (0,0,0) y (0,1/2,1/2) (Martín Ramos et al., 1981).

Finalmente, los iones Ca se encuentran alojados en huecos grandes e irregulares, coordinados a cinco oxígenos y dos grupos (OH). Martín Ramos et al. (1981), justifican la piroelectricidad observada en la prehnita en base a la polaridad en la situación de los átomos de calcio en la estructura.

3. Materiales y métodos experimentales

Para el presente estudio se han seleccionado seis muestras de prehnitas naturales, tras su examen por microscopio, procedentes de diferentes localidades y cuyas características se resumen en la Tabla 1. En esta tabla se presentan las concentraciones, en tanto por ciento, de hierro total y aluminio, determinadas por Espectrometría de Absorción atómica (Perkin-Elmer, mod. 460). Al mismo tiempo, se han realizado estudios de caracterización de todas las muestras por DRX, que han demostrado su alto grado de pureza, no detectándose ninguna otra fase. Los espectros de R-X de las muestras en estudio han sido obtenidos en un equipo Philips: goniómetro PV 1050/81 y microprocesador 1710/00, con anticátodo de Cu (40 KV/20 mA). Se han seleccionado una serie de reflexiones, evitando las de tipo axial, y se les ha aplicado el programa Param de la Biblioteca X-Ray, los datos así obtenidos para los parámetros de la celda se incluyen en la tabla 1.

Los espectros IR de las muestras han sido registrados con un Espectrofotómetro Digilab FTS-IHS, utilizando la técnica convencional de molturado de la muestra en BrK (3 mgrs. de muestra de tamaño menor de 2µ en 300 mgrs. de Brk). Se han registrado los espectros en el rango de frecuencias entre 400 y 3000 cm⁻¹. En algunos casos, los espectros han sido registrados sobre muestras sometidas a vacío (10⁻⁵ torr) y tras un calentamiento de las mismas a diferentes temperaturas y durante dos horas.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD-TG se ha realizado utilizando un aparato Rigaku, mod. PTC-10A; siendo la velocidad de calentamiento de 12°/minuto y los termopares de Pt-Pt/Rh. Se ha partido de 20 mgr. de muestra molida y tamizada a 40µ. Como material de referencia se utilizó alúmina. Los resultados obtenidos por ATD-TG se han completado con un estudio de las muestras por Espectroscopía de Masas MS, utilizando un equipo Spectralab, SX-200, en atmósfera de helio y partiendo de 15 mgr. de muestra. Se ha realizado el calentamiento desde 0° a 1000°C.

4. Resultados

Los diagramas de difracción de Rayos-X, obtenidos para las muestras en estudio, concuerdan con los datos recogidos en la ficha 7-333 de "The Powder Diffraction File" correspondiente a este mineral, no observándose ninguna reflexión extra-grupo espacial, en consecuencia, el refinamiento de los parámetros de la celdilla (Tabla 1) se ha realizado aceptando la hipótesis de una estructura "promedio" de simetría rómbica, grupo espacial Pnmc. Al mismo tiempo, se ha podido comprobar para todas las muestras la presencia sistemática de la reflexión 002 (no datada en la ficha 7-333). Diferentes autores (García-Cervigón et al. 1976) (Martín Ramos et al. 1981) justifican la aparición de esta reflexión en base a la presencia de hierro que substituye al aluminio en huecos octaédricos M1, haciendo variar substancialmente la intensidad.

En la Tabla 2 se resumen los datos del espa-

MUESTRA	PROCEDENCIA	CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	PARAMETROS DE LA CELDA			CONCENTRACION %	
			a	b	c	Fe+Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
M - 1	MADRID (Buitrago)	Ejemplar masivo, transparente con ligeras tonalidades amarillentas.	4,63 ± .02	5,46 ± .03	18,43 ± .02	0,30	23,81
OD - 2	De Occidente de J. gen. E.J. Museo Depdo. Geología Cádiz	Agregados de estructura fibroso-radial, transparente, ligera tonalidad amarillo-verdosa.	4,63 ± .02	5,47 ± .03	18,45 ± .02	0,41	25,02
I - 3	INBA (Pinar)	Agregados con crecimiento radial visible, morfología globular, transparente; tonalidad verdosa muy clara.	4,63 ± .02	5,47 ± .03	18,44 ± .02	0,49	24,27
U - 4	U.S.A. (New York)	Agregados de estructura fibroso-radial, transparente; ligera tonalidad verdosa muy clara.	4,63 ± .02	5,47 ± .03	18,56 ± .03	1,05	26,77
H - 5	HOCICA (Chalchicomula)	Agregados de estructura fibroso-radial, transparente; tonalidad verdosa clara.	4,66 ± .03	5,47 ± .03	18,49 ± .02	2,31	24,99
C - 6	INBA (Pinar)	Agregados de estructura fibroso-radial, transparente; tonalidad verdosa clara, mas intensa que en ejemplares anteriores.	4,64 ± .02	5,47 ± .03	18,51 ± .02	2,48	24,42

Tabla 1.- Descripción y caracterización de las muestras estudiadas.

MUESTRA	% Fe	d _{hkl} (Å)	I/I ₁
M - 1	(0.30)	9.02	16
OD - 2	(0.41)	9.02	22
I - 3	(0.49)	9.02	25
U - 4	(1.05)	9.07	31
H - 5	(2.31)	9.08	37
C - 6	(2.48)	9.12	38

Tabla 2.- Valores de espaciado e intensidad para la reflexión 002 de la Prehnita en función del contenido en hierro.

ciado e intensidad obtenidos para la reflexión 002 en las muestras en estudio; para las demás reflexiones no se han observado correlaciones sencillas con el contenido en hierro y/o aluminio. Cabe señalar la presencia de esta reflexión para concentraciones incluso bajas (0.3%) de hierro, y con intensidades apreciables (16%).

En la figura 3, se comparan los espectros vibracionales IR obtenidos para las prehnitas en estudio, indicando las frecuencias vibracionales (cm^{-1}) a las que aparecen las bandas de absorción. Los modos vibracionales observados pueden separarse aproximadamente en tres regiones, en función de sus unidades fundamentales: grupos (OH), grupos (SiO_4) y cationes octaédricos. Sin embargo, esta separación tan solo es completa en el caso de los modos vibracionales de alta frecuencia ($3,488 - 3,448 \text{ cm}^{-1}$) asignados a oscilaciones de grupos (OH) ($\nu\text{-OH stretching}$). En contraposición, la región comprendida entre 1100 y 600 cm^{-1} es el resultado del acoplamiento de diferentes modos vibracionales; las bandas a $1,084 \text{ cm}^{-1}$, 996 cm^{-1} y 933 cm^{-1} pueden ser asignadas como derivadas fundamentalmente de modos vibracionales "Si-O stretching" y modos "OH-bending" (librational). Los modos vibracionales Al_2OH (librational) de menor frecuencia, deben ser asignados a las bandas a 933 y 873 cm^{-1} .

En función de los datos ya publicados para otros filosilicatos, se pueden asociar las bandas a : 813 , 745 y 670 cm^{-1} con vibraciones de los enlaces Al(tetraédrico) - O,

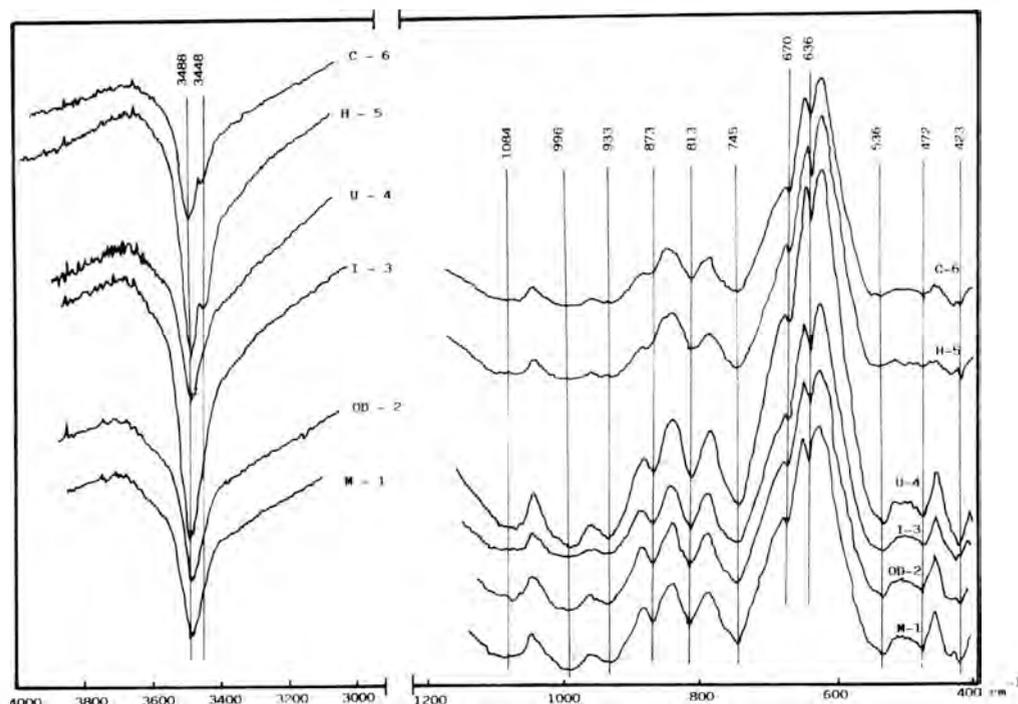


Fig. 3- Espectros IR de Prehnitas.

Al(octaédrico) - O - Si(tetraédrico), Al-O-Al (Serratosa and Hidalgo, 1964; Famer, 1974), se observa un aumento de su intensidad relativa a medida que aumenta el contenido en Al de las prehnitas en estudio, si bien, este aumento no parece directamente correlacionable con el grado de sustitución de Al por Si, como consecuencia de la posibilidad de que el Al ocupe además huecos octaédricos MI. La banda a 636 cm^{-1} puede asociarse con modos vibracionales "OH-libration" y sensible por tanto a modificaciones en huecos octaédricos. Se observa un comportamiento similar a las bandas anteriores.

En la región comprendida entre $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ los modos "Si-O bending" aparecen acoplados con vibraciones de los cationes octaédricos (Al, Fe) y vibraciones de traslación de grupos (OH). La banda a 536 cm^{-1} concuerda con los datos conocidos para modos "Si-O bending" publicados para otros filosilicatos.

Por otra parte, se ha realizado un análisis

térmico diferencial y termogravimétrico de cada una de las prehnitas seleccionadas. En la tabla 3 se resumen las transiciones observadas en sus diagramas TG y en la figura 4 se presentan las gráficas ATD obtenidas para las muestras. Estas, únicamente presentan dos efectos endotérmicos de alta temperatura, entre 740° y 900°C , correspondientes a la pérdida de agua estructural en dos etapas diferentes, y un efecto exotérmico a 980°C ,

MUESTRA	T_A	T_B	T_C	T_D	PERDIDA PESO
M - 1	738	800	---	912	4.4 %
OD - 2	728	787	---	900	4.5 %
I - 3	750	---	838	897	4.6 %
U - 4	780	---	845	909	4.4 %
H - 5	760	---	843	901	4.0 %
C - 6	775	---	840	925	4.38 %

T_A = Temperatura inicio pérdida de peso.

T_B = Temperatura del punto inflexión primer hombro (solo, no observado en muestras M-1 y OD-2).

T_C = Temperatura del punto de inflexión.

T_D = Temperatura final de la pérdida de peso.

Tabla 3.- Transiciones observadas en los diagramas TG de Prehnitas.

resultante de la recristalización de los minerales deshidratados después de la destrucción de la estructura de la prehnita. Los datos obtenidos concuerdan con los ya conocidos para prehnitas.

Se han identificado por espectrometría de masas las pérdidas observadas durante el calentamiento, investigando aquellas posibilidades derivadas de la composición química de la prehnita; tan solo se han observado modificaciones de la línea de fondo para las masas 18 y 44, correspondientes respectivamente a pérdidas de agua y CO₂, esta última muy reducida. En la figura 4 se incluyen los resultados obtenidos para las dos muestras que presentan valores extremos en cuanto a la concentración en hierro. Se observa un comportamiento similar a lo ya obtenido por ATD en lo que se refiere a la presencia de dos grupos OH estructuralmente diferentes.

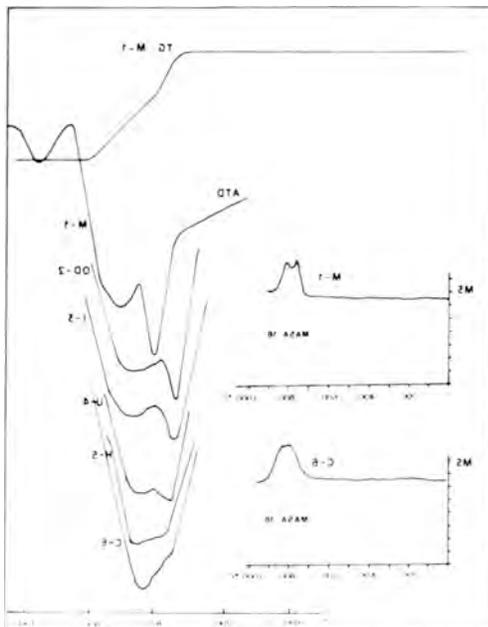


Fig. 4- Diagramas TG, ATD y MS de muestras de Prehnitas con diferentes contenidos en hierro.

Finalmente, se han obtenido los diagramas IR de las muestras, tras su calentamiento a diferentes temperaturas (200, 400, 600, 800 y 930°C) durante dos horas. Del estudio y

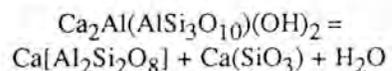
comparación de estos espectros es posible comprobar, que para temperaturas inferiores a 800°C (esta inclusive), no existe ninguna modificación de bandas (ni en frecuencias vibracionales ni en intensidad) con relación a las obtenidas a temperatura ambiente, tan solo se presenta una ligera disminución de las bandas a 3.488 y 3.448 cm⁻¹ (ν-OH stretching), comprobándose en consecuencia, que hasta que no se pierden todos los grupos (OH) no existe modificación en la estructura. A 930°C desaparecen los modos vibracionales de la prehnita, siendo substituidos por bandas muy anchas, sin apenas resolución.

5. Discusión

Tanto los espectros IR como los diagramas ATD-TG y MS obtenidos para estas prehnitas, con diferentes contenidos en hierro, ponen de manifiesto cambios estructurales que dependen al menos, de la entrada progresiva e Fe³⁺ en lugar de Al³⁺ octaédrico.

La deshidratación de la muestra de prehnita MI, con un bajo contenido en hierro, tiene lugar en el intervalo 740-900°C en dos etapas; con todo, en la primera se desprende aproximadamente el 40% del total de la cantidad de agua. Tal carácter de deshidratación, evidencia dos conformaciones diferentes para los iones (OH) de su estructura. Las muestras de prehnita con mayor concentración de hierro, pierden agua en un intervalo más estrecho de temperatura y su diagrama tiende hacia la casi completa confluencia de los dos efectos endotérmicos en uno solo.

Como resultado de la completa disolución térmica de la prehnita en estudio (exotérmico a 960°C, en figura 4) se originan, tras la reorganización estructural de la fase deshidratada, "anortita y wollastonita", puestas de manifiesto en el análisis por R-X de las muestras tratadas. Se puede entonces describir este proceso de manera esquemática por la reacción:



Tan solo se observa una ligera presencia de óxidos de hierro en la muestra C-6, en ningún caso aparecen fases derivadas de SiO_2 , para estas concentraciones de hierro (cristobalita, datada por Rydasheskii et al., 1974). Al mismo tiempo, se comprueba un aumento de la proporción de la fase wollastonita a medida que aumenta el contenido en hierro de las muestras, en contraposición a lo que Rydasheskii (1974) obtiene para concentraciones superiores al 3%.

Los resultados obtenidos por ATD-TG permiten por tanto concluir, que con el aumento del contenido en hierro de las muestras, tiene lugar la equiprobabilidad de dos conformaciones diferentes para los iones (OH). La existencia de dos grupos (OH) diferentes de la estructura de la prehnita, ha sido ya señalada tras la investigación por IR de las muestras. Las bandas de absorción a 3488 y 3448 cm^{-1} indican la presencia de dos grupos (OH) con diferentes energías de enlace (aunque próximas) en la estructura. Estos modos vibracionales bien definidos, parecen ser el resultado de estructuras ordenadas, es decir, determinantes de la distribución ordenada de Al^{3+} y/o Fe^{3+} en huecos octaédricos M1 y en conclusión, su presencia solo puede ser justificada aceptando la hipótesis de Papike and Zoltai (1967), de que las muestras en estudio quedan definidas por dos únicos dominios cristalinos, ordenados en cuanto a la distribución de Al y Fe y con simetrías P2cm y P2/n.

Con el aumento del contenido en hierro de las muestras, disminuye la intensidad de la banda a 3448 cm^{-1} (grupo OH unido a la estructura con mayor energía de enlace) y los espectros parecen evolucionar hacia la definición de un único grupo (OH), indicando con ello la evolución de las dos unidades: P2cm y P2/n hacia un único polimorfo Pncm. La equivalencia de los cuatro grupos (OH) podría justificarse en base a la rotación libre de las capas tetraédricas de la estructura de la prehnita. Por otra parte, hay que señalar que, independientemente de la proporción en la que intervengan estos dos polimorfos, su estabilidad y proporción relativa no se modifica con la temperatura hasta 900°C (para todas

las muestras estudiadas), tal y como se deduce de los espectros IR obtenidos a diferentes temperaturas: no se observa ninguna modificación estructural significativa.

Del estudio de los parámetros de la celda unidad de la prehnita, con diferentes contenidos en hierro (tabla 1) es posible comprobar que con el aumento de la concentración en este elemento, "a" y "b" apenas se modifican, mientras que "c" aumenta notablemente (desde 18.43 a 18.51 \AA). La dinámica observada para los parámetros de la celda en función del contenido en hierro, también resulta coherente con la aceptación de dos dominios estructurales: P2cm y P2/n. Los átomos de hierro entran a formar parte de la estructura substituyendo al aluminio en huecos octaédricos, situados entre capas de $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$. En consecuencia, debe esperarse un aumento del parámetro "c" de la red, mientras que "a" y "b" deben cambiar relativamente poco.

6. Bibliografía

- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. (1965): Prehnite in "Rock Forming Minerals" Vol. 3, John Wiley and Sons. 263-266.
- FARMER, V.C. (1974): The Layer Silicates in "The Infrared Spectra of Minerals". Min. Soc. London. 331-364.
- GARCIA-CERVIGON BELLON, A.; RODRIGUEZ GALLEGU, M. and PEREZ DEL VILLAR, L. (1976): Estudio de la prehnita de origen hidrotermal de Caravaca (Murcia). *Estudios Geol.* 32, 199-224.
- GOSSNER, B. and MUSSGNUM, F. (1931): Röntgenographische Untersuchungen an Prehnit und Lawsonit. *Centralbl. Mineral.*, 1931 A, 419-423.
- LOWENSTEIN, W. (1954): The distribution of aluminium in tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Miner.*, 39, 92-96.
- MALCIC, S. and PREISINGER, A. (1960): Struktur des Prehnits. *Fortschr. Min.*, 38, 45-46.
- MARTIN RAMOS, J.D.; GARCIA-CERVIGON BELLON, A. and RODRIGUEZ GALLEGU, M. (1981): Estudio de una prehnita de Conil. Discusión y

- refinamiento de su estructura. *Revista de la Academia de Ciencias de Granada*. 125-134.
- MCLAUGHLIN, R.J.W. (1957): Other Minerals in "The Differential Thermal Investigation of clays". Min. Soc., London.
- NUFFIELD, E.W. (1943): Prehnite from Ashcroft, British Columbia. *Toronto Univ. Studies Geol. Ser.*, 48, 49-64.
- PAPIKE, J.J. and ZOLTAI, T. (1967): Ordering of tetrahedral aluminium in prehnite $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})_2(\text{OH})_2$. *Am. Miner.*, 52, 974-984.
- PENG SZE-TZUNG; CHOU KUND-DU and TANG YOU-CHI (1959): The structure of prehnite. *Acta Chemica Sinica.*, 25, 56-63.
- PREISINGER, A. (1965): Prehnit-ein Schichtsilikattyp. *Ischem. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 10, 491-504.
- RYDASHESKII, N.S. (1974): X-Ray, Thermal and I.R. Spectroscopy of Prehnites. *Kristallochim Strukt. Miner.*, 118-124.
- SERRATOSA, J.M. and HIDALGO, A. (1964): The IR Spectra of micas in the 1000-650 cm^{-1} region and its dependence on crystal orientation. *Appl. Opt.*, 3, 315-316.
- SMITH, J.V. and BAILEY, S.W. (1963): Second review of Al-O and Si-O tetrahedral distances. *Acta Crystallogr.*, 16, 801-811.

(Aceptado, 22 Octubre 1987)

RAMAN ELECTRONICO EN UN CRISTAL NATURAL DE FLUORAPATITO (ESPARRAGUINA DE JUMILLA, MURCIA)

RULL, F., PRIETO, A.C., MARTIN, F., y MARTIN, B.

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

ABSTRACT.- The Esparraguine of Jumille (Murcia, Spain) is a geological fluorapatite with an important substitution of Ca^{2+} ions by Sr^{2+} , Ce^{3+} and others ions. In this work we will emphasize the usefulness of Raman Spectroscopy as a tool for the characterization of these impurities, i.e. their nature and local symmetry.

Key words: Raman, Fluorapatite.

RESUMEN.- La Esparraguina de Jumilla (Murcia) es un fluorapatito con importantes sustituciones de Ca^{2+} por Sr^{2+} , Ce^{3+} y de otros iones en menor cuantía. En el presente estudio se pone de manifiesto el interés de la espectroscopía Raman en la caracterización de estas impurezas sustituyentes en el mundo mineral, su naturaleza y su simetría local de ocupación.

Palabras clave: Raman, Fluorapatito.

1. Introducción

En este estudio pretendemos la caracterización espectroscópica de ciertas impurezas presentes en algunos cristales de fluorapatito, así como la determinación del papel que desempeñan en la estructura dinámica de dichos cristales.

El cristal estudiado es Esparraguina procedente del indicio minero "La Celia" situado en Jumilla, Murcia (España). Este mineral aparece en rocas volcánicas ultrapotásicas

derivadas de un manto heterogéneo de naturaleza ultrabásica pero altamente enriquecido en componentes incompatibles (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1983). La Esparraguina utilizada es un fluorapatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Fe}_2$, que cristaliza en el sistema hexagonal con grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m} (\text{D}_{6h}^2)$, parámetros de celdilla $a=9.38\text{Å}$ y $c=6.88\text{Å}$, y dos moléculas por celdilla unidad. A su vez, presenta importantes sustituciones de Ca^{2+} por iones Sr^{2+} y Ce^{3+} que alcanzan hasta un 2% y otros sustituyentes de menor trascendencia y cuantía (Rodríguez Gallego y García Cervigón, 1970).

La estructura del Fluorapatito según Young (1974) está condicionada por la coordinación de los iones PO_4^{3-} , apareciendo como consecuencia de dicha coordinación y paralelos al eje cristalográfico c , canales abiertos dentro de la estructura. Una serie de ellos coinciden geoméricamente con la posición que ocupa el eje de simetría rotacional de orden 3, posición ocupada a su vez por los iones Ca^{2+} (I), con $z=0$ y $z=1/2$. Este catión Ca^{2+} (I) está coordinado con 9 átomos de oxígeno pertenecientes a grupos PO_4^{3-} , en ternas al mismo nivel, por encima y por debajo, dando lugar a una coordinación triangular en torno al catión.

La otra serie de canales está centrada a lo largo del eje de simetría 6_3 , coincidente dicha posición con la ocupada por los iones F^- , que a su vez, se sitúan en el plano per-

pendicular con 6 cationes Ca^{+2} (II) coordinados en dos triángulos yacentes en el plano especular. Por tanto tenemos dos familias de cationes Ca^{+2} situados en posiciones cristalográficas distintas y con simetría de posición diferente.

Se han realizado numerosos estudios en relación con la estructura (Young, 1974) y dinámica vibracional (Adams y Gardner, 1974; Griffith, 1970; Rull y López Aguayo, 1983) de fluorapatitos sintéticos o naturales. No obstante en pocos de ellos se encuentran referencias al papel de las impurezas en el espectro vibracional observado (Griffith, 1970).

En este trabajo se pretende profundizar en la interpretación del espectro electrónico de las impurezas de la Esparraguina poniendo de manifiesto, además, el interés de la espectroscopia Raman en la caracterización de impurezas en el mundo mineral.

2. Experimental

La muestra utilizada en este estudio es un monocristal de color amarillo-verdoso pálido, de alta calidad óptica que ha sido tallado en forma de paralelepípedo rectangular, (10x3x3mm), con base cuadrada perpendicular al eje senario. La orientación cristalográfica se ha efectuado a partir de las caras naturales y posterior comprobación con microscopio polarizante. Se ha realizado un análisis químico de la muestra, (Tabla 1), cuyos datos son similares y concordantes con los obtenidos por Rodríguez Gallego y García Cervigón (1970). Se ha realizado un espectro de absorción con un espectrómetro UV-Visible Pye-Unicam (sp-250).

Los espectros Raman se han recogido mediante un espectrofotómetro Jobin-Yvon, Ramanor HG.2S, utilizando como fuente excitatriz las longitudes de onda 488.0nm y 514.5nm de un laser de Ar^+ . Los espectros fueron realizados a 293°K y 10.5°K, estos últimos mediante una unidad de Helio en circuito cerrado "Cryogenic CS-202".

3. Resultados y Discusión

En la Tabla I, se detallan los resultados obtenidos del análisis químico de la Esparra-

ANÁLISIS QUÍMICO	I	II
P_2O_5	43,84	43,91
Fe_2O_3	,10	,10
CaO	42,91	43,01
SrO	7,30	7,10
Ce_2O_3	2,90	2,87
ThO_2	,55	,17
F	3,15	3,15
H_2O^+	,05	,07
H_2O^-	,03	,03

I.-ESTE TRABAJO

II.-RODRIGUEZ Y GARCIA (1970)

FORMULA ESTRUCTURAL: $\text{Ca}_{4,5}\text{Sr}_{0,4}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,01}\text{Th}_{0,01}(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0,98}(\text{OH})_{0,04}$

Tabla. 1- Análisis Químico de Esparraguina de Jumilla (Murcia)

guina. Las impurezas encontradas mayoritariamente son Sr^{+2} , y Ce^{+3} , mientras que Fe^{+3} , Th^{+4} y OH^- están en proporciones mucho menores. En la Fig. 1 presentamos el espectro de absorción en la región UV/Visible, observándose la presencia de una banda continua por debajo de 360nm y cuatro máximos localizados a 518nm, 571nm, 735nm y 794nm respectivamente.

La interpretación de este espectro puede facilitarse por comparación con los observados en cristales de Fluorapatito dopados artificialmente. Así, de los resultados obtenidos por Pappalardo et al. (1983), en Fluorapatitos dopados con Estroncio se deduce que no aparece ninguna transición electrónica en la región del espectro visible, mientras que los resultados obtenidos por Gorobets (1968), muestran que el Fluorapatito dopado con Ce^{+3} posee al menos dos bandas de emisión electrónica localizadas a 365 nm y 540 nm respectivamente. La primera se atribuye a la transición $5d.2D_{3/2,5/2} \rightarrow 4f.2F_{5/2}$, mientras que de la segunda banda solo se destaca el hecho de su desaparición con el incremento de la temperatura.

Estos resultados serían congruentes con el

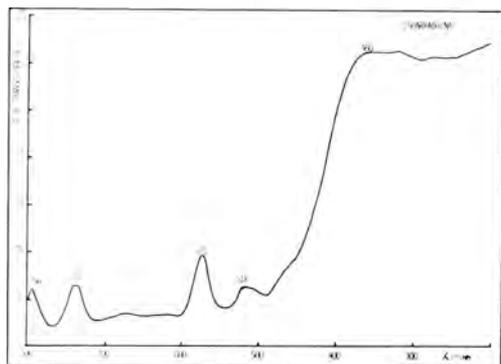


Fig. 1- Espectro de absorción (Pye-Unicam Sp-250 U.V./Visible)

hecho de que es el Ce^{+3} el responsable de la absorción producida en el UV/Visible por debajo de 360 nm y a 518 nm mientras que otras impurezas, de entre las minoritarias, serían responsables de las absorciones observadas por encima de los 518 nm.

En particular el hecho de que la banda situada a 540nm observada por Gorobets (1968) desaparezca a altas temperaturas parece indicar que esta absorción es debida al O^{2-} que probablemente sustituiría al F^- en la estructura (Rebane y Rebane, 1975). El exceso de carga negativa que esto supone quedaría neutralizada por la sustitución del Ca^{+2} (II) por Ce^{+3} (Mackie y Young, 1973; Abdul-sabirov y Kurkin, 1972).

Con el fin de profundizar en estos aspectos, en la Figura 2, se representa el espectro Raman con luz polarizada de la Esparraguina de Jumilla en la región espectral 0 - 1200 cm^{-1} a temperatura ambiente, excitado con un laser de Ar^+ verde ($\lambda_0 = 514.5$ nm), para diferentes componentes del TPD. Esta parte del espectro corresponde a los modos de vibración del cristal y su interpretación detallada ha sido realizada previamente (Rull y López Aguayo, 1983). El cambio de longitud de onda de la fuente excitatriz a 488.0 nm, no altera los resultados obtenidos.

En cambio, si analizamos el espectro observado en la región 1200 - 5000 cm^{-1} tanto, bajo la excitación verde (Fig. 3) como con la

excitación azul (Figs. 4 y 5) vemos que presentan un comportamiento similar en cuanto a que existen en ambos tres bandas principales de origen claramente no vibracional, situadas alrededor de 1600 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} y 3900 cm^{-1} , pero con una estructura muy diferente entre sí. Para obtener información cuantitativa de estos resultados es necesario situar las bandas en su frecuencia absoluta, tal como se muestra en la Tabla II.

Puede verse fácilmente que las frecuencias absolutas se correlacionan exactamente, por lo que se corresponden bien con transiciones electrónicas aunque el espectro observado en luz excitatriz azul (488.0 nm.) muestra una estructura fina cuyo origen radica en el acoplamiento entre la transición electrónica y los modos vibracionales de la red, en particular la vibración de tensión $\nu(F^-M^+)$ donde ($M^+ = Ca^{+2}, Ce^{+3}$) situado aproximadamente a 267 cm^{-1} puede acoplarse con la transición electrónica del catión Ce^{+3} cuando este sustituye al ión Ca^{+2} .

El espectro obtenido a la temperatura de 10.5 °K muestra con más detalle este efecto (Fig. 6), donde se observa además un estrechamiento acusado de las bandas debido a la disminución de anchura de los niveles electrónicos y de la anarmonicidad vibracional. Otro importante aspecto de los resultados obtenidos a esta temperatura es la desaparición de la intensa banda situada a 1600 cm^{-1} con excitación azul y de la que

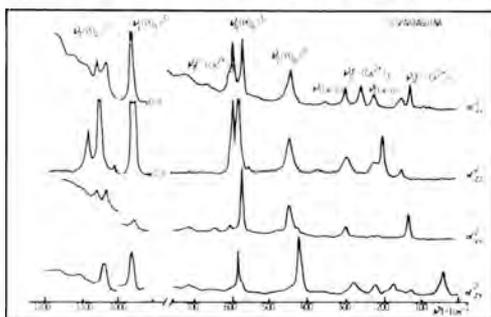


Fig. 2- Espectro Raman de FAp a 293 °K, en la región de 0 - 1200 cm^{-1} , para varios componentes del TDP. Línea excitatriz laser Ar^+ verde: 514.5 nm.

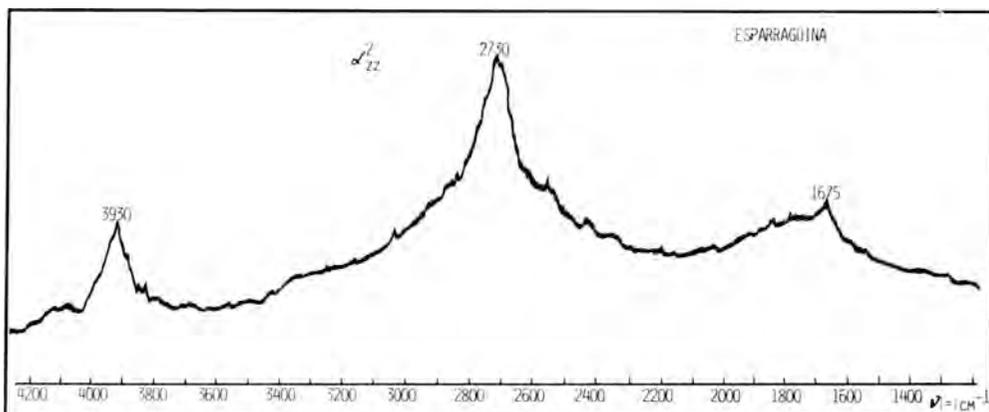


Fig. 3- Espectro Raman de FAP a 293 °K, en la región 1200 - 4200 cm^{-1} . Línea excitatriz laser Ar^+ verde: 514.5 nm.

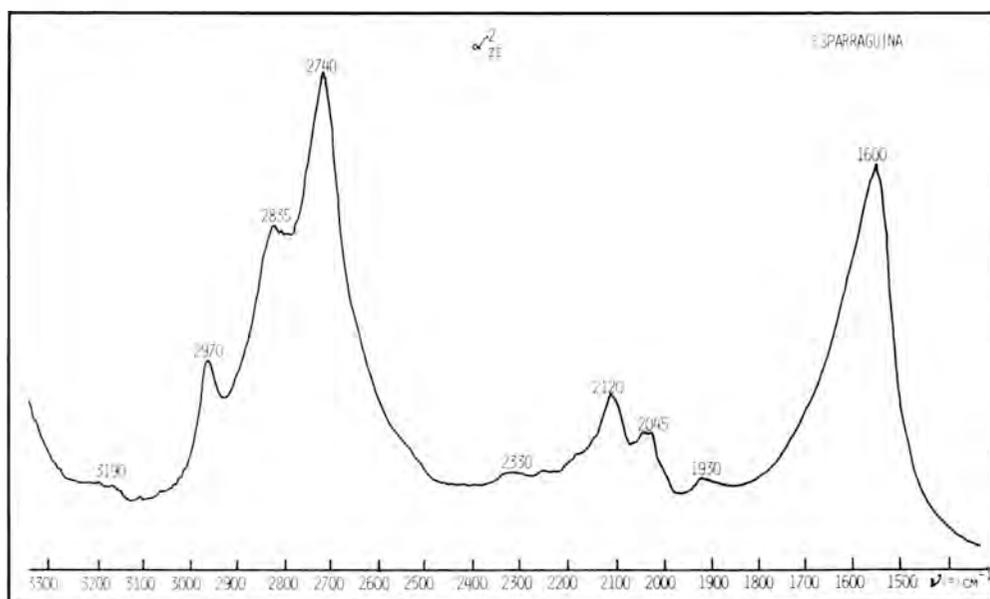


Fig. 4- Espectro Raman FAP a 293 °K, en la región 1300 - 3400 cm^{-1} . Línea excitatriz laser Ar^+ azul: 488 nm.

permanece un residuo menos intenso a $\approx 1675 \text{ cm}^{-1}$. Esto significa que dicha banda no tiene un origen electrónico sino vibrónico y es asignada a una banda caliente.

En la Fig. 7, se presenta el esquema de niveles electrónicos obtenido a partir de las medidas de absorción y difusión, y la atribución propuesta a las bandas experimentales

observadas. En esta figura se han representado los niveles electrónicos con cierta anchura debido a la perturbación de los niveles vibracionales. Ello se traduce en el espectro observado, por un incremento de la anchura o aparición de estructura fina, la cual es el resultado del acoplamiento vibrónico.

Por tanto se deduce que la espectroscopía Raman es una herramienta de gran utilidad

EXCITATRIZ: $1943\text{cm}^{-1} = 514,5\text{nm}$		EXCITATRIZ: $20492\text{cm}^{-1} = 488,5\text{nm}$	
FRECUENCIA		FRECUENCIA	
STOKES (cm^{-1})	ABSOLUTA (cm^{-1})	STOKES (cm^{-1})	ABSOLUTA (cm^{-1})
1675	668	1610	530
2750	999	2740	965
4490	645	3790	599
		4990	645

Tabla. 2- Correlación de frecuencias de máximos, en función de la longitud de onda de la línea excitatriz utilizada.

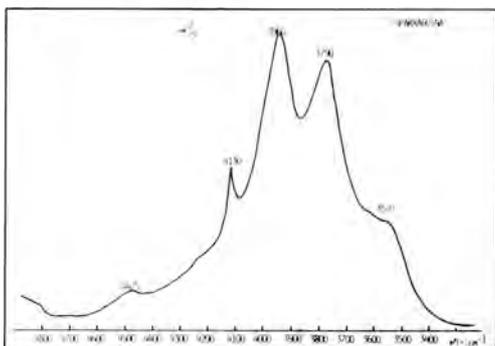


Fig. 5- Espectro Raman de FAp a 293 °K en la región $3300 - 4800\text{cm}^{-1}$. Línea excitatriz laser Ar^+ azul: 488 nm.

no solo para determinar el espectro vibracional característico de una sustancia mineral, en equivalencia con la absorción IR, como es bien conocido, sino también para determinar el espectro característico de

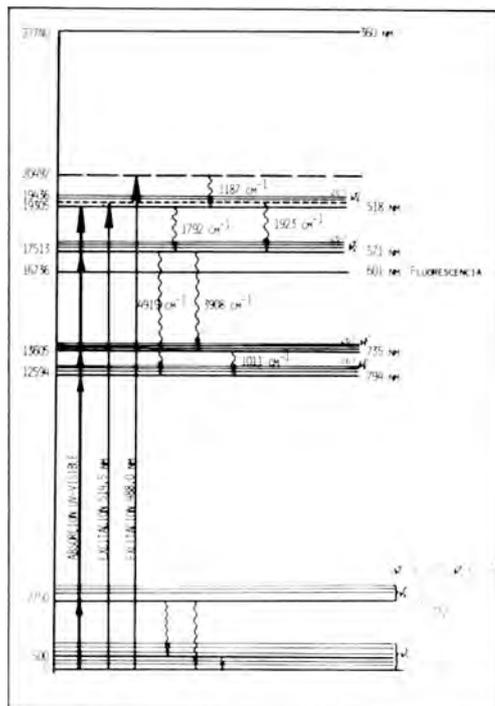


Fig. 7- Transitos entre niveles de Absorción encontrados en la Esparraguina de Jumilla (Murcia).

las impurezas sustituyentes, cuando estas presentan transiciones electrónicas permitidas en el rango de frecuencias utilizado.

