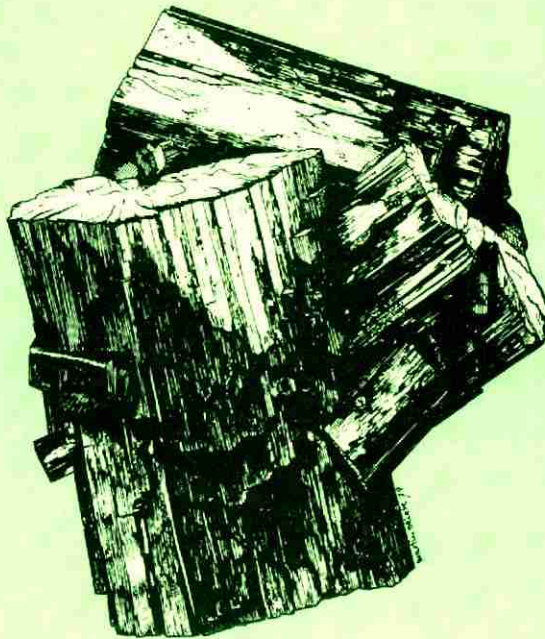




Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

IV REUNION CIENTIFICA
de la Sociedad Española de Mineralogía
Granada, 6-8 Abril 1983

Editora: P. Fenoll Hach-Alf



Volumen 7, 1983

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
y con el patrocinio del Instituto Geológico y Minero de España

Alenza-1 — MADRID-3



Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

IV REUNION CIENTIFICA
de la Sociedad Española de Mineralogía
Granada, 6-8 Abril 1983

Editora: P. Fenoll Hach-Ali

Volumen 7, 1983

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
y con el patrocinio del Instituto Geológico y Minero de España

Alenza-1 – MADRID-3

Sociedad Española de Mineralogía

Junta Directiva para el bienio 1984-85

<i>Presidente:</i>	EMILIO DEL VALLE MENENDEZ
<i>Vicepresidente:</i>	PURIFICACION FENOLL HACH-ALI
<i>Tesorero:</i>	GONZALO CORTINAS BRAVO
<i>Vicesecretario:</i>	A. JESUS TALABAN GARCIA
<i>Secretario:</i>	JAVIER GARCIA GUINEA
<i>Vocales:</i>	RAFAEL ARANA CASTILLO
	MANUEL CARAMES LORITE
	PILAR GUILLEN ALONSO
	FRANCISCO HERRERA ORTIZ
	FRANCISCO LOPEZ AGUAYO
	NICOLAS MACIAS FARACO
	JESUS MINANA SAINZ
	JOSE ORTIZ CORRIPIO
	FRANCISCO VELASCO ROLDAN
	FERNANDO VILLEGAS HERRERO

Comité de Redacción 1982-84

R. ARANA CASTILLO	S. LEGUEY JIMENEZ
J. L. BRIANSO PENALVA	J. LINARES GONZALEZ
J. A. CAMPA VINETA	J. MARTIN-POZAS
P. FENOLL HACH-ALI	M. MUÑOZ SANCHEZ
E. GALAN HUERTOS	M. RODRIGUEZ GALLEGO

Director responsable del Boletín
PURIFICACION FENOLL HACH-ALI

En este volumen, correspondiente a 1983, se han publicado gran número de las comunicaciones científicas que se presentaron en la IV Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía, celebrada en Granada durante los días 6 al 8 de Abril.

Esta publicación ha podido ver la luz, después de muchas vicisitudes, gracias al patrocinio del Instituto Geológico y Minero de España. Por ello deseo testimoniar, personalmente, a través de estas líneas, mi más sincero agradecimiento a D. José Enrique Azcárate Martín por el interés y atención prestados a nuestra petición.

La presente edición inicia una nueva etapa en las publicaciones de la SEM con objeto de que nuestra revista, que podría recopilar —entre otros— aspectos mineralógicos, petrológicos, geoquímicos y de yacimientos minerales, se integre en el conjunto de las revistas de otras Sociedades de Mineralogía Europeas que forman parte del G E M (Group of European Mineralogist) y al cual pertenecen: Alemania (R.F.), Austria, Bélgica, España, Finlandia, Holanda, Inglaterra, Italia, Noruega, Suecia y Suiza.

Por ello hemos variado su formato (tamaño e impresión a doble columna) homologándola según la norma europea de otras revistas pertenecientes al G E M. Ello lleva implícito, además, una reducción en el coste de la impresión.

Esperamos, pues, que este intento sea bien acogido y se vea mejorado en las próximas ediciones correspondientes a futuros Congresos y/o Reuniones.

INDICE DEL VOLUMEN 7

	Pág.
RODRIGUEZ GALLEGO, M.: Las imperfecciones de los minerales.	1
RODRIGUEZ CLEMENTE, R. Y VEINTEMILLAS VERDAGUER, S.: Crecimiento cristalino en el punto de ebullición.	13
MORILLO, E.; PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y HERMOSIN, M.C.: Estudio del complejo interlamilar vermiculita-clordimerform.	25
COZAR, J.S.: Contribución al conocimiento de la naturaleza, génesis e identificación de las inclusiones presentes en los rubíes sintéticos de fusión Verneuil y de melt-fluxión Chatham y Kashan.	31
HOYOS, M.A.; CASAS, J.; MARTIN DE VIDALES, J.L. y GUIJARRO, J.: Características cristal químicas de la hornblenda del volcán de Valverde (Ciudad Real). ...	37
ORTIZ SILLA, R.; JAEN GARCIA, M. y ARANA CASTILLO, R.: Minerales de la arcilla asociados a afloramientos béticos de metabasitas en la Sierra del Puerto y Santomera (Murcia).	41
POZO RODRIGUEZ, M. y CARAMES LORITE, M.: Sobre la presencia de minerales fibrosos de la arcilla en el sector Central de la Cuenca del Duero (Facies Cuesta)....	51
JUSTO ERBEZ, A.; PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y MAQUEDA, C.: Estudio mineralógico de una vermiculita de Ojén (Málaga).	59
LOPEZ GALINDO, A.; SEBASTIAN PARDO, E.; SANCHEZ VIÑAS, M. y ORTEGA HUERTAS, M.: Natrojarosita en las hemipelagitas de la Formación Fardes (Cretáceo, Cordilleras Béticas).	69
GONZALEZ LOPEZ, J.M.; GONZALEZ MARTINEZ, J.; FERNANDEZ NIETO, C. y PARDO TIRAPU, G.: Sedimentación carbonatada en la Laguna de Gallocanta (Provincia de Zaragoza y Teruel).	81
ARANA CASTILLO, R. y PEREZ SIRVENT, C.: Características mineralógicas de las baritas de San Ginés de la Jara (Murcia).	89
LOPEZ AGUAYO, F.; HUESO, R. y RODRIGUEZ GORDILLO, J.: Procesos de alteración supergénica en Sierra Almagrera (Almería): Los sulfatos solubles	101
BESTEIRO, J.; OSACAR, M.C. y OSACAR, C.: Color en el cinabrio.	111
GARCIA GIMENEZ, R.; GIL SANCHEZ, I.; GARCIA GUINEA, J. y LEGUEY JIMENEZ, S.: Mineralogía de las maderas silicificadas de Palmaces de Jadraque (Guadalajara).	115
VELILLA, N. y FENOLL HACH-ALI, P.: Granates de tipo almandino-grosularia en rocas metacarbonatadas del Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética).	123