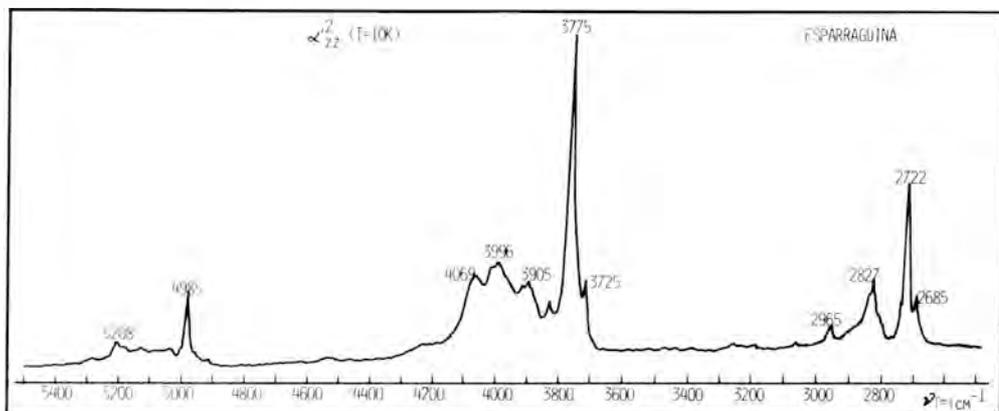


Fig. 6- Espectro Raman a 10.5 °K de FAp, región de altas frecuencias con línea excitatriz laser Ar^+ azul: 488 nm.

4. Bibliografía

- ABDULSABIROV, R. Yu. and KURKIN, I.N. (1972): Parameters of a crystalline field at Ca(II) positions in single crystals of fluorapatite. *Optics and Spectroscopy*, 32, 224-225.
- ADAMS, D.M. y GARDNER, I.R. (1974): Single-crystal vibrational spectra of Apatite, Vanadinite and Minicite. *J.C.S. Dalton*, 4/208, 1505-1509.
- GOROBETS, B.S. (1968): On the Luminiscence of luorapatite activated by Rare-Earth elements. *Optics and Spectroscopy*, 25, 154-155.
- GRIFFITH, W.P. (1970): Raman studies on Rock-forming minerals. Part II. Minerals containing MO_3 , MO_4 , and MO_6 groups. *J. Chem. Soc. (A)*, 286-291.
- LOPEZ RUIZ, J. y RODRIGUEZ BADIO-LA, E. (1983): Mineralogía y geoquímica de las rocas ultrapotásicas (Lamproiticas) del sureste de España. IV Reunión Científica de la SEM. Granada, C.6.
- MACKIE, P.E. and YOUNG, R.A. (1973): Location of Nd dopant in fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$. *Nd. J. Appl. Cryst.* 6, 26-31.
- PAPPALARDO, R.G. WALSH, J. HUNT, R.B. Jr. (1983): Cerium-Activated Halophosphate Phosphors. I Strontium Fluorapatites. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 130, nº 10, 2087-1096.
- REBANE, K.K. and REBANE, L.A. (1975): Luminiscence and spectroscopy of smail molecular ions in crystal. In: Baldassare di Bartolo (Eds.) Optical properties of ions in solids. *NATO advances study institutes series*. Plenum Press, N.Y. Vol. 8.
- RODRIGUEZ GALLEGO, M. y GARCIA-CERVIGON, A. (1970): Estudio cristalográfico y mineralógico de la Esparraguina de Jumilla (Murcia). *Cuadernos de Geología*, 1, 27-30.
- RULL, F. y LOPEZ AGUAYO, F. (1983): Estructura dinámico-vibracional de la Esparraguina de Jumilla (Murcia) por Espectroscopía Raman. IV Reunión Científica de la SEM. Granada, A. 5.
- YOUNG, R.A. (1974): Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites. *Colloques Internationaux C.N.R.S.* 230, 21-39.

(Aceptado, 11 Noviembre 1987).

MINERALOGENESIS DE SALES SULFATADAS- CLORURADAS MAGNÉSICAS EN LA LAGUNA DE ALCAHOZO (LA MANCHA-CIUDAD REAL)

ORDOÑEZ, S.(*), GARCIA DEL CURA, M.A. (**),
MINGARRO, F.(*), y LOPEZ DE AZCONA, M.C.(**).

(*) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas.

U.C.M. Ciudad Universitaria 28040-MADRID

(**) Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. - U.C.M.

Facultad de Ciencias Geológicas. 28040-MADRID

ABSTRACT.- Alcahozo pond occupy the hydrographically lowest area of a closed drainage basin of 9 km², near Pedro Muñoz (La Mancha-Spain). Saline and mud deposits occupy only 0.94 km². This pond may be classified as ephemeral saline lake, with a shallow body of concentrated brine. The brine is of SO₄²⁻ - Cl⁻ - Na⁺ - Mg²⁺ type, and rise 180 g/l in the winter, and the eutonic point, with bischofite precipitation in the summer. Direct rain fall (450 mm/year) and underflow (19 mm/year) are the most important origin of inflow water. Open water evaporation (1024 mm/year) exceed water inflow and it is the only condition which must be met to form the saline pond. Dissolved salts are seasonally recycled, a scarce segregation of less soluble salts related with wind blow erosion of saline muds.

Salt deposition in summer show a rim zoned distribution. The outer zone is occupied by a mud flat with efflorescent crust of gypsum - hexahydrate (epsomite) - (mirabilite) - halite. Between saline mud flat and salt pan there are a blister algal mat with a efflorescent crust of bischofite-mirabilite-gypsum and halite. Inner saline pan deposits are mainly formed by a saline crust (cm) of bischofite and minor hexahydrate and halite. Deposits of clastic sediments in the pond are only related with wind erosion. There are also microwindblown dunes of saline deposits in the inner saline pan.

An approach to physico-chemical model of saline mineral paragenesis is proposed.

Key words: Recent saline sedimentation. Saline pan. Saline mud flat. La Mancha (Spain). Bischofite. Blödite. Hexahydrate. Brines.

RESUMEN.- La Laguna de Alcahozo acumula las aguas de una zona endorreica de 9 km² cerca de Pedro Muñoz (La Mancha-España). Los depósitos lacustres ocupan 0.94 km². Esta laguna puede clasificarse como un lago salino efímero, con un cuerpo somero de salmuera concentrada. La salmuera es del tipo SO₄²⁻ - Cl⁻ - Na⁺ - Mg²⁺ y alcanza 180 g/l de sal en invierno, y el punto eutónico, con precipitación de bischofita, en el verano. Las precipitaciones directas (450 mm/año) y las escorrentia subterránea (19 mm/año) constituyen el principal origen del agua que llega a la laguna. La evaporación en lámina libre de agua (1024 mm/año) excede a la entrada de agua y es la condición que permite que tenga lugar la sedimentación salina. Las sales son recicladas estacionalmente, con una ligera segregación de las sales menos solubles relacionada con la erosión eólica de los sedimentos salinos.

La deposición de sales en el verano muestra una distribución zonal anular. La parte más exterior está ocupada por una plataforma de sedimentos con eflorescencias de yeso, hex-

ahidrita y (mirabilita). Hacia la parte más externa esta plataforma se cubre por una delgada costra (mms) de yeso-hexahidrita (epsomita) - (mirabilita) - halita. A continuación, hacia el interior aparece un anillo de unos 20 m de anchura de velos algáceos con eflorescencias de bischofita - mirabilita - yeso y halita. En la parte central coexiste, junto con una salmuera muy concentrada, una costra salina (cms) formada fundamentalmente por bischofita y en menor proporción hexahidrita y halita. Los sedimentos terrígenos que se encuentran asociados son de origen eólico. Son también comunes las acumulaciones de sales de origen eólico.

Se propone un modelo físico-químico para explicar la paragénesis salina formada en la laguna.

Palabras clave: Sedimentación salina actual. Lago salino. La Mancha (España). Bischofita. Blöedita. Hexahidrita. Salmuera.

1. Introducción: Geomorfología

La Laguna de Alcahozo se encuentra situada en la Llanura Manchega, en el término municipal de Pedro Muñoz (límite de la provincia de Ciudad Real con cuenca), en la cota 664 m. en la época en que se realizó el presente estudio (años 1982, 1983 y 1984) aparecía acotada como Reserva Social de Aves Acuáticas.

Su cuenca de recepción es difícil de determinar con exactitud, dado el escasísimo relieve de la zona y la proximidad de otras pequeñas lagunas (Manjavacas y Laguna Pequeña de Alcahozo), no obstante las observaciones fotogramétricas que hemos realizado nos permiten afirmar que dicha cuenca no supera los 9 km². A grandes rasgos se puede decir que esta cuenca formaría parte de la Cuenca del Záncara, encontrándose a una altura muy similar a la del cauce de dicho río, con frecuencia estivalmente seco, en la zona.

El lecho de la laguna presenta una superficie máxima de zona cubierta por las aguas, en la época en que se realizó el estudio, de 0.86 Km². si bien la superficie de los sedimentos lacustres existentes es de 0.94 Km².

No aparece directamente relacionada con un sistema aluvial, como ocurre con la mayoría de las lagunas situadas en la cuenca del Cigüela (Zona de Alcázar de San Juan - Villafranca) Ordoñez et al. (1984). Es notable la escasez de sedimentos fluviales asociados a esta Laguna, lo que denota la escasa importancia que ha tenido la escorrentía superficial.

Pérez González (1982) atribuye a esta laguna una posición morfológica de "Fondo de Dolina". Nosotros pensamos en una génesis mixta kárstica-hidroecólica para la depresión en la que se asienta esta laguna. Esta afirmación se basa en los siguientes datos de observación: el carácter de los escarpes de sus zonas marginales (Fig. 1), así como su proximidad a afloramientos mesozoicos (anticlinal de Mota del Cuervo), como base del origen kárstico, y la disposición de la dirección mayor de la depresión en relación con los vientos dominantes en la zona sería la base para considerar la influencia eólica. Hay que hacer constar que en los sedimentos de la laguna se observan estructuras eólicas (lineaciones, montículos, rizaduras) que muestran una dirección del viento que las generó coincidente con la dimensión mayor de la laguna.

La laguna presenta, de forma natural, un pequeño afluente, con unos depósitos detríticos asociados muy pequeños, sobre el que se ha ejercido una acción antrópica transformadora que puede afectar al equilibrio hidrogeológico y sedimentológico de esta laguna, ya que altera su primitiva cuenca de recepción y puede llevarla a una desalinización más o menos completa, tal y como ha sucedido en la vecina laguna de Manjavacas.

En cuanto a la situación geomorfológica general de la laguna (Fig. 1), podemos decir que "rompe" la llamada "Superficie Superior de la Llanura Manchega" definida en 1982 por Pérez González. Dicha superficie se desarrolla en esta zona sobre materiales terciarios y plio-cuaternarios difíciles de delimitar crono-estratigráficamente, predominantemente carbonáticos, si bien hay que hacer constar que la mayor parte del carácter carbonático de estos materiales es de origen edáfico, correspondiéndose con horizontes edáficos

ESQUEMA GEOMORFOLOGICO

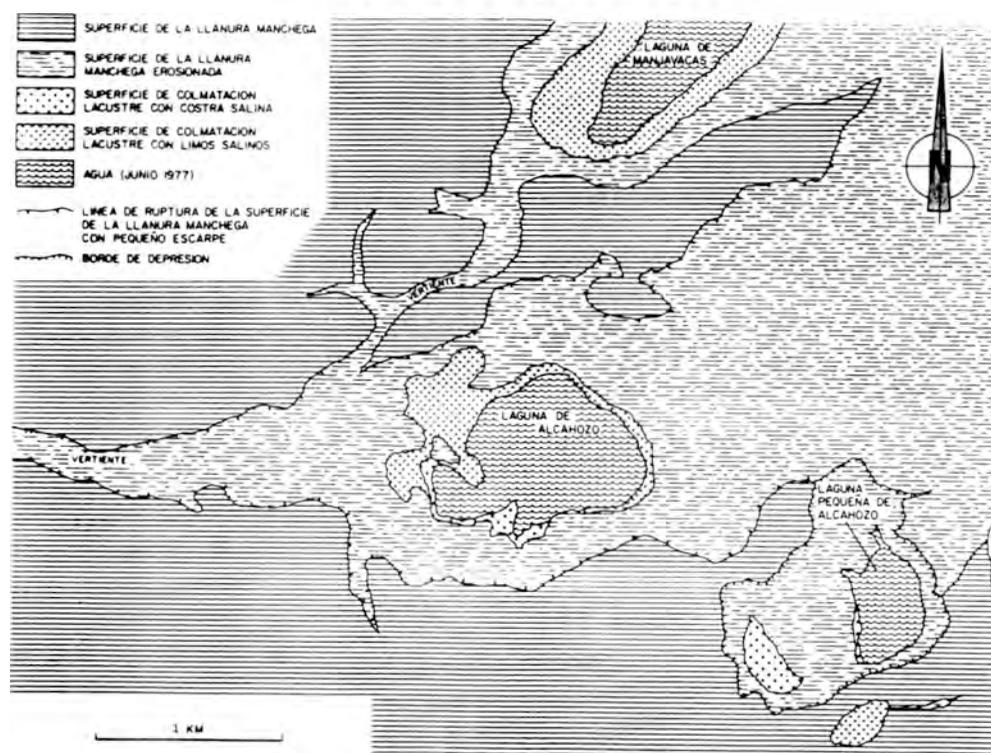


Fig. 1- Esquema geomorfológico.

para-actuales y fósiles de acumulación de carbonatos. Horizontes que presentan diversos grados de madurez, por lo que podemos hablar de "costras calcareas" con facies desde pulverulentas a laminares, incluyendo en algunos casos facies pisolíticas e incluso brechoides.

2. Climatología

El clima de la zona, determinado según los datos del observatorio de Las Pedroñeras para el período 1971-1982, siguiendo el esquema de Thornthwaite es DB¹sa', semiárido, mesotérmico con exceso moderado de agua en invierno y evapotranspiración estival menor del 48% anual.

El valor medio de las temperaturas máximas absolutas para la época estival de dicho período es de 38.6°C, correspondiendo el valor máximo al 8 de julio de 1982 (41.6°C).

La media de las temperaturas mínimas absolutas para el período invernal es de -8.3°C, siendo el valor mínimo -18.5°C (correspondiente al 5 de diciembre de 1971). Durante cinco meses se alcanzan temperaturas inferiores a 0°C y en muchos años este período se amplía a 7 meses (meses de abril y octubre). (Fig. 2).

Las precipitaciones medias anuales para este período fueron de 452,7 mm. Para el período 1957-1969 dichas precipitaciones fueron de 440 mm. La media de las precipitaciones estivales (meses de Julio, agosto y septiembre) fué de 68.5 mm, existiendo años como 1973 en que no hubo precipitaciones.

3. Metodología

La Laguna fué muestreada en la primera quincena de julio y segunda quincena de diciembre durante los años 1982, 1983 y 1984

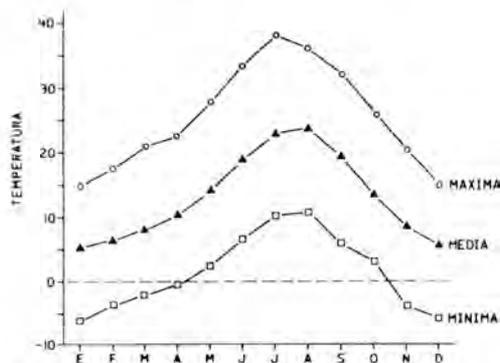


Fig. 2- Valores medios de las temperaturas mensuales. Período 1971-1982.

(fechas correspondientes respectivamente al máximo estiaje y máximo volumen de agua estadísticos de años anteriores). En el muestreo de invierno pudo recogerse agua, cuyos datos analíticos aparecen en Ordoñez et al. (1985) y cuya evolución se refleja en la Fig. 3. En los muestreos de verano, la salmuera residual tenía una concentración de

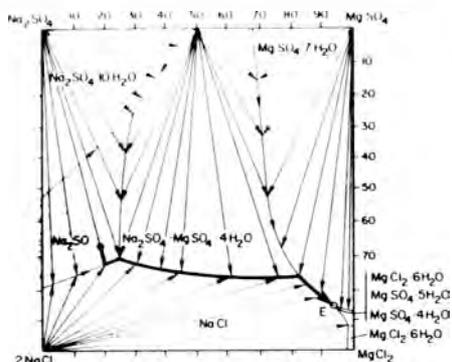


Fig. 3- Evolución teórica de la salmuera de composición media.

sales tan alta, que éstas precipitaron parcialmente durante su traslado (bischofita y kiescrita, determinadas a una temperatura de 22°C), lo cual desaconsejó su análisis, de por sí problemático debido a la alta viscosidad de la salmuera.

La temperatura mayor observada en la salmuera sobre el terreno corresponde al muestreo de julio de 1984, durante el cual presentaba una temperatura de 49°C, siendo

la temperatura ambiente de 32°C (a las 11 h. a.m.). En el invierno, junto con las aguas se pudieron muestrear las eflorescencias de la anteplaya. En los veranos se realizaron muestreos radiales de los sedimentos de la laguna: tomándose muestras de las eflorescencias de la anteplaya de las costras desarrolladas sobre la playa así como de las sales que aparecían sobre material algáceo (velos "blister" y costras rugosas) y de las acumulaciones cristalinas en contacto con la salmuera.

Estas muestras fueron estudiadas por difracción de rayos-X, molidas con su humedad natural, a las 48 horas después de haber realizado el muestreo (a una temperatura ambiente de 22°C-28°C). Ocho días más tarde, después de secarlas en el laboratorio a la citada temperatura ambiente, fueron nuevamente estudiadas por difracción de rayos X. Fueron los difractogramas primeramente citados los que sirvieron para identificar las sales presentes, pues en los segundos difractogramas se observaron transformaciones minerales muy patentes sobre las fases hidratadas.

Los filosilicatos fueron estudiados en la fracción insoluble en agua destilada en aquellas muestras que no contenían yeso, y en la fracción insoluble en solución acuosa de CIH al 5% en aquellas muestras que contenían yeso.

4. Sedimentos lacustres

Los sedimentos de este tipo de lagunas son muy sensibles al tiempo, de ahí que no deba faltar la referencia a los años en que se hizo el estudio, ya que estamos ante un lago efímero, cuya existencia como tal es función de las precipitaciones anuales, que representa, como el resto de las lagunas o humedales manchegos un punto de equilibrio hidrogeológico muy susceptible a la sobreexplotación del acuífero así como a cualquier transformación antrópica del drenaje superficial (excavación de cauces,...).

Esta laguna se puede describir como una playa-lake continental con una anteplaya-

playa alta (situada 0.5 m por encima de la superficie actual de la laguna), que representa una superficie de colmatación lacustre, heredada de épocas de mayor pluviosidad y que en la actualidad presenta eflorescencias salinas milimétricas y algunas acumulaciones eólicas salinas en época veraniega (la hemos denominado "superficie de colmatación con limos salinos" Fig. 1). A unos 40-50 m del punto más externo existe un cinturón algáceo (velos blister) de unos 20 m de anchura que también muestra eflorescencias salinas, debajo del tapiz algar aparece una capa decimétrica de materia orgánica, más rica hacia su muro en detritos, de origen eólico, procedentes de su entorno.

El resto de la laguna (zona que aparece cartografiada en la Fig. 1 como superficie de colmatación lacustre con costra salina (playa baja) y prácticamente la totalidad de la zona cartografiada como agua sobre las fotografías aéreas de junio de 1977) es una superficie cubierta por una costra salina sin estructura

mineralógica de esta costra está fuertemente influenciada por la temperatura. En algunos puntos se observan pequeñas masas residuales de salmueras con cristales de sal dispersos en ellas. La composición mineralógica de cada uno de estos términos sedimentológicos se observa en la Fig. 4. Los difractogramas correspondientes al muestreo de 1984, son los que muestran una mayor variabilidad, ellos han servido como base para la realización de la Fig. 4. En los veranos de 1982 y 1983 el mineral predominante en la costra salina, así como el que estaba en contacto con la salmuera era blöedita. La parte superficial de las costras salinas suele desprenderse del resto, dando unas estructuras muy características que en planta presentan diseño poligonal.

En el invierno de los años citados (tercera semana de diciembre) el agua cubría prácticamente toda la zona cartografiada en la Fig. 1 como agua y como superficie de colmatación lacustre con costra salina, siendo su profundidad igual o menor de 0.5 m. Sobre

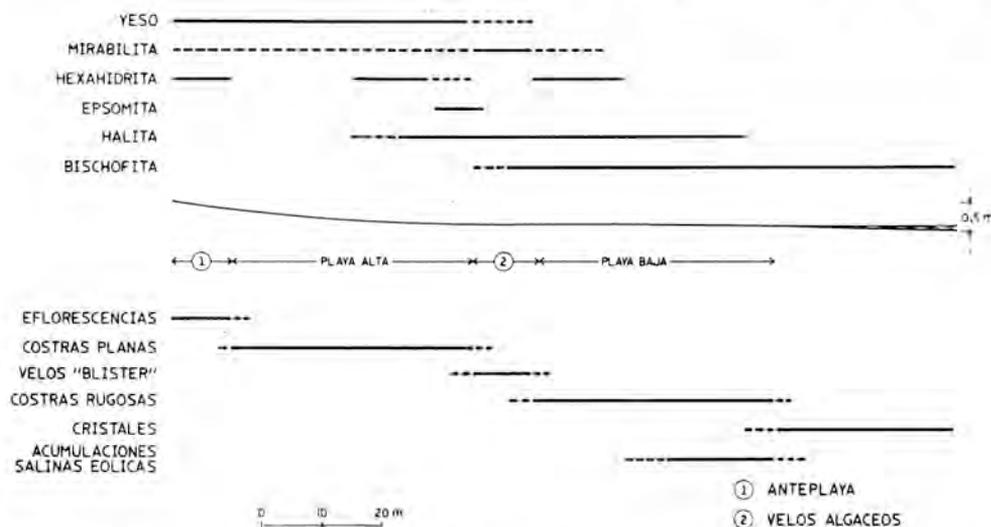


Fig. 4- Distribución de los diferentes minerales y depósitos salinos (julio 1984).

interna, blanca, de 20 a 30 cms. de grosor (similar a la que Hardie et al. (1979) definen como puffy saline crust), con algunos engrosamientos del orden de 1 cm. interpretables como pequeñas acumulaciones eólicas de las sales más secas. La composición

la zona de playa alta aparecían eflorescencias salinas (fundamentalmente yesíferas) que llegaban a alcanzar valores máximos de unos pocos mms (menos de 1 cm), que reflejaban una estructura poligonal infrayacente relacionada con grietas de desecación (dry-mud

flat de Hardie et al. 1978), con indicios dispersos de plantas halofitas. La sucesión florística existente en esta laguna fué determinada en 1975 por Cirujano, siendo publicada posteriormente (Cirujano 1980 a y b y 1981). Bajo el agua se observaba la presencia, en las zonas marginales, de velos algáceos; está clara por tanto la existencia de procesos de disolución estacionales que explica la gran influencia que el drenaje puede tener en la desalinización de estas lagunas en particular.

En la fracción detrítica de los sedimentos lacustres predominan los granos de cuarzo con altos valores de redondez (moda 0.9 de la escala de Powers) para aquellas fracciones superiores a 1-2 ϕ , y valores de esfericidad modales de 0.7 según la escala de Powers. Son granos de cuarzo blanco, con superficie totalmente mate, accesoriamente aparecen granos de cuarzo de color rosado con las mismas características texturales. Las fracciones menores que la antes citada, de más baja redondez y esfericidad, son ricas en cuarzo hialino. Indicios de granos de caliza, de tonos blanquecinos, aparecen también en estas fracciones detríticas.

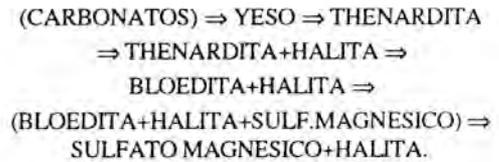
Los filosilicatos presentes, estudiados previa concentración, son ilitas, cuyo índice de cristalinidad (Kubler 1968) coincide con el de los filosilicatos de las rocas del entorno, lo que demuestra que no han sufrido grandes transformaciones durante su permanencia en el actual medio lacustre. Solamente hemos detectado una ligera alteración de la ilita que origina en ella un comportamiento de tipo esmectítico. Esta detección ha surgido del estudio comparado de algunos agregados orientados de muestra natural, obtenida como se describió en el apartado de metodología, con los correspondientes A.O. tratados con etilenglicol y con los A.O. sometidos a tratamiento térmico, según la metodología expuesta por Holtzapffel (1985).

5. Mineralogénesis

El estudio hidroquímico de las aguas de invierno de la laguna, tomadas durante tres años permite establecer una secuencia teórica de evaporización (Fig. 3) en base a los dia-

gramas cuadrangulares de Valiashko (Ordoñez, 1985).

Esta secuencia teórica sería:



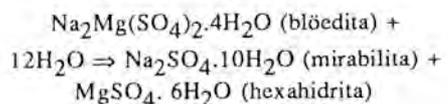
La última paragénesis citada se encontraría en el punto eutónico.

La concentración de las aguas es tal que la evaporación de 1 metro de espesor de salmuera puede originar casi 17 cms. de espesor de sales, entre las que el yeso y la halita representarían la mitad, siendo la otra mitad mirabilita, hexahidrita, bischofita y halita.

La comparación de esta secuencia teórica de precipitación con la observada por nosotros pone de manifiesto una cierta disarmonía, ya que la base sulfatada sódica presente nunca es thenardita, sino mirabilita y por otra parte, y fundamentalmente el último verano en el que se realizó este estudio (1984) no encontramos en ningún momento indicios del mineral blöedita.

Según Borchert & Muir (1964) y Braistch (1971), la bloedita es un mineral primario en lagos sulfatados sódicos y se disuelve incongruentemente con precipitación de mirabilita a temperaturas por encima de 24.5°C.

Los datos físico-químicos de Risacher y Fritz (1984) permiten estudiar el equilibrio politermal entre la bloedita y la mirabilita-hexahidrita de acuerdo con la siguiente reacción:



Planteadas las reacciones de disolución de las diferentes sales minerales que intervienen en la reacción y conocidos los valores del

logaritmo de la constante de equilibrio de estas reacciones para diferentes temperaturas (t), pK_B^t , para la bloedita, pK_M^t para la mirabilita y pK_H^t , para la hexahidrita, se pueden establecer las variaciones de la constante de equilibrio (K_{DI}) para la reacción propuesta y de este modo definir la influencia de la temperatura y de la actividad del agua (a_{H_2O}) sobre el equilibrio, la a_{H_2O} se puede considerar, a todos los efectos, relacionada con la salinidad, de acuerdo con la fórmula de Helgeson (1969) (op. cit. in Al Droubi 1976).

$$\log a_{H_2O} = -0.0078 \cdot \sqrt{\pm} \cdot m \cdot \phi$$

donde $\sqrt{\pm}$ representa la carga de los iones de la solución, m la concentración de la solución y ϕ el coeficiente osmótico, que varía muy ligeramente con la fuerza iónica en la solución y con la temperatura.

La fórmula que relaciona la constante de equilibrio de la reacción con los valores de las pK_x^t tomadas de la tabla I, se basa en la relación que permite escribir:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K$$

siendo ΔF° la variación de la energía libre de la reacción y R la constante de los gases perfectos, T la temperatura absoluta en $^\circ K$ y K la constante de equilibrio de la reacción.

A partir de esta ecuación se puede escribir que la energía libre de la bloedita:

$$\Delta F^\circ_{\text{bloedita}} = 2\Delta F^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} + 2\Delta F^\circ_{\text{Na}^+} + \Delta F^\circ_{\text{Mg}^{2+}} + 4\Delta F^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - RT \ln K_B$$

y ésto para cada uno de los minerales que intervienen en la reacción de transformación bloedita \leftrightarrow mirabilita + hexahidrita, lo que nos permite escribir:

$$\Delta F^\circ_{\text{bloedita}} = \Delta F^\circ_M + \Delta F^\circ_H - \Delta F^\circ_B - 12\Delta F^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

y de aquí:

$$\Delta F^\circ_{DI} = -RT (\ln K_M + \ln K_H - \ln K_B)$$

por tanto:

$$K_{DI} = \frac{\Delta K_M \cdot K_H}{K_B}$$

lo que nos permite escribir:

$$K_{DI} = \frac{1}{(a_{H_2O})^{12}}$$

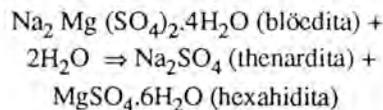
y de aquí:

$$a_{H_2O} = \left[\frac{K_B}{K_M \cdot K_H} \right]^{1/12}$$

y expresado en forma de pK_x^t :

$$a_{H_2O} = 10^{pK_B^t - pK_M^t - pK_H^t / 12}$$

Para temperaturas del orden de $50^\circ C$ y $a_{H_2O} < 0.86$, muy altas para los valores normales de una salmuera saturada en halita (≈ 0.74) puede hipotéticamente alcanzarse la situación teórica de génesis de mirabilita y anhídrita, a partir de bloedita. Si la ecuación de equilibrio planteada fuese:



la constante de equilibrio, por análogas consideraciones a las anteriormente expuestas podría escribirse como:

$$a_{H_2O} = 10^{pK_B - pK_T - pK_H / 12}$$

y para temperaturas entre $25^\circ C - 50^\circ C$ y $a_{H_2O} > 0.62 - 0.50$ las fases estables pueden ser thenardita-hexahidrita.

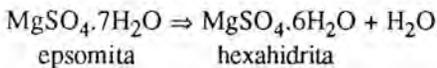
Por lo tanto puede ser la temperatura de la salmuera una buena justificación de la ausencia de bloedita. la mirabilita puede aparecer en el proceso de enfriamiento, sub-

siguiente al muestreo, por hidratación de thenardita.

En consecuencia la hexahidrita y mirabilita identificadas en la playa asociadas con yeso, no son si no un testigo de la presencia de blöedita en etapas relativamente tempranas de la cristalización.

Una importante cuestión dentro de la mineralogénesis es la explicación de la presencia de hexahidrita, cuando el mineral de sulfato magnésico más estable por debajo de 75°C es la epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Los datos termodinámicos de la tabla 1, nos permiten plantear la siguiente ecuación:



y escribir:

$$K_{EH}^t = 10^{pK_E^t - pK_H^t}, \quad a_{H_2O} = K_{EH}^t$$

esta ecuación nos permite afirmar que para a_{H_2O} menores de 0.77 y a temperaturas del orden de 50°C (nosotros llegamos a medir en la laguna hasta 49°C en el seno de la salmuera), la fase estable es la hexahidrita.

En cuanto a la bischofita, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, es un mineral relativamente raro y generalmente de origen secundario. Ha sido identificado por Sedelnikow (1958) (op. cit. in Braistch, 1971), en charcas aisladas en el golfo de Kara Bogaz (Mar Caspio).

Esta discusión sobre la mineralogía de las sales nos permite, a modo de corolario, establecer un planteamiento que puede ser útil para futuras investigaciones:

a) Las sales, y sobre todo aquellas que presentan varias fases con diferente estados de hidratación son muy metaestables pudiendo, con pequeñas variaciones en la concentración (secado) que influyen en la a_{H_2O} o en la temperatura (la diferencia de temperaturas entre el campo y el laboratorio), cambiar la fase.

b) Las sales dobles pueden disolverse incon-

	00 C.	250 C.	500 C.	750 C.	1000 C.	
BISCHOFITA	4,60	4,45	4,23	3,97	3,67	TERMOFILICA
BLOEDITA	-2,13	-2,35	-2,73	-3,70	-3,73	TERMOFILICA
EPSOMITA	-1,98	-1,88	-1,89	-1,98	-2,12	TERMOFILICA
HALITA	1,48	1,57	1,61	1,61	1,37	MESOFILICA
HEXAHIDRITA	-1,60	-1,64	-1,78	-1,97	-2,20	TERMOFILICA
MIRABILITA	-2,60	-1,23	-0,16	0,68	1,35	CRIOFILICA
THENARDITA	-0,33	-0,29	-0,35	-0,47	-0,64	MODERADAMENTE TERMOFILICA
YESO	-4,70	-4,63	-4,68	-4,81	-5,01	MODERADAMENTE TERMOFILICA
ANHIDRITA	-4,19	-4,39	-4,67	-5,00	-5,36	termofilica

Tabla 1.- Valores de Log. K (adaptado de Risacher & Fritz, 1984).

gruentemente, como es el caso de la blöedita, pudiendo, en función de los mismos parámetros que en caso anterior, obtenerse fases derivadas de la sal doble.

c) La modelización físico-química de los procesos constituye un test de obligada referencia, no como demostración de una hipótesis, sino como una condición necesaria para sustentarla.

d) Las secuencias deposicionales teóricas, además, se modifican por el carácter abierto de los procesos naturales, que hacen que el proceso evaporítico sea complejo, así en las eflorescencias salinas de la parte exterior de la antepaya se superponen sales depositadas por evaporación y aquella movilizadas por el viento (recuerdese la cantidad y características de los terrígenos que se encuentran asociados a las sales y las estructuras de erosión y acumulación cólica en los depósitos salinos).

6. Modelo de funcionamiento de la laguna

Los datos climáticos, tomados para el periodo 1971-1982, en la estación meteorológica de Las Pedroñeras, nos permiten establecer un modelo de funcionamiento de la laguna.

El balance de agua en suelo refleja (Fig. 5) un fuerte déficit durante los meses de julio, agosto y septiembre, existiendo solo desagüe durante los meses de abril y mayo, en este último muy débil, con un valor anual medio de 19 mm., lo que, teniendo en cuenta la superficie de la cuenca drenada 9 Km², da unos valores de 0.171 Hm³, sensiblemente inferiores a los aportes directos de las aguas de lluvia, que se pueden cifrar en 0.423 Hm³, que corresponden a una altura media de agua de 0.423 m..

La evaporación de la lámina de agua libre en la laguna puede estimarse en función de la evapotranspiración potencial, mediante la ecuación de Penman (cita en Fleming, 1975). Los valores obtenidos son del orden de 1.024 mm/año, tomando como base los datos climáticos de Las Pedroñeras. Por lo

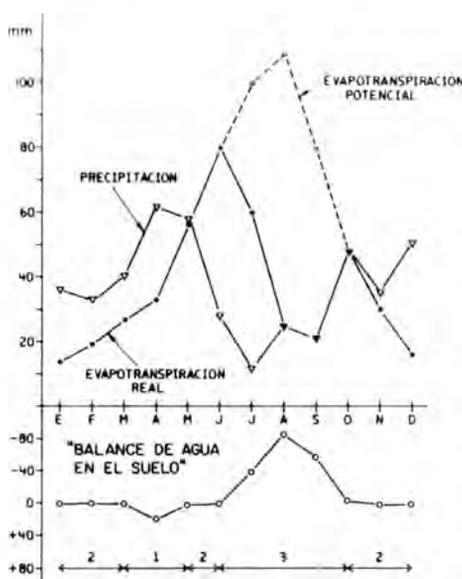


Fig. 5- 1. Escorrentía a las lagunas (<19 mm/año). 2. Precipitación directa (450 mm/año). 3. Evaporación lámina de agua (>500 mm/año).

tanto la evaporación puede explicar perfectamente la precipitación de las sales durante el verano, hasta la total desecación de la laguna.

El ciclo anual de la laguna puede resumirse tal y como aparece en la Fig. 6 durante los meses de octubre a abril las sales (eflorescencias, costras salinas..) se disuelven en su totalidad, quizá durante el invierno se puede producir un depósito de sales criofílicas (durante los días fríos de los meses de noviembre-febrero), pensamos que ésto se puede producir en los días fríos y secos. El aire puede arrastrar mirabilita, aspecto éste que puede explicar la baja cantidad de sulfato sódico, que puede ser parcialmente segregado del ciclo por este procedimiento.

El aporte de aguas de escorrentía, como se ha señalado, es escaso, y contribuye poco a la alimentación de la laguna. Durante los meses de junio a septiembre los procesos de evapotranspiración y evaporación de la lámina de agua alcanzan su apogeo. En las zonas emergidas se forman eflorescencias salinas por exudación y evaporación por bombeo con menos intensidad, debido sobre

EVOLUCION DE LA SALMUERA

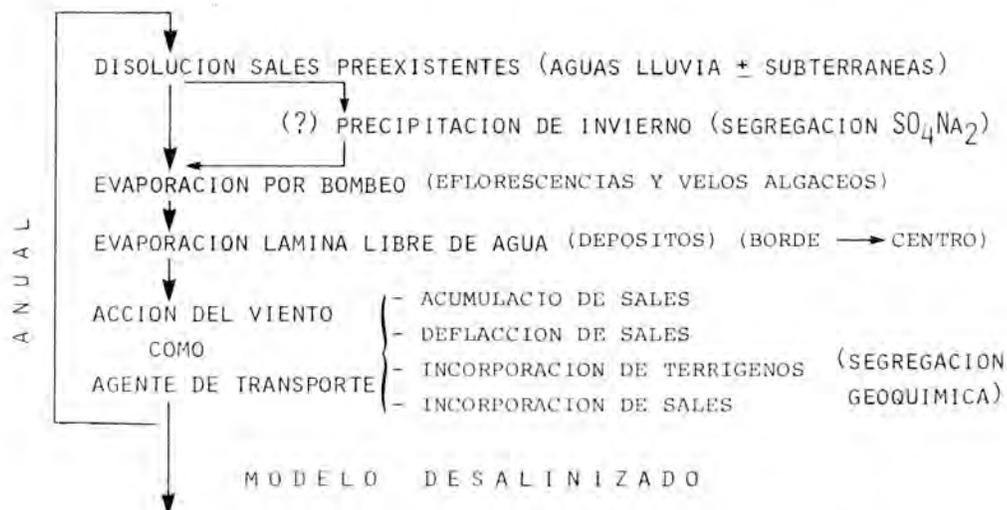


Fig. 6-Modelo hidroquímico de funcionamiento de la laguna.

todo a la impermeabilidad de los materiales. En la misma época, es decir, desde junio a septiembre, la lámina de agua, que apenas alcanza los 50 cms. de cota máxima, desciende, dejando en el fondo costras salinas, débiles y quebradizas en la parte alta, y gruesas, rugosas y sobre materia orgánica (velos algales) en la parte baja. Al final una salmuera en su punto eutónico ocupa el centro de la laguna coexistiendo con la costra.

El viento, aunque no ha podido ser evaluado por carecer de datos en la zona, provoca movilización de sales secas produciendo auténticos torbellinos de sales y aporta terrígenos a las lagunas. En cierto modo produce una distribución de las sales y, es de suponer, que una cierta segregación, sobre todo de las fases más insolubles, pudiéndose hablar de una cierta "metamorfización" de la salmuera por erosión eólica de las fases minerales primeras de la secuencia de precipitación.

Si la laguna estuviese abierta, circulando las aguas durante la etapa de inundación, es muy posible que en unos pocos años la laguna dejaría de precipitar sales, tal y como describió Calderón (1888) para un caso

similar.

7. Bibliografía

- AL-DROUBI, A. (1976): Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. Sciences Géologiques, Mem., 46, 177 pp.
- BRAISCH, O. (1971): Salt deposits, their origin, metamorphism and deformation of evaporites. Van Nostrand Co. London. 338 pp.
- BORCHERT, H. y MUIR, R.O. (1964): Salt deposits. The origin, metamorphism and deformation of evaporites. Van Nostrand Co. London. 338 pp.
- CALDERON, S. (1888): La salina de Puente-Piedra. *Actas de la Soc. Esp. de Hist. Nat.* XVII, 72-83.
- CIRUJANO, S. (1980 a): Estudio florístico ecológico y sintaxonómico de la vegetación higrofila de la Submeseta Sur. Tesis Doctoral. Facultad de Biología. U.C.M. 379 pp.
- CIRUJANO, S (1980 b): Las lagunas Manchegas y su vegetación I. *An. Jardín Botánico de Madrid.* 37, 155-191.

- CIRUJANO, S. (1981): Las lagunas Manchegas y su vegetación II. *An. Jardín Botánico de Madrid*, 38, 187-232.
- FLEMING, G. (1975): Computer simulation techniques in Hydrology. Elsevier. New York. 333 pp.
- HARDIE, L.A.; SMOOT, J.P. y EUGSTER, H.P. (1978): Saline lakes and their deposits: a sedimentological approach. In: Matter and Tucker (eds.). *Modern and ancient lake sediments*. Spec. Publ. of IAS. nº 2. Diackwell Sci. Pub. Oxford. 7-42.
- HOLTZAPFFEL, T. (1985): Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. S.G.N. Pub. nº 12 Villeneuve d'Ascq. 136 pp.
- KUBLER, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*. 2, 385-397.
- ORDOÑEZ, S. (1984): Las Salmueras. *Investigación y Ciencia*. 88, 18-28.
- ORDOÑEZ, S.; MINGARRO, F.; GARCIA DEL CURA, M.A. y LOPEZ DE AZCONA, M.C. (1983): Sedimentológica e hidroquímica de lagunas castellano-manchegas: cuencas del Cigüela y del Záncara. *Comunicaciones X Congreso Nacional de Sedimentología*. Menorca, 1. 53-1. 56.
- ORDOÑEZ, S.; GARCIA DEL CURA, M. A.; MINGARRO, F. y LOPEZ DE AZCONA, M. C. (1985): Datos hidroquímicos (1980-84) de lagunas saladas castellano-manchegas: Cuencas del Cigüela y el Záncara. *Primer Congreso de Geoquímica*. Soria. 169-170.
- PEREZ GONZALEZ, A. (1982): Neógeno y Cuaternario de la Llanura Manchega y sus relaciones con la Cuenca del Tajo. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Geológicas. U.C.M. 787 pp.
- RISACHER, F. y FRITZ, B. (1984): Estimation des variations en fonction de la température des produits de solubilité des principaux sels des milieux évaporitiques. *Sci. Géol. Bull.*, 37, 229-237.

(Aceptado, 11 Noviembre 1987).

LOS MARMOLES DEL PIRINEO ORIENTAL Y SU UTILIZACION EN EPOCA ROMANA

ALVAREZ PEREZ, A.

Departamento de Geología. Universidad Autónoma de Barcelona
08193- BELLATERRA

ABSTRACT.- Related to the wide use of marble by the roman culture as ornamental material a study of several quarries placed in the eastern Pyrenees is carried out. In order to characterize marbles of different geographical locations and their identification in the archeological sites, different samples have been analysed by optical and chemical methods.

Key words: Marble, Pyrenees, petrological data, statistics.

RESUMEN.- En relación con la amplia utilización, por parte de la cultura romana, de los mármoles como materiales de ornamentación, se lleva a cabo el estudio de diversos yacimientos situados en los Pirineos orientales. Se analizan las muestras por métodos químicos y ópticos y se intenta la caracterización de los mármoles de distinta procedencia geográfica, en orden a su posible identificación en los yacimientos arqueológicos. Los datos analíticos son sometidos a métodos estadísticos de discriminación y separación de poblaciones.

Palabras clave: Mármoles, Pirineos, datos petrológicos, estadística.

1. Introducción

Diversos materiales, procedentes del Pirineo, fueron utilizados con profusión por los romanos, sobretodo en época tardía, cuando la llegada a Roma de materiales procedentes de Grecia y Asia Menor comenzó a resultar difícil y problemática, a causa del deterioro de las comunicaciones. Existen centros de

producción perfectamente localizados, cuyos materiales se difundieron con cierta amplitud por los dominios del Imperio. Así, por ejemplo, los mármoles explotados en las cercanías de la ciudad de Saint Beat, a orillas del río Garona, en el Departamento francés del Alto Garona y muy cerca de la actual frontera con España (Pieri, 1966). Parecido es el caso de la ciudad de Aubert, cerca de Saint Girons, en el Alto Ariege, donde se extraía una caliza del Devónico, de color negro vetado de blanco, denominada "bianco e nero antico" (Gnoli, 1971). La caliza "griotte, también del Devónico, en sus variedades roja y verde, era explotada en Campan, en el Pirineo francés (Gnoli, 1971).

Otros materiales fueron empleados de un modo más restringido, normalmente dentro del ámbito de influencia de una ciudad o de una ruta comercial. Su explotación a veces se prolonga más allá de la época romana, como sucede en Elna, cuya catedral medieval está construida con mármoles procedentes de los montes Alberes, en el Pirineo oriental, los mismos que ya habían sido utilizados por los romanos. Lo mismo ocurre con el monasterio de Saint Bertrand de Comminges, donde fueron utilizados los mármoles procedentes de Saint Beat.

En la vertiente sur del Pirineo se plantea un problema parecido. Se sabe que en lugares de los valles de Arán y de Bohí y en la cabecera del río Esla existieron termas romanas. Ello

plantea la necesidad que tuvieron los romanos de utilizar los materiales más asequibles, dada la dificultad de acceso a dichas zonas.

En todos estos lugares existen formaciones de mármoles que, aunque no sean de excelente calidad, pueden ser de gran utilidad si se emplean en áreas cercanas al lugar de explotación.

En este trabajo se pretende caracterizar algunos de estos materiales para intentar delimitar la extensión geográfica donde fueron utilizados. También se pretende fijar los posibles criterios de diferenciación según las diversas procedencias geográficas. Puede ayudar el hecho de que todos ellos pertenecen a una misma unidad estructural y proceden de sedimentos de la misma época geológica, el Devónico.

Las muestras analizadas proceden de yacimientos localizados en Benasque (1), Sain Beat (2), Arties (Valle de Arán) (3), Mas Carol (Ceret) (4) y Cala Montjoi (Roses) (5), (Fig. 1).

2. La Geología y las canteras de mármol

Para dar una mayor representatividad al trabajo, se han considerado algunos yacimientos situados en la parte central de los Pirineos. Los últimos estudios consideran dividido el Pirineo en tres zonas principales, con características estratigráficas y estructurales específicas: zona Vasco-Beamesa al oeste; Navarro-Languedociana al centro y Catalana al oeste (Bilotte 1979).

Los Pirineos constituyen un orógeno de doble vertiente, siendo ambas disimétricas, es decir, las zonas estructurales del norte no son homólogas a las zonas situadas al sur. Según Jaffrezo (1977), de sur a norte se pueden distinguir:

a) zona sud-pirenaica, con materiales mesozoicos y eocénicos, proveniente de un deslizamiento de los materiales que formaban la covertera de la zona axial.

b) zona axial, formada por materiales paleozoicos.

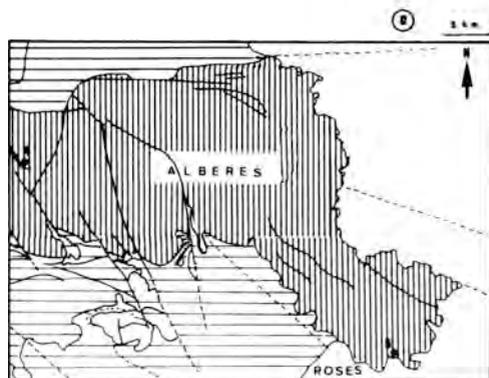
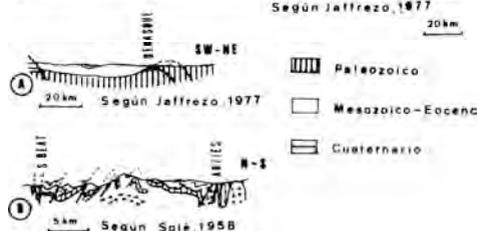
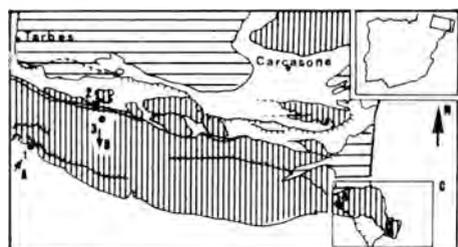


Fig. 1- Esquema geológico de los Pirineos orientales y situación de los yacimientos de mármol estudiados en el trabajo: 1-Benasque; 2-Saint Beat; 3-Arties; 4-Mas Carol y 5-Cala Montjoi.

c) zona nord-pirenaica, muy replegada en la que el substrato paleozoico cabalga sobre terrenos de la covertera, que abarcan desde el Primario hasta el Cretácico.

d) zona sub-pirenaica, formada por terrenos del Cretácico Superior y del Eoceno y está delimitada al sur por el cabalgamiento de los materiales de la zona nord-pirenaica (Fig. 1).

Los materiales de Benasque provienen de terrenos metamórficos incluidos dentro de la formación Rueda, integrada en la fácies denominada de Sierra Negra (IGME 1972), que abarcan la totalidad del Devónico Inferior y que están estructuralmente controlados por

un frente de cabalgamiento intrapaleozoico (figura 1a). Los mármoles forman capas delgadas alternantes con esquistos y pizarras. Su color varía de gris, más o menos oscuro, a blanco, su grano es muy fino y su composición es fundamentalmente calcárea. En conjunto se hallan muy replegados. En esta zona no se han localizado, por el momento, posibles canteras que hubiesen sido explotadas por los romanos.

En Saint Beat las canteras romanas, algunas de ellas conservadas hasta nuestros días, se hallan situadas a lo largo del contacto entre la zona nord-pirenaica y la zona axial, en niveles limitados por el accidente frontal nord-pirenaico y el accidente de Barousse, situado más hacia el sur (Pierrot y otros 1978) (figura 1b). El metamorfismo ha desarrollado una importante formación de mármoles, con un porcentaje variable de componentes dolomíticos, y son, por lo general, de grano grueso.

A escasa distancia, y relacionados con los anteriores, se encuentran los mármoles de Arties, en el Valle de Arán, y que fueron utilizados, con toda seguridad, en la construcción y adorno de las termas romanas allí existentes, pero de las que apenas se conservan restos arqueológicos. Se hallan localizados en un pequeño afloramiento, tipo skarn, y son de composición calcárea y de tamaño de grano bastante grueso. Más tarde, en época medieval, también se utilizaron en la construcción de la iglesia del pueblo.

En la parte más oriental de los Pirineos, tocando al Golfo de León, abundan las capas de calizas metamórficas, que se hallan dispuestas en lentejones de potencia y dimensiones muy variables y que alternan con los materiales esquistosos del paleozoico. De momento se han estudiado los materiales más cercanos a Empúries que corresponden a los mármoles que afloran en Cala Montjoi, en la Bahía de Roses (figura 1c) y los mármoles de Mas Carol, cerca de Ceret (Francia), relacionados con el emplazamiento del macizo de Canigó y del denominado Roc de France (figura 1c) y que fueron utilizados en la ciudad de Elna.

3. Estudio óptico

Al margen de su procedencia geográfica, el estudio de las muestras en lámina delgada permite establecer diversos tipos de mármoles, teniendo en cuenta sobre todo la composición mineralógica y el tipo de metamorfismo.

a) La mayoría de mármoles presentan textura granoblástica con una gran variedad en el tamaño y forma de los granos.

Los mármoles con tamaño de grano más fino proceden de Benasque y de Roses y observados en lámina delgada son muy parecidos entre sí. Los granos poseen bordes muy redondeados y forma bastante alargada que patentiza una marcada esquistosidad de flujo (Figura 2) que puede dar origen a bandas paralelas formadas por granos de diverso tamaño. El cuarzo es más o menos abundante y se presenta en pequeños cristales redondeados residuales de la roca originaria, aunque también puede formar nódulos radiales de calcedonia de neoformación. A veces aparecen vetas de calcita recristalizada mezclada con granos de cuarzo. Los mármoles de Roses, a diferencia de los procedentes de Benasque que tienen un tamaño de grano muy homogéneo, contienen un mayor porcentaje de cristales grandes con muy poca deformación. Algunos materiales de Benasque son de grano medio, con desarrollo de abundantes formas poligonales intensamente macladas y

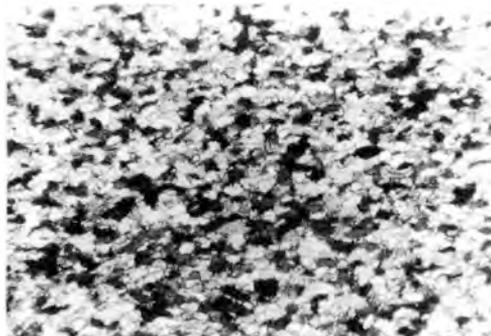


Fig. 2- Muestra 5346 (Benasque). NC 100x. Mármol de grano muy fino, con ligera esquistosidad de flujo marcada por el alargamiento de los granos.

ligeramente deformadas y con muestras de orientación incipiente de los granos. Sin embargo, macroscópicamente son más fáciles de distinguir, pues los mármoles de Benasque son de color gris con abundantes venas de colores más oscuros y se hallan muy replegados, siendo los mármoles de Roses de color blanco amarillento bastante uniforme.

Los mármoles de este grupo, procedentes de Mas Carol, tienen un tamaño de grano muy uniforme y, en general, están bastante bien recristalizados. Como minerales accesorios principales contienen micas y cuarzos (Figura 3).

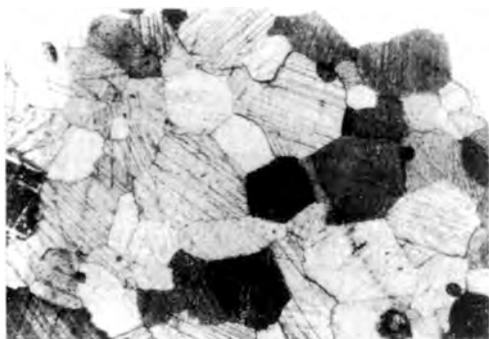


Fig. 3- Muestra 5974 (Mas Carol). NC 100x. Mármol de aspecto granoblástico, muy recristalizado y tamaño de grano muy homogéneo.

Por su parte los mármoles de Saint Beat y los de Arties, lugares geográficamente muy cercanos, presentan caracteres muy diferenciados. Los primeros son altamente dolomíticos mientras que los de Arties son predominantemente calcáreos. Los granos de los mármoles de Saint Beat son de forma poligonal muy marcada, con abundantes maclas y con exfoliaciones que se muestran en líneas muy finas y mejor desarrolladas en el centro del cristal que en los bordes del mismo, el tamaño de grano es heterogéneo y los minerales accesorios (cuarzo y micas) son escasos (Figura 4). Los segundos presentan gran cantidad de granos de tamaño grueso con maclas y líneas de exfoliación muy deformadas (Figura 5).

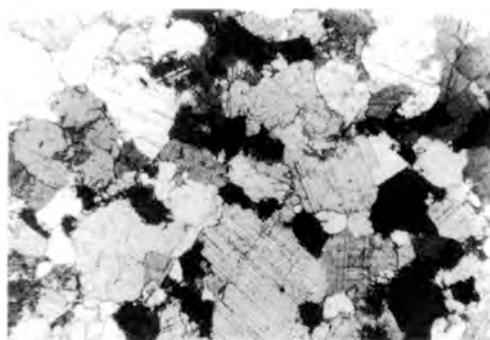


Fig. 4- Muestra 5181 (Saint Beat) NC 100x. Mármol de aspecto granoblástico con un elevado porcentaje de dolomita que cristaliza en granos de bordes marcadamente rectilíneos. Las líneas de exfoliación aparecen muy finas y bien marcadas.

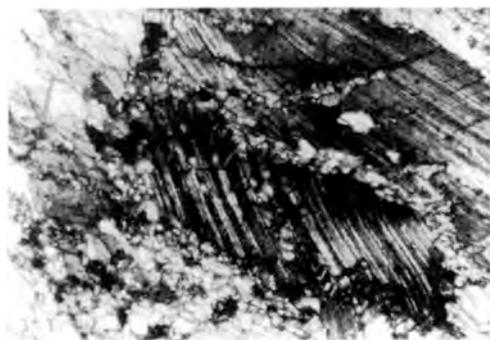


Fig. 5- Muestra 5844 (Arties) NC 100x. Deformaciones originadas durante un retrometamorfismo que ha actuado en algunas zonas del Pirineo y ha originado una microgranulación local de la calcita.

b) Los mármoles de composición dolomítica, observados al microscopio, ofrecen un aspecto muy peculiar que permite identificarlos fácilmente. Los componentes dolomíticos, con solo polarizador, presentan un aspecto poco transparente y dan la sensación de cristales "muy sucios". Con polarizadores cruzados el color de interferencia, gris de primer orden, aparece anormalmente oscurecido y opaco. Además muestran una marcada tendencia al idiomorfismo en los componentes y en ellos abundan las maclas, muy regulares y anchas, y las exfoliaciones (Figura 6). Se han encontrado en Roses y en Saint Beat.



Fig. 6. Muestra 5958 (Mas Carol). NC 100x. Aspecto que presentan los mármoles de composición predominantemente dolomítica. Los colores de interferencia aparecen anormalmente muy oscuros y opacos. Se observa una marcada tendencia a dar formas rectangulares por parte de los cristales de dolomita.

c) Algunos mármoles han soportado un metamorfismo retrógrado y tienen los granos de calcita deformados y alargados y, en la separación entre los granos de gran tamaño, abundan granos muy pequeños indicadores del retrometamorfismo. Las muestras proceden de diversos lugares y son muy parecidas entre sí.

4. Análisis químicos

Los elementos minoritarios analizados son: Zn, Cu, Ag, Fe, Mn, Sr. Los mayoritarios Ca y Mg, importantes para determinar la composición del mármol y fijar su carácter calcáreo o dolomítico, no han sido considerados en el análisis discriminante.

El análisis se ha efectuado por medio de Absorción Atómica y se ha utilizado un aparato de la marca Perkin-Elmer, modelo 703. De cada muestra se han preparado dos disoluciones, con cantidades aproximadas de 1 gr. y 0.5 gr. Los resultados han sido, en general, muy coherentes, con una dispersión de valores aceptable. En las tablas I a V se han indicado solamente los valores promedios expresados en ppm.

5. Análisis estadístico

A los valores cuantitativos de los elementos

Muestra	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5181	11	0	24	73	303	147	98
5182	12	8	14	60	150	18	55
5183	17	9	10	83	475	41	62
5184	20	9	29	41	124	117	82
5185	230	8	15	56	102	137	67
5186	39	10	11	51	104	55	75
5187	7	12	28	41	68	25	113
5188	29	13	17	80	296	45	316
5189	12	10	17	75	81	27	125
5190	10	11	18	72	174	41	177
5191	8	11	16	58	113	17	270
5192	48	15	17	90	740	36	105
5193	18	11	16	75	100	18	81
5194	9	12	17	76	75	10	164
5195	8	13	16	73	401	44	175
5196	12	12	18	74	128	22	164
5197	9	13	18	120	316	75	151
5198	5	14	18	71	575	44	161
5199	83	11	16	47	47	24	79
5200	10	13	16	69	399	24	210
5201	10	12	14	63	46	6	216
5202	7	12	17	64	160	13	182
5203	19	9	16	67	119	54	92
5204	39	13	25	94	178	76	108
5205	39	10	34	112	209	75	121
5206	18	10	24	69	168	48	184
5207	15	12	24	78	98	63	61
5208	13	10	7	94	212	61	185
5209	26	11	8	117	160	76	324
5210	17	10	8	90	22	7	256
5211	25	14	8	72	100	34	351
5213	17	20	9	87	36	40	195
5214	29	20	7	86	150	90	299
5215	24	18	9	88	105	34	541
5216	17	15	8	118	134	68	320
5217	15	17	7	149	68	98	147
5219	11	9	24	73	39	76	212
5220	9	11	24	84	58	72	293
5221	8	11	39	107	83	63	748
5222	9	9	8	108	207	71	251
5223	10	12	6	95	272	67	217
5224	13	11	23	88	260	52	224
5227	17	11	23	51	194	28	276
5228	12	10	24	71	66	27	287
5260	10	10	7	76	27	21	131
5291	8	8	7	72	18	29	132
5292	21	7	4	86	66	95	125
5293	99	97	6	90	90	12	110
5294	22	11	9	85	77	19	147
5295	6	9	8	108	266	34	115
5301	14	10	7	128	98	46	237
5307	14	9	7	96	32	51	120
5396	6	11	9	97	29	27	177
5400	3	6	6	82	31	24	74

Tabla I. SAINT BEAT

se ha aplicado, dentro de las muestras de cada yacimiento, el análisis factorial, previa determinación de los coeficientes de correlación entre las diversas variables. El análisis discriminante ha permitido, en el plano de los ejes canónicos, establecer la óptima separación entre los grupos (yacimientos). Los programas utilizados se han tomado de la serie existente en el paquete SPSSX, versión 2.2, contenida en el software del ordenador VAX 11/780 del Centro de Cálculo de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Muestra	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5347	7	12	21	55	207	50	322
5348	13	12	27	54	129	60	178
5349	12	8	22	67	67	61	75
5350	8	9	6	87	243	19	430
5351	11	11	7	95	270	54	391
5352	10	10	7	104	338	90	392
5353	15	12	30	52	64	25	6230
5354	8	10	21	57	50	66	4180
5355	3	9	21	58	62	22	4013
5357	7	12	21	47	4220	707	339
5361	9	12	22	61	24	147	161
5362	4	11	22	58	12	28	3127
5363	3	9	27	60	177	28	1826
5364	3	9	22	48	218	42	3422
5365	3	10	23	71	22	82	3008
5370	2	6	23	94	60	42	3534
5380	6	8	23	65	7	25	4722
5381	6	10	22	65	19	150	219
5382	7	9	23	52	67	129	215
5384	7	9	20	61	107	95	186
5385	6	7	10	55	27	53	198
5386	9	8	21	58	50	49	221
5387	6	10	19	58	19	39	261
5388	8	9	23	39	130	97	182
5389	10	8	10	40	1294	125	198

Tabla 2. BENASQUE

Muestra	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5822	6	9	18	24	73	106	215
5823	4	7	18	55	129	73	257
5824	3	8	16	46	95	144	216
5825	3	8	18	40	49	152	223
5826	5	9	21	37	49	98	98
5827	5	9	21	61	74	137	133
5828	7	9	21	39	73	105	227
5829	4	7	21	95	155	101	134
5840	3	8	22	57	44	50	125
5841	2	8	22	64	28	112	112
5842	3	10	22	47	184	130	232
5843	3	9	22	42	103	57	230
5844	13	9	22	33	76	45	238

Tabla 3. ARTIES

Muestra	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5952	10	7	18	55	1107	663	146
5953	9	7	18	39	2503	1335	59
5954	7	8	21	57	1137	646	98
5955	10	8	35	23	3210	1122	53
5956	9	7	20	43	1473	927	60
5957	7	8	19	45	326	357	104
5959	11	10	22	54	1507	922	120
5960	12	5	21	34	3890	1119	55
5961	15	12	18	37	342	300	141
5962	12	9	23	33	2776	1351	79
5963	10	11	21	52	1016	589	150
5964	9	8	20	70	491	964	85
5965	9	12	23	102	625	476	64
5966	8	7	20	74	1074	749	163
5967	8	12	28	65	778	362	140
5968	10	9	25	78	1164	586	146
5971	25	13	33	74	412	324	147
5972	8	10	14	93	967	594	137
5973	8	14	13	78	1362	627	112

Tabla 4. ROSAS

Muestra	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5974	15	10	6	90	105	205	160
5975	11	10	4	88	545	433	103
5976	10	11	3	88	560	320	120
5977	11	12	16	88	850	255	134
5978	8	9	17	95	4066	343	371
5979	9	10	17	78	703	402	112
5980	7	9	14	77	762	434	122
5981	8	10	13	68	598	388	469
5982	5	4	4	120	3197	710	344
5983	8	12	13	69	311	188	227
5984	15	7	22	70	1800	288	149
5987	11	8	14	67	147	305	79
5988	10	11	15	100	898	394	150
5989	8	10	12	75	3880	587	177
5990	11	12	17	80	1221	537	160

Tabla 5. MAS CAROL

A grandes rasgos se observa que los coeficientes de correlación dan valores muy bajos, como veremos a continuación para cada uno de los yacimientos. Las variables actúan pues de un modo muy independiente, lo cual viene confirmado por el análisis factorial, que atribuye a las variables un peso muy equilibrado en la explicación de la variancia global observada y no hay ningún factor que domine sobre los demás y que, por sí solo, pueda explicar y caracterizar un yacimiento (Cuadras 1981).

Los coeficientes de correlación lineal, obtenidos mediante el programa PEARSON-CORR, no siempre han dado resultados aceptables, dado que el valor de r era muy bajo, sin embargo, no se ha recurrido a correlaciones múltiples, que puede que den valores más altos, ya que este trabajo es parte de otro más amplio de identificación de materiales antiguos en el cual se pretende utilizar en lo posible criterios sencillos de caracterización, para poderlo aplicar "in extenso" a muestras arqueológicas.

Limitándonos, pues a las matrices de coeficientes de correlación lineal, vemos que en Benasque (Tabla VI) el coeficiente de correlación entre el Mn y el Fe es de $r=0.9406$ con un grado de significación $p=0.000$. Para que las variaciones sean significativas tienen que ser $p<0.001$, límite que viene fijado de entrada como hipótesis de trabajo. El grado de significación p es, en realidad la probabilidad de que se den los resultados obtenidos y se calcula después de haber aplicado el test de la llamada t de Student, para poblaciones con

	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb	Fe
Mn	1,0000	-.1705 p=.109	.3702 p=.003	-.1395 p=.157	.2158 p=.059	.1441 p=.149	.1199 p=.194
Cu		1,0000	.0904 p=.258	-.0150 p=.457	-.1701 p=.109	.0855 p=.269	-.0338 p=.405
Zn			1,0000	-.2028 p=.071	-.0970 p=.243	-.1368 p=.162	-.0490 p=.362
Sr				1,0000	.1605 p=.123	.2848 p=.018	-.0258 p=.426
Ag					1,0000	-.2706 p=.024	.1707 p=.109
Pb						1,0000	.0412 p=.384
Fe							1,0000

Tabla 6. SAINT BEAT. Coeficientes de correlación.

bajo número de muestras. Se puede calcular a partir de una cola direccionada en el mismo sentido en que avanza la relación entre las variables (one-tail) o bien a partir del análisis de las dos colas de la curva de Gauss (two tail). Normalmente se usa solamente el análisis de una sola cola (one tail) (Davis 1973). El metamorfismo de esta zona es de baja intensidad, por lo que puede no haberse dado una excesiva removilización de materia, conservándose algún rasgo de las primitivas calizas sedimentarias.

Las muestras de Saint Beat presentan una marcada independencia entre ellas y el coeficiente de correlación lineal más elevado se da entre el Mn y el Zn y es del orden de $r=0.3702$, con un grado de significación de $p=0.003$, demasiado alto para poder establecer conclusiones (Tabla VII).

En Arties los dos coeficientes más elevados se dan entre Cu y Pb ($r=0.5577$) y entre Mn y Ag ($r=0.4434$) con grados de significación también excesivamente elevados (Tabla VIII).

En los yacimientos situados en la parte más oriental del Pirineo se ve que el Sr juega un

papel importante en el comportamiento geoquímico de los mármoles estudiados. En Mas Carol la relación Sr-Fe es del orden de $r=0.9101$ con un grado de significación de $p=0.000$. En Roses el Sr está relacionado fuertemente con el Mn ($r=0.7305$) y con el Fe ($r=0.7207$) con un grado de significación para ambas correlaciones de $p=0.000$ (Tablas IX y X). Además, en Roses, el coeficiente de correlación entre Mn y Fe es $r=0.8259$ con lo que parece cerrarse el ciclo Mn - Sr - Fe.

El análisis factorial atribuye a todas las variables unos valores propios muy escalonados y muy poco variables entre sí, lo cual confirma la información obtenida a partir de los coeficientes de correlación. Para explicar el 95% del total de varianza observada y trabajar dentro de los límites de error normalmente admitidos se debe considerar un elevado número de variables (Tabla XI). Si todas las variables fuesen igualmente importantes cada una de ellas explicaría una séptima parte de la información total obtenida y para movernos dentro de límites de confianza del 95% se debería tener en cuenta todas las variables analizadas (Sánchez Carrión 1984). Si dos variables están altamente correlacionadas,

	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb	Fe
Mn	1,0000	.3242 p=.057	.0020 p=.496	-.2555 p=.109	.0229 p=.457	-.2252 p=.140	.9406 p=.000
Cu		1,0000	.2803 p=.087	.0669 p=.375	.0755 p=.360	.0296 p=.444	.2563 p=.108
Zn			1,0000	-.1876 p=.183	-.1246 p=.276	.1857 p=.187	.0316 p=.440
Sr				1,0000	.4391 p=.014	-.1935 p=.328	-.1986 p=.171
Ag					1,0000	-.7574 p=.000	-.0498 p=.407
Pb						1,0000	-.2082 p=.159
Fe							1,0000

Tabla 7. BENASQUE. Coeficientes de correlación.

una de ellas gana importancia sobre el conjunto mientras que la otra la pierde, en el sentido de que poco puede añadir a la información suministrada por la otra ya que su variación es paralela a la variación de la primera. Así, en los yacimientos donde aparecen coeficientes de correlación altos, la varianza total observada queda explicada,

dentro de los límites de confianza marcados, por un menor número de variables.

En Saint Beat, prescindiendo de una de las siete variables analizadas y que tendría que determinarse por criterios geológicos o geoquímicos, se podría trabajar con un margen de confianza del 95.7%. En Benasque, donde

	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb	Fe
Mn	1,0000	-.0768 p=.401	-.3494 p=.121	.0810 p=.396	-.4434 p=.065	-.0973 p=.376	-.1522 p=.310
Cu		1,0000	.2648 p=.191	.1365 p=.328	.2276 p=.227	-.5577 p=.024	.0176 p=.477
Zn			1,0000	.2563 p=.199	.1611 p=.299	-.4150 p=.179	-.0364 p=.453
Sr				1,0000	-.4153 p=.079	-.4268 p=.073	.3828 p=.098
Ag					1,0000	.4311 p=.071	.1033 p=.368
Pb						1,0000	.2937 p=.165
Fe							1,0000

Tabla 8. ARTIES. Coeficientes de correlación.

	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb	Fe
Mn	1,0000	-.5924 p=.004	-.1896 p=.219	-.7305 p=.000	.0210 p=.446	-.5088 p=.013	.8250 p=.000
Cu		1,0000	-.3351 p=.080	.4494 p=.027	.0855 p=.364	.4500 p=.027	-.4725 p=.021
Zn			1,0000	.1787 p=.232	.4767 p=.020	-.0732 p=.383	-.0758 p=.379
Sr				1,0000	-.1030 p=.337	.4960 p=.015	-.7207 p=.000
Ag					1,0000	-.1904 p=.217	.1332 p=.293
Pb						1,0000	-.5838 p=.004
Fe							1,0000

Tabla 9. ROSAS. Coeficientes de correlación.

	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb	Fe
Mn	1,0000	-.0114 p=.484	-.4117 p=.064	.3763 p=.053	.2815 p=.154	.0931 p=.371	.3534 p=.079
Cu		1,0000	.4185 p=.060	-.3848 p=.075	-.7137 p=.001	-.2256 p=.200	-.2206 p=.205
Zn			1,0000	-.4459 p=.048	-.5401 p=.019	-.2137 p=.222	-.5465 p=.018
Sr				1,0000	.4548 p=.044	.4422 p=.049	.9101 p=.000
Ag					1,0000	.4521 p=.045	.4037 p=.068
Pb						1,0000	.3399 p=.108
Fe							1,0000

Tabla 10. MAS CAROL. Coeficientes de correlación.

FACTOR	SAINT-BEAT		BENASQUE		ARTIES		CALA MONTJOI (ROSES)		MAS CAROL	
	EIGENV.	CUM PCT	EIGENV.	CUM PCT	EIGENV.	CUM PCT	EIGENV.	CUM PCT	EIGENV.	CUM PCT
1	1,56448	22,3	2,22850	31,8	2,13823	30,5	3,40678	48,7	3,46641	49,5
2	1,41013	42,5	1,99169	60,3	1,80290	56,3	1,59854	71,5	1,21223	66,8
3	1,24132	60,2	1,19519	77,4	1,35963	75,7	,61512	80,3	,92396	80,0
4	,97313	74,1	,87116	89,8	,86498	88,1	,53863	88,0	,68194	89,8
5	,89288	86,9	,52079	97,2	,48326	95,0	,41233	93,9	,45870	96,3
6	,61719	95,7	,15538	99,5	,26214	98,7	,28137	97,9	,21285	99,4
7	,30087	100,0	,03729	100,0	,08895	100,0	,14723	100,0	,04389	100,0

Tabla 11. Resultado de análisis factorial.

aparece un coeficiente de correlación lineal muy elevado, trabajando con cinco variables estaríamos en un límite de confianza de 97.2%, las dos variables de las que se podría prescindir aumentarían la información de trabajo en tan solo un 2.8%. En Arties, aunque los coeficientes de correlación son bajos, en conjunto existen dos variables que parecen tener poco peso y de las cuales se podría prescindir cometiendo un error del 5%. En Cala Montjoi (Roses), donde se dan los coeficientes más elevados en la correlación lineal entre las variables, solamente dos factores, a determinar, pueden explicar el 71.5% de la varianza total y un tercer factor añadiría un 8.8% más, pero para obtener un 95% de límite de confianza se debería también considerar como mínimo seis variables. Por último en Mas Carol se obtiene el 95% a partir de cinco variables, lo mismo que en Benasque, pues aquí el coeficiente de correlación más elevado supera también el valor 0.9.

De acuerdo con los resultados del análisis factorial se podría plantear el análisis discriminatorio a partir de seis de las siete variables analizadas, pero esto supone muy poco ahorro de cálculo, de modo que volveremos a considerar el total de variables y plantaremos el análisis sobre siete variables.

El análisis discriminante, después de

establecer los coeficientes de las funciones canónicas de discriminación, las denominadas rectas de Fischer, efectúa sus proyecciones en un plano y establece las zonas propias de cada grupo (Jenrich 1977). Posteriormente se efectúa la reclasificación de los casos que han quedado proyectados fuera del área correspondiente al grupo asignado en un principio. Los resultados obtenidos figuran en la tabla XII.

Teniendo en cuenta las filas, es decir, cada grupo considerado en si mismo, el grupo mejor definido es el de Arties, pues solamente uno de sus trece casos queda clasificado fuera del grupo. El grupo peor clasificado es el de Benasque, donde solo el 36% de casos permanecen reclasificados dentro del grupo. Considerando la incidencia de los otros grupos en el área definida de cada yacimiento, el grupo mejor definido es el de Benasque, pues ninguna muestra de los otros grupos cae dentro de su zona (ver columna 2 de la Tabla XII), siendo el peor definido el grupo de Arties en cuya zona confluyen muestras de todos los demás yacimientos.

Los yacimientos de Mas Carol y de Roses quedan bastante separados del resto, pues sobre ellos apenas inciden muestras de los otros grupos y alrededor del 80% de muestras permanecen clasificadas dentro del propio grupo.

	Casos considerados	Número de casos asignados a cada grupo				
		1	2	3	4	5
SAINT BEAT	54	47 87.0%	0	7 13.0%	0	0
BENASQUE	25	3 12.0%	9 36.0%	12 48.0%	0	1 4.0%
ARTIES	13	1 7.7%	0	12 92.3%	0	0
ROSES	19	0	0	3 15.8%	15 78.9%	1 5.3%
MAS CAROL	15	1 6.7%	0	1 6.7%	1 6.7%	12 80.0%

Tabla 12

El porcentaje global de casos correctamente clasificados en el grupo de asignación original es de 75.40%. En la figura 7 se muestran los diversos dominios del plano que corresponden a cada grupo.