	Pág.
SEBASTIAN PARDO, E.M.; RODRIGUEZ GALLEGO, M. y PEREZ LORENTE, F.: Mineralogía y génesis de la haloisita de Haro (La Rioja).	133
GARCIA GUINEA, J.; MEDINA NUÑEZ, J.A.; GARCIA GIMENEZ, R. y LEGUEY, S.: Características de los apatitos ubicados en los materiales metamórficos del Guadarrama oriental (Madrid).	139
DE BRU DE SALA, E. y ALVAREZ PEREZ, A.: Estudio geoquímico de los "skarns" calco-silicatados del macizo Montseny-Guillerías (Cordillera Prelitoral Catalana)....	149
GUIJARRO GALIANO, J.; MONSEUR, G.; MARTIN DE VIDALES, J. y MARTIN RUBI, J.: Estudio de la evolución químico-mineralógica del plutón adamellítico de Trujillo (Cáceres, España).	155
GOMEZ VILLACIEROS, R.; HERNAN, L.; MORALES, J. y TIRADO, J.L.: Estudio de la descomposición térmica de la manganita - γ - MnOOH y lepidocrocita - γ - FeOOH - mediante calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.).	169
CORNEJO J. y HERMOSIN, M.C.: Evolución del "óxido de hierro hidratado" coloidal mediante calentamiento.	177
CORNEJO, J.; DE ARAMBARRI, P. y HERMOSIN, M.C.: Efecto del tiempo de calentamiento en vacío en la evolución de la porosidad de la goethita.	183
GIL P.P.; PESQUERA, A. y VELASCO, F.: Estado estructural y geotermometría de los feldespatos alcalinos del granito de Aya en el sector de Endara (Navarra).	189
BALCAZAR, J.L.; GERONIMO, A.; DE ANDRES, A.: Reconocimiento mine- ralógico de cerámicas precolombinas	195
BUSTILLO, M.A.; SORIANO, J.; BARBA, C. y RIESGO, L.: Aridos reactivos. Acción de hidróxidos alcalinos sobre minerales opalinos.	199
GONZALEZ QUESADA, R.; MESA, J.M.; SANCHEZ SOTO, P.J. y GARCIA RA- MOS, G.: Mineralogía de las pizarras carboníferas de interés cerámico de Sierra Morena occidental.	211
MAQUEDA, C.; EUGENIO, M.P.; PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y JUSTO, A.: Minerales utilizados como pigmentos y soportes en obras de arte.	225
LOPEZ GOMEZ, F.A.; DEL VALLE, A.; REAL, L.; FERNANDEZ GARCIA, D. y LOPEZ AGUAYO, F.: Dispositivo piloto para deslamación mineral y su aplicación a la concentración pro flotación de minerales oxidados de plomo y cinc en Reo- cín.	233
LOPEZ GARCIA, J.A. y LUNAR HERNANDEZ, R.: Estudio mineralógico textural y geoquímico de la zona de alteración del estrecho de San Ginés (Sierra de Carta- gena, Murcia).	243
ARANA CASTILLO, R. y LOPEZ FENOY, V.: Características mineralógicas del yacimiento de antimonita de San Pancraccio (Ceuta).	249
MATA, J.M.; PLANA, F. y TRAVERIA, A.: Estudio mineralógico del yacimiento de fosfatos de Gava.	257
VENIALE, F.: Carbonati in sedimenti del Mare Adriatico.	259
LOREDO PEREZ, J.; GARCIA IGLESIAS, J.: Fluorita obtenida por síntesis hidroter- mal a baja temperatura.	261

LAS IMPERFECCIONES DE LOS MINERALES

MANUEL RODRIGUEZ GALLEGO

Departamento de Cristalografía-Mineralogía. Facultad de Ciencias.
Geología. Universidad de Granada

La definición de mineral como componente inorgánico y natural de la corteza terrestre, con carácter cristalino, lleva inmediatamente al concepto de sólido cristalino natural.

Como tal sólido goza de las propiedades de los cristales que como es bien sabido, están fuertemente condicionados por sus imperfecciones. Son en realidad lejanos al concepto idealizado de sólido homogéneo y anisótropo, consecuencia del carácter periódico de su estructura interna. Periodicidad que impondría, en último extremo, una dimensión infinita de cristal. El hecho bien conocido de que los cristales (o minerales) son con mucha frecuencia de tamaño reducido, e incluso a veces se requieren técnicas muy elaboradas para revelar en ellos el carácter cristalino (difracción de rayos X, id. de electrones) nos lleva a reconocer la realidad de sólido imperfecto del mineral.

Pese a esta evidencia, el estudio de las imperfecciones cristalinas, se ha desarrollado mucho más en el campo de los sólidos artificiales, como consecuencia de que en estos materiales de interés tecnológico, las propiedades físicas, que son las que en muchos casos los hacen industrialmente interesantes, varían considerablemente en función del tipo y número de defectos que posean. Si pensamos que la elasticidad de una determinada especie cristalina, puede variar de un individuo a otro por un factor 100. Más aún, la conductividad eléctrica por un factor 10^6 en función del tipo de defecto presente; que característica tan interesante como el color, está fuertemente condicionado por ciertas imperfecciones, se comprende con qué interés la cristalografía se ha ocupado del cristal real, del estudio de los defectos presentes en él y que haya desarrollado toda una metodología a veces muy compleja para su examen y cuantificación.

Por otra parte, el carácter muchas veces aleatorio del defecto supone una dificultad adicio-

nal para su estudio. En realidad el sólido cristalino ya sea natural o artificial, posee una historia. A lo largo de su crecimiento e incluso después, no es un objeto tan pasivo como podría suponerse. En cierto modo reacciona a los estímulos exteriores (variaciones de P. y/o T., fugacidad de oxígeno, radiaciones, tensiones, etc.) acomodándose a ellos, y frecuentemente esta adaptación genera imperfecciones, defectos en una palabra, que persisten a lo largo del tiempo. De aquí la variabilidad con qué tipo y número de defectos puede presentarse en una misma especie cristalina.

Si todo lo anterior lo referimos al mundo de los minerales, se comprende que éstos sean testigos fieles de los fenómenos que han tenido lugar desde el inicio de su formación, en la porción de la corteza terrestre donde se encuentran. Son, por así decirlo, auténticas "cajas negras" de la Tierra. Buena parte de su registro aparece codificado bajo la forma de imperfecciones cristalinas, y sólo esperan de una correcta "lectura" para proporcionarnos un relato vez de la porción de historia geológica de la que han sido mudos pero fieles "cronistas".

Sin embargo, hay que reconocer que un capítulo tan interesante de la Mineralogía como es éste, no se ha abordado de manera sistemática hasta tiempos muy recientes, y esto de manera muy fragmentaria e incompleta. Y no obstante, el estudio de los defectos minerales plantea, no sólo un reto al mineralólogo sino toda una revisión de conceptos tan importantes en Mineralogía como los de: isomorfismo, sustituciones y series isomórficas, transiciones de fase, etc. El mismo concepto de especie mineral deberá ser reexaminado en multitud de casos. Muchas variedades minerales son en realidad minerales particularmente "defectuosos", auténticas monstruosidades.

Además, no sólo los procesos de crecimiento

y disolución, de recristalización, sino la misma capacidad de reaccionar en estado sólido, están fuertemente condicionados por las imperfecciones cristalinas. Las transformaciones minerales están controladas en gran parte por ellas.

Examinemos muy someramente los principales tipos de imperfecciones cristalinas en los minerales. Estas son:

- 1.- Defectos puntuales.
- 2.- Defectos en líneas o dislocaciones.
- 3.- Defectos en el plano.
- 4.- Defectos en volumen.

1. Defectos puntuales

Dado que la gran mayoría de los minerales presentan un enlace marcadamente iónico, de entre los defectos denominados intrínsecos, revisten especial importancia las vacantes, los átomos intersticiales y los defectos de diferente carga. Todos ellos posibles sin más condición que la conservación global de la neutralidad de la red.

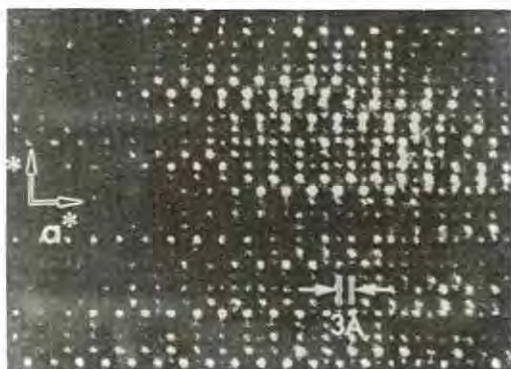


Fig. 1.- Posiciones vacantes formando "cluster" en pirrotina, observadas mediante microscopía electrónica de alta resolución. (BUSECK and VELEN, 1981).

Se distinguen claramente dos tipos:

a) Defectos Schottky; estequiometría de posiciones vacantes aniónicas y catiónicas.

b) Defectos Frenkel; igual número de vacantes que de iones intersticiales. Así, un catión intersticial asociado a una vacante catiónica. La posición intersticial es un hueco normalmente no ocupado en la red (v.gr. un hueco octaédrico de la mitad de posiciones no ocupadas en una espinela).

Naturalmente una impureza de distinta carga puede condicionar la aparición de asociaciones de defectos más complicadas. Así en el caso Cd^{2+} en la red de Cl Ag que induce una vacante catiónica.

Otras veces la existencia de un catión susceptible de adoptar diferentes grados de ionización, en función de la fugacidad de oxígeno, puede dar lugar a la extinción de una posición catiónica, normalmente ocupada. Tal es el caso de la Pirrotina SFe_{1-x} o de la Wüstita OFe_{1-x} en las que x puede llegar a ser 0,1 (10% de vacantes).

Es un hecho comprobado que en estos casos de defectos *extensivos*, tienden a concentrarse formando "cluster" observables mediante microscopía electrónica de alta resolución (figura 1), como han demostrado BUSECK y VELEN, 1981, en Pirrotina. Muchas veces estos defectos tienden a ordenarse dando lugar a la aparición de superestructuras.

Un motivo fundamental para el estudio de este tipo de defectos es su relación directa con los fenómenos de difusión intracrystalina, tan importante en muchos procesos mineralogénicos. Efectivamente, el coeficiente de difusión depende del tipo de energética de los defectos puntuales, ya que el paso de un átomo a una posición vacante vecina puede tener lugar si éste posee suficiente energía (térmica) como para superar la barrera de potencial (energía de activación) y desplazarse a la vacante. En general el coeficiente de difusión viene dado por una ecuación de tipo:

$$D_0 = \frac{d^3 V}{3} X_v \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)$$

en donde d es la distancia de desplazamiento (3 Å en Pirrotina. p.e.), X_v es la fracción de lugares vacantes, U la barrera de potencial y V es la frecuencia vibracional (que muchas veces es una fracción de la frecuencia vibracional del cristal de Debye).

Evidentemente el término exponencial es muy sensible a la temperatura. Algo análogo ocurre con X_v como veremos a continuación.

Para una aproximación termodinámica del problema, cabe hacer algunas suposiciones muy simples:

1.- En realidad una vacante puede expresarse como una reacción química del tipo:

$$O = V_a + V_x$$

2.- Una estructura con vacantes puede considerarse como una solución sólida-estructura ideal-vacante.

3.- Una posición vacante es una posición de potencial químico nulo:

$$\mu = 0$$

La expresión clásica del potencial químico μ es:

$$\mu = \mu_0 - RT \ln(\gamma X) \quad (1)$$

Siendo X la fracción de lugares con defectos, y μ_0 la energía libre de formación del defecto:

$$\mu_0 = \Delta G_x \text{ o bien: } \mu_0 = \Delta H_x - T\Delta S_x \quad (2)$$

la ecuación (1) podemos escribirla así:

$$0 = \mu_0 - RT \ln(\gamma X)$$

de donde:

$$\ln(\gamma X) = \frac{\mu_0}{RT} \text{ luego: } X = \gamma \exp - \frac{\mu_0}{RT}$$

Si llamamos $\frac{X}{\gamma}$ concentración de defectos c: y sustituyendo μ_0 por su valor (2)

$$c = \exp - \frac{\Delta G_x}{RT} \text{ o bien: } T = - \frac{\Delta G_x}{R \ln c}$$

Sustituyendo ΔG_x por un valor:

$$c = \exp - \left(\frac{\Delta H_x}{RT} - \frac{\Delta S_x}{R} \right)$$

Los valores de ΔH_x (en haluros y óxidos) calculados a partir de pérdidas de rigidez dieléctrica, son del orden de 30-50 kcal/mol (habida cuenta que 1 ev \approx 23 kcal/mol; del orden de 1 a 2 ev). Aunque en el Al_2O_3 , —por ejemplo de valor límite—, llega a ser de 470 kcal/mol.

De todo ello se deduce la dependencia del número de defectos con relación a la temperatura, y por consiguiente la doble dependencia del coeficiente de difusión D_0 respecto de la misma. (Lo que hace muy problemático su empleo como geovelocímetro, ¡atención a la temperatura!).

Por otra parte, la energía de migración medida en óxidos es del orden de 50-80 kcal/mol para cationes.

En cuanto al cálculo de la difusión puede emplearse la expresión empírica:

$$D = D_0 \exp - \frac{QD}{RT}$$

en la que QD es la energía de activación, relacionada directamente con la entalpía de la vacante ΔH_x .

Electrones y huecos. Algunos de los ejemplos citados (Pirrotina, Wüstita) suponen cambios en la valencia del catión. Así por ejemplo, en la Wüstita, la existencia de Fe^{2+} puede describirse como un "huevo" electrónico. Por el contrario, LASAGA ha descrito en el Olivino (LASAGA, 1980) iones Fe^+ , o sea un electrón

en exceso. El fenómeno se estudió mucho antes en haluros alcalinos, con defectos tipo F. Estos son cristales transparentes a toda la gama del espectro visible. Con la existencia de estos defectos electrónicos, se introducen niveles de energía comprendidos entre las bandas prohibidas y, por consiguiente, condicionan la absorción selectiva de la luz, coloreándose el cristal. Por ello estos defectos se denominan "centros de color" (Farber Center). La espectroscopia de resonancia de spin electrónico (ESR) que mide la respuesta a un campo magnético de un dipolo magnético (que es el electrón desapareado), es la técnica de elección para el estudio de este tipo de defecto, ya que la respuesta es función del entorno del electrón desapareado y, por consiguiente, permite caracterizar la naturaleza del defecto.

La transferencia, por ejemplo: $Fe^{2+} - Fe^{3+} + e$ contiguo, supone un componente adicional a la conductividad pero no a la difusión (aunque la movilidad del electrón puede compensar el desequilibrio producido en un punto de la red, por la existencia de una vacante).

Todos estos fenómenos son especialmente importantes en compuestos de valencia mixta, por otra parte, tan frecuentes en minerales que contengan Fe, Ti, Mn, Ni o Cu. Así el Fe^{3+} adopta coordinación tetraédrica en la Wüstita, de manera tan ordenada que lleva a la aparición de microdominios, de composición Fe_3O_4 con estructura de antiespinela.

2. Defectos en línea: dislocaciones

Al contrario de las imperfecciones ya examinadas, los defectos de línea, plano o volumen son difíciles de cuantizar y no son reversibles.

Consideremos dos tipos fundamentales:

- a) dislocaciones de filo y
- b) dislocaciones helicoidales.

Los primeros tienen lugar por resvalamiento de un plano con relación al inmediato, a una distancia de pocas posiciones atómicas. La perturbación ocurre a lo largo de una fila de átomos, lo que conduce a que la estructura quede completamente normal y sin tensiones, excepto en la proximidad de la dislocación. La longitud de este tipo de dislocaciones puede ser de varios miles de celdillas unidad.

Estas dislocaciones requieren un reducido esfuerzo para que se muevan, con la consiguiente ruptura de enlaces y formación de otros nuevos. Al modificar la elasticidad del cristal, por un factor de varios miles, juegan un papel muy importante respecto de la plasticidad de los minerales, como respuesta a un esfuerzo realizado sobre ellos.

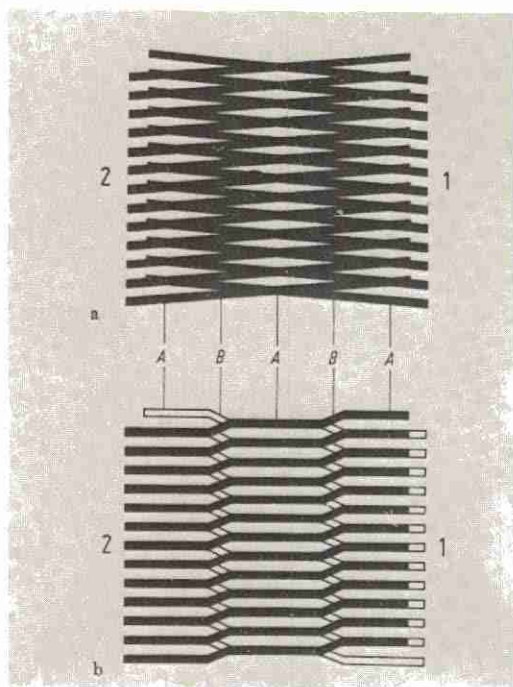


Fig. 2.— Capas cristalinas depositadas homogéneamente. b) id. perturbadas por una dislocación helicoidal, (según BOLLMANN, W., 1976).

Además la posibilidad de su desplazamiento, supone una capacidad de modificación de la concentración de defectos puntuales, lo que las hace de gran importancia, en el mantenimiento del equilibrio térmico de la concentración de estos defectos, que sin ellas sólo tendrían lugar en la superficie del cristal.

En cuanto a las dislocaciones helicoidales, éstas marcan otro límite entre un plano resvalado y otro normal, pero en este caso la frontera entre unos y otros es paralela a la dirección de resvalamiento. La línea que circunda esta dislocación trazada en el entorno ya no perturbado, es lo que se llama "circuito de Burger". Cuando la dislocación existe, el circuito no se cierra, por una cantidad denominada: "vector de Burger" y representa el "paso de rosca" de la dislocación.