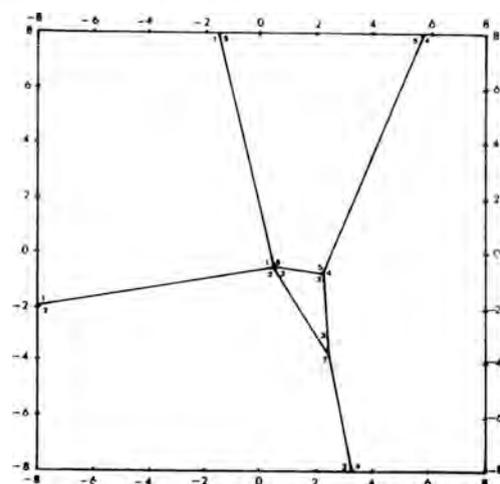


Fig. 7- Análisis discriminante. Zonas de separación de los diversos grupos. 1-Sain Beat, 2-Benasque, 3-Arties, 4-Cala Montjoi (Roses), 5-Mas Carol.

6. Bibliografía

- BILOTTE, M., PEYBERNES, B. y SOUQUET, P. (1979): Les Pyrénées Catalans dans la région de l'Empurdá. Relations entre zones isopiques crétacées et unités structurales. *Acta Geol. Hispanica*, 14, 280-288.
- CUADRAS, C.M. (1981): Métodos de Análisis Multivariante. Ed. Universitaria de Barcelona S.A. Barcelona.
- DAVIS, J.C. (1973): Statistics and Data Analysis in Geology. Ed. John Wiley and Sons. USA.
- GNOLI, R. (1971): Marmora romana. Ed. dell'Elefante. Roma.
- IGME (1972): Mapa Geológico de España. E 1/200.000. Hoja nº 23. Huesca. Madrid.
- JAFFREZO, M. (1977): Pyrénées Orientales, Corbieres. Guides géologiques régionaux. Masson. Paris.
- JENRICH, R.I. (1977): Stepwise Discriminant Analysis (en Statistical methods cap 5, 76-95). Ed. John Wiley and Sons. New York.
- PIERI, M. (1966): Marmología. Ed. Ulrico Hoepli. Milan.
- PIERROT, R., FORTUNE, J.P., PICOT,

- P. y MONCHOUX, P. (1978): Inventaire Minéralogique de la France. nº 8, Haute Garonne. BRGM. Paris.
- SANCHEZ CARRION, J.J. (1984): Introducción a las técnicas de análisis multivariable aplicadas a las ciencias sociales. Ed. Centro de Investigaciones Sociológicas. Madrid.
- SOLE SABARIS, LL. (1958): Geografía de Catalunya. Ed. Aedos. Barcelona.

(Aceptado, 11 Noviembre 1987)

PRECIPITACION SIMULTANEA DE FOSFATOS Y OXALATOS DE CALCIO EN SOLUCION ACUOSA

LOPEZ-ACEVEDO, V.(*), LOPEZ VALERO, I.(*) y
BOISTELLE, R.(**)

(*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas.
Universidad Complutense. 28040-MADRID

(**) CRMC²-CNRS. Campus Luminy. Case 913. MARSEILLE Cedex-9 FRANCIA

ABSTRACT.- Calcium oxalates (whewellite, weddellite, oxalate trihydrate) and calcium phosphates (brushite, octacalcium phosphate, whitlockite, hydroxyapatite, "amorphous" calcium phosphate) were precipitated from aqueous solutions. Experiments were performed under conditions similar to physiological. A study on thermodynamical possibilities of precipitation as well as on the possible causes for the differences found between theoretical data and experimental results is presented. Growth kinetics and the presence of certain ions (Mg^{2+} , NH_4^+) are the major explanations for those differences (initial formation of metastable phases and variations in the equilibrium conditions of the phases formed).

Key words: Calcium phosphates and oxalates precipitation. ACP. COT. Supersaturation. Impurities (Mg^{2+} , NH_4^+).

RESUMEN.- Se han obtenido oxalatos de calcio (whewellita, weddellita, oxalato cálcico trihidrato) y fosfatos de calcio y de magnesio (brushita, fosfato octacálcico, whitlockita, hidroxiapatito, fosfato cálcico "amorfo") en solución acuosa y en condiciones experimentales similares a las fisiológicas. Paralelamente se estudian sus posibilidades termodinámicas de formación en estas condiciones y se analizan las posibles causas que justifiquen las desviaciones existentes entre datos teóricos y experimentales. Se concede gran importancia a la influencia de factores cinéticos para explicar la formación inicial de

fases metaestables, con pocas posibilidades termodinámicas de precipitar, y a la presencia de ciertos iones (Mg^{2+} , NH_4^+) que actúan variando las condiciones de estabilidad de las fases estudiadas. Se revisan las principales hipótesis propuestas para explicar los diferentes fenómenos observados.

Palabras clave: Precipitación de fosfatos y oxalatos de calcio. ACP. COT. Sobresaturación. Impurezas (Mg^{2+} , NH_4^+).

1. Introducción

Los oxalatos de calcio constituyen, junto con los fosfatos de calcio y de magnesio, los dos grupos de compuestos más abundantes en cálculos renales y urinarios (Prien y Frondel, 1947). La formación de estas mineralizaciones patológicas en el cuerpo humano plantean una serie de problemas que, debido a la dificultad que supone su estudio "in vivo", no han sido aún resueltos satisfactoriamente. En este sentido la investigación que se viene desarrollando está basada, por una parte la caracterización química y cristalográfica de las especies mineralógicas constituyentes de litiasis humanas y, por otra parte, en el estudio de las condiciones fisicoquímicas de formación de dichas mineralizaciones, realizado a partir de modelos sintéticos análogos, preparados en el laboratorio

mediante diversas técnicas.

Entre las técnicas más apropiadas para este tipo de simulaciones se cuentan las de cristalización en geles (Bisaillon y Tawashi, 1975; López-Acevedo y García-Ruiz, 1982) y en solución acuosa o en orina (Robertson e tal., 1981, Randolph y Drach, 1981). Por lo general se utilizan sistemas sencillos con no más de tres componentes, y se intentan establecer unas bases teóricas que complementen los resultados experimentales.

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos al cristalizar conjuntamente fosfatos y oxalatos de calcio en solución acuosa, en condiciones de temperatura y concentración similares a las fisiológicas y abarcando un amplio intervalo de pH. Además se determinan los campos de estabilidad teóricos de cada una de las fases obtenidas, en relación con el pH y la sobresaturación del medio, y se revisan las principales hipótesis propuestas para explicar el desajuste que se observa entre datos teóricos y experimentales.

En general se concede gran importancia a la influencia de factores cinéticos en el proceso de cristalización, para justificar la formación inicial de fases metaestables que en el transcurso del tiempo evolucionan, transformándose en otras termodinámicamente más estables. Este es el caso de la whewellita, cuya formación viene siempre precedida por la del inestable oxalato cálcico trihidrato (Garside et al., 1982). El hidroxipatito y la whitlockita también se forman a partir de una fase pobremente cristalizada, muy inestable, con características similares al fosfato cálcico "amorfo", que en la bibliografía denominan ACP (Montel, 1973).

También se considera la influencia de otros factores como el pH inicial, la concentración inicial de las especies reaccionantes, la variación de estas concentraciones que se produce al precipitar las diferentes fases y la presencia de Mg^{2+} o de NH_4^+ , sobre las condiciones de formación y estabilidad de las fases obtenidas.

2. Experimental

Todos los cristales y precipitados descritos en este trabajo se han obtenido por reacción directa en solución acuosa. Los reactivos utilizados fueron soluciones de $CaCl_2$, $MgSO_4$, $Na_2C_2O_4$, NaH_2PO_4 y $(NH_4)_2HPO_4$, con diferentes concentraciones. Combinando adecuadamente estas soluciones se prepararon 77 experimentos con la misma concentración inicial de Ca^{2+} y HPO_4^{2-} (5 mmoles/l) pero con diferentes pH iniciales (5 a 10) y diferentes concentraciones de $C_2O_4^{2-}$ (1 a 0.1 mmoles/l). En todos los casos se utilizó agua bidestilada. En la tabla 1 se muestran los valores iniciales del pH y la concentración total de las diferentes especies presentes en cada experimento.

Para ajustar el pH se añadió a cada solución un volumen diferente de NaOH. La variación de concentraciones (expresada en mmoles/l) que se produce al añadir este tampón oscila dentro de los siguientes límites:

$$\begin{aligned} 4.95 < [Ca^{2+}] < 5.00 \\ 1.98 < [Mg^{2+}] < 1.99 \\ 4.95 < [HPO_4^{2-}] < 5.00 \\ 0.09 < [C_2O_4^{2-}] < 1.00 \end{aligned}$$

Todas las series de experimentos se realizaron en condiciones termostataadas, a 37°C, y se observaron durante 4 meses.

Las diferentes fases obtenidas se identificaron mediante difracción de rayos-x (método del polvo) empleando radiación de Co filtrada. El estudio morfológico de los cristales se realizó bajo lupa binocular, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los cristales estudiados por este método fueron pegados al portamuestras mediante un pegamento conductor y posteriormente metalizados con oro. El voltaje de aceleración fué de 15 o 25 KV indistintamente.

3. Resultados

Mediante la técnica de cristalización y las condiciones experimentales descritas se han obtenido las siguientes fases sólidas:

SERIE		A	B	C	D	E	F	H
mmoles/l	Ca ²⁺	5	5	5	5	5	5	5
	Mg ²⁺	-	-	-	-	-	-	2
	HPO ₄ ²⁻	5	5	5	5	5	5	5
	NH ₄ ⁺	-	-	-	-	-	5	-
	SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-	-	2
	C ₂ O ₄ ²⁻	1	0,75	0,50	0,25	0,10	0,25	0,25
pH ₀	5,0	1	12	23	34	45	56	67
	5,5	2	13	24	35	46	57	68
	6,0	3	14	25	36	47	58	69
	6,5	4	15	26	37	48	59	70
	7,0	5	16	27	38	49	60	71
	7,5	6	17	28	39	50	61	72
	8,0	7	18	29	40	51	62	73
	8,5	8	19	30	41	52	63	74
	9,0	9	20	31	42	53	64	75
	9,5	10	21	32	43	54	65	76
	10,0	11	22	33	44	55	66	77

Tabla 1.- Series de experiencias realizadas.

- a) Oxalatos de calcio:
 Whewellitita (COM) CaC₂O₄.H₂O
 Weddellitita (COD) CaC₂O₄.2H₂O
 COT CaC₂O₄.3H₂O
- b) Fosfatos de calcio:
 Brushita (DCPD) CaHPO₄.2H₂O
 OCP Ca₄H(PO₄)₃.2.5H₂O
 Whitlockita (W) (Ca, Mg)₃(PO₄)₂
 Hidroxiapatito (HAP) Ca₅(PO₄)₃OH

También precipita una fase pobremente cristalizada, que siempre precede a la formación del HAP o, en su caso, de la W y que presenta características muy similares al ACP citado en la bibliografía (Montel, 1973).

La figura 1 muestra las condiciones en que precipita cada una de estas fases sólidas y su evolución en el tiempo. En ella se observa que la formación de una fase u otra, así como el orden en que van precipitando, dependen fundamentalmente del pH inicial (pH₀), de la relación de concentraciones calcio-oxalato (Ca:Ox) y de la presencia de NH₄⁺ o de Mg²⁺ en la solución.

Todas las soluciones con pH₀ neutro o al-

calino se enturbian inmediatamente después de su preparación. En las series A y B, que son las que tienen mayor concentración de oxalato (Ca:Ox=1 y 6.6, respectivamente), se observan infinidad de cristallitos que han sido identificados, mediante DRX, como COM con indicios de COD. Estos cristales presentan, por lo general, un desarrollo dendrítico o esquelético de sus caras y suelen agruparse en forma de rosetas o estrellas (Fig. 2).

Entre ellos se distinguen, además numerosas placas con una morfología similar a la que se describe en la bibliografía para el COT (Hammarsten, 1929; Heijnen, 1982).

La precipitación del ACP se produce durante la primera hora de funcionamiento, en todas las soluciones "inicialmente" turbias con pH₀ neutro o alcalino y también en algunas de pH₀ ligeramente ácido, 6.5 (series C a F). Simultáneamente cristaliza el oxalato, que también se observa en los experimentos con pH₀ ácido (salvo en los correspondientes a la serie E). Veinticuatro horas después de iniciar los experimentos se comprueba que hay cristales de oxalato en todas las series y pH₀ estudiados. Además, se forman esferulitos de OCP y cristales de DCPD, o estos últimos

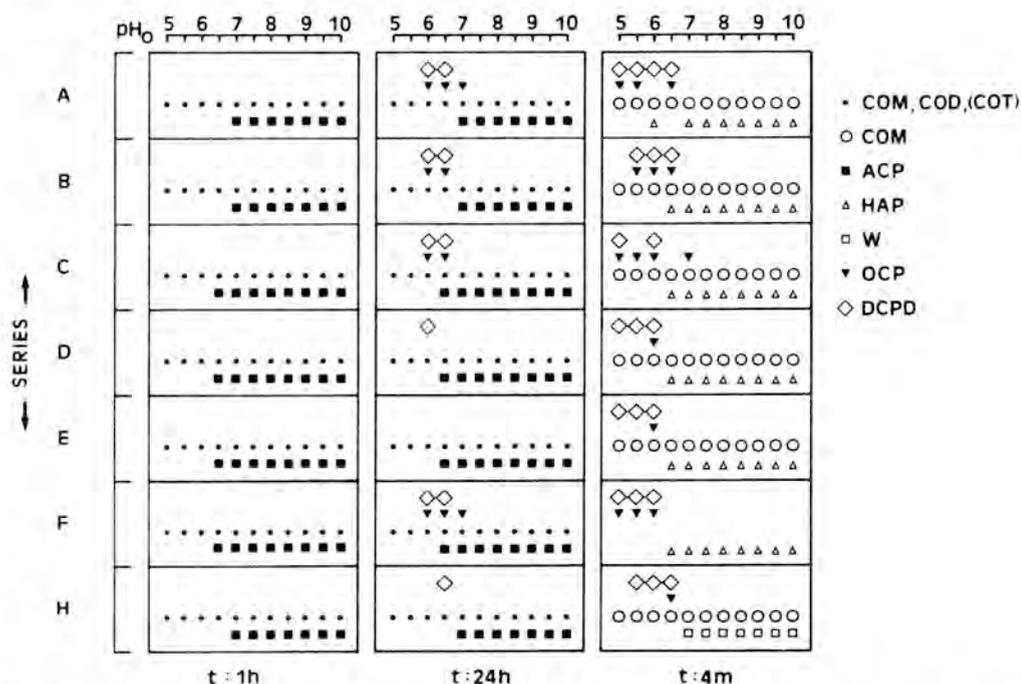


Fig. 1- Condiciones de precipitación y evolución de las diferentes fases sólidas obtenidas. (h=horas, m=meses). COM: whewellita. COD: weddellita. COT: oxalato trihidrato. ACP: fosfato cálcico "amorfo". HAP: hidroxapatito. W: whitlockita. OCP: fosfato octacálcico. DCPD: brushita.

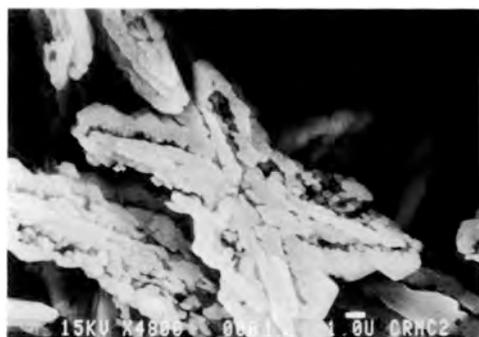


Fig. 2- Crisales esqueléticos de whewellita (COM). Series A y B. $\text{pH} < 7.5$.

solamente, en casi todas las soluciones de pH_0 6 a 7.

Respecto a los cristales de oxalato se observan, en primer lugar numerosas placas similares a las descritas en las series A y B, junto con algunos cristales cuyas morfologías son las características del COM y del COD. Es-

tas placas, sin embargo, son muy inestables y desaparecen completamente 24 horas después de iniciar los experimentos. En su lugar se observan algunos cristales en "sobre", característicos del COD, y también halteras, cristales ovales simples o dobles, prismas y las maclas características del COM (Catalina y Cifuentes, 1971; Werness et al., 1981). Estos cristales han sido identificados mediante DRX como COM con indicios de COD.

Cuatro meses después de iniciar los experimentos se comprueba que todo el ACP, que inicialmente no daba ninguna reflexión al ser examinado mediante DRX, se ha transformado en HAP en las series A a F (Fig. 3 a) y en W en la serie H (Fig. 3 b). Los cristales de oxalato se identifican, al cabo de este período, como COM exclusivamente y forman, por lo general, agregados policristalinos de fibrillas o esferulitos, en lugar de los cristales observados inicialmente. En la serie F (única que contenía NH_4^+) los cristales de oxalato desaparecen

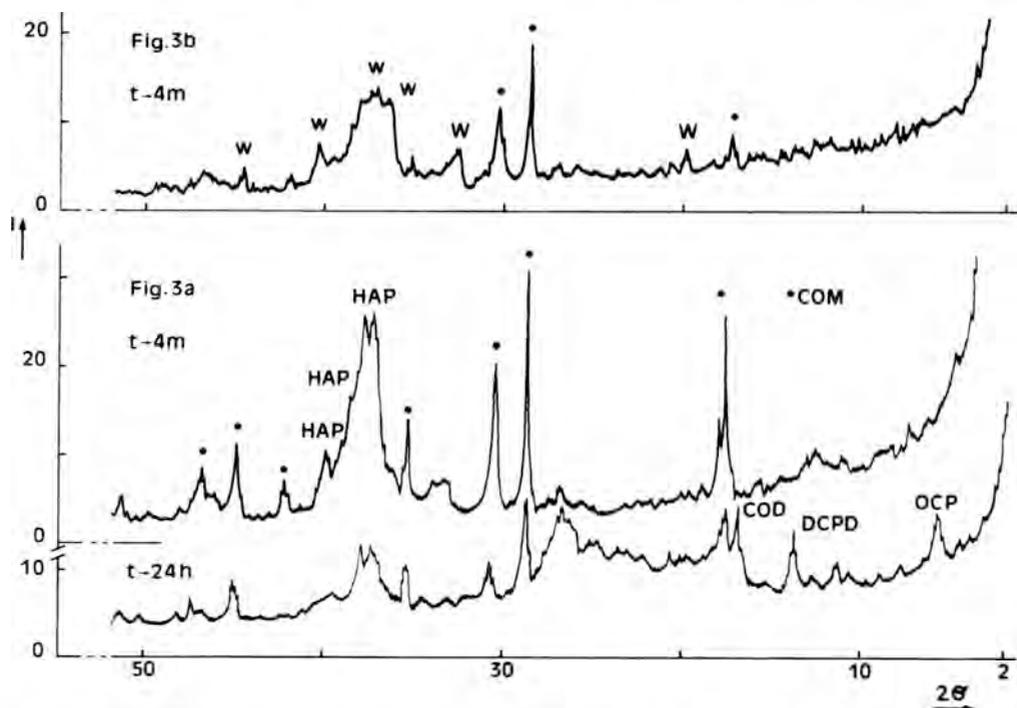


Fig. 3- Difractogramas de rayos X. h=horas, m=meses, COM=whewellita, COD=weddellita, DCPD=brushita, OCP=fosfato octacálcico, HAP=hidroxiapatito W=whitlockita. 3a: evolución muestra 26 (pH_0 6.5). 3b: muestra 74 (pH_0 8.5).

completamente y en el resto de las soluciones se aprecia una disminución notable en la proporción de este compuesto. Finalmente, se identifican OCP y DCPD en la mayor parte de las soluciones con pH_0 inferior a 7 y se observa que el OCP inicial desaparece en algunos casos (exp. 3, 5, 26, 59 y 60).

En la figura 4 se muestran las morfologías más frecuentes que presentan algunas de estas fases al cabo de este tiempo. En ella se observa que el HAP forma agregados esféricos (Fig. 4 a). La DCPD cristaliza en placas, por lo general de contorno romboidal o bien como prismas alargados y gruesos (Fig. 4 b). Las placas pueden presentar, ocasionalmente, un precipitado de aspecto poco cristalino que las cubre parcialmente (Fig. 4c) o, también, asociarse a los esferulitos de OCP (Fig. 4d). El aspecto que suelen presentar estos esferulitos se muestra en la figura 4e. Por último, se han observado entre

los esferulitos de OCP, formados a pH_0 6.5 en la serie B, otros esferulitos diferentes, similares a los que presenta el HAP (Fig. 4f). En el diagrama de DRX realizado a partir de esta muestra se identifican, efectivamente, tres de las reflexiones principales del HAP y un análisis similar se obtiene a partir de una muestra formada a pH_0 6, en la serie A.

Al cabo de este tiempo, la evolución de los experimentos se produce tan lentamente que resulta difícil apreciar en ellos cualquier variación, aunque esto no significa necesariamente que hallan alcanzado su estado de equilibrio.

4. Discusión

A partir de los resultados experimentales descritos anteriormente, se plantea una serie de problemas relativos tanto a las condiciones fisicoquímicas de precipitación de las diferentes fases, como a su evolución en el tiempo.

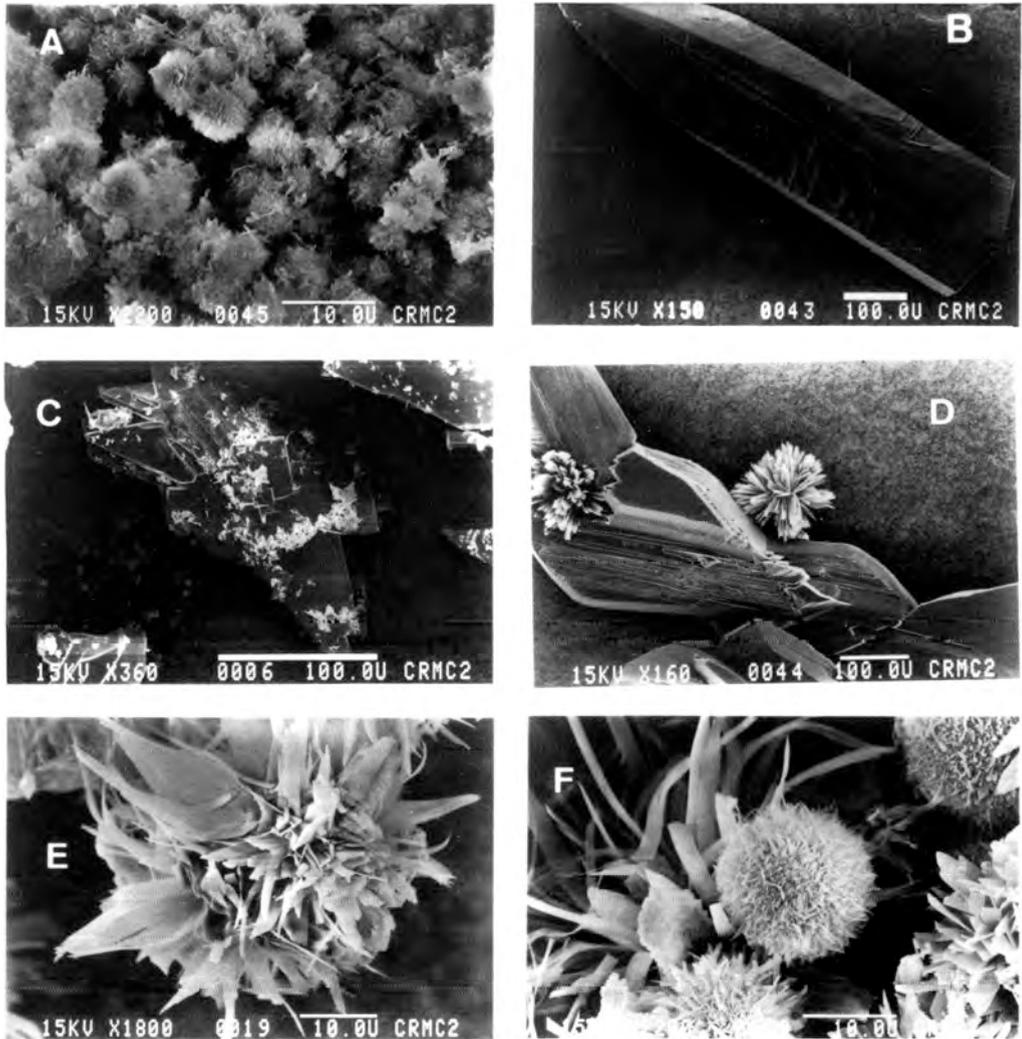
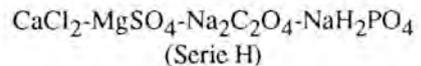
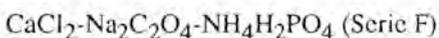
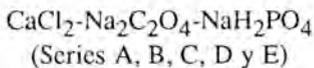


Fig. 4- Morfologías que presentan las diferentes fases sólidas obtenidas. 4a: agregados esteroidales de HAP. 4b: prisma de DCPD. 4c: placas de DCPD. 4d: placas de DCPD y esferulitos de OCP. 4e: esferulito de OCP. 4f: esferulito de OCP y de HAP.

En la figura 5 se muestran las posibilidades termodinámicas de formación de las diferentes fases sólidas que teóricamente podrían formarse a partir de los sistemas de precipitación estudiados:



En ella se presentan las condiciones de sobresaturación de los diferentes sistemas y pH_0 estudiados respecto a cada fase. Estos valores se han calculado mediante un programa de ordenador, descrito por Lundager Madsen (1984). En ella se aplica la ecuación de Debye-Hückel para determinar la concentración de los iones libres y las actividades de

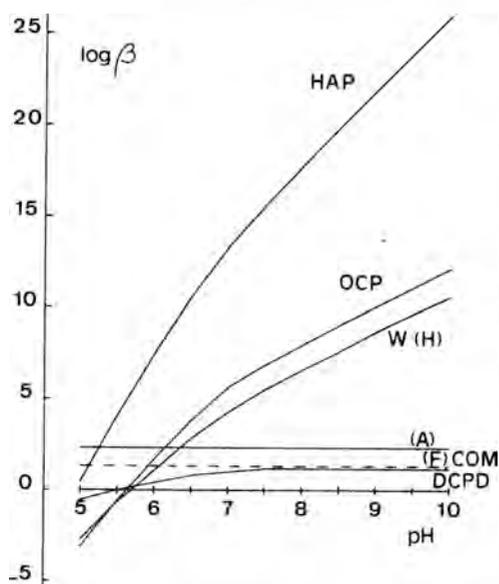


Fig. 5- Condiciones de sobresaturación respecto a cada fase en cada uno de los sistemas y pH estudiados.

las diferentes especies involucradas en los procesos de cristalización, a partir de la concentración inicial total de especies presentes en los sistemas de precipitación utilizados.

Esta gráfica muestra que a partir de pH 5.5 las soluciones están sobresaturadas respecto a todas las fases sólidas posibles (oxalatos y fosfatos) siendo el HAP la más estable termodinámicamente. Por debajo de este valor las únicas fases susceptibles de precipitar son COM y COD. También se observa que las posibilidades de formación del HAP, así como las de W y OCP, aumentan a medida que el medio se hace más alcalino, mientras que la sobresaturación respecto a los oxalatos se mantiene prácticamente constante en todos los pH.

En general, se considera (Brown, 1973; Nancollas, 1982) que en soluciones neutras o alcalinas, el orden de estabilidad de los fosfatos de calcio es: HAP, TCP (fosfato tricálcico), OCP, DCPA y finalmente el DCPD. Sin embargo, cuando el pH es ácido los compuestos más insolubles y estables son DCPA y DCPD. En relación con los oxalatos de calcio, la solubilidad es práctica-

mente independiente del pH y varía con el grado de hidratación; así, el COM es la fase termodinámicamente más estable y el COT la más inestable de las tres.

No obstante, estas predicciones termodinámicas no coinciden siempre con los resultados experimentales (Heughebaert, 1984). Así, el HAP no suele formarse directamente a partir de sistemas similares al nuestro, precipitando en su lugar el ACP. Esta es una fase no estequiométrica, muy desordenada e inestable que, en función de las condiciones experimentales, se puede transformar en HAP, W, OCP o DCPD bien cristalizados. Respecto a los oxalatos se forma generalmente el COT como fase inicial y posteriormente se transforma en COM.

Aunque estos resultados no se refieren a la precipitación simultánea de fosfatos y oxalatos de calcio, coinciden en muchos aspectos con los obtenidos por nosotros. El HAP no precipita como fase inicial en ningún caso sino que, su formación viene casi siempre precedida por la de un compuesto de características y comportamiento similares al ACP, que se produce a partir de pH₀ 6.5 (series C, D, E y F) o 7 (series A y B). Lundager Madsen et al. (1986) determinan, en un trabajo previo, que este compuesto precipita cuando el producto de actividad iónica del fosfato tricálcico ($pI = 3pCa + 2pHPO_4 - 2pH_O$) alcanza un valor de 1.60 ± 0.07 , independientemente del pH, de la fuerza iónica y de las concentraciones de sodio, magnesio y oxalato de la solución.

Este ACP actúa también como precursor de la W que se detecta en la serie H a partir de pH₀ 7. Esta serie es la única que contiene Mg, con Mg:Ca=0.4. Hamad y Heughebaert (1986) consideran que este ión no sólo retrasa la precipitación de los fosfatos de calcio y la transformación del ACP en HAP sino que, para una relación Mg:Ca > 0.1, este se reorganiza en whitlockita en lugar de formar HAP.

El HAP también se ha detectado como fase secundaria en algunas soluciones donde previamente no había precipitado el ACP.

En estos casos se observan esferulitos similares a los que forma el HAP, entremezclados con los característicos del OCP. Este fenómeno se ha observado en las series A y B a pH_0 6 y 6.5, respectivamente, (Fig. 4 I). Boskey y Posner (1976) obtienen HAP directamente, sin ACP previo, cuando la sobresaturación es muy baja. En nuestro caso, la precipitación inicial del oxalato y del OCP podría provocar una disminución notable de la sobresaturación respecto al HAP. Otra explicación alternativa sería la propuesta por Young y Brown (1982), quienes consideran que mediante una transformación topotáctica el OCP da lugar al HAP.

Los cristales de oxalato se producen en todas las series y pH_0 estudiados. En las series A y B, que poseen la mayor sobresaturación respecto a COM y COD, precipitan como un fenómeno de tipo avalancha, mientras que en las demás lo hacen de forma progresiva. En todos los casos destaca la abundancia de placas similares al COT que se observan inicialmente, aunque, de acuerdo con las predicciones teóricas, este hidrato es el más soluble e inestable de los tres.

La formación inicial de ACP y COT en lugar de otras fases termodinámicamente más estables, se puede justificar considerando la intervención de factores cinéticos en el proceso. Posner et al., (1979) sugieren que el ACP debe estar integrado por agrupaciones de $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ de 0.6 Å de diámetro, similares a la celdilla unidad del HAP, con un 15 o 20% de agua molecular localizada entre los intersticios de dichas agrupaciones. Respecto a los oxalatos, es precisamente el COT el que muestra un mayor grado de hidratación y una constante de velocidad de crecimiento notablemente mayor que la de los otros dos hidratos (Garside, 1982).

Young y Brown (1982) consideran que por lo general, en medios acuosos es más fácil la precipitación de compuestos hidratados que la de sus equivalentes anhidros, debido fundamentalmente a que los primeros facilitan la integración de los iones solvatados y a que la energía superficial de las estructuras hidratadas es menor que la correspondiente a

una estructura anhidra. Además, los cristales hidratados están menos afectados por los inhibidores del crecimiento que los anhidros. Estos mismos razonamientos justificarían también la presencia de DCPD en lugar de su equivalente anhidro, la DCPA, que teóricamente es más estable.

En relación con la transformación de estas fases metaestables en HAP o COM se han propuesto numerosos mecanismos que incluyen, en el caso del ACP, fenómenos de disolución-reprecipitación, hidrólisis, etc. (Eanes, 1973; Montel, 1971;...) y en el caso del COT epitaxias o nucleación heterogénea y transformaciones en estado sólido (Koutsoukos et al., 1981).

Finalmente, se ha comprobado que la variación de la concentración de calcio, que se produce debido a la precipitación de los fosfatos afecta notablemente a la solubilidad del COM (Hodgkinson, 1980; White y Nancollas, 1982). De esta manera se justificaría la disminución de este compuesto, que se observa en todas las series estudiadas al cabo de un cierto tiempo. Un efecto parecido podría atribuirse al NH_4^+ de la serie, F en la que todos los cristales de oxalato llegan a disolverse completamente; aunque en la bibliografía no hemos encontrado, por el momento, ningún dato que apoye esta observación.

5. Agradecimientos

Al Gobierno Francés y a la C.A.I.C.Y.T. (proyecto nº 47284) por la ayuda y la aportación económica prestadas para la realización de este trabajo.

6. Bibliografía

- BISAILLON, S. y TAWASHI, R. (1975): Growth of calcium oxalate in gel systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 64, 458-460.
- BROWN, W.E. (1973): Physicochemistry of apatite dissolution. *Coll. Int. C.N.R.S.* 230: 354-368.
- BOSKEY, A.L. y POSNER, A.S. (1976): Formation of hydroxyapatite at low supersaturation. *Journal of Physical Chemistry*. 80: 40-45.

- CATALINA, F. y CIFUENTES, L. (1971): Estudio de las cristalurias oxalocálcicas. *Archivos Españoles de Urología. Tomo XXIV*, 2: 147-163.
- EANES, E.D. (1973): Amorphous intermediates in the formation of biological apatites. *Coll. Int. C.N.R.S.* 230: 295-301.
- GARSIDE, J., BRECEVIC, L.J. y MULLIN, J.W. (1982): The effect of temperature on the precipitation of calcium oxalate. *Journal of Crystal Growth*. 57: 233-240.
- HAMAD, M. y HEUGHEBAERT, J.C. (1986): The growth of whitlockite. *Journal of Crystal Growth*. 79: 192-197.
- HAMMARSTEN, G. (1929): On calcium oxalate and its solubility in the presence of inorganic salts with special reference to the occurrence of oxaluria. *Comptes-rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg*. 17: 11.
- HEIJNEN, W.M.M. (1982): The growth morphology of calcium oxalate trihydrate. A contribution to urinary stone research. *Journal of Crystal Growth*. 57: 216-232.
- HEUCHEBAERT, J.C. (1984): Relations entre les phosphates de calcium et les oxalates de calcium des calculs urinaires. *Nephrologie*. 5: 163-170.
- HODGKINSON, A. (1980): Solubility of calcium oxalate in human urine, simulated urine, and water. *Investigative Urology*. 2: 123-126.
- KOUTSOUKOS, P.G., SHEEHAN, M.E. y NANCOLLAS, G. H. (1981): Epitaxial considerations in urinary stone formation. II. The oxalate-phosphate system. *Investigative Urology*. 18, 5: 358-363.
- LOPEZ-ACEVEDO, V. y GARCIA - RUIZ, J. M. (1982): An experimental study of the calcium phosphate precipitation using silica gel technique. *Estudios Geológicos*. 38: 227-232.
- LUNDAGER MADSEN, H.E. (1984): Aspects physicochimiques de la lithiase urinaire. *Nephrologie*. 5, 151-154.
- LUNDAGER MADSEN, H.E., LOPEZ VALERO, I., LOPEZ-ACEVEDO, V. y BOISTELLE, R. (1986): The formation product of amorphous tricalcium phosphate at 37 C. *Journal of Crystal Growth*. 75: 429-434.
- MONTEL, G. (1973): Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux biologiques. *Coll. Int. C.N.R.S.* 230: 13-18.
- MONTEL, G. (1971): Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leur imperfections. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.* 94: 300-313.
- NANCOLLAS, G.H. (1982): Phase transformation during precipitation of calcium salts. Biological mineralization and demineralization. Ed. G.H. Nancollas. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. 79-99.
- POSNER, A.S., BETTS, F. y BLUMENHAL, N.C. (1979): Bone mineral, composition and structure. *Skeletal Research*, 167-191.
- PRIEN, E.L. y FRONDEL, C. (1947): Studies in urolithiasis: I. The composition of urinary calculi. *Journal Urology*. 57: 949-991.
- RANDOLPH, A.D. y DRACH, G.W. (1981): Some measurements of calcium oxalate nucleation and growth rates in urine-like liquors. *Journal of Crystal Growth*. 53: 195-201.
- ROBERTSON, W.G., SCURR, D.S. y BRIDGE, M.C. (1981): Factors influencing the crystallisation of calcium oxalate in urine-critique. *Journal of Crystal Growth*. 53: 182-194.
- WERNES, P.G., BERGERT, J.H. y SMITH, L.H. (1981): Crystalluria. *Journal of Crystal Growth*. 53: 166-181.
- WHITE, D.J. y NANCOLLAS, G.H. (1982): The kinetics of dissolution of calcium oxalate monohydrate; a constant composition study. *Journal of Crystal Growth*, 57: 267-272.
- YOUNG, R.A., BROWN, W.E. (1982): Structures of biological minerals. Biological mineralization and demineralization. Ed. G.H. Nancollas. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. 101-141.

GENERACION DE VACANCIAS DE LA SEPTIMA MOLECULA DE AGUA EN CRISTALES DE EPSOMITA: IMPLICACIONES EN LA CRISTALIZACION METAESTABLE DE HEXAHIDRITA A ALTAS SOBRESATURACIONES

FERNANDEZ-DIAZ, L. y PRIETO RUBIO, M.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía Facultad de Ciencias Geológicas.
Universidad Complutense. 28040 MADRID

ABSTRACT.- In saturated $MgSO_4$ solutions, the number of H_2O molecules / number of solute molecules relation is very low. Therefore, in the temperature conditions that this work has been done, the saturation concentrations are so high that the "limit of complete solvation" has been surpassed (Samoilov, 1965). Moreover, the solvation characteristics of Mg^{2+} and SO_4^{2-} ions let think that Epsomite crystals ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) could growth with vacancies in the position of its seventh water molecule. This molecule occupies structural holes and has weak bonds. In this work, an study about the influence of temperature and supersaturation on water deficit in Epsomite crystals, which were grown from solution, has been done. Experiences were done in a temperature range between $10^\circ C$ and $45^\circ C$ and a supersaturation gravimetric analyses (TGA). The results show that crystals have a water deficit in relation to their stoichiometric formula. This deficit raise with temperature and supersaturation. Furthermore, there are an increase of crystals defects and habit modifications in the same sense.