La densidad de dislocaciones es muy variable: desde $100/\text{cm}^2$ en cristales muy perfectos a $10^{11} - 10^{12}/\text{cm}^2$ para cristales muy defectuosos. Aparte los métodos de difracción de rayos X microrradiográficos (Lang, Bergg-Barrett, Kossel), la microscopía electrónica de alta resolución, es muy ilustrativa.

Las dislocaciones son fundamentales en la



Fig. 3.— Interstratificado regular de ilita-beidellita, microfotografiada por transmisión de microscopía electrónica ($\times 40.000$). (M. RODRIGUEZ GALLEGO, 1968).

aceleración de los siguientes procesos genéticos:

- a) Difusión.
- b) Nucleación heterogénea y fenómenos de exolución.
- c) Crecimiento de cristales (teoría de Burton, Cabrera y Frank).

Intimamente relacionados con las dislocaciones helicoidales, aparecen las figuras de Moiré que dan lugar a peculiares imágenes de transmisión al microscopio electrónico, en minerales laminares extremadamente delgadas.

La figura 2 es suficientemente ilustrativa. Si las capas cristalinas se depositan homogéneamente (a), el fenómeno no tiene lugar, pero si existen dislocaciones helicoidales (b) aparecen bandas claras y oscuras alternativamente. Así ocurre en un interstratificado regular ilita-beidellita, estudiado por nosotros (RODRIGUEZ GALLEGO, 1968) con láminas (figura 3) sumamente tenues (espesor = 200 \AA).

3. Defectos en el plano, orden-desorden en apilamiento. Interstratificados

Los fenómenos que van a ser examinados de forma muy somera, tienen lugar en minerales

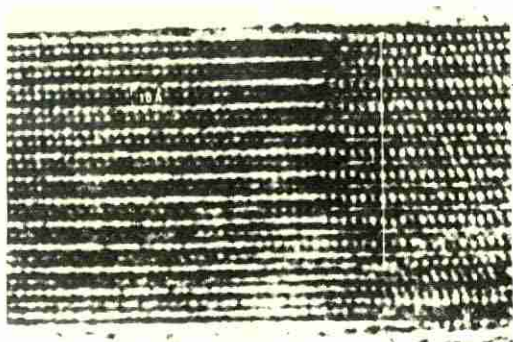


Fig. 4.— Microfotografía electrónica de alta resolución de una moscovita, politipo 1M ordenado. (TCHOUBAR, 1980).

laminares, esto es: en aquellos en los que existen fuerzas de enlace muy fuertes en dos dimensiones y débiles en la tercera. En una primera aproximación consideramos las imperfecciones que tienen lugar, como consecuencia del apilamiento de láminas o capas de idéntica naturaleza; son dos esencialmente:

- a) defectos de traslación y
- b) defectos de rotación.

En otro apartado consideramos el caso de láminas que se apilan, pero que a su vez poseen defectos: v.gr. iones extraños, vacantes, etc. Mientras que los primeros dan lugar a la aparición de fenómenos de polimorfismo (más exactamente politipismo), los segundos dan lugar a la aparición de minerales a "láminas mezcladas" o "interestratificados".

El primer fenómeno ocasiona el que no haya periodicidad según *a* y *b* en toda la red. Habrá que considerar celdillas múltiples según *c*, dobles, triples, etc. Si el desorden es total, no cabe hablar tampoco de una periodicidad según *c*. En

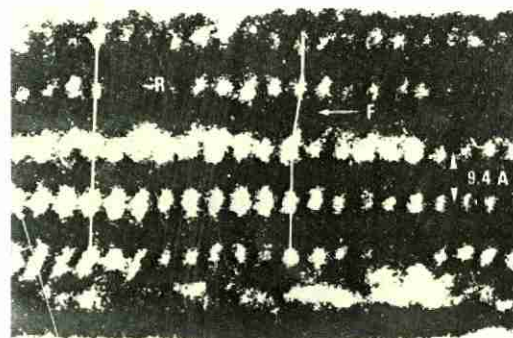


Fig. 5.— Microfotografía de alta resolución en una margarita, en la que coexisten los politipos 1M y 1M₁. (TCHOUBAR, 1980).

tal caso la difracción tiene lugar de tal manera que aunque las reflexiones de índices (001) no se afecten las de índices *h* y *k* ≠ 0 se transformen en bandas asimétricas e incluso desaparecen.

Como consecuencia de ello la determinación del politipo a 2, 3 o más capas puede detectarse mediante métodos de cristal único, e incluso en ciertos casos favorables, mediante diagramas de polvo. Ello ha permitido resolver multitud de casos en sulfuros (esfalerita, Wurtzita, molibdenita), silicatos (micas, cloritas) y en algunos, se ha relacionado la frecuencia de un determinado politipo, con determinados ambientes geológicos. Así, por ejemplo, el politipo 3T de la moscovita parece ser exclusivamente de origen ígneo, si bien nosotros (MARTIN RAMOS y RODRIGUEZ GALLEGO, 1980) hemos encontrado este politipo en gneises. Pero los más frecuentes en micas metamórficas son el 2M1 y el 1M.

Más recientemente TCHOUBAR (1980) ha empleado la microscopía electrónica de alta resolución al estudio de politipos de la mica, con excelentes resultados. La figura 4 muestra un politipo 1M de moscovita perfectamente ordenado.

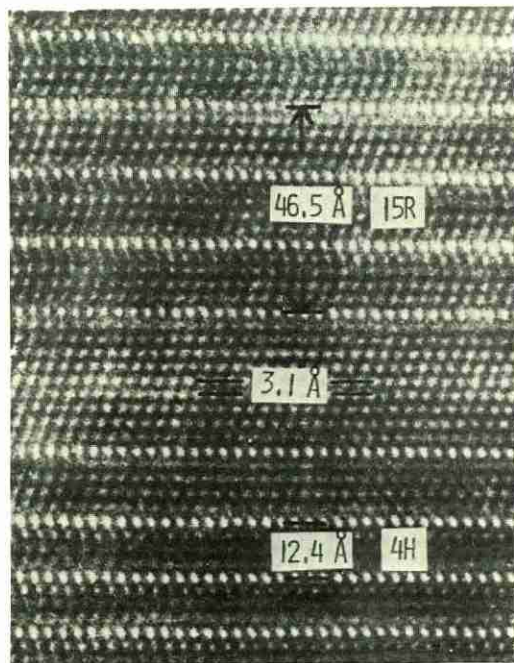


Fig. 6.— Microfotografía de alta resolución de esfalerita calentada a 950°C. Puede observarse la coexistencia de politipos (3.0, 4H, 15R) en un mismo cristal. (AKIZUKI, 1981).

En muchos casos nosotros (MARTIN RAMOS y RODRIGUEZ GALLEGO, 1980) hemos encontrado en microcristales de micas metamórficas la coexistencia de dos politipos: el $1M$ y $2M_1$, TCHOUBAR (1980) los encuentra en Margarita (figura 5) en dos dominios contiguos del mismo cristal. Más recientemente AKUZIKI (1981a) usando la misma técnica, ha puesto de manifiesto (figura 6) la coexistencia de varios politipos ($3C$, $4H$, $15R$) en un mismo monocristal de esfalerita calentada a 950° , o bien situaciones de total desorden en Wurtzita.

Cuando al desplazamiento en el apilamiento se unen rotaciones, puede llegarse a la aparición de estructuras turboestráticas, como es el caso de los minerales del grupo de las esmectitas, y en carbones parcialmente grafitizados.

El segundo caso a considerar consiste en el apilamiento de láminas que difieren en la composición química, y corresponde a un hecho muy común en los filosilicatos de la arcilla (aunque no exclusivo de ellas), son los llamados minerales a "láminas mezcladas" o interestratificados. Tradicionalmente se establece una división en dos grupos: a) interestratificados regu-

lares, los que presentan una alternancia rigurosa de capas de diferente naturaleza química. Ello da lugar a un retículo múltiple suma de los elementales. Así el mineral clorita podría definirse como un interestratificado regular de láminas tipo Talco y Brucita. BUSECK y VEBLEN (1981) que han aplicado la microscopia de alta resolución (figura 7) al clinodoro, consiguen visualizar ambas capas alternas.

En la mayoría de los casos descritos, estas capas presentan evidentes analogías estructurales y químicas, (rectorita, allewardita, corrensitita, sudoita, etc.). Cabe pues pensar si no se trata en muchos casos de leves diferencias, meramente producidas por la existencia de defectos más o menos evidenciados en capas alternas. Ciertos hechos apoyan esta hipótesis. Nosotros hemos descrito un interestratificado regular (GARCIA-CERVIGON, RODRIGUEZ GALLEGO y MARTIN RAMOS, 1977) excepcionalmente bien cristalizado (figura 8) formado por capas alternas de tipo clorita hinchable y vermiculita, con un espaciado basal suma de 28 \AA expandible con etilenglicol a 31 \AA y que



Fig. 7. Microfotografía de un clinodoro. Se visualizan las capas alternas, tipo talco y brucita. (BUSECK and VEBLEN, 1981).

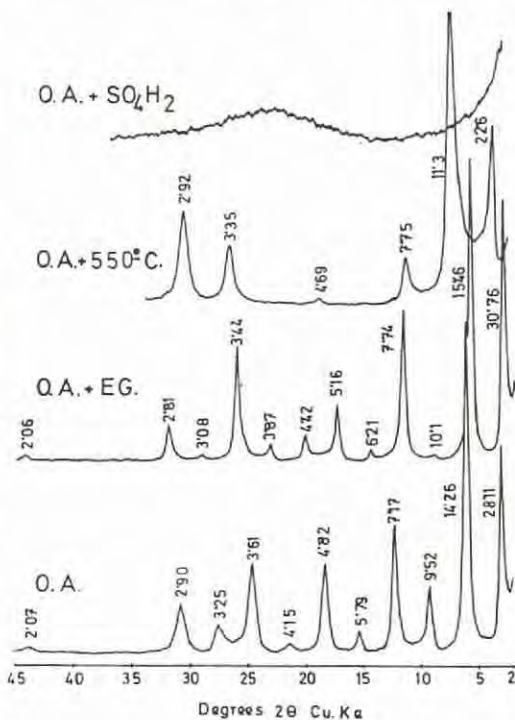


Fig. 8.— Difratogramas de un interestratificado regular, clorita hinchable-vermiculita, sometida a diversos tratamientos. (A. GARCIA CERVIGON, M. RODRIGUEZ GALLEGO y J.D. MARTIN RAMOS, 1977).

contrae al calentarlo a 550° a 22 Å. Cuando se satura con Li y se calienta a 200° la primera reflexión (001) se extingue y sólo aparece una a 13.3 Å (Tabla 1). Parece que la capa de clorita hinchable posee defectos octaédricos y al ocuparlos el Li, la hace de igual densidad electrónica que la vermiculita, por lo que se anula la reflexión (001) y queda sólo la (002) a 13.3 Å.

TABLA I

Muestra	1	2	3	4	5
	0A	0A EG	200°C	200°C EG	550°C
Li	28,84	31,30	13,30	31,30	-
Na	28,75	-	-	-	-
K	27,20	-	-	-	-
Mg	28,11	30,76	-	-	22,60

Valores en Å del espaciado 001 en la fracción menor de dos micras, obtenidos por contag.

1) 0A. Agregado orientado

2) 0A EG. Agregado orientado tratado con etilén glicol.

3) 200°C. Agregado orientado calentado a 200°C durante una hora.

4) 200°C EG. Agregado orientado, tratado con etilén glicol y calentado a 200°C durante una hora.

5) 550°C. Agregado orientado calentado a 550°C durante una hora.

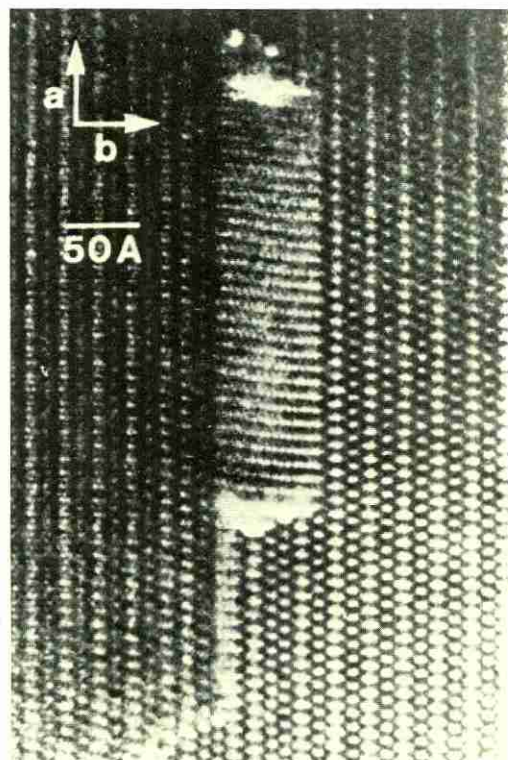


Fig. 9. Microfotografía de alta resolución en una anfilita de Chester, contorno de grano. En la parte superior aparece ordenada, con secuencia de dobles y triples cadenas; en la parte inferior aparecen cadenas dobles, triples y cuádruples. (BUSECK and VEBLEN, 1981).

La circunstancia de que muchos de estos minerales (especialmente estos últimos) poseen Fe⁺⁺, hace pensar que su oxidación provoca la expulsión de otros iones (Fe o Mg), dependiendo de las condiciones en que tiene lugar la oxidación. Esta hipótesis ha sido confirmada por nosotros (F. NIETO y RODRIGUEZ GALLEGO, 1981) al obtener mediante ataque con oxidantes (agua de bromo) de cloritas ferríferas, interestratificados del tipo ya descrito, y verificado la salida del retículo de iones Fe y/o Mg, según las condiciones en que se realizó el ataque.

b) Interestratificados irregulares o al azar. La certidumbre de que se trata únicamente de especies muy defectuosas es abrumadora, y pretender establecer una clasificación de las mismas es una tarea tan frustrante como la clasificación morfológica de los cúmulos, y sólo apta para mineralólogos masoquistas.

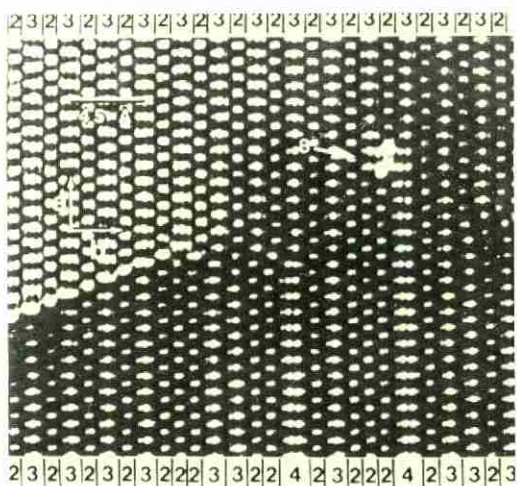


Fig. 10. Microfotografía de alta resolución en una chesterita con defecto en "cremallera". (BUSECK and VEBLEN, 1981).

4. Defectos en volumen

Hasta ahora hemos examinado imperfecciones relacionadas con unidades estructurales elementales o láminas, cuyo espesor es del orden de las traslaciones *c* consideradas. Los defectos que vamos a enumerar corresponden ya a porciones de materia que suponen varias unidades estructurales, bien del mismo material, bien de sustancias de composición química distinta. Dentro del primer caso estudiaremos los contornos de granos y en el segundo los intercrecimientos y las exoluciones.

Los defectos tridimensionales más eficentes

son los granos de los materiales policristalinos, que pueden o no estar orientados al azar. En el caso que exista una relación entre ellos de simetría axial o especular, en realidad habría que considerar la existencia de una verdadera macla.

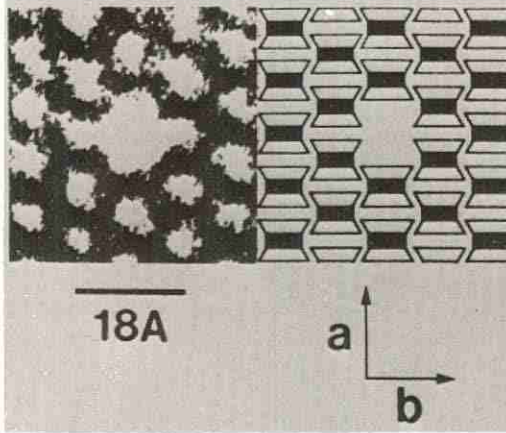


Fig. 11.— Microfotografía de alta resolución mostrando defectos en cadena en antofilita. (BUSECK and VELEN, 1981).