Finally, at high supersaturation, the $MgSO_4$ solution characteristics cause a metaestable Hexahydrate crystallization at temperatures below $49.5^\circ C$, transition temperature between Epsomite and Hexahydrate (Gimelius Handbuch der anorganischen Chemie, 1939).

Key words: Crystal growth, solutions, water

vacances, Epsomite, Hexahydrate.

RESUMEN.- En las soluciones saturadas de $MgSO_4$, la relación nº de moléculas de H_2O / nº de moléculas de soluto es muy baja. Para las condiciones de temperatura en las que se ha desarrollado este trabajo, las concentraciones de saturación implican la superación del "límite de completa solvatación" (Samoilov, 1965). Esto, junto a las características de solvatación de los iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} , plantea la posibilidad de que los cristales de Epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) presenten vacancias en la séptima molécula de agua, al estar ésta ocupando huecos estructurales y debilmente enlazada.

En el presente trabajo se realiza un estudio de la influencia de temperatura y sobresaturación en el deficit de agua de los cristales de Epsomita crecidos en solución. Se han realizado experiencias en un rango de temperaturas entre $10^\circ C$ y $45^\circ C$ y un rango de sobresaturaciones entre el 1% y el 5%. La proporción de agua se determinó mediante análisis termogravimétrico (ATG).

Los resultados obtenidos muestran que los cristales son deficitarios en agua respecto a su fórmula estequiométrica, y que dicha carencia aumenta con la temperatura y la sobresaturación. Esto va acompañado de incremento en la proporción de defectos en el cristal y en modificaciones de su hábito.

Finalmente, a altas sobresaturaciones, las características de las soluciones de $MgSO_4$,

conducen a la cristalización metaestable de Hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a temperaturas inferiores a 49.5°C , temperatura de transición Epsomita-Hexahidrita (Gimelius Handbuch der anorganischen chemie, 1939).

Palabras clave: Crecimiento de cristales, solución, vacancias de agua, Epsomita, Hexahidrita.

1. Introducción

Los cristales de Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) muestran una enorme variabilidad morfológica que se concreta tanto en la homogeneidad macroscópica (presencia de inclusiones, existencia de caras vecinales, etc) como en el desarrollo relativo de las caras, y que es función de las condiciones bajo las que se produjo su crecimiento (temperatura y sobresaturación). En un trabajo anterior (Fernández-Díaz y Prieto, 1986) se interpretó dicha variabilidad en base a las características estructurales de las soluciones acuosas de MgSO_4 .

De acuerdo con Samoilov (1965), esta sustancia es un electrolito fuerte y la solvatación cinética de los iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} , de acuerdo con sus características de radio y carga, se define como hidratación positiva, por tanto, la movilidad de las moléculas de agua en contacto con ellos es menor que en el agua pura. Tanto SO_4^{2-} como Mg^{2+} , completan su primera esfera de solvatación con seis moléculas de agua. En el caso de este último, la barrera energética para que el Mg^{2+} realice saltos difusionales independientemente de esas seis moléculas, es mas alta que para que la difusión se produzca en conjunto con las moléculas de solvente.

El MgSO_4 posee una solubilidad elevada y en consecuencia, sus soluciones saturadas presentan una relación nº de moléculas de $\text{H}_2\text{O}/\text{n}^\circ$ de moléculas de MgSO_4 muy baja (Fig. 1) (Fernández-Díaz y Prieto, 1986). Para concentraciones de saturación por encima de 0°C se ha superado el "límite de solvatación de largo rango". Como ya se indicó en el trabajo mencionado, es evidente que en estas condiciones, todas las moléculas

de agua se encuentran bajo la influencia directa de los iones. Además, la proximidad entre los mismos es tan grande que se establecen interacciones. Por tanto, la movilidad iónica en el seno de la solución es muy baja.

Para la concentración de saturación a 25°C la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{MgSO}_4$ (Fig. 1) muestra que se ha superado ampliamente el límite de completa solvatación. Esto implica una competencia entre los iones por el agua, siempre favorable al Mg^{2+} , que aún así va a tener incompleta su segunda esfera de solvatación. Rull et al. (1987) estudian por espectroscopía Raman, la asociación iónica de soluciones acuosas de MgSO_4 . De los resultados obtenidos, deducen que la asociación $\text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ es cuantitativamente predominante en la solución. Además, encuentran que a media que aumenta la concentración se produce un reemplazamiento progresivo de moléculas de agua en la segunda y primera esfera de solvatación del catión magnesio.

Las condiciones descritas permiten prever que en el crecimiento de los cristales de Epsomita se produzcan vacancias de agua, máxime cuando en la estructura de este

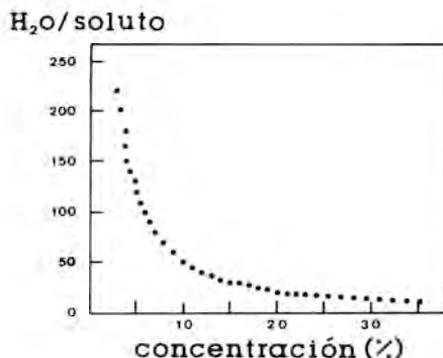


Fig. 1- Variación de la relación nº de moléculas de agua/nº de moléculas de MgSO_4 con la concentración ($[\text{C}]\%$) en las soluciones saturadas de MgSO_4 . (Fernández-Díaz y Prieto, 1986).

hidrato se pueden diferenciar tres unidades individualizadas (Baur, 1964; Ferraris et al., 1973): Los grupos octaédricos $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ligeramente deformados, los grupos tetraédricos SO_4^{2-} y la séptima molécula de H_2O que se sitúa en huecos estructurales. La séptima molécula, ligada debilmente a octaedro y tetraedro por puentes de hidrógeno, se pierde fácilmente por deshidratación.

Con el fin de constatar si efectivamente existen vacancias de agua y dado que, tanto temperatura como sobresaturación son parámetros relacionados directa o indirectamente con la concentración, se ha realizado un estudio de la influencia de ambos factores sobre el contenido en agua de los cristales de Epsomita.

soluciones acuosas de $MgSO_4$. Para la obtención de los cristales se emplearon las técnicas de descenso de temperatura y flujo, en un rango de temperaturas entre $10^{\circ}C$ y $45^{\circ}C$ y sobresaturaciones entre 1% y 5%. La figura 2 muestra algunos de los termogramas realizados.

Independientemente de la sobresaturación bajo la que se produjo su crecimiento, todos los cristales obtenidos a temperatura igual o superior a $25^{\circ}C$ son deficitarios en agua respecto a su fórmula estequiométrica, puesto que muestran una relación $H_2O/MgSO_4$ inferior a 7.

Para temperaturas inferiores a $20^{\circ}C$, se han

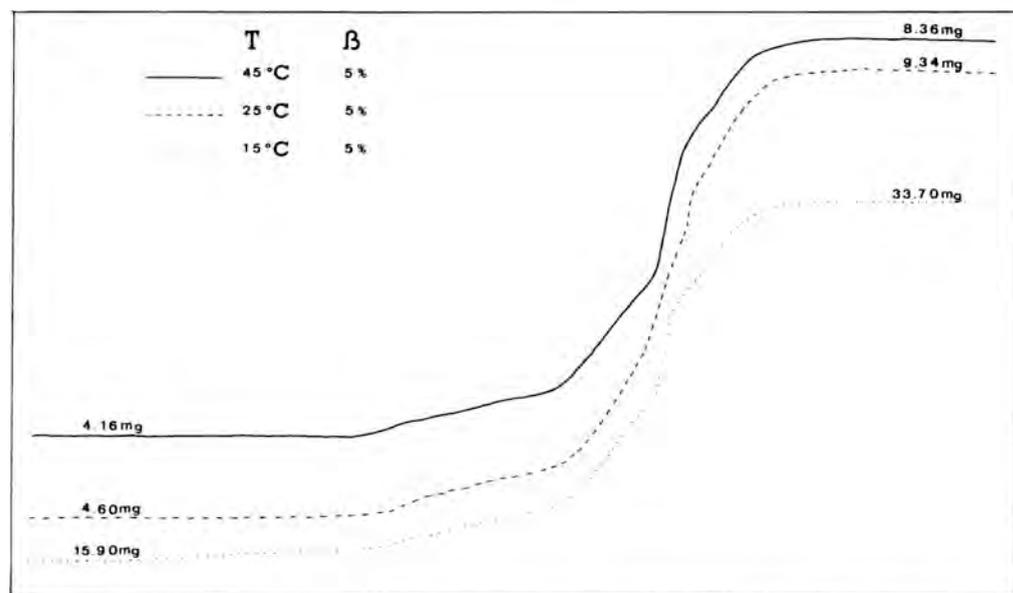


Fig 2- Termogramas de cristales de Epsomita obtenidos en distintas condiciones de temperatura y sobresaturación.

2. Experimental y Resultados

Konstant et al. (1969) muestran que las técnicas térmicas resultan muy apropiadas para el estudio de hidratos. Siguiendo una metodología similar a la descrita por Rigault (1961), se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico el contenido en agua de cristales de Epsomita crecidos a partir de

obtenido cristales que presentaban una relación $H_2O/MgSO_4$ superior a 7. Estos cristales presentaban relaciones angulares, análisis térmicos (ATG y ATD) y difracción de rayos X que aseguran que se trata de cristales de Epsomita.

El valor de la relación disminuye en

cualquier caso, al aumentar la temperatura, para todas las sobresaturaciones consideradas, como se observa en la figura 3.

La figura 4 muestra la influencia de la sobresaturación inicial en el valor que toma la relación $H_2O/MgSO_4$. Para los cristales

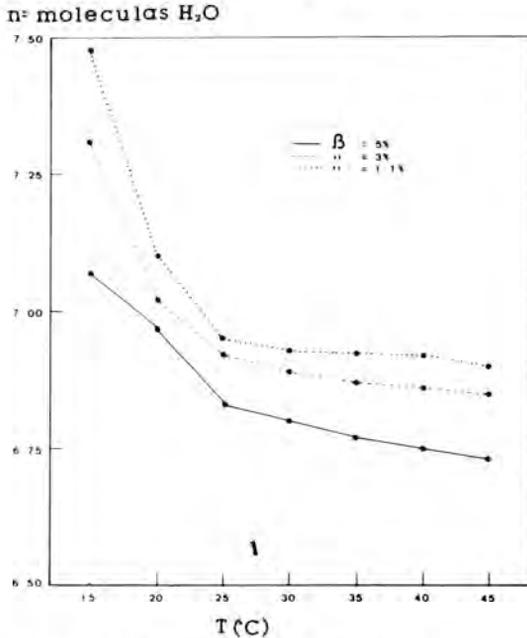


Fig. 3- Variación del contenido en agua de los cristales de Epsomita con la temperatura (T).

crecidos a temperaturas superiores a 25°C, dicha relación disminuye de manera muy marcada al aumentar la sobresaturación de crecimiento.

Tal como se expuso en un trabajo anterior (Fernández-Díaz y Prieto, 1986), este déficit está relacionado con modificaciones morfológicas significativas, entre las que cabe destacar el incremento de la importancia relativa de las caras con carácter débil ($\{010\}$) respecto a las de carácter F fuerte ($\{110\}$ y $\{111\}$) (el carácter de las caras de la Epsomita fué establecido por Rubbo et al., 1985). Asimismo, se produce una disminución de la homogeneidad macroscópica de los cristales y de su relación longitud / anchura ($\{110\} / \{010\}$) (L/A) al aumentar la temperatura de crecimiento y/o la sobresaturación inicial.

3. Discusión

El hecho de que los cristales de Epsomita crecidos a temperaturas superiores a 20°C presenten un déficit en agua respecto a su fórmula estequiométrica, resulta fácil de interpretar a la luz de las especiales características de las soluciones acuosas de $MgSO_4$.

Como ya se ha mencionado, estas soluciones poseen una relación $H_2O/MgSO_4$ muy baja, que disminuye al aumentar la concentración. Incrementar la temperatura de crecimiento significa incrementar la concentración necesaria para alcanzar la saturación, o lo que es lo mismo, disminuir la relación $H_2O / MgSO_4$ en la solución madre.

Es evidente que cuanto más alta sea la concentración de la solución, más probable será que los cristales crezcan con déficit de agua. En efecto, para temperaturas por encima de 20°C, las concentraciones de saturación implican la existencia de una competencia de los iones por el agua, que se traduce en un

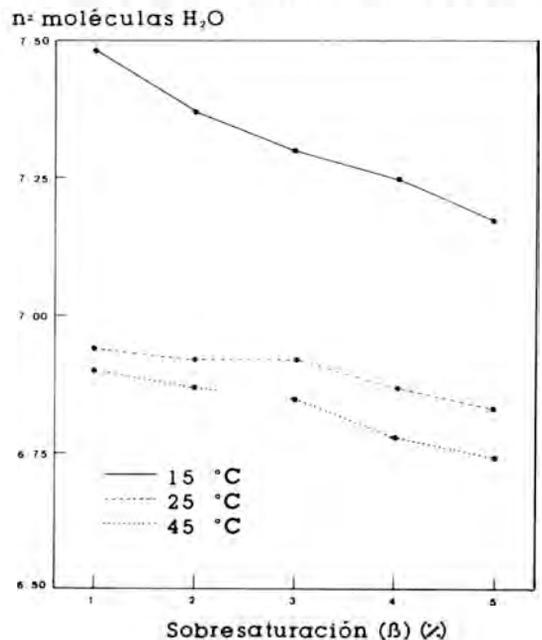


Fig. 4- Variación del contenido en aguas de los cristales de Epsomita con la sobresaturación

aumento cuantitativo de la asociación iónica $\text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Rull et al.; 1987).

El mismo razonamiento se puede hacer respecto al papel de la sobresaturación. Para una temperatura dada, cuanto mayor sea la sobresaturación, mayor será la concentración de la solución y por tanto, mas alto el déficit en agua de los cristales que crezcan a partir de ella.

En la estructura de la Epsomita, la séptima molécula de agua se encuentra ligada con menor intensidad que las otras seis, coordinadas directamente al Mg^{2+} . Dado que en la solución dicho ión se solvata completando su primera esfera también con seis moléculas de agua, parece lógico admitir que el déficit de agua de los cristales se produzca como consecuencia de la existencia de vacancias en la posición de la séptima molécula.

Las relaciones que se han encontrado, indican que se pueden alcanzar porcentajes de vacancias en la séptima molécula de agua que representan mas del 25%, tal como se deduce de los valores expresados en la tabla 1, sin que se produzca una distorsión suficiente como para provocar un cambio de fase.

La tensión que supone para el cristal el asimilar un porcentaje tan elevado de vacancias, se resuelve mediante la generación de defectos y modificaciones del hábito. Esta situación permite explicar el hecho de que en los cristales de Epsomita, se produzca un aumento anómalo de la inhomogeneidad cristalina con la temperatura (Fernández-Díaz y Prieto, 1986), así como una alteración de las relaciones normales entre las velocidades de crecimiento de sus caras, ya que la mor-

fología crecimiento de los cristales obtenidos no coincide con la morfología teórica de equilibrio, establecida por Rubbo et al. (1985). Como consecuencia, los cristales crecidos a alta temperatura y/o sobresaturación muestran un desarrollo relativo importante de las caras con carácter F débil ([010]), además de una relación L/A baja. Es decir, se produce un incremento marcado de la complejidad morfológica (Fotos 1 y 2).

Finalmente, en el rango de temperaturas considerado, tal como muestra la tabla 2, siempre que la sobresaturación de la solución implique una concentración superior a la de saturación a 49.5°C (33% en peso), se produce la cristalización metaestable de Hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (foto 3), que es la fase termodinámicamente estable por encima de esa temperatura (Gimelius Handbuch der anorganischen Chemie, 1939). En estas condiciones, la escasez de agua en la solución es tan grande que se ha de formar la fase menos hidratada.

Para temperaturas de crecimiento por debajo de 15°C, se han encontrado proporciones de agua superiores a 7, sin que ello suponga una modificación estructural (los datos de difracción de rayos X y la indexación morfológica así lo atestiguan). Los cristales se presentan homogéneos y sin inclusiones apreciables (x 40 aumentos). Ello induce a pensar que la incorporación de estas moléculas de agua excedentes, debe realizarse intersticialmente, a favor de huecos existentes en la estructura.

Desde el punto de vista de las características de la solución, este hecho es fácilmente

T(°C)	4 5				25				1 5			1 2		
B(%)	1.1	3	3	5	5	1.1	3	5	1.1	1.1	5	1	3	5
W/S	6.90	6.85	6.86	6.74	6.75	6.94	6.92	6.83	7.48	7.50	7.07	7.73	7.31	7.17

Tabla 1.- Contenido en agua de los cristales de Epsomita (W/S) en función de la temperatura (T) y la sobresaturación (b) de crecimiento.

T °C	B%	B*%
30	19.7	18.4
35	13.7	11.56
40	9.8	7.5
43	7.8	3.7
45	7.2	3.4

Tabla 2.- Sobresaturación para las que se obtuvo hexahidrita metaestable a diferentes temperaturas (b* es la sobresaturación correspondiente a un sobreenfriamiento desde la temperatura de transición Epsomita-Hexahidrita) (Fernandez-Díaz y Prieto, 1986).

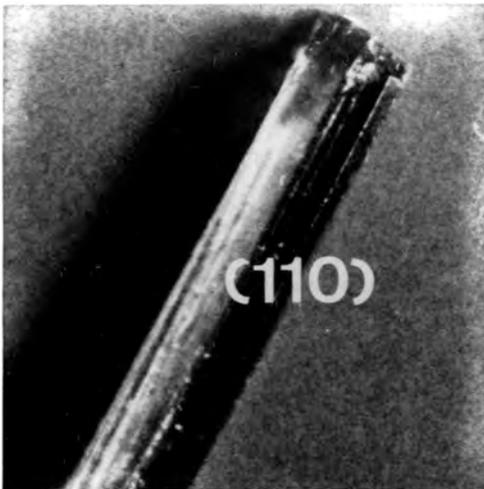


Foto 1.- Cristal de Epsomita crecido a 11°C. Se observa que muestra una relación L/A muy elevada y una escasa complejidad morfológica.

comprensible: la menor competencia entre los iones por el agua a estas concentraciones, permite que el establecimiento de pares de contacto entre $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y SO_4^{2-} se realice por intermedio de moléculas de agua pertenecientes a la segunda esfera de solvatación del magnesio. Queda pues justificada



Foto 2.- Cristal de Epsomita crecido a 45°C. Presenta un importante desarrollo relativo a las caras con carácter F más débil ((010)), así como una relación L/A baja.

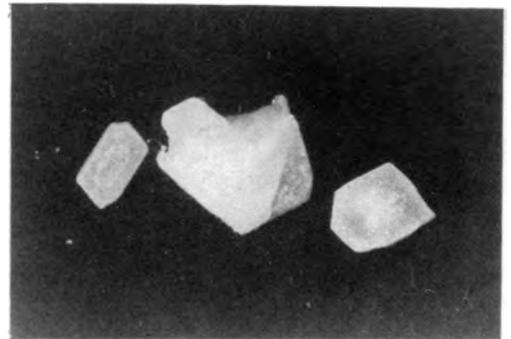


Foto 3.- Cristales de Hexahidrita sintetizados a 35°C y con una sobresaturación inicial de 11.56%.

la existencia en la solución de entidades constructoras (Hidalgo y Rodríguez Clemente, 1986) con una proporción $H_2O/MgSO_4$ superior a 7.

Un problema diferente lo constituye la justificación de como se integra el agua excedente en la estructura de la Epsomita. La alta proporción de agua excedente que se alcanza a bajas temperaturas, aconseja no obstante, prudencia a la hora de interpretar las secuencias estructurales de este fenómeno, por lo que lo relegamos a un posterior estudio más detallado.

4. Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través del proyecto 472/84 de la CAYCIT. Queremos agradecer al Dr. D. Oscar García-Martínez del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" (CSIC), las facilidades prestadas para la realización de los análisis térmicos.

5. Bibliografía

- BAUR, W.H. (1964): On the crystal chemistry of salt hydrates. IV. The refinement of crystal structure of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomite). *Acta Crystallographica*, 17, 1361-1368.
- FERNANDEZ-DIAZ, L.; PRIETO, M. (1986): Morfología de crecimiento de los cristales de Epsomita: Influencia de la temperatura. *Revista de Materiales y Procesos Geológicos*, 5 (en prensa).
- FERRARIS, G.; FRANCHINI-ANGELA, M. (1973): Refinement of the crystal structure of Magnesium Sulfate Heptahydrate (epsomite) by neutron diffraction. *Journal of Chemical Society (Dalton)*, 35, 816-821.
- GMELIUS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE (1939): Magnesium. Teil B. System 27, 8. Aufl. Berlin: Chemie.
- HIDALGO, A.; RODRIGUEZ CLEMENTE, R. (1986): Cristalización de la langbeinita: $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Parámetros. VI Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía, Zaragoza, 5-7 de Junio.
- KONSTANT, Z. A.; VAIVAD, A. J. (1969): Application of DTA for investigation of hydration and dehydration of crystal hydrates. *Journal of Thermal Analyses*, 1, 177-181.
- RUBBO, M.; AQUILANO, D.; FRANCHINI-ANGEL, M.; SGUALDINO, G. (1985): Growth morphology of Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). *Journal of Crystal Growth*, 71, 470-482.
- RIGAULT, G. (1961): Ricerche sulla Morenosite de Valtournanche. *Per. Mineral*, 30, 470-482.
- RULL, F.; DEL VALLE, A.; SORBRON, F. (1987): Estudio de la asociación iónica en las soluciones acuosas de sulfatos de Mg y K. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10-1, 100.
- SAMOILOV, O. Y. (1965): Structure of aqueous electrolyte solutions. Edit. Consultant Bureau, New York, 185p.

(Aceptado, 20 Octubre, 1987).

EVALUACION DE LA SOBRESATURACION EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES: APLICACION AL $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (YESO)

PRIETO, M., VIEDMA, C., LOPEZ-ACEVEDO, V.,
MARTIN-VIVALDI, J.L., y LOPEZ-ANDRES, S.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense. 28040-MADRID.

ABSTRACT.- The evaluation of supersaturation is an essential requirement to describe, confront and explain crystal growth experiences. However, in the case of crystal growth in gels, the experiences are only described attending to the initial concentrations of the diffusing reagents, and to the experimental configuration. This fact is related to theoretical deficiencies about two aspects of the technique: The quantification of mass-transfer and the establishment of "crystallization criteria" to predict time and location for first precipitation.

In this work an ensemble of laboratory experiences has been specifically designed to test the evolution, in space and time, of supersaturation in an actual (finite) system. The problem is worked out attending to several complexity factors: Free ions as well as complexes, and silica gel Na^+ and Cl^- "unloading" are considered to evaluate supersaturation.

Key words: Crystal Growth, Diffusion, Crystal Growth in Gels, Supersaturation, Gypsum.

RESUMEN.- La evaluación de la sobresaturación es un requisito esencial a la hora de describir, comparar e interpretar experiencias de crecimiento cristalino. Sin embargo, en el caso del crecimiento de cristales en geles, las experiencias se describen atendiendo solamente a las concentraciones iniciales de los reactivos y a la configuración experimental. No se hace mención alguna de la sobresaturación. Este hecho está en relación con deficiencias teóricas acerca de dos aspectos de la técnica: La cuantificación de la Transferencia de Masa y el establecimiento de "Criterios de Cristalización" que permitan predecir el mo-

mento y posición del primer precipitado.

En este trabajo se recogen un conjunto de experiencias de Laboratorio, específicamente diseñadas para testificar la evolución, espacial y temporal, de la sobresaturación de un sistema (finito) real. El problema se aborda atendiendo a diversos factores de complejidad: Para evaluar la sobresaturación se consideran tanto los iones libres como los complejos presentes en la solución, así como la "descarga" del gel de sílice en Na^+ y Cl^- .

Palabras clave: Crecimiento de Cristales, Difusión, Crecimiento en Geles, Sobresaturación, Yeso.

1. Introducción

La evaluación de la sobresaturación es un requisito esencial a la hora de describir, comparar e interpretar experiencias de crecimiento cristalino. En el caso del crecimiento de cristales a partir de soluciones, el valor numérico de la sobresaturación relativa puede depender considerablemente de la definición de concentración aplicada (Van Leuwen, 1979). El uso de conceptos como "Sobresaturación Termodinámica" (Cardew et al., 1979) y/o "Afinidad al Crecimiento" (Van Leuwen y Blomen, 1979) constituye un intento de soslayar este problema mediante el empleo de expresiones rigurosas y comparables de la "fuerza conductora" (driving force) de la cristalización.

La técnica de crecimiento de cristales en geles es una variante del crecimiento en solución por reacción química, en la que se ha eliminado la convección mediante el empleo de un gel como medio difusor. Sin embargo, en este caso, las experiencias se describen en general atendiendo exclusivamente al valor de las concentraciones iniciales de los reactivos y a la configuración geométrica del dispositivo experimental. No se realiza ninguna mención cuantitativa del valor de la sobresaturación inicial a la que se produce la primera nucleación, ni de su variación a lo largo del proceso de crecimiento. La enorme complejidad del problema justifica no obstante esta ausencia.

En efecto, el crecimiento de cristales en geles transcurre en condiciones no estables, de manera que el valor de la sobresaturación evoluciona continuamente con el tiempo en cada punto del sistema. Además se mantiene un gradiente de sobresaturación a lo largo de la columna de gel, diferente para tiempos de difusión diferentes. Las dificultades en la cuantificación de la sobresaturación están por tanto en relación con deficiencias teóricas acerca de dos aspectos de la técnica: la cuantificación de la "Transferencia de Masa" y el establecimiento de "Criterios de Cristalización" rigurosos, que permitan predecir el momento y posición del primer precipitado.

En el crecimiento de cristales en geles la transferencia de masa se realiza por difusión. Como consecuencia, el tratamiento teórico del transporte ha consistido generalmente en dar soluciones analíticas a las leyes de Fick. Sin embargo tales aproximaciones analíticas suponen la consideración de la columna de difusión como semiinfinita y la existencia de unas soluciones madre inagotables, mientras que los sistemas reales son, por el contrario, finitos.

Recientemente Henisch y García-Ruiz (1986a) han realizado una implementación para microordenador que permite resolver la ecuación de difusión de Fick, en función del tiempo, por métodos numéricos iterativos. Esta forma de abordar el problema constituye un procedimiento adecuado para sistemas finitos con diferentes configuraciones

Con respecto al segundo aspecto teórico, los "Criterios de Cristalización", Henisch y García-Ruiz (1986b) consideran el caso de un sistema con dos reactivos que 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 $K_s > K_s$ (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. Usando ambas condiciones Henisch (1986) realiza un programa para microordenador en orden a predecir la posición del primer y sucesivos precipitados, en el caso de la formación de anillos de Liesegang.

Desafortunadamente, hasta el momento, las implementaciones para microordenador descritas están establecidas en base a un algoritmo unidimensional y no distinguen entre precipitados micro y macrocristalinos. Además los sistemas estudiados son hipotéticos y conllevan diversas simplificaciones del problema. Por ejemplo, se asume la completa ionización de los reactivos y no se considera la modificación del Coeficiente de Difusión con la concentración. Estos tratamientos del problema constituyen por tanto un buen instrumento desde un punto de vista interpretativo, pero no permiten realizar predicciones cuantitativas.

El presente trabajo significa un intento de testificar directamente la evolución espacial y temporal de la sobresaturación en un sistema real. El problema se ha abordado atendiendo a diversos factores de complejidad. Para evaluar la sobresaturación se consideran tanto los iones libres como los complejos presentes en la solución intersticial, así como la "descarga" del gel en Na^+ y Cl^- .

2. Experimental

Se han realizado testificaciones de la transferencia de masa en un sistema de doble difusión-reacción, usualmente denominado técnica del gel inerte (García-Ruiz, 1981). En dicho sistema, dos reactivos, CaCl_2 y

Na_2SO_4 , difunden a través de una columna gel de sílice de 28 cm. de longitud y 0.9 cm. de diámetro, para encontrarse y generar $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuando se alcanza una determinada sobresaturación. El gel de sílice se preparó por acidificación de una solución de metasilicato sódico ($\rho=1.05$ grs./cc.) con HCl 1N. El pH inicial del gel se ajustó a 5.5 en todos los casos. En los depósitos fuente se introdujeron 8 cc. de soluciones madre de CaCl_2 y Na_2SO_4 diversas concentraciones.

La testificación de la transferencia de masa se realizó mediante experiencias específicas, separadamente para cada uno de los reactivos. Con tal fin se efectuaron experiencias consistentes en dejar difundir los reactivos durante periodos de tiempo preestablecidos (3, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72 y 80 días), partiendo de soluciones madre de las concentraciones citadas. Transcurrido el periodo de difusión, las columnas de gel se cortaron en rodajas de 1 cm. de longitud para su posterior análisis químico.

Las concentraciones totales de los diferentes constituyentes químicos (Calcio, Sulfato y Sodio) así determinadas, se refieren lógicamente al volumen total de rodaja de gel (polímeros + agua intersticial = 0.65 cm^3). La concentración real de la solución intersticial no coincide por tanto con este valor. Ni siquiera tiene que coincidir con la concentración referida al % en peso de agua intersticial presente en el gel.

Con el objeto de establecer valores adecuados para las concentraciones de la solución intersticial, se ha determinado el "Agua Eficaz" existente por unidad de volumen de gel. Para ello, en un cristalizador, se pusieron en contacto 100 cc. de solución 1M y 100 cc. de gel inerte, dejándose evolucionar el conjunto durante 3 meses, hasta que se alcanzó el equilibrio. Posteriormente se midió la concentración residual de la solución madre, y a partir de este dato se estimó el % en peso de "agua eficaz". Dicho valor resulta ser de un 95.6% respecto al peso total de gel, lo que se explica por la débil interacción polímeros-agua existente en este tipo de geles.

Establecido el porcentaje de agua eficaz, las concentraciones de corrigieron en función de su valor. Las concentraciones así estimadas constituyen los valores globales referidos a las rodajas completas, obviándose el gradiente existente dentro de cada rodaja. Los gráficos que representan la concentración a lo largo de la columna de gel son por tanto escalonados, entendiéndose que el gradiente real de concentraciones vendría dado por la envolvente de los escalones.

3. Transferencia de masa en sistemas difusivos finitos

En el sistema difusivo descrito, la transferencia de masa sigue unas pautas completamente diferentes de las previstas teóricamente para sistemas semiinfinitos. En la figura 1a se han representado los valores de la concentración total de Calcio (milimoles/litro) para las diferentes rodajas de gel. Las rodajas se han numerado de la 1 a la 28, siendo la primera la que se encuentra en contacto con la solución madre de CaCl_2 . Las diferentes curvas corresponden a los tiempos de difusión señalados.

Como puede observarse, la forma de las curvas evoluciona continuamente con el tiempo. Sólo la curva correspondiente a un breve periodo de difusión (8 días) tiene un aspecto asimilable al previsto teóricamente para sistemas semiinfinitos con depósitos fuente inagotables. Esta curva coincide asimismo con las obtenidas por Henisch y García-Ruiz (1986 a) para pequeños tiempos de computación. Por el contrario, las curvas relativas a tiempos de difusión mayores, si bien recuerdan a las desarrolladas por estos autores para sistemas finitos con depósitos fuente también finitos, difieren de ellas debido a que, en el sistema real, el extremo final de la columna de gel (Rodaja 28) no constituye un sumidero de concentración 0.

La evolución morfológica de las curvas de concentración, a lo largo del tiempo, se traduce en una progresiva disminución de la concentración en las rodajas del extremo inicial, al tiempo que se produce un aumento de

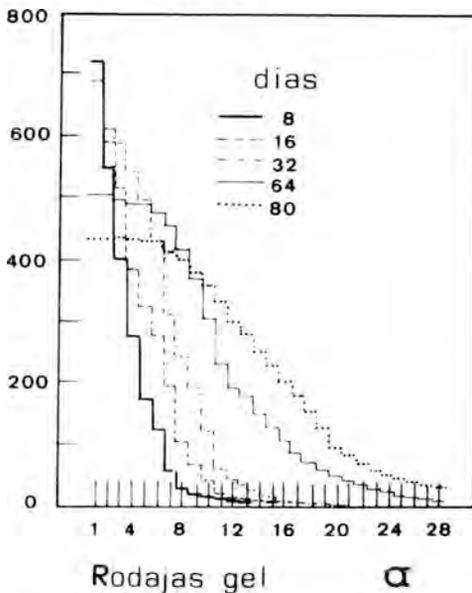
la concentración en las rodajas del extremo final. Ello tiene como consecuencia una modificación permanente de las condiciones de borde que imposibilita el tratamiento analítico del problema. lógicamente, si la formación de un precipitado no interrumpiera el proceso, las curvas tenderían a convertirse en una línea horizontal que representaría una concentración final, homogénea para toda la columna. En la figura 1b puede observarse esta tendencia. En ella se han representado, en función del tiempo de difusión, los valores de la concentración para diferentes rodajas de gel. En todos los casos, tras un tramo inicial de ascenso, la concentración disminuye. La rodaja nº 1 no es una excepción, aunque su tramo de ascenso, al producirse durante los primeros 8 días de difusión, no ha quedado reflejado en la gráfica. Únicamente las rodajas más alejadas del depósito fuente experimentan un aumento continuado de la concentración, al menos en el rango de tiempos de observación considerado. El resultado es que todas las curvas convergen hacia valores de la concentración cada más próximos, a medida que aumenta el tiempo de difusión.

4. Descarga del gel en Na^+ y Cl^-

El gel de sílice descrito tiene la peculiaridad de que en su formación se produce NaCl , subproducto soluble, que ionizado pasa a formar parte de la solución intersticial. De este modo la expresión "técnica del gel inerte", aplicada al dispositivo experimental que aquí utilizamos, tiene más valor como convenio terminológico que como descripción de una realidad.

En efecto, la existencia de Cl^- y Na^+ en la solución intersticial supone, en primera instancia, una alteración de la difusividad de los reactivos. En segundo lugar, la interacción de estos iones con los reactivos en solución puede dar lugar a la formación de complejos. Por ejemplo, la formación del par iónico NaSO_4^- es de gran importancia en el crecimiento del yeso, ya que supone una enorme disminución de la concentración de sulfato como especie iónica libre $[\text{SO}_4^{2-}]$. En consecuencia, la sobresaturación real del sistema tiene valores menores que los que podrían esperarse si no se tuviese en cuenta la presencia de Na^+ en el gel.

Ca total mM/l



Ca total mM/l

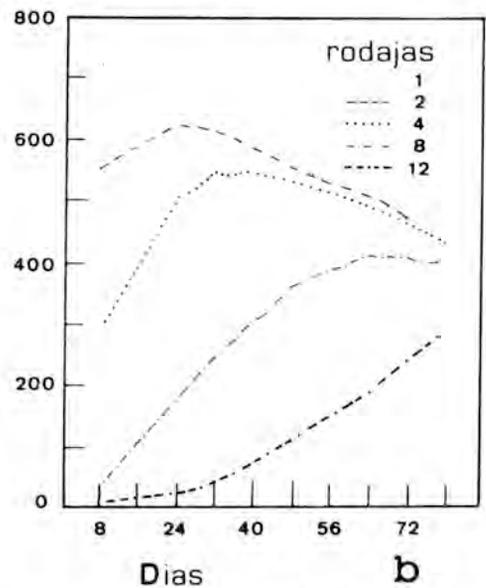


Fig. 1- Transferencia de masa en geles. a) Concentración de Calcio a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. Solución madre CaCl_2 1M.

La interferencia del Na^+ y Cl^- intersticiales, en el transporte y en la sobresaturación, no puede obviarse en un tratamiento riguroso del problema. 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 de reactivo son a la vez cámara de recepción para el Cl^- y Na^+ existentes en el gel, que de este modo se "descarga".

En la figura 2a se ha representado la descarga en $[\text{Na}^+]$ del gel hacia dos recipientes fuente que contienen 8 cc. de H_2O bidestilada. Una vez más las condiciones de borde varían continuamente con el tiempo, y la morfología de las curvas también. Lógicamente, en el límite las curvas tenderían a la horizontalidad.

La figura 2b ilustra la influencia de la interacción entre las diferentes especies presentes en solución en la difusividad de cada una de ellas. En este caso uno de los depósitos fuente, el inmediatamente adyacente a la rodaja número 1, se rellenó con CaCl_2 1M en lugar de agua bidestilada. Como conse-

cuencia la descarga del gel en sodio es asimétrica, disminuyendo considerablemente la difusividad hacia el recipiente que contiene el reactivo.

5. Asociaciones iónicas y sobresaturación

En el caso del yeso la expresión termodinámicamente correcta de la sobresaturación viene dada por (Van Rosmalen et al, 1982):

$$\beta = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / K_{sp} \quad (1)$$

donde $a(\text{Ca}^{2+})$ y $a(\text{SO}_4^{2-})$ son las actividades de los iones libres en solución, y K_{sp} el producto de solubilidad termodinámico ($10^{-4.62}$ a 25°C).