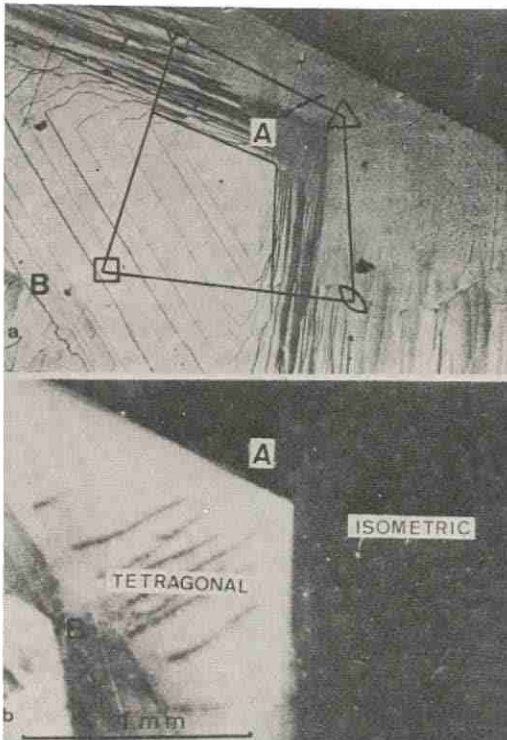


Fig. 12.— Microfotografía de una analcima mostrando anomalías ópticas (nicoses cruzados). (AKUZIKI, 1981).

En el caso de una orientación al azar, los ángulos entre las direcciones de orientación entre granos vecinos es importante y su reactividad particular les hace en buena parte responsables de procesos de recrystalización y sinterización, al conferirles una movilidad característica. Aunque los resultados obtenidos hasta ahora no son suficientemente claros, parece que la orientación influye poderosamente, de tal manera que los contornos de granos que difieren poco en sus respectivas orientaciones, se mueven más rápidamente que cuando el grado de desorientación sea mayor.

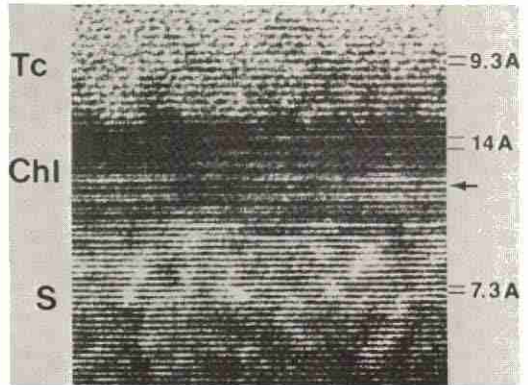


Fig. 13.— Intercrecimiento de talco-clorita-lizardita puesto de manifiesto mediante microscopía electrónica de alta resolución. (BUSECK and VELEN, 1981).

Se puede definir la velocidad de la migración de un contorno de grano mediante la expresión:

$$V = MF$$

en donde M es la movilidad intrínseca del contorno de grano y F la fuerza de arrastre.

En esta velocidad influyen de manera notable las impurezas segregadas o las que se localizan en las inmediaciones del contorno del grano. Su concentración local c es:

$$c = c_0 \exp \frac{-U}{K T}$$

en donde c_0 es la concentración global de la impureza y U la energía de interacción del contorno (generalmente de unas pocas Kcal/mol). Si la frontera se desplaza, las impurezas se desplazan también por difusión, y ejercen un efecto de arrastre sobre el contorno que es función de su velocidad. Esta velocidad del contorno puede expresarse como:

$$V = M (F - f(v))$$

en la que $f(v)$ es la velocidad que es a su vez función de la fuerza de arrastre.

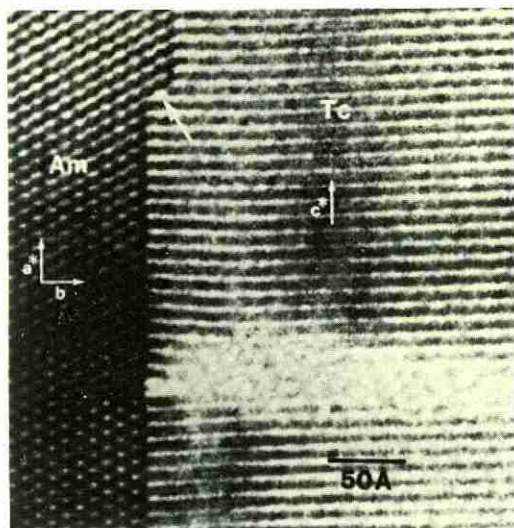


Fig. 14.— Intercrecimiento talco-anfíbol observado mediante microscopía electrónica de alta resolución. (BUSECK and VELEN, 1981).

Para una fuerza impulsora crítica se produce una brusca traslación de baja velocidad a alta velocidad. Para una misma fuerza de impulsión F (una tensión aplicada, por ejemplo) los regímenes de baja y alta velocidad pueden modificarse, así cambia la temperatura.

Por otra parte, se conoce muy bien la relación sencilla que existe entre la tensión (stress) aplicada y el tamaño de grano recrystalizado:

$$\sigma = K D^{-n}$$

en la que n toma valores de 0,7 a 0,8 pero nunca igual a 1.

Esta relación ha despertado la esperanza de disponer de un geopiezómetro. Sin embargo las medidas realizadas dan resultados de tensiones σ demasiado altas, para lo que podría inferirse por otros procedimientos. A este respecto se ha podido verificar que si la recrystalización tiene lugar en un régimen de rotación, los valores de σ calculados a partir del tamaño de grano, son muchísimo más grandes de los que han podido existir.

Si bien los métodos más generalmente empleados para el estudio de texturas son los de rayos X, la microscopía electrónica de alta resolución también ofrecen en este caso, excelentes

servicios. BUSECK y VELEN (1981) presentan esta interesante fotografía de un contorno de grano a pequeño ángulo en una antofilita de Chester (figura 9). En la parte superior aparece bien ordenada con secuencia rigurosa de dobles-triples cadenas, mientras en la parte inferior aparecen cadenas dobles, triples y cuádruples.

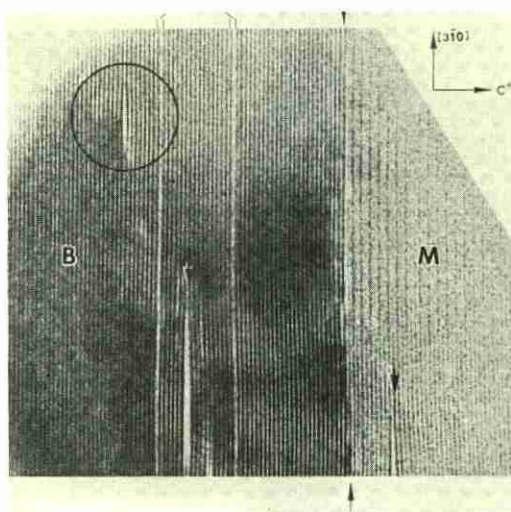


Fig. 15.— Transformación moscovita-biotita, en esta última (encerrada en el círculo) la microscopía electrónica de alta resolución, pone de manifiesto la incipiente cloritización. (ILHIMWA and ZHU, 1982).

Ciertamente que en el campo de los biopiroboles surgen ejemplos excelentes de estructuras defectuosas en las que aparecen cadenas dobles, triples, etc., e incluso con número de miembros mucho mayor. Defectos que dada su morfología peculiar se han denominado cremalleras. GHÓSE (1981) presenta interesantes ejemplos en Antofilita y BUSECK y VELEN (1981) en Chesterita (figura 10).

También la asociación de vacantes en regiones equivalentes de planos contiguos dan lugar a defectos en columna. Así en la figura 11 aparece un ejemplo encontrado por BUSECK y VELEN (1981) en Antofilita. Dado el diámetro del "canal" análogo a los que aparecen en las ceolitas, es indudable la importancia de estos defectos en los procesos de alteración y transformación, sin necesidad de invocar los mecanismos de difusión.

Otras veces la imperfección es tan extensiva que afecta a áreas completas del mineral, siendo observables al simple microscopio petrográfico. Tal es el caso de las anomalías ópticas tan fre-

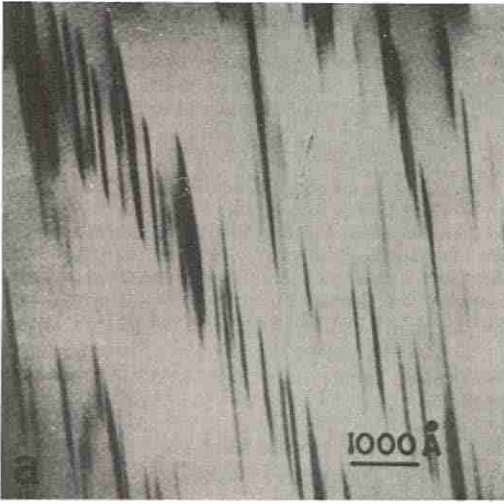


Fig. 16.— Precipitados interlaminares enriquecidos en Ca, en piroxenos de origen lunar. Microfotografía de CHAMPNESS and LOTIRONER (1974). [in GHOSE (1981)]

cuentas en Granates tipo Andradita. (RODRIGUEZ GALLEGO y GARCIA-CERVIGON, 1970), que se relacionan con variaciones en la composición química. Más tarde TAKEUCHI et al. (1976) han demostrado que en realidad hay un profundo cambio en la estructura, pasando a ser localmente monoclinica. Un hecho análogo en la analcima, con zonas cúbicas y tetragonales (figura 12), ha sido recientemente puesto de manifiesto por AKUZIKI (1981b).

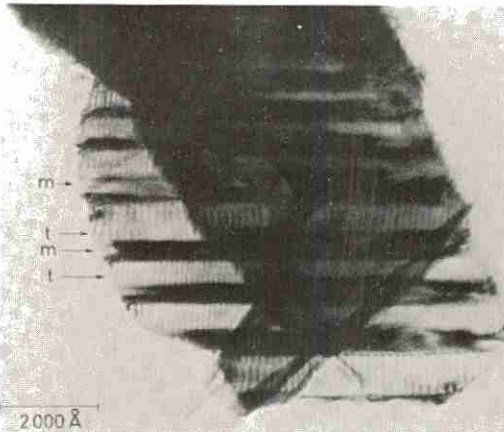


Fig. 17.— Microfotografía de alta resolución de cripertitases en "piedra de luna". (BOLLMANN, 1976).

A modo de conclusiones diremos que el estudio de la naturaleza diversa de las imperfecciones minerales exige una revisión profunda del concepto de especie y variedad mineral e incluso de fase.

Se impone una severa crítica de las aparentes sustituciones isomórficas. Especialmente el contenido en microelementos, teniéndose muy presente las frecuentes heterogeneidades, impurezas del tipo de precipitados intergranulares, etc., en la valoración de los cada vez más abundantes análisis no ya químicos tradicionales sino de microsonda electrónica. Hemos de reconocer que el análisis estructural por difracción de rayos X es por hoy el método más fiable de la determinación química precisa de un mineral.

Por último la correlación: ambiente geológico-defecto e incluso historia geológica-imperfección, ofrece un campo inmenso de posibilidades que en los próximos años se enriquecerá sin dudarlo, con hechos bien contrastados que permitirán una objetivación nunca hasta ahora conseguida en las Ciencias de la Tierra.

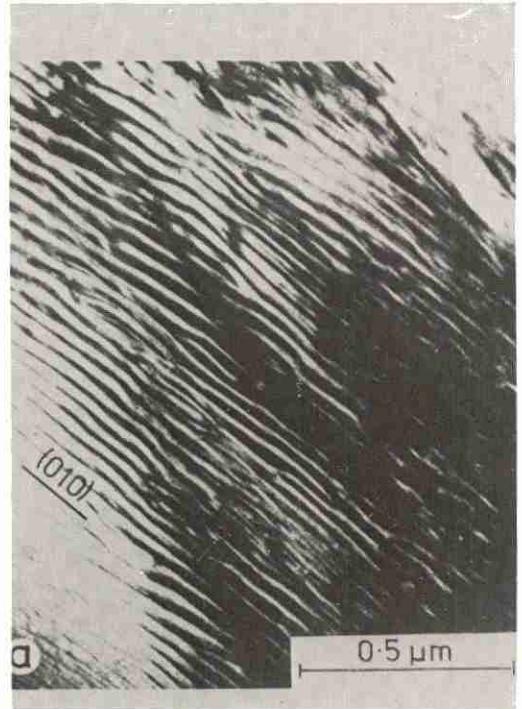


Fig. 18.— Fase ordenada separada de la desordenada en jadeita que puede considerarse un ejemplo de descomposición spinoidal. (GHOSE, 1981).

BIBLIOGRAFIA

- AKIZUKI, M. (1981a).— *Investigation of phase transition of natural ZnS minerals by high resolution electron microscopy*. Amer. Miner. 66, 1006-1012.
- AKIZUKI, M. (1981 b).— *Origin of optical variation in analcime*. Amer. Miner. 66, 403-409.
- BOLLMANN, W. (1976).— *Crystal defects and crystalline interfaces*. Springer Verlag, Berlin.
- BUSECK, PR. and VELEN, DR. (1981).— *Defects in minerals as observed with high resolution transmission electron microscopy*. Bull. Minéral 104, 249-260.
- GARCIA-CERVIGON, A.; RODRIGUEZ GALLEGRO, M. y MARTIN RAMOS, JD. (1977).— *Interstratificación regular a 28 Å relacionado con rocas ofíticas alteradas por vía hidrotermal, del NW de la Provincia de Murcia*. Cdnos. Geol. 8, 61-73.
- GHOSE, S. (1981).— *Recent trends in the crystal chemistry of rock forming silicates*. Bull. Minéral 104, 145-160.
- ILHMWA, S. and ZHU, J. (1982).— *Electron microscopy of a moscovite-biotite interface*. Amer. Miner. 67, 1195-1205.
- LASAGA, AC. (1980).— *Defect calculations in silicates: olivine*. Amer. Miner. 65, 1237-1248.
- MARTIN RAMOS, JD. y RODRIGUEZ GALLEGRO, M. (1980).— *Coexistencia de moscovitas 3T y 2M₁ en gneises de la Unidad de la Caldera (Cordillera Bética)*. Est. Geol. 36, 201-204.
- NIETO GARCIA, F. y RODRIGUEZ GALLEGRO M. (1981).— *Alteración experimental de cloritas*. Rev. de la Acad. de Cienc. de Granada 1, 108-124.
- RODRIGUEZ GALLEGRO, M. (1968).— *Una interstratificación regular mica-beidellita. II*. Public. Univ. Murcia, 10 pp.
- RODRIGUEZ GALLEGRO, M. y GARCIA-CERVIGON, A. (1970).— *Estudio mineralógico de granates de Cehegín (Murcia)*. Cdnos. Geol. 1, 31-33.
- TAKEUCHI, Y. and HAGA (1976).— *Optical anomaly and structure of silicate garnets*. Proc. Japan Acad. 52, 228-231.
- TCHOUBAR, C. (1980).— *Determination des paramètres d'ordre et désordre dans quelques solides à structure lamellaire (silicates, carbonés)*. Bull. Minéral, 103, 404-418.

CRECIMIENTO CRISTALINO EN EL PUNTO DE EBULLICION

R. RODRIGUEZ CLEMENTE, S. VEINTEMILLAS VERDAGUER

Instituto de Geología (C.S.I.C.)
José Gutiérrez Abascal, 2 - MADRID-6

ABSTRACT.— The crystal formation from aqueous boiling solutions is not an extrange fact in mineralogenesis. These processes are difficult to study because there is not a general theory for solutions at high temperature and concentration. Nevertheless there are some structural and kinetic properties that can be used to understand the crystal growth process in these extreme conditions. In this paper we try to approach a theory for this process.

We also apply these conclusions to the crystal growth of several, salts, but mainly KH_2PO_4 (KDP).

RESUMEN.— La formación de cristales a partir de soluciones acuosas e hirvientes no es un hecho extraño en mineralogénesis. Estos procesos son difíciles de estudiar ya que no hay una teoría general para soluciones a alta temperatura y concentración. No obstante existen algunas propiedades estructurales y cinéticas que pueden usarse para entender el proceso de crecimiento cristalino en esas extremas condiciones. En este artículo tratamos de aproximarnos a una teoría para este proceso.

Aplicamos estas conclusiones al crecimiento cristalino de algunas sales, pero básicamente al KH_2PO_4 (KDP).

Introducción

La formación de cristales a partir de soluciones acuosas hirvientes a presión atmosférica, no es un hecho extraño en mineralogénesis. Se dan estas condiciones en, por lo menos, los siguientes ambientes geológicos exógenos:

— Fuentes calientes, Fumarolas, Hidrotermalismo de baja temperatura (epitermalismo), Cristalización de salmueras en ambientes áridos y semitropicales.

Entre los minerales que se forman en estas condiciones, hay que destacar: sulfuros, carbonatos, sulfatos y fosfatos neutros y básicos, haluros alcalinos y otros. Como vemos, representan un amplio espectro en el que destacan por su importancia las menas metálicas y las sales básicas.

Desde el punto de vista de la cristalogénesis, este tipo de procesos es muy difícil de estudiar, por la falta de una teoría general que nos describa la naturaleza y el comportamiento de los iones y moléculas en soluciones de alta temperatura y fuerza iónica.