La ecuación (1) muestra que la estimación de la sobresaturación requiere conocer las actividades de los iones libres. Van Leuwen y Blomen (1979) expresan las actividades en términos de molalidades y coeficientes de actividad, a partir de la teoría de Debye-Hückel para soluciones moderadamente concentradas. Estos autores han demostrado que este método da resultados muy precisos en el cálculo de sobresaturaciones. Incluso para el caso del

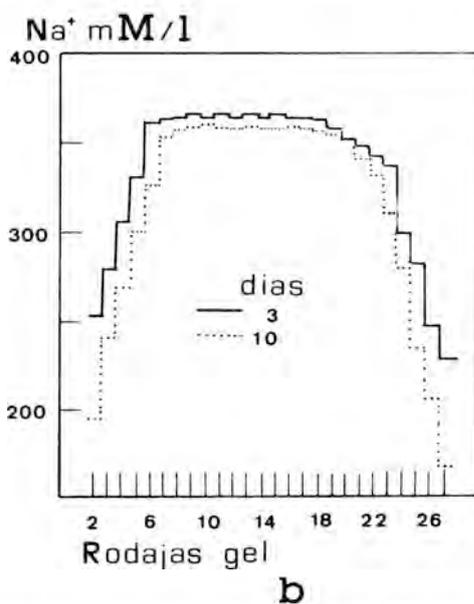
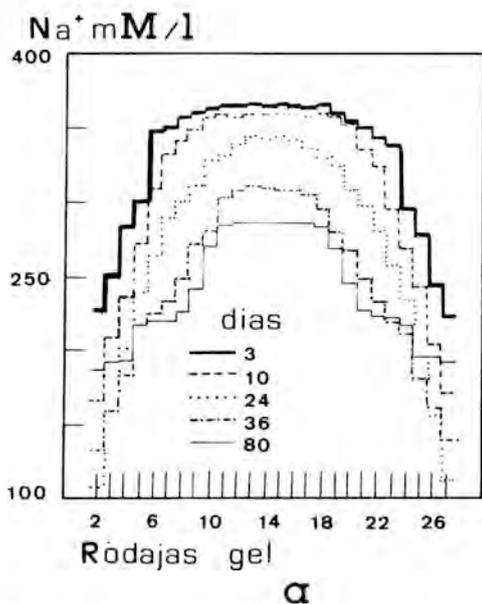


Fig. 2- Descarga del gel en Na^+ hacia los recipientes fuente para diferentes tiempos de difusión.

yeso, a pesar de tener una solubilidad relativamente alta, los valores de la afinidad al crecimiento obtenidos por esta vía no difieren apreciablemente de los estimados por otras.

La aplicación de la fórmula de Debye-Hückel para el cálculo de los coeficientes de actividad requiere el conocimiento de la fuerza iónica, para lo cual deben tenerse en cuenta tanto las asociaciones iónicas como los iones libres presentes en la solución (Lundager, 1985). Esto es especialmente importante en el caso del yeso, puesto que el complejo soluble CaSO_4 es cuantitativamente muy significativo (Amathicu, 1985).

Con este objeto, a partir de los valores analíticos de las concentraciones globales de los constituyentes químicos en solución, deben calcularse las concentraciones de los iones libres y de los complejos. Para ello es necesario resolver un sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones de balance de masas y los equilibrios de las asociaciones iónicas. En este caso, las concentraciones globales en calcio, sulfato, sodio y cloro son conocidas a partir de los análisis químicos de las rodajas de gel. El pH constituye además un dato complementario. A partir de estos datos pueden calcularse las concentraciones de los iones libres ($[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{=}]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{H}^+]$) y de los complejos solubles ($[\text{CaSO}_4]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{CaOH}^+]$, $[\text{NaSO}_4^-]$, $[\text{NaOH}]$). Para realizar estos cálculos se ha puesto a punto un programa de microordenador similar al descrito por Lundager (1985) para el oxalato cálcico. El fundamento del cálculo se basa en la resolución del sistema de ecuaciones mediante el método iterativo de Newton-Raphson. Las constantes de equilibrio de las asociaciones iónicas se obtuvieron a partir de las Tablas de Constantes de Estabilidad Críticas (Martel y Smith, 1974).

Partiendo de estos datos es posible calcular la fuerza iónica y los coeficientes de actividad de los iones libres. Finalmente el conocimiento de $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{=}]$, $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ y $\gamma(\text{SO}_4^{=})$ permite conocer $a(\text{Ca}^{2+})$ y $a(\text{SO}_4^{=})$ y en consecuencia la sobresaturación B .

6. Iones libres y complejos a lo largo de la columna de gel

A partir de los datos analíticos, mediante el programa descrito, se ha estudiado la evolución temporal de las concentraciones, en cada punto de la columna de gel, de las diferentes especies presentes en la solución.

En la figura 3a se ha representado la concentración de las rodajas de gel en calcio y sulfato total ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$, $[\text{SO}_4^{=}]_{\text{total}}$), comparándose estos valores con los correspondientes a las especies iónicas libres. Las curvas se han obtenido tras 64 días de difusión, a partir de soluciones madre 1M. Los valores de las concentraciones globales resultan ser significativamente más altos que los correspondientes a las especies iónicas libres. Como ya se ha dicho, la razón radica en la existencia de calcio y sulfato que forman parte de complejos presentes en la solución.

En la figura 3b se han representado las concentraciones de las tres especies más abundantes de las presentes en la solución, en las que entra el $\text{SO}_4^{=}$ como constituyente. La concentración del complejo soluble CaSO_4 , principal "consumidor" de calcio, es máxima en las rodajas 14 y 15. Este es justamente el lugar donde el producto de las concentraciones totales de calcio y sulfato alcanza su máximo. Por el contrario, el valor de $[\text{NaSO}_4^-]$ es mayor allí donde $[\text{SO}_4^{=}]$ es mayor, es decir, en las proximidades del recipiente fuente de este reactivo. De este modo, mientras que la mayor diferencia entre $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ y $[\text{Ca}^{2+}]$ se alcanza en las rodajas 14 y 15, en el caso del sulfato esta diferencia es máxima en las rodajas 24-28.

La consideración de las asociaciones iónicas tiene gran importancia desde el punto de vista del cálculo de la sobresaturación real, significativamente más baja que la que podría preverse en base a concentraciones totales. Pero además, la desigual distribución de los diferentes complejos en la columna de gel, puede alterar la distribución espacial de sobresaturaciones, hecho con implicaciones

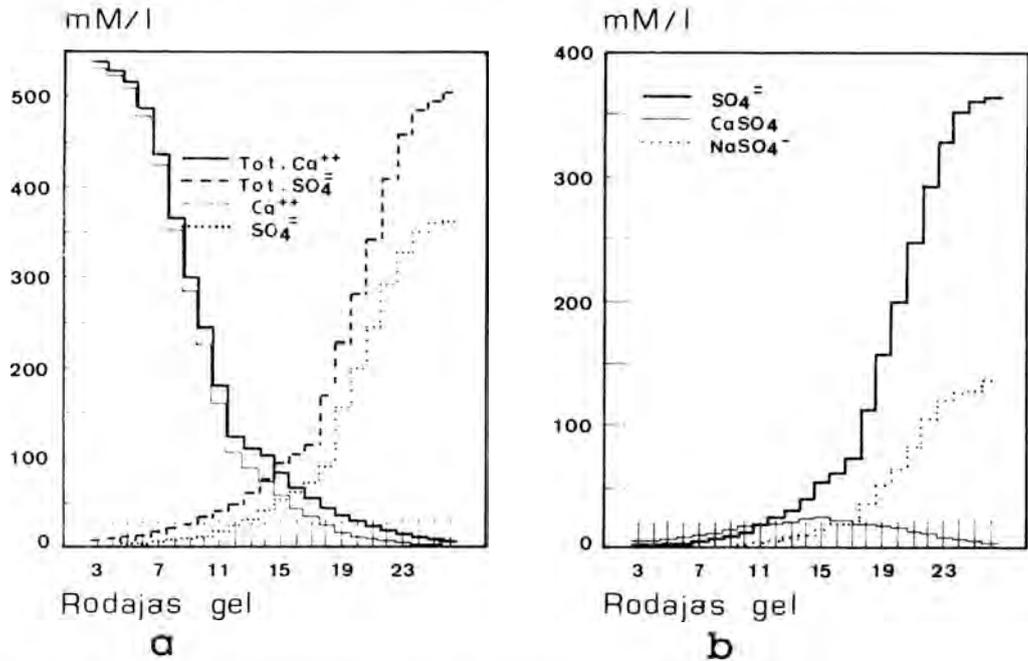


Fig. 3- Iones libres y complejos en la solución intersticial. Tiempo de difusión 64 días. a) Concentraciones a lo largo de la columna de Calcio y Sulfato Totales en comparación con las correspondientes a los respectivos iones libres. b) Concentraciones a lo largo de la columna de gel de iones libres y complejos del $\text{SO}_4^{=}$.

indudables en la posición del primer precipitado.

7. Evolución de la sobresaturación y posición del primer precipitado

La predicción de la posición del primer precipitado es una de las lagunas teóricas que presenta la técnica de crecimiento en geles. Usualmente se ha considerado que el primer precipitado debería formarse allí donde el producto de las concentraciones de los reactivos es máximo. 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 iniciales de las soluciones madre sean diferentes. Sin embargo esta predicción está en contradicción con los hechos experimentales (García-Ruiz, 1981), lo que hace suponer que o bien las simplificaciones en que se basa no son re-

flejo de la realidad, o bien es necesaria alguna hipótesis complementaria. La testificación experimental de la sobresaturación puede servir para comprobar en qué medida es erróneo realizar dichas simplificaciones.

Mediante la expresión propuesta en el apartado 5, se ha calculado el valor de la sobresaturación, a lo largo de la columna de gel, para diferentes tiempos de difusión. En las figuras 4 y 5 se recogen los resultados obtenidos, para diferentes concentraciones iniciales de las soluciones madres.

Del exámen global de las curvas se desprende que son difícilmente ajustables a curvas sencillas. Presentan inflexiones a veces correlacionables de unos tiempos de difusión a otros. Cuando la concentración de ambas soluciones madre es la misma (Fig. 4), la máxima sobresaturación se alcanza en la rodaja 15, para todos los tiempos de difusión. El ligero desplazamiento de este máximo del centro de la columna es fácilmente explicable

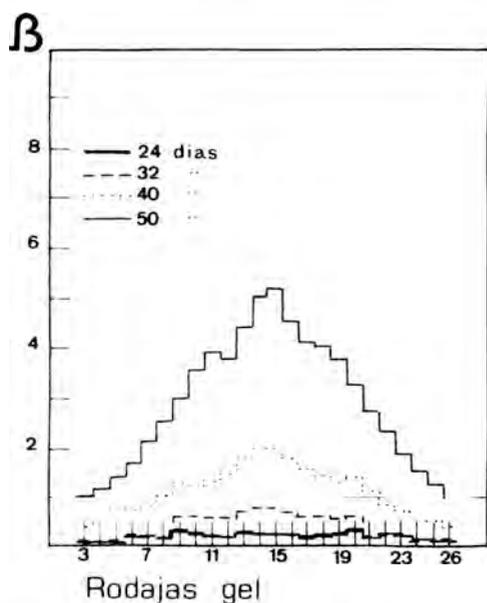


Fig. 4- Sobresaturación a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. Soluciones madre CaCl_2 y Na_2SO_4 1M. La línea base para $\beta=1$ separa las regiones saturada y sobresaturada.

si se considera el menor coeficiente de difusión del $\text{SO}_4^{=}$, reactivo hacia el que se desplaza la posición de dicho máximo.

Sin embargo, cuando las concentraciones de las soluciones madre son diferentes, el máximo valor de la sobresaturación no sólo no se produce en el centro de la columna de gel, si no que su posición evoluciona con el tiempo de manera muy notable. En las figuras 5a y 5b puede observarse esta evolución. Ambas figuras parecen simétricas una respecto a la otra. El máximo correspondiente a la curva de 32 días se halla desplazado hacia el reactivo de mayor concentración, pero en el transcurso del tiempo se va desplazando progresivamente hacia el reactivo de menor concentración.

Los fenómenos descritos sólo pueden explicarse si se considera la influencia de la concentración en el coeficiente de difusión de los reactivos, procedentes de soluciones madre de concentraciones iniciales muy diferentes. La interacción entre los reactivos procedentes de ambos extremos y su mutua influencia en las respectivas difusividades,

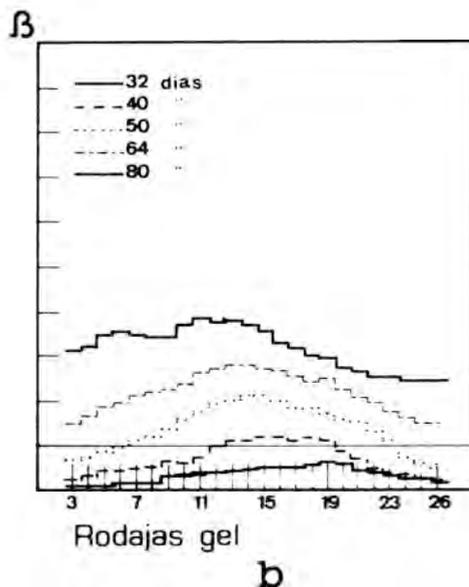
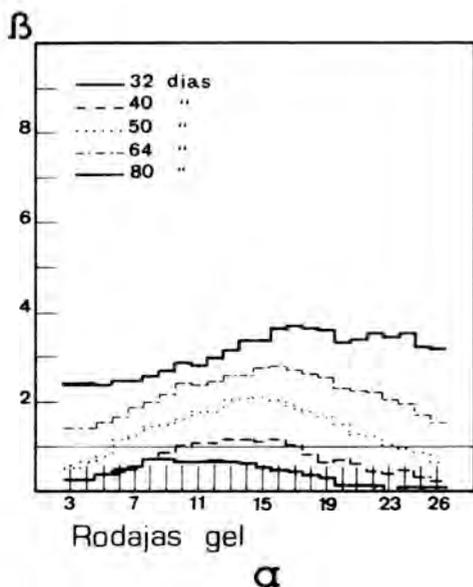


Fig. 5- Sobresaturación a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. a) Soluciones madre CaCl_2 1M y Na_2SO_4 0.3M. b) Soluciones madre CaCl_2 0.3M y Na_2SO_4 1M.

junto con la distribución de iones libres y complejos, son factores añadidos a considerar. En cualquier caso, los hechos experimentales demuestran que las simplificaciones introducidas al modelizar la transferencia de masa pueden conducir a alejamientos importantes de la realidad.

Por otra parte, el hecho de que la región de máxima sobresaturación no se halle necesariamente en el centro de la columna de difusión, permite asegurar que, en principio, nada se opone a que la posición del primer precipitado se forme allí donde la sobresaturación sea máxima. No parece necesario realizar ninguna hipótesis complementaria. El problema radica en conocer, en un momento determinado, cual es el punto de la columna de difusión en el que la sobresaturación es máxima, abordando el problema en toda su complejidad.

8. Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto nº 472/84, financiado por la C.A.I.C.Y.T.

9. Bibliografía

- AMATHIEU, L. (1985): Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plates pris. These. Faculte des Sciences et Techniques ST Jerome. Universite d'Aix-Marseille III. 183 p.
- CARDEW, P.T.; DAVEY, R.J.; GARSIDE, J. (1979): Evaluation of supersaturation in crystal growth from solution. *Journal of Crystal Growth*. 46, 534-538.
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1981): Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida. Tesis. Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense. Madrid. 226 p.
- HENISCH, H.K. (1986): Liesegang ring formation in gels. *Journal of Crystal Growth*. 76, 279-289.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 a): Crystal growth in gels and Liesegang ring formation. I Diffusion relationships. *Journal of Crystal Growth*. 75, 195-202.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 b): Crystal growth in gels and Liesegang ring formation. II Crystallization criteria and successive precipitation. *Journal of Crystal Growth*. 75, 203-211.
- LUNDAGER MADSEN, H.E. (1985): Aspects physicochimique de la lithiase urinaire. *Nephrologie*. 5, 151-154.
- MARTELL, A.M.; SMITH, R.M. (1974): Critical stability constants. Plenum Press, New York. 520 p.
- VAN LEUWEN, C. (1979): On the driving force of crystallization: the growth affinity. *Journal of Crystal Growth*. 46, 91-95.
- VAN LEUWEN, C.; BLOMEN, L.J.M.J. (1979): On the presentation of growth curves for growth from solution. *Journal of Crystal Growth*. 46, 96-104.
- VAN ROSMALEN, G.M.; DAUDAY, P.J.; MARCHEE, W.G.J. (1982): Quantitative description of the inhibitor concentration on the growth rate of calcium sulfate dihydrate crystals in suspension. In: Jancic et al. (eds.) Industrial Crystallization 81. North-Holland Publishing Company. 174-184.

(Aceptado, 22 Octubre 1987)

ANÁLISIS MORFOLOGICO Y TEXTURAL DE MONOCRISTALES DE CALCITA CRECIDOS EN GELES DE TMS A pH 7

DOMINGUEZ BELLA, S. y GARCIA-RUIZ, J. M.

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias
Universidad de Cadiz. Apdo. 40. 11510 PUERTO REAL (Cádiz).

ABSTRACT.- Single crystals of CaCO_3 in tetramethoxysilane gels at pH 7 have been obtained. The observed crystal morphologies are the result of a hard anisotropy of the growth rate. Anisotropy is produced by the Berg effect on the cleavage rhombohedron of calcite. The chemistry, structure, morphology and genesis of these single crystals are similar to some biomineralizations.

Key words: Calcite, Berg effect. Gel growth.

RESUMEN.- Se han sintetizado monocristales de CaCO_3 en geles de Tetrametoxisilano (TMS) a pH 7. Las morfologías obtenidas son el resultado de una fuerte anisotropía de la velocidad de crecimiento producida por el efecto Berg sobre el romboedro de exfoliación de Calcita. Estos monocristales son comparables en naturaleza química, estructural y en sus condiciones de formación, a ciertos tipos de biomineralizaciones.

Palabras clave: Calcita, Efecto Berg, Crecimiento en gel.

1. Introducción

El carbonato cálcico, es el componente mineral de mayor abundancia en exoesqueletos de organismos vivos, presentándose asimismo con frecuencia en otros tipos de biomineralizaciones (Watabe, 1981). A pesar de los numerosos estudios de laboratorio realizados por diversos autores sobre la síntesis de dicha substancia (Reeder, 1983), un considerable

porcentaje de variantes morfológicas que aparecen en biomineralizaciones no han sido nunca obtenidas artificialmente, por lo que las condiciones físicas y químicas necesarias para su formación, son hasta ahora desconocidas.

La técnica de crecimiento de cristales en sistemas de difusión-reacción (D-R) (crecimiento en geles), reúne las mejores condiciones para la simulación de procesos de cristalización naturales (García-Ruiz, 1982). Independientemente del fenómeno de inducción morfológica a través de membranas poliméricas (García-Ruiz, 1985), ciertas morfologías del carbonato cálcico de origen biomineral pueden ser obtenidas mediante el uso de sistemas D-R. Muchas de las morfologías de cristales de la configuración trigonal del CaCO_3 parecen deberse a la aparición de una fuerte anisotropía de la velocidad de crecimiento del cristal, que se caracteriza por disminuir la velocidad de las caras del romboedro, favoreciendo el avance de ciertas direcciones de aristas y vértices del mismo. En teoría, el resultado morfológico obtenido debe de corresponder a un mecanismo de crecimiento por nucleación bidimensional en el límite de éste con el crecimiento continuo y por tanto, en el rango de alta sobresaturación.

El objeto del presente trabajo es simular tales condiciones de crecimiento mediante el

uso de una reacción de doble descomposición entre soluciones de CaCl_2 y Na_2CO_3 , en geles de Tetrametoxisilano a pH 7, y explicar los mecanismos de formación de las morfologías obtenidas.

2. Experimental

El dispositivo experimental utilizado, que aparece en la Figura 1, consiste en dos placas de vidrio de $60 \times 125 \times 1$ mm., unidas entre sí mediante varillas de plástico, formando un cassette. La distancia entre ambas placas es de 2 mm. formándose entre ellas una columna de difusión de $50 \times 60 \times 2$ mm.

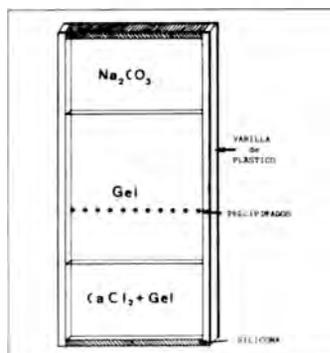


Fig. 1. Esquema del dispositivo experimental utilizado.

La técnica utilizada ha sido la de doble difusión, introduciendo primero en el tercio inferior del cassette un gel activo formado por Tetrametoxisilano (TMS) (Fluka, grado reactivo), al 10% en una solución de CaCl_2 (1M) (Merck, grado reactivo). Una vez gelificado, se deposita sobre él un gel inerte de TMS al 10% en agua y $\text{pH}=7.5$ y cuando éste gelifica, se añade sobre él la segunda solución reactante de Na_2CO_3 (0.5M), tras lo cual se sella el cassette con Silicona.

El seguimiento del crecimiento de los cristales dentro del gel a lo largo del tiempo de experiencia, se realizó mediante microscopía óptica, con un microscopio OLYMPUS BH-2 equipado con unidades de exposición automática y control de tiempo.

El estudio morfológico y textural de los cristales obtenidos, se llevó a cabo mediante

microscopía electrónica de barrido, empleando un microscopio JEOL JSM-35C, operando con un voltaje de 25 KV.

Los cristales obtenidos, una vez concluida la experiencia, se extraen del gel y posteriormente son lavados con agua bidestilada y etanol. Los utilizados para el estudio mediante microscopía electrónica, fueron pegados con cinta doble adhesiva a soportes de Al y posteriormente metalizados con Au en un metalizador de sputtering ION-SPUTTER JEOL JFC 1100.

3. Resultados

Una vez concluido el tiempo de experiencia, la morfología predominante en toda la columna de gel es el romboedro de exfoliación de Calcita $\{10\bar{1}1\}$. Inicialmente estos cristales presentan caras planas, con un desarrollo de tipo 2-D sobre ellas, que origina la formación de placas tabulares de muy poco espesor. A medida que avanza el tiempo de experiencia, la banda de precipitados se desplaza hacia la rama que contiene el ión Ca^{2+} . Con ello, los cristales presentan unos fenómenos de crecimiento preferente sobre ciertas direcciones del cristal, con lo que se rompe la morfología basada en caras singulares, provocándose la aparición de nuevas morfologías.

En la Figura 2 aparece un romboedro de aproximadamente 0.8 mm en la diagonal de la cara $\{10\bar{1}1\}$ en el que comienza a producirse un desarrollo preferente sobre las aristas principales que convergen en los dos vértices unidos por el eje $\bar{3}$ del cristal. Este tipo de crecimiento se basa en el apilamiento sobre estas aristas y vértices de núcleos bidimensionales de crecimiento. Estos núcleos se desarrollan desplazándose radialmente desde los dos vértices ocupados teóricamente por el eje $\bar{3}$ del cristal, a lo largo de las tres aristas de romboedro que convergen en cada uno de ellos.

Este tipo de crecimiento presenta un aspecto general en las zonas recrecidas similar al de un engrosamiento paralelo a la dirección de la arista, excepto en sus zonas extremas,

donde éste es de mayor amplitud debido a un mayor desarrollo lateral de los núcleos de crecimiento 2-D (Fig. 2).

En un posterior estadio del desarrollo de los cristales (Fig. 3), el proceso de crecimiento preferente, que inicialmente solo favorece a las aristas del romboedro que convergen en los vértices que contendrían al eje 3, se extiende a las restantes aristas del cristal, es decir, a aquellas que son perpendiculares a los ejes binarios de éste.

De esta forma, se produce un nuevo desarrollo lateral, paralelo a dichas aristas, si bien

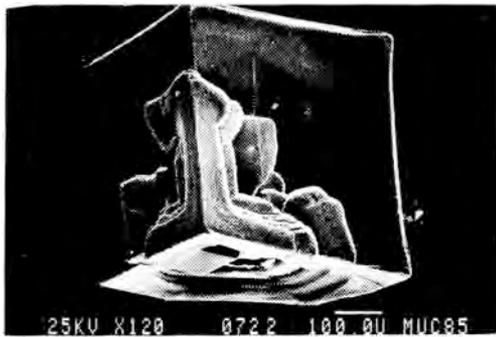


Fig. 2- Romboedro $\{10\bar{1}1\}$ de caras planas sobre el que comienza a producirse el proceso de engrosamiento. (MEB).

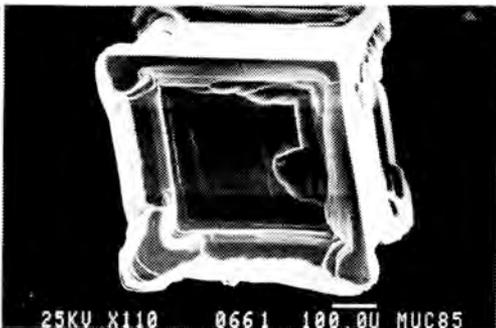


Fig. 3- Romboedro $\{10\bar{1}1\}$ mostrando un engrosamiento sobre sus zonas de vértices y aristas. (MEB).

de menor magnitud que el anterior. Por tanto, este tipo de crecimiento llevará al romboedro de calcita a presentar finalmente morfologías de tipo "hopper crystal" o cristal

en tolva, tal y como se puede apreciar en la Figura 4, en la que aparece un romboedro $\{10\bar{1}1\}$ con un claro desarrollo en tolva, presentando las zonas centrales de las caras $\{10\bar{1}1\}$ deprimidas con respecto a las zonas de aristas recrecidas. Tal y como se observa en la figura, las cuatro aristas que configuran cada cara del romboedro, presentan un diferente desarrollo. En esta figura se observan además claras líneas de fisura correspondientes a los planos de exfoliación de la Calcita $\{10\bar{1}1\}$ lo que confirma el carácter de las caras $\{10\bar{1}1\}$ de estos romboedros.

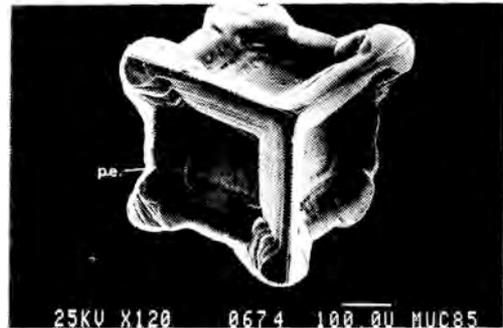


Fig. 4- Romboedro $\{10\bar{1}1\}$ con morfología de "hopper crystal" o cristal en tolva. (MEB).

En la figura 5a, aparece a mayor magnificación, la zona de vértice del romboedro que contiene al eje 3; en ésta se observan unidades de crecimiento dispuestas de forma paralela a cada una de las caras $\{10\bar{1}1\}$, $\{0\bar{1}11\}$ y $\{1101\}$. Estas tres caras aparecen perfectamente separadas entre sí, definiendo unas franjas acanaladas que coincidirán con la posición de las aristas.

En la figura 5b, aparece un detalle de un vértice $\{10\bar{1}0\}$ de este mismo cristal que coincidirá con la posición de un plano de simetría de éste. El engrosamiento que este vértice presenta con respecto a la superficie de la cara plana del tipo $\{10\bar{1}1\}$ sobre la que se asienta, se debe al desarrollo de la zona de arista principal situada justo debajo de él, incluida asimismo dentro del plano de simetría ya citado. Esta zona de recrecimiento delimitada sobre la figura por los puntos correspondientes al vértice inicial del romboedro (V_i) y el vértice final de éste (V_f),

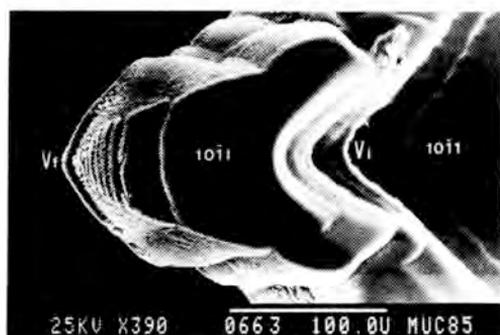
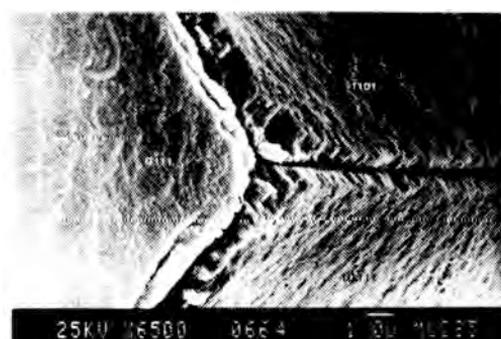


Fig. 5- a) Detalle del cristal de la figura 3. b) Vértice del romboedro sobre el que pasa el eje 3 de este, mostrando el crecimiento de unidades 2-D, (MEB).

presenta un desarrollo a lo largo del proceso de crecimiento, basado en el apilamiento sucesivo de unidades de crecimiento, tomando finalmente el aspecto de varias placas tabulares superpuestas y de tamaño decreciente que corresponden con caras de índice $\{10\bar{1}1\}$ y mostrando, al igual que ocurre en el comportamiento general del crecimiento del cristal, un desarrollo preferente sobre las zonas de arista con respecto a las de cara plana. Este proceso origina la aparición sobre estas unidades tabulares, de una zona acanalada que coincidirá con la posición del plano de simetría. La diferencia en altura existente entre la zona recrecida y la superficie de la cara plana del romboedro, se salva mediante una serie de escalones formados por unidades tabulares paralelas a ambas y contornos curvados.

El último estadio evolutivo que se ha observado en estos cristales aparece en las Figuras 6 y 7: presenta morfologías de con-



Fig. 6: Detalle de una vértice secundario del cristal de la figura 3. (MEB). Siguiendo estado evolutivo a la morfología de cristal en tolva. (MEB).

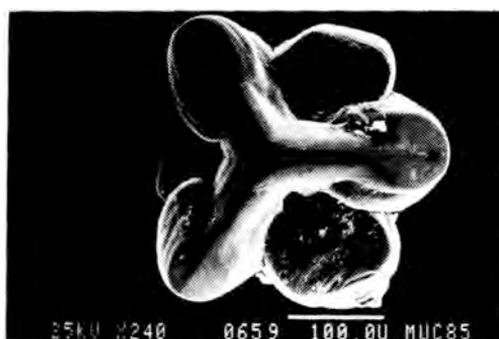


Fig. 7: Estadío evolutivo final en la secuencia morfogenética obtenida. (MEB).

torno estrellado y hexagonal, muy diferentes de la del romboedro inicial. En estos cristales se observa la desaparición total de las caras planas $\{10\bar{1}1\}$, que quedan reducidas a huecos, debido al predominio total de las zonas de vértices y aristas recrecidas. En general estos cristales presentan contornos curvos y superficie rugosa, con un predominio en el desarrollo de unidades de crecimiento tridimensionales.

4. Discusión

Tras la observación de toda la secuencia morfogenética que se muestra en estas experiencias, parece claro que existe en ella un predominio de las morfologías del tipo "hopper crystal" o cristales en tolva, en donde los centros de las caras de romboedro $\{10\bar{1}1\}$ serán las zonas que presentan un

menor desarrollo. Es conocido el hecho de que este tipo de morfologías es debido al denominado efecto Berg, según el cual las concentraciones presentes sobre las zonas de vértices y aristas del cristal en crecimiento, serán mayores que las que aparecen sobre los centros de las caras de éste.

Si consideramos la morfología resultante de la acción del efecto Berg sobre un cristal de simetría cúbica (p.ej., Galena, Halita), se observa que la distribución de los escalones formados sobre una cara del tipo $\{100\}$ es perfectamente simétrica sobre las cuatro aristas y vértices que delimitan ésta. Por el contrario, si este fenómeno se produce sobre un cristal con caras en las que sus aristas no presenten idénticas características de simetría, es lógico suponer que actúe de forma diferente sobre cada una de ellas.

En el caso de la Calcita, de simetría trigonal, las caras $\{10\bar{1}1\}$ del romboedro de exfoliación presentarán dos grupos de aristas con una simetría netamente diferente, por una parte, aparecen dos aristas que convergen en el vértice sobre el que se situaría el eje 3 del cristal, coincidentes a su vez con los planos de simetría de éste y por otra, dos aristas que hemos denominado secundarias, que son perpendiculares a los ejes binarios del cristal.

En la figura 8a se ha representado de forma esquemática un romboedro de Calcita con caras $\{10\bar{1}1\}$ presentando las aristas del primer tipo, con un mayor desarrollo de unidades de crecimiento 2-D y las del segundo, con un pobre desarrollo. Este modelo morfogenético se ajustará a las morfologías aparecidas en las experiencias y estudiadas mediante microscopía óptica y MEB, justificándose el desarrollo diferencial de las unidades de crecimiento sobre los dos tipos de aristas presentes en las caras $\{10\bar{1}1\}$ de los cristales de Calcita, en función de la asimetría existente sobre éstas. Así pues, si comparamos la distribución de los elementos de simetría presentes sobre una cara del tipo $\{100\}$ en un cristal cúbico (Figura 8b), se observa que todos los elementos de simetría que aparecen se encuentran repartidos de forma simétrica con respecto a la totalidad de vértices y aristas de ésta, al contrario de lo

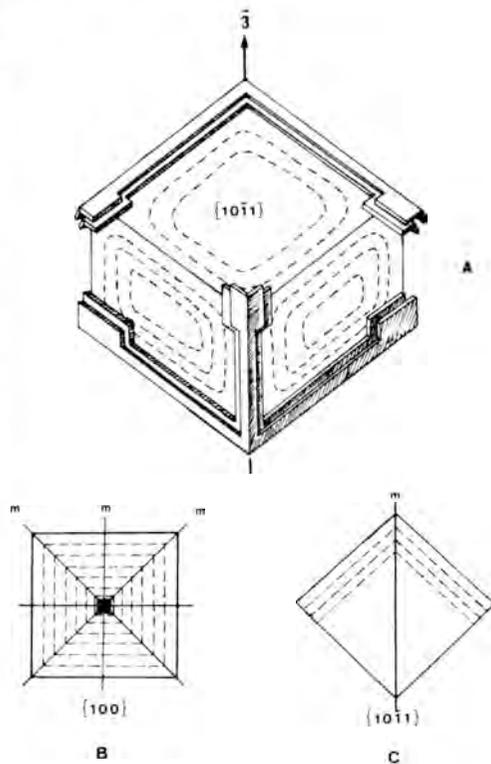


Fig. 8- a) Modelo morfogenético. b) Distribución de los elementos de simetría sobre una cara $\{100\}$ de un cristal cúbico. c) Distribución de los elementos de simetría sobre una cara $\{10\bar{1}1\}$ romboedro trigonal.

que sucede sobre una cara $\{10\bar{1}1\}$ de un cristal trigonal de Calcita (Figura 8c).

Las morfologías que aquí estudiamos, son típicas de altas sobresaturaciones, tal y como cabría esperar en función de la técnica de crecimiento utilizada para su obtención. En concreto, para diagramas del tipo velocidad de crecimiento frente a sobresaturación, tales como los realizados por Kuroda et al. (1982), estas morfologías corresponderían a la zona de transición entre el crecimiento continuo, es decir, entre cristales de caras cóncavas, "hopper crystals" y dendritas.

Desgraciadamente, los datos recogidos, no nos permiten reconocer con rigor una secuencia morfológica temporal que nos dé la dirección del cambio morfológico y su relación con las condiciones físico-químicas que lo provocan. En la actualidad se están desarrollando en nuestro laboratorio, estudios

sobre este punto particular.

El uso de la técnica de difusión-reacción, nos permite estudiar con detalle el análisis morfológico de cristales de interés biológico y geológico. En el caso particular del CaCO_3 , estamos ahora en condiciones de explicar ciertas morfologías de monocristales que aparecen en la naturaleza, fundamentalmente asociadas a procesos biológicos. Por ejemplo, los esqueletos de la familia Discoasteraceae y Braarudosphaeraceae, están formados por pequeñas rosetas de cristales de Calcita agrupados alrededor de un eje central, Black (1972). Tal y como puede comprobarse en la Figura 2 de la lámina 89 de su artículo, la morfología del *Discoaster adamanteus* es idéntica al cristal de Calcita que mostramos en la Figura 7. Dicha similitud morfológica, que se añade a la similitud en cuanto a la naturaleza química y de configuración estructural, es un interesante resultado que puede dar idea de la capacidad de simulación de procesos genéticos biominerales que tiene la técnica de difusión-reacción y que puede tener aplicaciones en la descodificación de la información que se encuentra contenida en los esqueletos de organismos vivos, San Miguel Arribas (1980).

5. Agradecimientos

Queremos agradecer al Dr. J.M. Gómez de Salazar, del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, la realización de las fotografías de microscopía electrónica de barrido que ilustran este estudio. Asimismo, agradecer a la S.E.U.I., la financiación concedida.

6. Bibliografía

- ARENDA, A. y CONNELLY, J.J. (1982): Tetramethoxysilane as gel forming agent in Crystal Growth. *Journal Crystal Growth* 56, 642-644.
- BLACK, M. (1972): Crystal development in Discoasteraceae and Braarudosphaeraceae (planktonic algae). *Palaentology*, 15, 476-489.
- DOMINGUEZ BELLA, S. (1986): Estudio morfogénico y textural de agregados cristalinos de morfología inducida de CaCO_3 . Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 340 pp.
- DOMINGUEZ BELLA, S.; GARCIA-RUIZ, J.M. y CABALLERO LOPEZ, M. A. (1985): Crecimiento de monocristales de Calcita en geles de TMS a pH 7, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura. *Bol. Solc. Española de Mineralogía*, 8, 23-27
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1986): Growth history of Pbs single crystals at room temperature. *Journal Crystal Growth*, 75, 441-453.
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1982): Crystal Growth in Gels. A laboratory analogous of the natural crystallization. *Estudios Geológicos*, 38, 209-225.
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1985): On the formation of induced morphologies crystal aggregates. *Journal Crystal Growth*, 73, 251-262.
- KURODA, T.; IRISAWA, T. and OOKAWA, A. (1982): Growth of polyhedral crystal from solution and its morphological stability. *J. Crystal Growth*, 56, 141-150.
- REEDER, R.J. (ed) (1983): Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy, vol. 11, Mineralogical Society of America. 349 pp.
- SAN MIGUEL ARRIBAS, M. (1980): Revisión del género Hemidiscoaster. *Bol. S. Española Historia Natural (Geol)*, 78, 329-334.
- WATABE, N. (1981): Crystal Growth of Calcium Carbonate in the invertebrates. *Prog. Crystal Growth Charact.*, 4, 99-147.

(Aceptado, 21 Octubre, 1987).

COMPORTAMIENTO OSCILATORIO DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO EN SISTEMAS CONTROLADOS POR DIFUSION

GARCIA-RUIZ, J.M.(*), SANTOS, A.(*) y ALFARO, E.J. (**)

(*) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.
Apdo. 40. 11510 PUERTO REAL (Cádiz)

(**) Instituto de Astrofísica de Andalucía. 18071 GRANADA

ABSTRACT.- Oscillatory growth behavior in single crystals growing under diffusion control has been experimentally confirmed to be an intrinsic property of these systems.

Key words: Oscillatory behavior. Crystal growth. Diffusion.

RESUMEN.- El comportamiento oscilatorio de la velocidad de crecimiento en monocristales crecidos por un mecanismo de difusión en volumen, ha sido experimentalmente confirmado. Dicho comportamiento es, por tanto, una propiedad intrínseca de los sistemas de difusión-reacción, independiente de la densidad de nucleación.

Palabras clave: Conducta oscilatoria. Crecimiento de monocristales. Difusión en volumen.

1. Introducción

La presentación de una conducta oscilatoria de determinados procesos químicos (oscilaciones químicas) ha pasado de ser una mera curiosidad a un objeto de intenso estudio, Nicolis y Portnow (1973). Las primeras informaciones de oscilaciones químicas datan de finales del siglo XIX. Así, Ostwald (1899) encuentra tal comportamiento en la velocidad de disolución del cromo mediante ácido hidroclicórico, y Liesegang (1898) obtiene precipitación periódica en forma de

anillos, en una reacción de doble descomposición.

La consideración de estos modelos de precipitación periódica como estructuras auto-organizadas en frentes de precipitación móviles es un fenómeno bien conocido experimentalmente. Dicho fenómeno está ligado a la presencia exclusiva del transporte de masa controlado por difusión (Hedges 1932). La explicación ha sido llevada a cabo recientemente mediante modelos de computador que usan soluciones numéricas de las ecuaciones de transporte por Henisch y García-Ruiz (1986). Estas estructuras son además características de sistemas alejados del equilibrio, e independientes de la densidad de nucleación. De hecho, anillos de Liesegang pueden formarse con muy pocos cristales (Henisch 1970).

Según lo anterior, en monocristales crecidos en medios, en los cuales el transporte de masa en la normal a la cara del cristal está controlada por difusión, será de esperar que el avance de la misma (análogo al frente de precipitación periódica) registrará tal conducta. Así, en un estudio de la cinética de crecimiento de cristales de KDP por la técnica de gel y la variante de reducción de la solubilidad por alcohol (García-Ruiz et al. 1985), tal planteamiento parece sospecharse.

El objeto de este trabajo, es chequear la idea de que la velocidad de crecimiento de un cristal, bajo control de difusión, debe tener un comportamiento oscilatorio. A este fin, se ha diseñado un experimento que permite medir la velocidad de crecimiento de las distintas caras de un monocristal con elevada precisión.

2. Experimental

En el planteamiento del diseño se tuvo en cuenta no solamente la técnica usada, sino la sustancia, tipo de gel, pH y las condiciones técnicas de preparación, que hicieran de dicho diseño una labor cómoda, eficaz y perfectamente ajustable a la resolución necesaria.

La técnica usada fue el crecimiento en gel mediante la variante del descenso de temperatura. En la literatura está constatado la mejor calidad cristalina de los cristales obtenidos mediante ésta, con respecto a los obtenidos mediante otras técnicas de crecimiento a partir de soluciones (Lefauchaux 1982). En cuanto a la elección de la sustancia, debían de primar factores tales como la abundancia de datos de sus propiedades físicas y químicas, y que el hábito del cristal fuese el más adecuado para la medida de la velocidad de crecimiento de sus caras. Teniendo en cuenta estos factores se eligieron los fosfatos monoácidos de Potasio (KDP) y de Amonio (ADP).

Asimismo, dentro de un análisis comparativo de los diferentes tipos de geles, debe darse prioridad a criterios tales como:

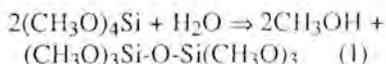
1. Compatibilidad con el rango de pH del experimento.
2. Compatibilidad con las propiedades oxidantes y/o reductoras de los reactivos que forman parte del gel.
3. Ausencia de reacciones secundarias.

A tenor de ello, el gel elegido fue el de Tetrametoxisilano (TMS), que aparte de gozar de mayor transparencia, vence dificultades tales como la de obtener un medio libre de álcalis (Arend y Connelly 1982). Además,

el TMS es estable en un amplio rango de pH. La influencia de este último gira en un doble campo: los efectos producidos sobre el gel (el pH hace variar el tiempo de gelificación), y sobre el cristal que crece (el pH modifica el hábito cristalino).

Las experiencias realizadas para el estudio de la cinética de crecimiento, se han llevado a cabo en unas células de crecimiento de paredes plano-paralelas. Estas constan de dos placas de vidrio separadas por láminas de metacrilato, con dos orificios, para la inyección y salida de aire respectivamente. El perímetro de la placa va sellado con silicona y sus dimensiones exteriores son 75 x 103 y 4.5 mm. El volumen de solución inyectado fue de 35 cc. Las soluciones acuosas de ADP y KDP (Panreac, grado reactivo) fueron saturadas a 46° C y 40° C respectivamente, y ambas ajustadas a un pH de 5, mediante adición de NaOH. El sol fue preparado mezclando dichas soluciones con TMS al 5% en volumen, bajo condiciones de agitación. Una vez el sol gelificó, la placa de crecimiento fue enfriada a temperatura ambiente (ADP=20±0.5°C, KDP=25±1°C) y colocadas bajo un microscopio óptico.

A fin de comprender la conducta de las soluciones en geles de TMS, es necesario considerar la reacción de policondensación de dicha sustancia (Arend y Connelly 1982):



La formación de metanol en (1), produce una modificación notable en la concentración inicial de equilibrio de ambas soluciones, fundamentalmente en KDP que es insoluble en dicha sustancia. De hecho, cuando el sol es preparado mediante el procedimiento arriba descrito, se produce un precipitado que una vez identificado por difracción de R-X resulta ser KDP y NaOH. Este último fue disuelto en etanol, y el KDP restante fue filtrado y pesado en orden a obtener su solubilidad en geles de TMS al 5% en volumen. Los diagramas de fase y el procedimiento seguido para obtenerlos ha sido anteriormente descrito en detalle por los autores, Santos y

García-Ruiz (1987).

La nucleación tiene lugar después de que la temperatura final por enfriamiento (temperatura ambiente) ha sido alcanzada. En concreto, el tiempo de nucleación para el ADP es de 10 horas y el de KDP de varios días. Puesto que la temperatura final se alcanza tras 30-45 minutos, es obvio que la nucleación tiene lugar a alta sobresaturación de partida, i.e. Cc^{46} / Cc^{20} para el ADP y Cc^{46} / Cc^{25} para el KDP.

El proceso posterior de crecimiento es seguido a través de un microscopio óptico con una unidad para control de la exposición automática, lo cual nos permite regular la frecuencia entre imágenes. En el ADP la frecuencia fue de 10 minutos en las primeras etapas (240 minutos) y de 15 minutos hasta completar una secuencia de 790 minutos. En el KDP, la frecuencia es de 15 minutos en toda la secuencia que duró 480 minutos. En ambos casos, la magnificación en la película es de X13 usándose un objetivo con apertura numérica de 0.40.

La velocidad de crecimiento R_{001} a lo largo de la dirección [001] fueron obtenidas a través de la distancia L_{001} entre los dos vértices del cristal situados a lo largo del eje C. El desplazamiento de ésta fue medido directamente sobre la película, utilizando un medidor de placas astrofotométricas Ascorecord (Zeiss). Así, la velocidad de crecimiento R_{001} viene dada por

$$R_{001} = (dL_{001}/2)/dt \quad (2)$$

3. Conducta de la velocidad de crecimiento

Las velocidades medias de crecimiento \bar{R}_{001} fueron de 53 $\mu\text{m}/\text{hora}$ para el ADP y de 40 $\mu\text{m}/\text{hora}$ para el KDP. En la figura 1 (ADP) se muestra un gráfico dL/dt versus t , que nos informa sobre la evolución de la R_g con el tiempo. La curva derivada se ha obtenido a partir de un algoritmo que utiliza los datos de 5 puntos alrededor de uno dado. Aquí se sospecha un comportamiento oscilatorio alrededor de una tendencia decre-

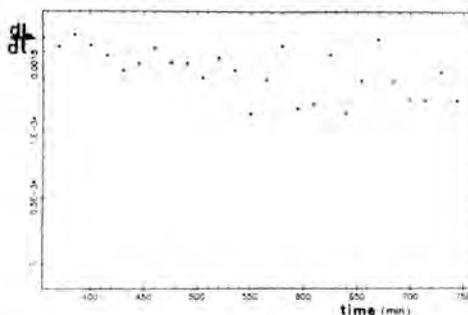


Fig. 1- Gráfico dL/dt versus t . Período de tiempo correspondiente a una frecuencia entre imágenes de 15 minutos (ADP).

ciente de la velocidad de crecimiento.

Puesto que el crecimiento de cristales en gels es un proceso controlado por la difusión en volumen, la relación entre L^2 y t debe ser lineal, siempre y cuando se considere que existe una fuente de material inagotable:

$$dL^2/dt = K \quad (3)$$

En las figuras 2 y 3 se muestran gráficos L^2 versus t , siendo L la semi-longitud del cristal a lo largo de la dirección [001], de ADP y KDP respectivamente. Obsérvese que en el rango de tiempo estudiado, el sistema se comporta casi estacionariamente. Si representamos la ecuación (3) obtenemos la gráficas 4 y 5 en las que los valores encontrados giran en torno a un valor constante de L^2/t . Sin embargo, aquí se ve claro que existe una cierta componente oscilatoria alrededor de dicho valor.

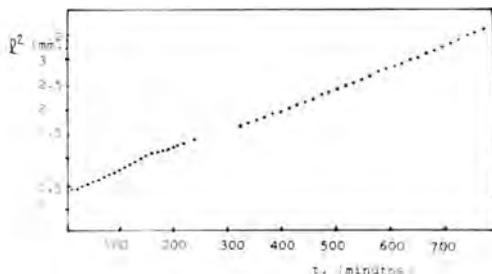


Fig. 2- Gráfico L^2 versus t . Dirección [001]. Cristal ADP.

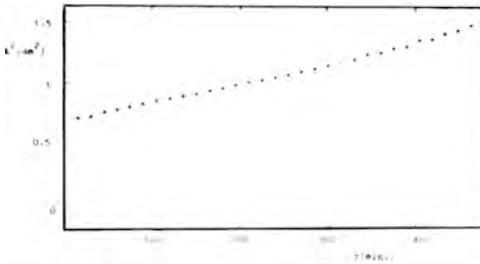


Fig. 3- Gráfico L^2 versus t . Dirección [001]. Cristal KDP.

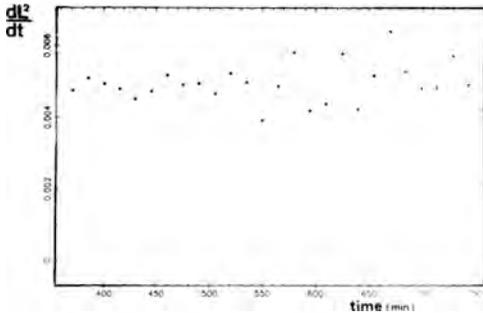


Fig. 4- Gráfico dL^2/dt versus t . Período de tiempo correspondiente a una frecuencia entre imágenes de 15 minutos (ADP).

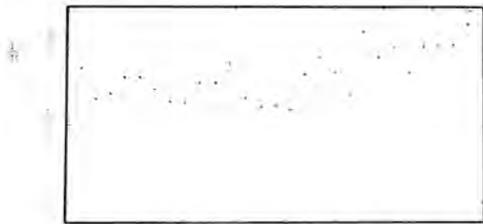


Fig. 5- Gráfico dL^2/dt versus t . Secuencia completa KDP (Véase texto).

Con objeto de clarificar el significado de estas desviaciones de la linealidad, fue propuesto un simple modelo matemático, que consta de dos términos:

$$L^2 = A + Bt + \sum_{i=1}^n C_i \sin(\omega_i t + \Phi_i) \quad (4)$$

Con ello, se pretende ajustar los datos al término lineal de (4). Posteriormente, los residuos obtenidos (datos observados-datos calculados) fueron analizados a través de una técnica espectral.

Los resultados son bastantes elocuentes, y son mostrados en la figura 6 para el caso del ADP. Este análisis nos dá una frecuencia estadísticamente significativa de 0.019 ciclos/minuto, eliminando el 84% de los residuos no explicados por el término lineal anterior. La figura 7, nos muestra el espectrograma obtenido una vez eliminada la frecuencia principal. Un posterior análisis de este espectro no dió ninguna frecuencia significativa.

Si se observa el valor de la frecuencia anterior, se puede constatar que el modelo periódico no está relacionado a la frecuencia observacional con que fueron obtenidos los

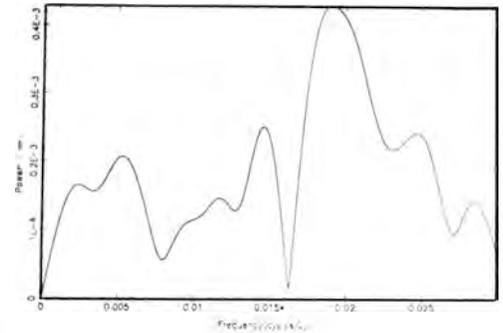


Fig. 6- Espectrograma de análisis de datos residuales con frecuencia principal.

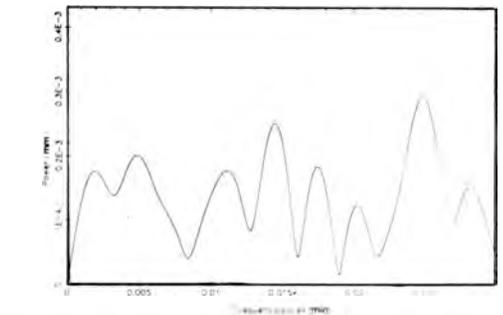


Fig. 7- Espectrograma de análisis de datos eliminada la frecuencia principal.

datos. A su vez, la temperatura a la cual se realizó el experimento fue registrada y no mostró ningún ritmo oscilatorio. Por tanto, puede ser concluido que esta conducta de la velocidad de crecimiento en monocristales, que crecen controlados por un mecanismo de

difusión en volumen, es una propiedad intrínseca del sistema, y equivalente a las estructuras periódicas (anillos de Liesegang) obtenidas en los modelos de precipitación policristalinos en sistemas de difusión-reacción.

4. Agradecimientos

Este trabajo ha sido llevado a cabo con el soporte financiero de la S.E.U.I. Asimismo, los autores desean agradecer al Observatorio Astronómico de la Marina (San Fernando) el uso del medidor de placas, y a Ricardo Salazar su colaboración en la elaboración del mismo.

5. Bibliografía

- ARENDA, H.; CONNELLY, J.J.; (1982): Tetramethoxysilane as gel forming agent in Crystal growth. *J. Crystal Growth*, 56, 642-644.
- GARCIA-RUIZ, J.M.; DIEGUEZ, E.; CINTAS, A. (1985): On the growth of KDP and KDP: Ni single crystal by the gel technique. *Mat. Res. Bull.*, 20, 1157-1163.
- HEDGES, E.S. (1932): Liesegang's Rings and other periodic structures. (Chapman and Hall), London, 122.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986): Crystal Growth in gels and Liesegang ring formation. *J. Crystal Growth*, 75, 195-211.
- HENISCH, H.K. (1970): Crystal Growth in gels (Pennsylvania State University Press, University Park and London), 111 p.
- LEFAUCHEUX, F.; ROBERT, M.C.; MANGHI, E. (1982): A comparison between gel growth and solution grown crystals-case of KDP and ADP. *J. Crystal Growth*, 56, 141-150.
- LIESEGANG, R.E. (1898): Chemische Reaktionen in Gallerten, Düsseldorf.
- NICOLIS, G.; PORTNOW, J. (1973): Chemical oscillations. *Chemical Review*, 73, 375-384.
- OSTWALD, W (1899): Lechr. d. allgem. Chem. *Z. Physikal Chem.*, 27, 265.
- SANTOS, A.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986): Growth of KDP single crystal by temperature reduction under diffusion transport. *Crys. Research and Technology*, in press.

(Aceptado 4 Noviembre 1987)

CRECIMIENTO DE BRUSHITA EN GEL DE SILICE CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS

GOMEZ LORENTE, C., y LOPEZ-ACEVEDO, V.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense. 28040-MADRID

ABSTRACT.- The experimental results obtained from growth of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) crystals in silica gel, were described in this paper. The calcium and phosphate concentrations reached in the reaction zone at the formation time of the early nucleus have been determined. The relationship between the morphologies obtained and the supersaturation conditions and supersaturation rate in the reaction zone is proved.

Key words: Growth of brushite. Supersaturation. Supersaturation rate.

RESUMEN.- Se describen los resultados experimentales obtenidos al cristalizar brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en gel de sílice. Se determinan las concentraciones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} alcanzadas en la zona de reacción inicial para el tiempo correspondiente a la formación de los primeros núcleos. Se estudia la relación entre las morfologías que se obtienen y las condiciones de sobresaturación y velocidad de sobresaturación en la zona de reacción.

Palabras clave: Crecimiento de brushita. Sobresaturación. Velocidad de sobresaturación.

1. Introducción

El fosfato dicálcico dihidratado (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de nombre mineral brushita, cristaliza en el sistema monoclinico y ha sido, durante mucho tiempo considerado como un isomorfo del yeso. Sin embargo, su estructura corresponde en realidad al grupo

espacial la de menor simetría que el A2/a correspondiente al yeso. Por lo general se presenta en forma de placas de contorno romboidal, paralelas a (010) (Banks et al., 1973).

Moore (1865) observó este mineral por primera vez en la Isla de las Aves (Golfo de Maracaibo) rellenando grietas, en drusas y formando parte de depósitos masivos de fosforitas. También observó en él cierta tendencia a transformarse en dahlita y whitlockita. Además de formar parte de este tipo de depósitos (insulares o continentales y, por lo general, diseminada en pequeñísimas cantidades), se ha identificado en biomineralizaciones normales y patológicas como componente minoritario. En este tipo de medios ha sido considerada por diferentes autores (Francis y Webb, 1971) como posible precursora del hidroxiapatito.

Mediante la técnica de crecimiento en gel de sílice se han obtenido placas de brushita que, en función de las condiciones experimentales aplicadas, pueden mostrar un importante desarrollo dentrítico, especialmente en las primeras etapas del crecimiento.

A partir de las observaciones relativas al desarrollo de los cristales y de las concentraciones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} determinadas en las zona de reacción inicial, poco antes de que se observen los primeros cristales, se comprueba la influencia de la sobresaturación y

la velocidad de sobresaturación en las diferentes morfologías obtenidas.

2. Experimental

Los cristales y precipitados que se citan en este trabajo se obtuvieron mediante la técnica del gel de sílice en sus variante del gel inerte (doble difusión).

El gel de sílice se preparó acidificando una solución de silicato sódico (Na_2SiO_3), de densidad 1.0579 gr/cm^3 , con ácido acético (CH_3COOH) IN. La relación de volúmenes silicato: acético determina el pH de esta mezcla, que se toma como pH inicial (pH₀) del gel (García-Ruiz, 1980). El pH₀ seleccionado para la realización de éste trabajo fué de 5.4 ± 2 y fué controlado con ayuda de un pH metro en todos los experimentos.

Estas mezclas se dejaron gelificar en tubos de U de diferentes dimensiones. Las características de estos tubos están descritas en un trabajo previo (García-Ruiz et al., 1981). El volumen de mezcla gelificante utilizada fué de 18 cc. en los tubos de 34.5 cm. (largos), de 9 cc. en los de 19.5 cm. (intermedios) y de 3.5 cc. en los de 9.5 cm. (cortos). De esta manera se obtuvieron columnas de difusión de 27, 13, 5 y 5 cm., respectivamente.

En las ramas verticales de los tubos en U se introdujeron los reactivos: 8 cc. de solución de CaCl_2 en una y un volumen igual de solución de $\text{NaPO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la otra. Las concentraciones utilizadas en cada caso fueron de 1, 0.5 y 0.1 M.

Estas concentraciones se combinaron de todas las maneras posibles entre ellas y con las diferentes columnas de gel utilizadas. Así, se prepararon dos series iguales de 27 experimentos cada una. La única diferencia entre ambas series fué el tiempo inicial de preparación, pues entre una y otra se dejó pasar un intervalo de 24 horas. De esta manera se pudo utilizar una de ellas para observar los detalles relativos al desarrollo de los cristales (posición y tiempo inicial de formación de los primeros núcleos, su crecimiento y desarrollo, etc.) mientras que, en

la segunda serie se tomaron muestras de gel para determinar las concentraciones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} en la zona de reacción, momentos antes de la formación de los primeros núcleos.

Estos análisis se realizaron mediante las técnicas de absorción atómica y por fotocolorimetría. La primera se utilizó para determinar el Ca^{2+} . Para la determinación del PO_4^{3-} se escogió un método colorimétrico basado en la medida del color amarillo del ácido fosfovanadomolibdico desarrollado en las muestras al tratarlas con vanadomolibdato amónico (Corbridge, 1980).

Todas las experiencias se realizaron a la temperatura ambiente del laboratorio. La evolución sufrida por los cristales y precipitados en el interior del gel fué seguida y fotografiada sistemáticamente, mediante microscopía óptica de transmisión y con ayuda de una lupa binocular. Los cristales, una vez formados, fueron recuperados del gel y limpiados con agua bidestilada.

3. Resultados y Discusión

Aplicando la técnica anteriormente descrita se han obtenido cristales de brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - DCPD) y agregados esferulíticos y/o anillos de Liesegang de fosfato octacálcico ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - OCP).

La brushita constituye la única fase sólida que se desarrolla cuando el pH₀ del gel es igual o inferior a 5.4. Ocasionalmente, se han observado anillos de Liesegang, a veces incompletos, con forma de media luna o esferulitos de OCP o ambos, a la vez que se forman los cristales de DCPD (Fig. 1).

Dercoif (1984), muestra que las isoterms de solubilidad calculadas para estos dos compuestos, en solución acuosa y a 25°C , se cruzan a pH 5.5 y que la formación de uno u otro depende del grado de sobresaturación. Según García-Ruiz (1980) el pH₀ del gel es muy sensible a cualquier pequeña variación que pueda producirse en la concentración de sus componentes. De esta forma, se podría

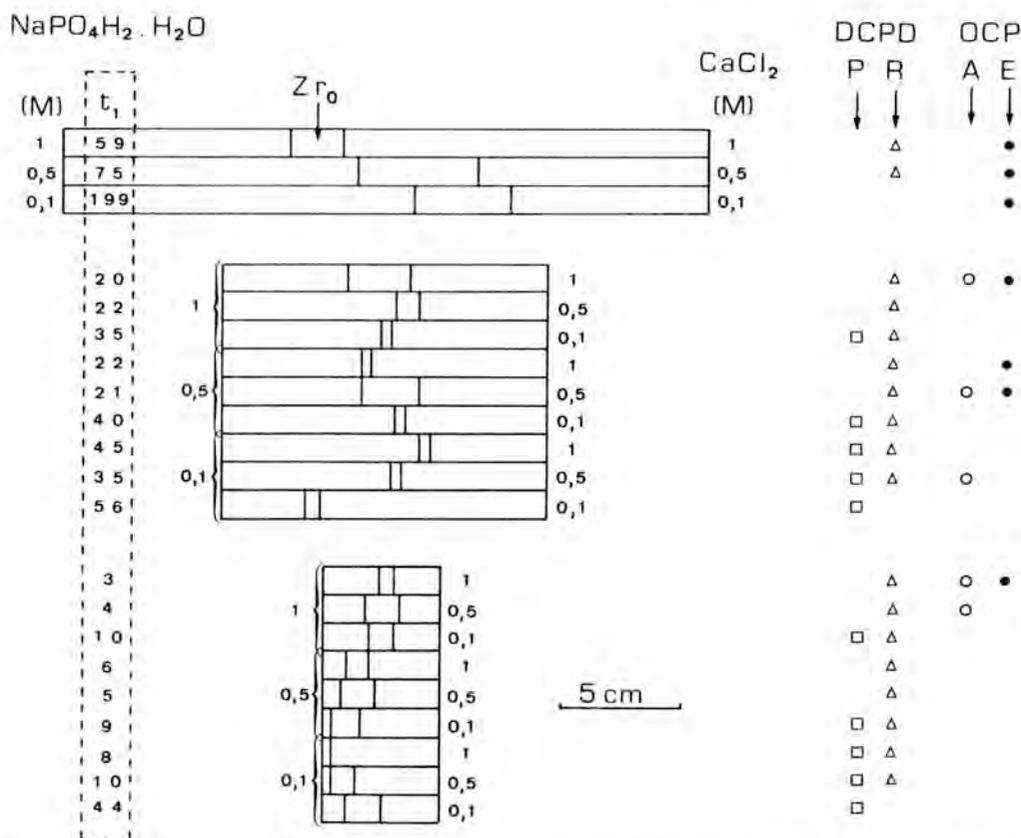


Fig. 1- Zona de reacción inicial (Z_{r0}), tiempo inicial de formación (t_1 :días) y características morfológicas de las fases sólidas obtenidas (DCPD: brushita. P: placas. R: rosetas. OCP: fosfato octacálcico. A: anillos de Liesegang. E: esferulitos.) en todas las condiciones estudiadas.

atribuir la precipitación circunstancial del OCP a pequeños errores experimentales que elevaran ligeramente el pH del gel.

Los anillos, una vez formados, tienden a disolverse, cristalizando brushita a expensas de ellos. López-Acevedo (1984) atribuye esta recrystalización a la acidificación que experimenta el gel en el transcurso del proceso.

El tiempo (t_1) que tardan en observarse los primeros cristales de brushita y, en su caso, el OCP, depende en primer lugar, de la longitud de la columna de difusión en que se producen (2 meses como mínimo en los tubos largos, 20 días en los intermedios y 72 horas en los cortos). El segundo factor que influye es la concentración de los reactivos

que se combinan. En la Fig. 1 se observa como t_1 aumenta a medida que disminuyen estas concentraciones.

La densidad de nucleación también depende de la longitud de la columna de difusión y de las concentraciones iniciales de los reactivos. Se forman 2 o 3 cristales en los tubos largos, 5 o 6 en los intermedios y una media de 20 en los cortos. En estos últimos, cuando la concentración inicial de los reactivos es de 0,1:0,1, la densidad de nucleación es similar a la observada en los largos e intermedios.

Los cristales se distribuyen en la columna del gel tal como se muestra en la figura 1. En ella se comprueba como las franjas de gel ocupadas por cristales en los experimentos

	A ⁻ : C ⁺	Zr ₀	t ₁	(mmoles/l)	
		(cm)	(dias)	Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻
L	1:1	3	75	0,8668	0,7896
I	1:1		20	0,5689	0,3008
	0,5:0,5		21	0,3846	0,3036
	0,1:0,1		56	0,1167	0,18
C	1:1	1	3	0,3150	0,3617
	0,5:0,5		5	0,4734	0,3694
	0,1:0,1		44	0,127	0,133

Tabla 1.- Concentración de Ca²⁺ y PO₄³⁻ en la zona de reacción inicial (Zr₀) para t₁.

realizados con tubos cortos, tienden a aproximarse a la rama del tubo en U que contiene al fosfato sódico.

En la tabla I se muestran, a título de ejemplo, las concentraciones de Ca²⁺ y PO₄³⁻ determinadas en algunos de los experimentos. En ella se observa como las menores concentraciones se alcanzan cuando las concentraciones iniciales de los reactivos son también las más pequeñas siendo, sin embargo, t₁ notablemente mayor. Este hecho se traduce en que las morfologías de los cristales que se forman en estas condiciones son, a su vez, muy diferentes de las que se obtienen en los demás casos (Fig. 1).

Así, cuando la brushita cristaliza a partir de concentraciones iniciales 0,1:0,1 forma placas transparentes, con bordes rectos y contorno romboidal o en "vela de barco" (Fig. 2a). Sin

embargo, cuando las concentraciones iniciales son mayores destaca el espectacular desarrollo dendrítico de las placas (Fig. 2b), que las lleva a adoptar aspecto plumoso (Legeros, 1972). En este segundo caso, los datos del análisis permiten suponer que la sobresaturación en la zona de reacción inicial debe ser mayor que la alcanzada cuando las concentraciones iniciales son 0,1:0,1.

Estas placas dendríticas pueden formarse aisladas o, más generalmente, agruparse formando rosetas como la que se muestra en la figura 2c. En ellas se observan unas impurezas lechosas, similares a las citadas por Otha y Tsutsumi (1981) como inclusiones de gel, que se atrapan en los estadios iniciales del crecimiento, cuando este es más rápido.

A medida que transcurre el tiempo, el desarrollo dendrítico deja de ser importante y empieza a dominar el crecimiento en capas (Fig.

2d). Al cabo de una semana las placas presentan un contorno bien definido y muestran escalones de crecimiento en sus bordes. En este período, además, los cristales que se forman en los tubos largos e intermedios adquieren gran tamaño (rosetas de un cm. de diámetro). Este comportamiento parece indicar una alta sobresaturación inicial y un decrecimiento de la misma a lo largo del tiempo. Santos y Martín-Vivaldi (1983) interpretan así la génesis de estas placas, a partir del topograma realizado sobre una de ellas.

A partir de un modelo explicativo de la técnica de crecimiento en gel de sílice (García-Ruiz y Míguez, 1982), se pueden justificar los diferentes grados de cristalinidad alcanzados por la brushita y el OCP, crecidos en gel de sílice, como un proceso gobernado por la

velocidad de sobresaturación en la zona de reacción inicial y por la disminución de concentración que se produce debido a la formación del primer precipitado (López-Acevedo y García-Ruiz, 1982). Mediante un razonamiento parecido podría explicarse, también, el diferente desarrollo observado en las placas de brushita.

García-Ruiz (1980) define la velocidad de sobresaturación como el tiempo invertido en incrementar la concentración desde el valor de equilibrio hasta el valor crítico, necesario para formar un núcleo con posibilidades de crecer.

Esta variable puede influir de manera decisiva en las características del sistema de nucleación, así, cuando un determinado compuesto cristaliza en condiciones de alta so-

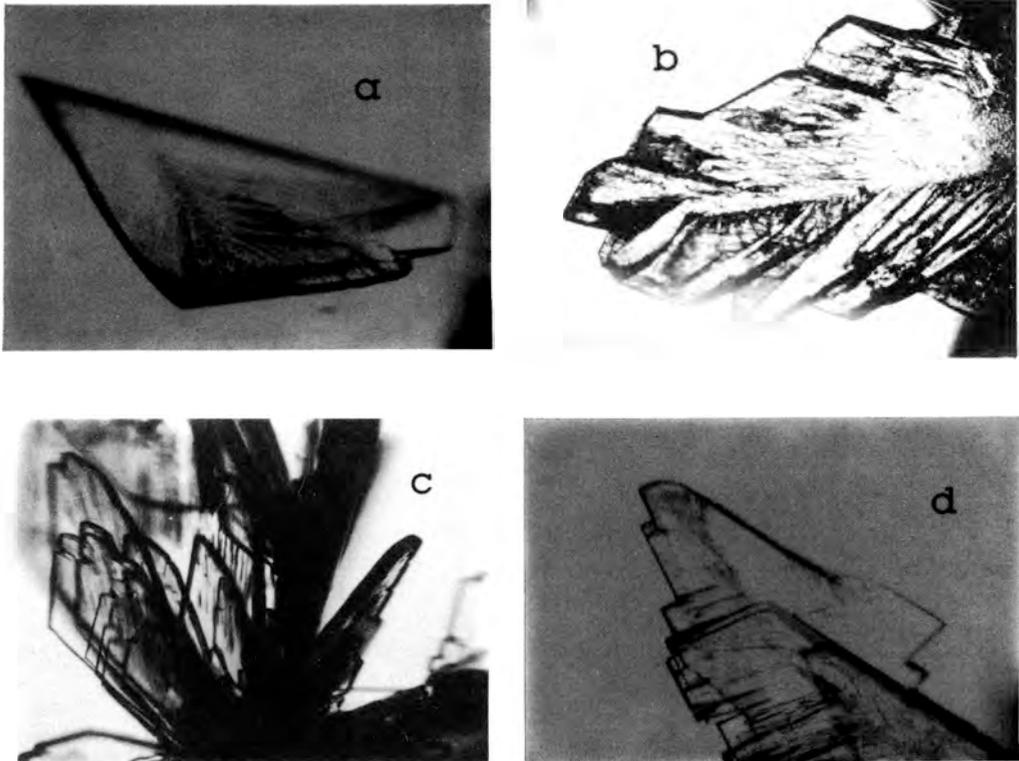


Fig. 2-Características morfológicas de la brushita. a) Placa de brushita formada a partir de concentraciones iniciales 0,1:0,1. b) Detalle de una placa dendrítica. c) Agrupación de placas formando una roseta. d) Borde de placa perteneciente a una roseta. El desarrollo dendrítico ha dejado de ser importante.

bresaturación y, además, esta se alcanza rápidamente, la probabilidad de formación de núcleos es muy alta y la integración de unidades de crecimiento en ellos se produce de forma desordenada. En estas condiciones, la posibilidad de obtener agregados policristalinos, cristales defectuosos, dendritas, etc. es muy alta. A medida que disminuyen sobresaturación y velocidad de sobresaturación aumenta la calidad de los cristales. De esta manera, si se comparan los resultados que se obtienen respecto al t_1 , densidad de nucleación, y concentraciones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} en los experimentos realizados a partir de concentraciones iniciales 0,1:0,1 con los realizados a partir de concentraciones iniciales mayores, se comprende la diferencia observada entre las morfologías que se obtienen en cada caso.

Una vez que se forman los primeros cristales, la sobresaturación en la zona de reacción disminuye en cierta medida. A partir de este momento, aunque sigue existiendo aporte iónico a la zona de reacción, su velocidad estará controlada por la difusión a través del gel, las unidades de crecimiento se irán integrando progresivamente en el cristal y la sobresaturación aumentará más lentamente que en el momento inicial.

Finalmente, cabe destacar la formación de esferulitos de OCP, como fase secundaria en los tubos largos, dos meses después de la aparición de los cristales de brushita. O bien, constituyendo la única fase en estos tubos cuando la concentración inicial de los reactivos era 0,1:0,1 (en este caso t_1 fué de 199 días). Comparando los productos de solubilidad de ambos compuestos (del orden de 10^{-7} la brushita y 10^{-47} el OCP) parece claro que, para un mismo gradiente de concentraciones y aunque haya cristalizado la brushita previamente, la sobresaturación respecto al OCP puede ser aún lo suficientemente alta como para que se forme este compuesto (López-Acevedo, 1983).

4. Conclusiones

La brushita constituye la única fase sólida que se forma en gel de sílice (inerte y activo)

cuando el pH es igual o inferior a 5.4. Su tiempo inicial de formación, la densidad de nucleación y la posición de la zona de reacción dependen de la longitud de la columna de difusión o de la concentración de los reactivos o de ambos. Se considera que la sobresaturación y la velocidad de sobresaturación tienen una influencia decisiva en el tipo de morfologías que se obtienen.

5. Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto nº 472/84, subvencionado por la C.A.I.C.Y.T.. Queremos agradecer a D. Alfredo Hernández Pacheco y a D. Manuel Prieto Rubio la valiosa ayuda prestada para su realización.

6. Bibliografía

- BANKS, E. et al (1973): *J. Crystal Growth* 13/14, 476. Citado por Ohta y Tsutsumi (1982).
- DERCOIF, J.F.; HEUGHEBAERT, J.C. y NANCOLLAS, G.H. (1984): A pH study of calcium phosphate seeded precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100, Nº. 2.
- FRANCIS, M.D. y WEBB, N.C. (1971): Hydroxyapatite formation from hydrated calcium monohydrogen phosphate precursor. *Calc. Tiss. Res.* 6 pp. 335-342.
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1980): Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida. Tesis Doctoral. Ed de la Univ. Complutense de Madrid.
- GARCIA-RUIZ, J.M. y MIGUEZ, F. (1982): Condiciones de formación del primer precipitado en la técnica de gel de sílice. *Estudios Geológicos* 38, pp. 3-14.
- LEGEROS, R.Z. y LEGEROS, J.P. (1972): Brushite crystals grown by diffusion in silica gel and in solution. *J. of Crystal Growth* 13/14 pp. 476-480.
- LOPEZ-ACEVEDO, V. (1983): Mecanismos de nucleación y crecimiento de fosfatos de calcio mediante la técnica de gel de sílice. Tesis Doctoral. Ed. de la Univ. Complutense de Madrid.
- LOPEZ-ACEVEDO, V.; AMOROS, J.L. y GARCIA-RUIZ, J.M. (1984): Mecanismos de formación de anillos de Liesegang

- de fosfato octacálcico en gel de sílice. *Mat. y Proc. geológicos* .3.
- LOPEZ -ACEVEDO, V y GARCIA-RUIZ, J.M. (1982): An experimental study of the calcium phosphate precipitation using silica gel technique. *Estudios Geológicos* 38., 227-232.
- MOORE, G.E. (1865): *Am. Jour. Sci.* 39, 43 Citado por Frondel (1943).
- OHTA, M. y TSUTSUMI, M. (1982): The relationship between the morphology of brushite crystals grown rapidly in silica gel and its structure. *J. of Crystal Growth*. 56, 652-658.
- SANTOS, A. y MARTIN-VIVALDI, J.L. (1983): Posibilidades de la topografía por difracción de Rayos-X en el estudio de la génesis y evolución de los cristales. *Mat. y Proc. Geológicos*, 1. 149-163.

(Aceptado, 21 Octubre, 1987)

LA NOCION DE CUASI-CRISTAL A TRAVES DE LOS MOSAICOS ARABES

RULL PEREZ, F.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias.
47011-VALLADOLID

ABSTRACT.- I present in this work a discussion about the quasi-crystal concept on the basis of a comparative study between Penrose and arabic tilings with pentagonal and decagonal symmetry.

Periodicity and long-range order notions are also discussed on the same basis with the aim to incorporate these in the Crystallography teaching of aperiodic systems.

Key words: Symmetry, Quasicrystals, Crystallography.

RESUMEN.- En este trabajo se pretende ilustrar la noción de cuasi-cristal mediante un estudio comparativo de las propiedades de los mosaicos de Penrose y las de ciertos mosaicos árabes con simetría pentagonal y decagonal.

Se discuten además los conceptos de periodicidad y ordenamiento a largo alcance y sus implicaciones en la enseñanza de la Cristalografía de los sistemas no periódicos.

Palabras clave: Simetría, Cuasicristales, Cristalografía.

1. Introducción

La publicación, a finales del año 1984 del descubrimiento de una aleación de AlMn cuya simetría puntual era la del icosaedro (Schetman et al. 1984) ha obligado a un replanteo de la noción del sólido cristalino, el cual, se ha realizado con rapidez vertiginosa a lo largo de los años 1985/86, habiéndose establecido de una forma general lo que yo me atrevería a denominar las bases del post-modernismo de la Cristalografía.

De la misma manera, que el descubrimiento de la difracción de los Rayos-X por los cristales realizado por Von Laue en 1912 cambió los conceptos de la Cristalografía clásica (fundamentalmente morfológica) por los de la Cristalografía moderna, (basada en la determinación estructural), sin invalidar sus leyes fundamentales, así, este descubrimiento nos obliga a cambiar algunos conceptos de la Cristalografía Estructural sin invalidar tampoco sus bien fundados principios. Es decir, mediante ideas de más elevada generalidad que en lugar de destruir las anteriores, las engloban como caso particular.

Puesto que uno de los principios de la enseñanza universitaria es, en mi opinión, el de incorporar los avances científicos establecidos, de la forma más rápida posible, he creído de interés incorporar a la enseñanza de la Cristalografía y la Mineralogía las nuevas ideas sobre el cristal derivadas del descubrimiento de la aleación AlMn, antes citado y ello constituye el objetivo fundamental de este trabajo.

2. El sólido cristalino

La definición estructural considera el sólido cristalino como un ordenamiento periódico en el espacio de las partículas constituyentes. Eso supone, que hay una unidad que se repite por traslaciones, de forma que el cristal puede ser reproducido íntegramente a partir de esa unidad.

En otras palabras, esta definición implica la existencia de una red subyacente generada por todas las combinaciones lineales con coeficientes enteros de tres vectores base, los cuales definen a su vez el volumen que se repite.

Es de sobra conocido que, mientras las partículas contenidas en ese volumen que se repite, pueden tener cualquier simetría rotacional, los volúmenes no pueden poseer más que la simetría binaria, ternaria, cuaternaria o senaria. Cualquier otra resulta formalmente prohibida.

Este hecho ha sido experimentalmente refrendado durante más de setenta años a partir de uno de los aspectos más espectaculares de la naturaleza periódica de los sólidos cristalinos: su diagrama de difracción. Un Lauegrama de un cristal consta de manchas discretas y finas regularmente espaciadas, las cuales, si el cristal ha sido además orientado en la dirección adecuada, muestran la misma simetría rotacional que el cristal, (véase p. ej. Rodríguez Gallego 1982).

Un Lauegrama de un sólido no cristalino, presenta una serie de manchas difusas que en el límite se convierten en unos cuantos anillos también difusos.

El problema que plantea la aleación de AlMn es que presenta un Lauegrama constituido por manchas discretas regularmente dispuestas como un cristal, pero cuya simetría de rotación para ciertas orientaciones es de orden cinco (Schetman et al. 1985; Cahn, 1986).

La clave para resolver tal contradicción reside en la propia definición de sólido cristalino en la cual hay que separar el concepto de periodicidad del de orden (Gratias, 1986). Así, podemos considerar un sólido cristalino como estructuralmente ordenado aunque no sea periódico. Para ello, solo tiene que existir una ley no aleatoria que nos reproduzca el sistema de partículas constituyentes.

La mejor manera de medir el ordenamiento es a través de la función de autocorrelación

entre posiciones de las dichas partículas. Si la función de autocorrelación no decrece al alejarnos de una posición dada y además oscila periódicamente es claro que el objeto es periódico. Si la función de autocorrelación tiende a cero al cabo de unos pasos respecto a una partícula dada, el objeto no está ordenado a largo alcance (en el límite sería un amorfo). Pero si la función de autocorrelación no es periódica y tampoco decrece, estamos ante un objeto no periódico aunque ordenado.

Lo más interesante es que el diagrama de difracción no es otra cosa que la transformada de Fourier de esta función y por consiguiente lo que el diagrama obtenido por Schetman ha puesto de relieve es que para que un Lauegrama sea discreto y con manchas bien definidas no es necesario que el objeto difractante sea periódico, basta que esté ordenado.

Matemáticamente esto es un viejo resultado debido a Bohr y Besicovitch (véase Besicovitch 1932) mediante el cual se demuestra que la única condición necesaria para obtener una difracción coherente es que el sistema sea cuasi-periódico.

Así pues, la periodicidad sería una condición más débil que el orden a largo alcance a la hora de definir un sólido cristalino.

3. Los mosaicos de Penrose

El problema que plantea la visualización de las estructuras cristalinas en la didáctica de la Cristalografía es de sobra conocido así como la importante ayuda que a esta visualización prestan los sistemas bidimensionales, ya sean frisos, mosaicos, bordados, etc. (Hargittal et al. 1984-1985; Rull, 1986).

No obstante, esta dificultad se acrecienta cuando se trata de visualizar las estructuras cuasi-cristalinas, ya que hasta el momento, éstas se obtienen mediante el método de proyecciones, generalizado por Duneau y Katz (1985), según el cual una estructura cuasi-periodica sería la proyección en el espacio euclídeo de una superestructura periódica en un hiperespacio de dimensión

La razón del empleo de este método es más bien casual, ya que Duneau y Katz se encontraban trabajando en la realización de modelos teóricos de mosaicos de Penrose a partir de proyecciones en el plano de estructuras cúbicas según direcciones irracionales. Esto permitía hacer el rellenado del plano de forma no periódica. El encuentro, parece que fortuito con Schetman (véase Gratias, 1986) ha permitido no solo generalizar el método, sino colocar los mosaicos de Penrose en la base de la investigación fundamental sobre las propiedades geométricas y simétricas de los cuasi-cristales.

Roger Penrose, había conseguido a principio de los años 70 rellenar el plano de forma no periódica a partir de seis piezas poligonales para posteriormente conseguir que este número fuera de dos.

En la Fig. 1 se presentan estas dos piezas rómbicas que tienen el ángulo agudo de 72 y 36 grados respectivamente.

En la Fig. 2 se presenta otra forma más elegante de obtener esas dos piezas fundamentales a partir de la división de la diagonal mayor del rombo según la razón áurea (Gardner, 1977). Ello da lugar a las piezas conocidas como dardo y cometa.

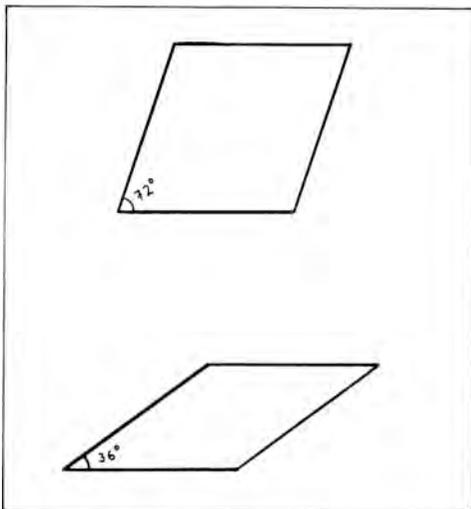


Fig. 1- Rombos utilizados por Penrose en el recubrimiento del plano de forma no periódica.

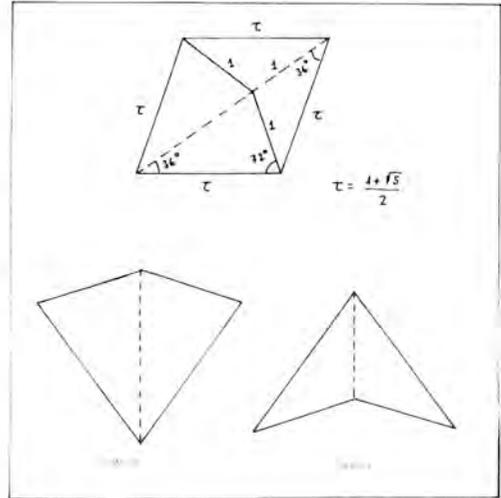


Fig. 2- Construcción del dardo y la cometa a partir de la división de la diagonal mayor del rombo de Penrose según la razón áurea.

Tanto los rombos como el dardo y la cometa pueden rellenar el plano de forma periódica dando lugar a una red rómbica ($a = b$; $\alpha = 72^\circ$) con una celdilla unidad rectangular centrada, pero esta forma es poco interesante.

En general, un mosaico de Penrose se construye situando dardos y cometas alrededor de un vértice y desarrollando el modelo de forma radial de acuerdo con una ley. Un método muy práctico ideado por Conway (véase Gardner, 1977) consiste en dotar a la flecha o dardo y a la cometa de arcos coloreados trazados según la razón áurea. Esto permite realizar figuras complejas guiándose por la concordancia entre los arcos del mismo color.

Entre las más interesantes están los lazos (corto y largo) y la cometa grande (Fig. 3) Esta última ilustra una de las propiedades más interesantes de los mosaicos de Penrose: que mediante una norma de inflado o desinflado del modelo, este resulta autosimilar. Se pueden construir dardos y cometas tan grandes como se quiera a partir de las piezas elegidas como base. Y esto es cierto para cualquier mosaico de Penrose así construido.

Otra forma de generar mosaicos de Penrose es a partir de los triángulos de Robinson

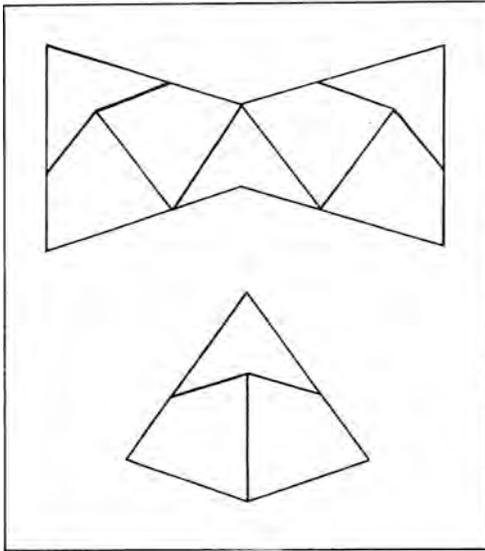


Fig. 3- Forma de construir un lazo y una cometa grande a partir de dardos y cometas.

(Peyriere, 1986) los cuales se representan en la Fig. 4. Si se dividen los lados según la razón áurea se obtiene un método de inflado y desinflado de estos triángulos (Fig. 5). Los mosaicos así obtenidos poseen también la propiedad de ser autosimilares por dicha transformación.

El conjunto de mosaicos de Penrose resulta ser entonces, no numerable. La mayor parte

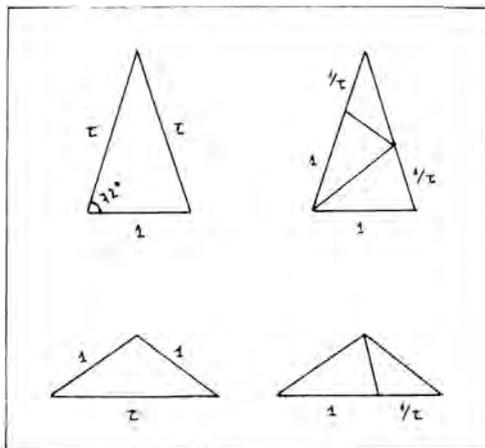


Fig. 4- Definición de los triángulos de Robinson. ($\tau = (1 + \sqrt{5}) / 2$).

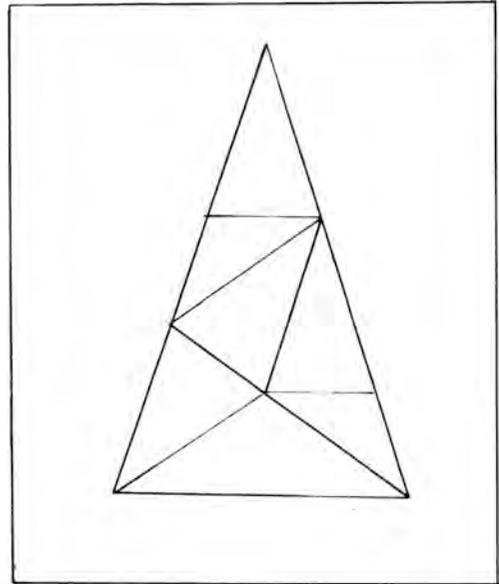


Fig. 5- Ilustración del método de inflado y desinflado de los triángulos de Robinson utilizando la razón áurea.

de ellos tienen simetría pentagonal, a veces decagonal y también suelen presentar simetría bilateral. Están ordenados a largo alcance pero no se puede definir una red, ni una celdilla que por traslaciones reproduzca el mosaico.

En cambio si se puede formar un espacio dual al de la figura constituido por las rectas que tienen orientaciones perpendiculares a vectores de dirección en la dicha figura, p.ej. los lados del pentágono, de la estrella de cinco puntas, etc. Se define así una cuasi-red llamada de Ammann (D. Levine, 1986; J. Socolar, 1986) y generada por la expresión :

$$\vec{x}_n \cdot \vec{e}_n = N + \alpha_n + \frac{1}{\tau} \left(\frac{N}{\tau} + \beta_n \right) \quad (1)$$

siendo

$$\alpha_n = \frac{6\tau - 1}{2} + \vec{u} \cdot \vec{e}_n,$$

$$\beta_n = \frac{-2}{\tau + 2} + \vec{w} \cdot \vec{e}_{2n}$$

$$e_n = \left(\cos \frac{2\pi n}{5}, \sin \frac{2\pi n}{5} \right)$$

cuyos espaciados entre rectas siempre están en la proporción del número áureo (ver Fig.

6) y donde N y n son números enteros, u y w vectores arbitrarios y $\tau = (1 + \sqrt{5}) / 2$ el número áureo.

4. Los mosaicos árabes

El arte decorativo islámico llegó a enormes grados de perfección geométrica, como es bien sabido, en base a los conocimientos matemáticos propios y los aprendidos de la antigua Grecia y Medio-Oriente.

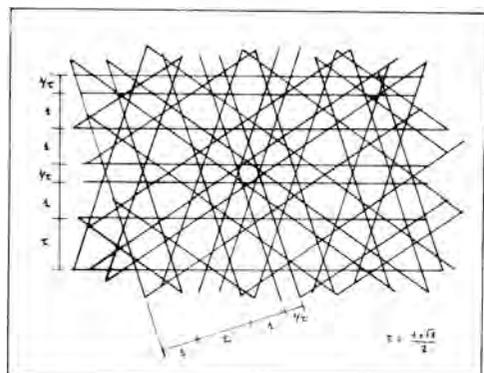


Fig. 6- Forma de generar la cuasi-red de Ammann.

El método de rellenar el plano periódicamente con baldosas se basaba fundamentalmente en dos tipos de mallas: la cuadrada y la isométrica, (Fig. 7). Pero también les era muy familiar el pentágono, la estrella pentagonal, el número de oro y el rectángulo perfecto. (Fig. 8).

El pentagrama Pitagórico, (Fig. 9) permite por el número de inflado o desinflado, hacer un recubrimiento del plano donde la figura es similar a sí misma según dicho proceso. Esto, en mi opinión, se sitúa en la base de la analogía entre los mosaicos de Penrose y ciertos mosaicos árabes como vamos a ver a continuación.

Las Fig. 10 y 12 muestran algunos ejemplos de mosaicos árabes con simetría de rotación pentagonal o decagonal en el motivo. En cambio, estos mosaicos son periódicos ya que se puede definir una red rómbica en ellos que por traslaciones los re-

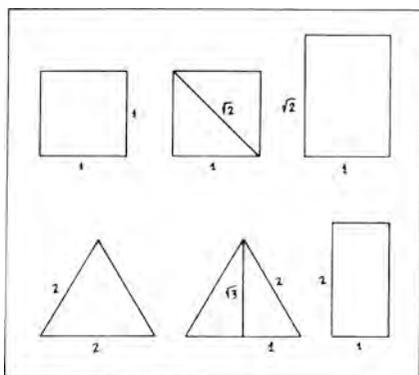


Fig. 7- Figuras geométricas base utilizadas para la decoración en el mundo árabe.

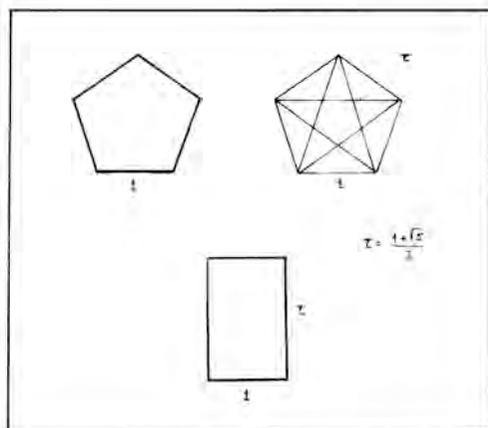


Fig. 8- El pentágono, el número de oro y el rectángulo perfecto, figuras también empleadas en la decoración islámica.

produce. La celdilla unidad (celdilla de máxima simetría) es en todos los casos rectangular centrada aunque en algunos se produce una disminución automática de la simetría debida a la superposición de los entrelazados (Fig. 11).

Esta unidad rómbica que se repite tiene un ángulo de 72° , por lo que coincide con el rombo de Penrose. Fijándonos más en detalle podemos ver que las diferentes piezas que constituyen el mosaico se pueden construir a partir del dardo y la cometa de Penrose. Estas piezas están implícitas por

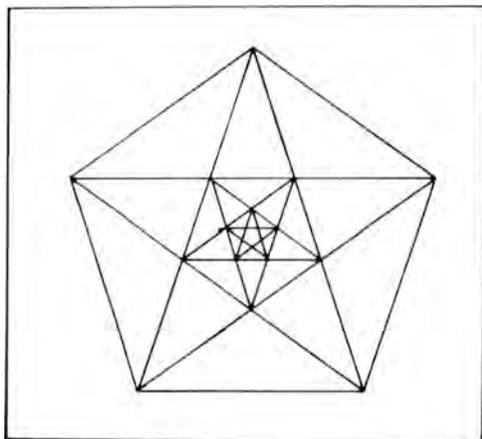


Fig. 9.- El pentagrama pitagórico ilustra la autosimilitud de la figura pentagonal bajo el proceso de inflado y desinflado.

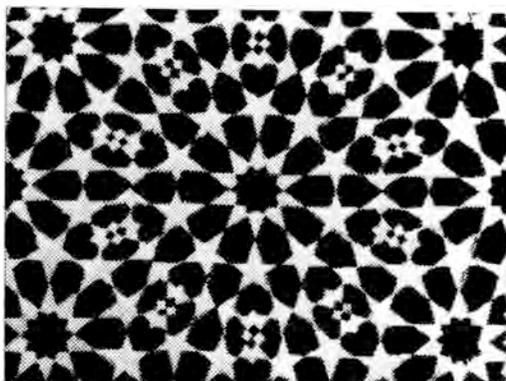


Fig. 10.- Ejemplo de mosaico con simetría rotacional decagonal. Se aprecian en él los triángulos de Robinson además de dardos y cometas.

doquier en todo el trazado así como los triángulos de Robinson.

En la Fig. 12 se representa de forma explícita este hecho sobre la base del mosaico de la Fig. 11, donde se aprecia el lazo largo, el lazo corto, dardos y cometas y triángulos de Robinson.

Otra propiedad importante de estos mosaicos se deduce a partir de las líneas trazadas a lo largo de lados de piezas homólogas por simetría (traslación u otro tipo) o también trazadas según las líneas de los lazos que unen el dibujo.

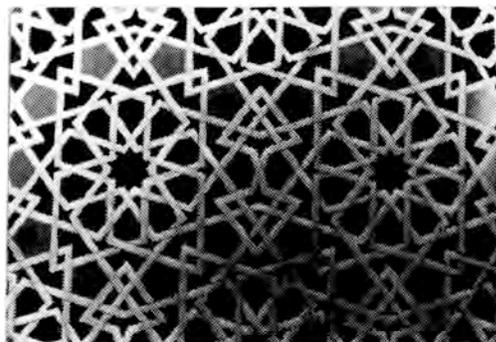


Fig. 11.- Ejemplo de mosaico árabe con simetría decagonal. Se aprecian dardos, cometas, el lazo largo, pentágonos, triángulos de Robinson y el pentagrama pitagórico. El mosaico es periódico y su red es rómbica con $\alpha=72^\circ$ (grupo espacial $c2mm$).

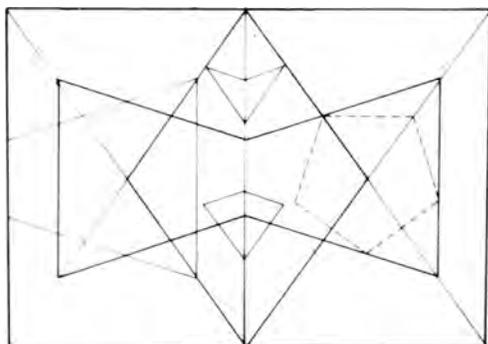


Fig. 12.- Representación esquemática de las distintas piezas de Penrose que se observan en la figura 11.

Obtenemos conjuntos de líneas cuyo espaciado no es constante sino que sigue las reglas de las series de Fibonacci, es decir está siempre en razón del número áureo. Esto coincide con las cuasi-redes de Ammann.

Pero quizás los ejemplos más interesantes que he encontrado hasta el momento sean los de las Figs. 13 y 14. El primero de ellos proviene de un palacio de Marruecos y el segundo del pavimento de la "Sala de las Camas" de la Alhambra de Granada. En ellos no existe periodicidad, presentan simetría rotacional pentagonal y decagonal y están contruidos a partir de un vértice de forma radial.

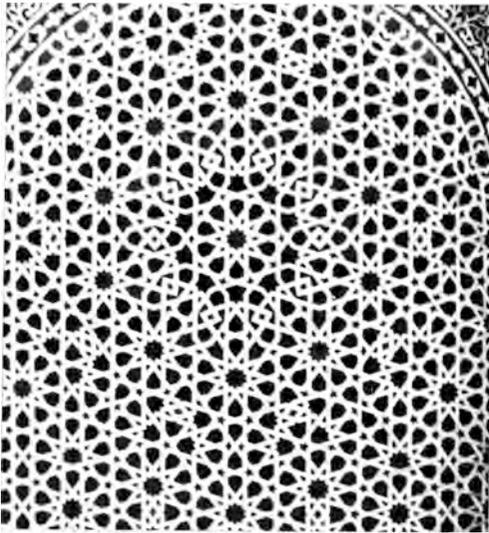


Fig. 13- Ejemplo de mosaico árabe con simetría rotacional decagonal. Se observan en él las piezas fundamentales de Penrose así como el método de inflado geométrico del modelo.

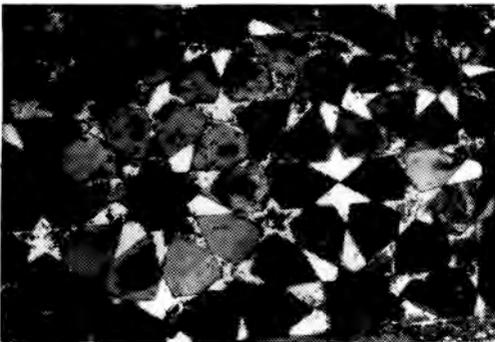


Fig. 14- Mosaico no periódico con simetría rotacional decagonal perteneciente al pavimento de la "Sala de las Camas" de la Alhambra de Granada. Se aprecian en él dardos, cometas y triángulos de Robinson.

Se puede verificar fácilmente que sus piezas se descomponen en dardos y cometas de Penrose y que existen triángulos de Robinson implícitos por doquier. También se puede apreciar en ellos la existencia de una quasi-red de Ammann.

Estos mosaicos se podrían así considerar como ejemplos de cuasi-cristales realizados por los árabes varios siglos antes del des-

cubrimiento de las figuras de Penrose y la aleación Aluminio/Manganeso.

No obstante y en honor al rigor histórico hay que precisar el hecho de que muchos de los mosaicos de la Alhambra son restauraciones o reconstrucciones posteriores, de los originales construidos durante la época Nazarí. Y este es el caso según A. Gallego (1963) del pavimento representado en la Fig. 14, realizado por el maestro Francisco de la Mazas en 1541. Lo cual, en mi opinión no resta un ápice a su posible valor didáctico en la enseñanza de la Cristalografía de los sistemas aperiódicos.

Este hecho, unido al de que el mosaico se inscribe en un cuadrado del que posee las líneas de simetría le daría quizás un interés suplementario para profundizar en sus propiedades de simetría.

5. Bibliografía

- BESICOVITCH, A.S. (1932): Almost Periodic Functions. Cambridge University Press.
- CAHN, J.W. (1986): Quasiperiodic Crystals: A revolution in Crystallography. *MRS. Bulletin*, March/April, 9-14
- DENUAU, M. and KATZ, A. (1985): Quasiperiodic-Patterns. *Phys. Rev. Let.*, 54, 2688-91.
- GALLEGO y BURIN, A. (1963): La Alhambra. Ed. Patronato de la Alhambra, Granada.
- GARDNER, M. (1979): Extraordinario mosaico no periódico que enriquece la teoría del teselado. *Investigación y Ciencia*, 6, 98-108.
- GRATIAS, D. (1986): Les Quasi-crystaux. *La Recherche*, 17, 788-798.
- HARGITTAL, I and LENGYEL, G. (1984): The seven One-dimensional space group symmetries illustrates In Hungarian needlework. *J. Chem. Ed.*, 1, 1033-34.
- HARGITAL, I. and LENGYEL, G. (1985): The seventeen Two-dimensional space group symmetries In Hungarian needlework, *J. Chem. Ed.*, 62, 35-39.
- LEVINE, D. (1986): Local isomorphism, Landau theory an matching rules in quasicrystals. *Journal Phys.*, 47, C3-125.

- PEYRIERE, J. (1986): Frequency of patterns in certain graphs and in Penrose tilings. *Journal Phys.* 47, C3-41.
- RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1982): La difracción de los Rayos-X, Ed. Alhambra, Madrid.
- RULL, F. (1986): Estudio de las propiedades de simetría de los bordados y encajes de la región de Castilla y León, Ed. ICE. Universidad de Valladolid.
- SCHETMAN, D.; BLECH, I.; GRATIAS, D. and CAHN, J.W. (1984): Metallica phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Let.*, 53, 1951-1953.
- SOCOLAR, J.E.S. (1986): Phason strain in quasicrystals. *Journal Phys.* 47, C3-217.

(Aceptado, 6 Octubre 1987).

Sociedad Española de Mineralogía

C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID. ☎ (91) 441.71.38

Ficha de Inscripción

Cuotas vigentes para el año 1988

Socio ordinario	2.500 Ptas
Socio Colectivo (Empresas, Departamentos, etc)	15.000 Ptas
Socio Protector	7.500 Ptas
Socio Vitalicio	50.000 Ptas

(reducción a estudiantes del 50%; adjuntar documento acreditativo).

DATOS PERSONALES

Nombre..... Apellidos.....
Fecha y lugar de nacimiento.....
Domicilio..... Código postal y Provincia.....
Teléfono..... Profesión.....
Dirección del centro de trabajo.....
..... Código postal y Provincia.....
Tipo de socio: ordinario ; colectivo ; protector ; vitalicio . (marcar con una X)
Interesado en los siguientes temas: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ;
Yacimientos ; Inclusiones Fluidas ; Coleccionismo ; Otros

Para facilitar el pago de cuotas se requiere cumplimentar la siguiente ficha (en caso contrario, transferencia bancaria o cheque a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía):

✂-----
BANCO.....
AGENCIA.....
DOMICILIO.....

Muy Sr. mio:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la c/c que poseo en ese banco.

FIRMA

Sr. D.....
Domicilio.....
Nº c/c.....

✂-----
Sociedad Española de Mineralogía
Muy Sr. mio:
Le ruego pase el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a mi c/c del
BANCO.....
AGENCIA.....
DOMICILIO.....

Agradeciéndole la atención le saluda atentamente

FIRMA

Nombre.....
Domicilio.....
Nº c/c.....

Sociedad Española de Mineralogía

C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID. ☎ (91) 441.71.38

Ficha de Inscripción

Cuotas vigentes para el año 1988

Socio ordinario	2.500 Ptas
Socio Colectivo (Empresas, Departamentos, etc)	15.000 Ptas
Socio Protector	7.500 Ptas
Socio Vitalicio	50.000 Ptas
(reducción a estudiantes del 50%; adjuntar documento acreditativo).	

DATOS PERSONALES

Nombre.....Apellidos.....
Fecha y lugar de nacimiento.....
Domicilio..... Código postal y Provincia.....
Teléfono.....Profesión.....
Dirección del centro de trabajo.....
.....Código postal y Provincia.....
Tipo de socio: ordinario ; colectivo ; protector ; vitalicio . (marcar con una X)
Interesado en los siguientes temas: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ;
Yacimientos ; Inclusiones Fluidas ; Coleccionismo ; Otros

Para facilitar el pago de cuotas se requiere cumplimentar la siguiente ficha (en caso contrario, transferencia bancaria o cheque a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía):

✂-----
BANCO.....
AGENCIA.....
DOMICILIO.....

Muy Sr. mio:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la c/c que poseo en ese banco.

FIRMA

Sr. D.....
Domicilio.....
Nº c/c.....

✂-----
Sociedad Española de Mineralogía
Muy Sr. mio:
Le ruego pase el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a mi c/c del
BANCO.....
AGENCIA.....
DOMICILIO.....

Agradeciéndole la atención le saluda atentamente

FIRMA

Nombre.....
Domicilio.....
Nº c/c.....

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. Presentación de originales

Los originales de los artículos que se deseen publicar en este Boletín deberán enviarse por duplicado (original y copia) a la Directora de la publicación, protegidas las ilustraciones con cartón duro. Los trabajos presentados durante las sesiones científicas que organiza la Sociedad se entregarán durante el transcurso de las mismas. Estos trabajos deberán ser inéditos y estar relacionados con las áreas de Mineralogía-Cristalografía y Petrología-Geoquímica. Solo se publicarán los trabajos informados favorablemente por dos especialistas propuestos por el Comité Editorial. Los artículos deberán ser redactados en castellano o inglés.

2. Título y Autores

El título, con mayúsculas, debe reflejar con precisión y brevedad el contenido del trabajo. Debajo del título deben figurar el autor o autores, con nombre (minúsculas) y apellidos (mayúsculas), en el orden en que deseen aparecer y a continuación el centro de trabajo, distrito postal y localidad.

3. Resumen y Palabras clave

El texto debe ir precedido de dos resúmenes (en inglés y castellano) con una extensión máxima de 150-200 palabras que refleje con concisión y claridad los resultados del trabajo. A continuación de cada resumen se añadirán una lista de hasta 8 palabras clave.

4. Texto

El texto del manuscrito deberá ser definitivo para evitar correcciones importantes o extensas. Se presentará mecanografiado, a doble espacio, en tamaño DIN A-4, dejando amplios márgenes para facilitar las correcciones. El manuscrito deberá ser redactado con claridad y en lo posible con brevedad, de manera que la extensión total no exceda de las 15 páginas mecanografiadas, incluyendo referencias, tablas y figuras. El nombre de los apartados y subapartados deberá ir numerado y resaltado utilizando mayúsculas o cursivas. Para facilitar los trabajos de impresión, la redacción de esta revista aconseja que los autores envíen una copia del texto registrada en disquete (de 5" salvada en Worldstar SCII para los compatibles PC o de 3.5" en McWrite de Macintosh).

5. Referencias bibliográficas

Los autores citados en el texto figurarán con minúsculas, sin iniciales del nombre, seguido de la fecha de publicación entre paréntesis. Al final del artículo se ordenarán alfabéticamente las referencias bibliográficas citadas, figurando el apellido, en mayúsculas, seguido de las iniciales del nombre del autor o autores. A continuación, y entre paréntesis, el año de publicación, título del artículo, nombre de la revista (cursiva o subrayado), volumen y páginas, según los modelos siguientes:

ARRIBAS, A. (1978): Mineral paragenesis in the Variscan metallogeny of Spain. *Studia Geologica*, 14, 223-260.

FONTBOTE, L. y AMSTUTZ, G.C. (1981): Observations on ore rhythmites of the Trzbionka Mine, Upper Silesian-Cracow region, Poland. In: Amstutz et al. (eds.) Ore Genesis. The State of the Art. Springer, Berlin. 83-91.

BROWNLOW, A.H. (1979): Geochemistry. Prentice Hall, Inc. N. Jersey. 190 p.

6. Ilustraciones (gráficas, fotografías y tablas)

El número de fotografías, gráficos, dibujos y tablas, deberá reducirse al mínimo necesario para la comprensión del texto. En el dorso de la foto o en un extremo del gráfico o tabla deberán anotarse con lápiz, el nombre de los autores y el número de orden de las mismas. Las fotografías deberán ser nítidas, bien contrastadas y en blanco y negro (los gastos de reproducción e impresión de fotolitos en color correrán por cuenta de los autores). Las letras o símbolos insertados en ellas deberán ser lo suficientemente legibles después de reducidas las fotos al tamaño de caja (1 o 2 columnas). Si se desea agruparlas en una lámina debe procurarse que el contraste de las mismas sea similar. Los dibujos o gráficos han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal con tinta china negra. Las tablas citadas en el texto deberán ser mecanografiadas en una hoja por cada tabla, con un tamaño de letra adecuado a su reducción. Debe tenerse en cuenta que el tamaño máximo de los originales será de 28 x 37 cm. si han de ser reducidos a dos columnas (página entera de 13 x 20 cm) o bien de 13,5 x 37 cm si se desean reducir a una columna de dimensión máxima 6,5 x 20 cm. Debe de adjuntarse, por tanto, una fotocopia reducida al tamaño definitivo sugerido para su impresión en la que las letras o símbolos sean legibles. En una hoja(s) aparte se detallará la leyenda que irá en el pie de las tablas o ilustraciones, la cual deberá ser lo más breve posible.

7. Corrección de pruebas

Si el trabajo es informado favorablemente para su publicación, los autores recibirán la prueba de imprenta para su corrección. Estas pruebas deberán ser devueltas, sin dilación (plazo máximo de 10 días).

8. Separatas

Los autores recibirán gratuitamente 25 separatas de su trabajo. En el caso de que desearan un número mayor lo deben de hacer constar al devolver las pruebas, haciéndose cargo del costo de las mismas.

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Volumen 10, Parte 2, 1987

CONTENIDO

- LOPEZ GALINDO, A.
Paligorskita en materiales cretácicos de la zona subbética. Origen 131
- MARTIN GUILLEN, M., GONZALEZ LOPEZ, J. M. y LOPEZ AGUAYO, F.
Caracterización de un interestratificado tipo corrensite en las pizarras del Precámbrico de las Cadenas Ibéricas (Provincia de Zaragoza) 141
- FORT GONZALEZ, R. y DIAZ ALVAREZ, M.C.
Estudio mineralógico en la fracción samítica de las terrazas de los rios Jarama y Henares ... 149
- LOPEZ-AGUAYO, F. y GONZALEZ-LOPEZ, J.M.
Caracterización de algunas cloritas de "Cantera Sultana" en los yacimientos de Pb-Zn de la Unión (Murcia) 159
- SUBIAS PEREZ, I., FERNANDEZ-NIETO, C. y GONZALEZ LOPEZ, J. M.
Los filosilicatos del Devónico del sector de Yenefrito (Huesca) 167
- PANIAGUA CONDADO, A., MARCOS PASCUAL, C., MOREIRAS BLANCO, D. y GONZALEZ PRADO, J.
Correlación entre parámetros de red y propiedades físicas (VHN y R%) en disulfuros naturales del sistema FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 (tipo pirita) 177
- BESTEIRO RAFALES, J., OSACAR SORIANO, M. C. y OSACAR SORIANO, C.
El color en la covellina 185
- CALDERON, T.
Factores que afectan la termoluminiscencia en turmalinas: Elbaita 191
- BLANCO, M.
Espectros de infrarrojo en el grupo de minerales de la epidota 199
- DOMINGUEZ BELLA, S., GALVAN, J. C. y ALVAREZ, M. A.
Estudio térmico de prehnitas naturales 205
- RULL, F., PRIETO, A.C., MARTIN, F., y MARTIN, B.
Raman electrónico en un cristal natural de fluorapatito (Esparragina de Jumilla, Murcia)... 213
- ORDOÑEZ, S., GARCIA DEL CURA, A., MINGARRO, F. y LOPEZ DE AZCONA, M. C.
Mineralogénesis de sales sulfatadas-cloruradas magnésicas en la Laguna de Alcahozo (La Mancha-Ciudad Real) 219
- ALVAREZ PEREZ, A.
Los mármoles del Pirineo oriental y su utilización en época romana 231
- LOPEZ-ACEVEDO, V., LOPEZ VALERO, I. y BOISTELLE, R.
Precipitación simultánea de fosfatos y oxalatos de calcio en solución acuosa 243
- FERNANDEZ-DIAZ, L. y PRIETO RUBIO, M.
Generación de vacancias de la séptima molécula de agua en cristales de epsomita: implicaciones en la cristalización metaestable de hexahidrita a altas sobresaturaciones 253
- PRIETO, M., VIEDMA, C., LOPEZ-ACEVEDO, V., MARTIN-VIVALDI, J. L. y LOPEZ-ANDRES, S.
Evaluación de la sobresaturación en el crecimiento de cristales en geles. Aplicación al $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 261
- DOMINGUEZ BELLA, S. y GARCIA-RUIZ, J.M.
Análisis morfológico y textural de monocristales de calcita crecidos en geles de TMS a pH 7 271
- GARCIA-RUIZ, J. M., SANTOS, A. y ALFARO, J. E.
Comportamiento oscilatorio de la velocidad de crecimiento en sistemas controlados por difusión 277
- GOMEZ LORENTE, C. y LOPEZ-ACEVEDO, V.
Crecimiento de brushita en gel de sílice. Características morfológicas 283
- RULL PEREZ, F.
La noción de cuasi-cristal a través de los mosaicos árabes 291