Sin embargo hay una serie de propiedades estructurales y cinéticas que pueden ayudar a comprender el proceso de crecimiento cristalino a altas temperaturas y concentración, estas propiedades han sido estudiadas mediante calorimetría, difracción de rayos X en soluciones, espectroscopia Raman, conductimetría y viscosimetría, y a través de sus resultados, empezamos a vislumbrar lo que podría ser una teoría de las soluciones madres en el crecimiento de sales solubles.

Teoría

En su trabajo clásico sobre la estructura del agua, BERNAL y FOWLER (1933), propusieron un modelo según el cual las moléculas tetrahédricas de agua se disponen en el espacio, entre 0 y 4°C, según la estructura del hielo, que es similar a la de la tridimita. Por encima de esa temperatura, tiene lugar una transición hacia otra estructura que se asimila a la del cuarzo, más densa que la de tridimita y que explicaría el aumento de densidad desde los 0° a los 4°. A más altas temperaturas, estas estructuras ordenadas se romperían y las moléculas líquidas de agua se conformarían según una estructura empaquetada. Estudios posteriores han verificado en parte la intuición de BERNAL y FOWLER, (1933) pero el modelo comúnmente aceptado en la actualidad de la estructura del agua (ROBINSON & STOKES 1955, SAMOILOV 1965), considera a esta como un enrejado de tetrahedros, similar a la estructura del hielo, que representa un 70% de las moléculas, estan-

do el restante 30% en posiciones intersticiales, (WOJCIECHOWSKI, 1981), es decir en esencia se mantiene la coordinación tetrahédrica.

Las soluciones diluidas de electrolitos no modifican esencialmente la estructura del agua, por ello se acepta generalmente la existencia de una primera esfera de solvatación formada por 4 ó 6 moléculas de agua. La formación de una solución, puede ser un fenómeno creador de estructura debido a la interacción soluto-solvente y a la acción de las cargas, (PITZER y MAYORGA, 1973). La formación de las esferas de solvatación conlleva una pérdida de entropía que aumenta con la carga de los iones, esto puede explicarse ya que las cargas altas producen un efecto grande de polarización más allá de la primera esfera de solvatación, la reducción de "volumen libre" en una solución, puede ser causa, asimismo, de esa anómala reducción de entropía de las soluciones. Sin embargo aunque las cargas ordenan el espacio en su entorno más inmediato (disminución de entropía), al mismo tiempo producen un considerable desorden en el resto del agua no solvatada, por lo que compensan al efecto ordenador anterior. Este efecto desordenador es máximo para los grandes iones y mínimo para los iones pequeños muy cargados como el Al^{3+} (ROBINSON & STOKES 1955). Sintetizando podemos decir que las soluciones pierden entropía por las configuraciones de solvatación, pero la ganan por el desorden inducido en la estructura del agua. Cuanto mayor es la concentración, menor es el grado de solvatación y mayor el grado de desorden.

Influencia de la concentración

Las soluciones concentradas representan, hoy en día, un enigma desde el punto de vista estructural. Los estudios más recientes nos proponen un modelo según el cual las soluciones muy concentradas destruyen la ordenación acuosa (aumento de entropía) y tienden a adoptar una estructura cuasicristalina, semejante a la de las sales hidratadas (SAMOILOV, 1965; FONTANA et al., 1977). Las medidas de conductividad en soluciones concentradas de electrolitos nos muestran un descenso de la conductividad equivalente con la concentración debido a la formación de pares iónicos al decrecer la interacción ión-solvente. Aumentando la concentración llegamos a la producción de tripletes, cuádrupletes e incluso estructuras poliiónicas neutrales, que disminuyen la conductividad equivalente (KRAUS, 1958). Sin embargo, aumentando aún más la concentración, se produce el fenómeno contrario: la conductividad

empieza a aumentar, la asociación de partículas disminuye y en el límite encontramos la estructura de las sales fundidas completamente disociadas (ANGELL 1965, 1966 y KRAUS, 1958). En cualquier caso, al aumentar la concentración disminuye la interacción ion-solvente, disminuye la constante dieléctrica de la solución, aumenta la interacción ion-ion y las partículas tienden a disponerse en el espacio según una alternancia de cargas (PITZER, 1981).

Influencia de la temperatura

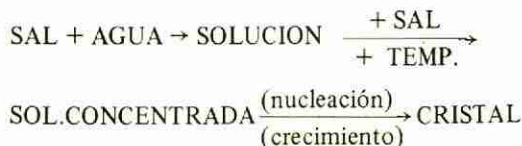
La influencia de la temperatura en estas soluciones muy concentradas es notable: por un lado aumenta la movilidad de los iones, disminuye la constante dieléctrica (QUIST et al 1965) y tiende a disminuir el nivel de hidratación de los iones, estos últimos efectos favorecen la interacción ión-ión y la formación de pares iónicos. Por otro lado, disminuye la viscosidad aumentando la conductividad, efecto contrario al anterior que puede ser explicado por la formación de tripletes cargados. Hay que señalar que existen discontinuidades en los valores de viscosidad del agua pura y de las soluciones en función de la temperatura, dependiendo de la presencia de gases disueltos en ellas (WOJCIECHOWSKI, 1976). Igualmente debe señalarse que, frente al fenómeno de deshidratación y asociación de iones, el aumento de temperatura favorece los fenómenos de hidrólisis espontánea (BAES & MESNER, 1981), incorporando nuevas partículas al galimatías de la composición de estas soluciones.

Estructuras de las soluciones hirvientes

En resumen, en las soluciones hirvientes muy concentradas, tenemos una gran interacción entre las partículas que configura una estructura paracristalina, con presencia de complejos poliméricos y, en general, partículas de gran tamaño que podemos asimilar a núcleos subcríticos. Estos fenómenos de acomplejamiento tenderían a disminuir la conductividad, pero la alta temperatura, la disminución de viscosidad, etc, y esta situación intermedia entre solución y sales fundidas, compensa las tendencias disminuidoras de la conductividad y hacen aumentar sensiblemente la cinética de los procesos, alejándonos de las estructuras vítreas, caso límite de las soluciones concentradas a baja temperaturas. (ANGELL, 1966).

Uno de los problemas principales que presentan estas soluciones, es el de las partículas que las forman y los equilibrios que se dan entre ellas.

Consideramos el sistema evolutivo



El primer caso es la reacción de la sal y el agua, que descompone el cristal y da lugar a los complejos de hidratación. Desde el punto de vista cinético, la hidratación puede ser positiva o negativa, según que la energía necesaria para hacer saltar una molécula de agua da una posición de equilibrio, en la primera esfera de solvatación de un ión, a otra hacia la masa de la solución, sea mayor o menor que la necesaria para hacer el mismo salto en el caso del agua pura. En el segundo caso hablamos de hidratación negativa (SAMOILOV, 1957) lo cual significa que las moléculas de agua de la primera esfera de hidratación de un ión tienen una frecuencia de intercambio con su entorno mayor que la del agua pura, produciendo, por tanto, una disminución de la viscosidad y un aumento de la actividad del agua. Como ejemplo de iones con hidratación negativa tenemos: K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , e I^- . La hidratación positiva consiste en la fijación firme de las moléculas de agua alrededor del ion, es decir que la energía necesaria para mover una molécula de agua desde el entorno del ion a la masa del agua, es mayor que la necesaria para desplazar una molécula desde una posición de equilibrio, en la masa del agua, hasta otra; como ejemplo de iones con hidratación positiva tenemos: Mg^{++} , Ca^{++} , Li^+ , Na^+ . El concepto de hidratación negativa no es contradictorio con la existencia de los calores de hidratación, o liberación de energía debido a la hidratación, ya que el efecto energético principal de la hidratación se ejerce a larga distancia, i.e. en las esferas exteriores.

La definición de hidratación siempre ha representado un problema en fisico-química. El modelo más solvente considera la existencia de una hidratación primaria donde las moléculas de agua forman enlaces más o menos estables, el núm. de moléculas de forman esta primera esfera suele ser 4, para los cat. monovalentes (CREEKMORE & REILLEY, 1969) como ya dijimos, y corresponde a considerar los iones como ocupantes de posiciones sustitucionales del agua en la red de coordinación tetrahédrica. La segunda esfera de solvatación es debida a la atracción electrostática, el núm. de moléculas ligadas calculado en cada caso depende bastante de la técnica empleada en su medición (SAMOILOV, 1965).

Al aumentar la concentración, la estructura del agua se degrada así como la de las esferas exteriores de solvatación, aumentando la interacción ión-ión. Sin embargo, esa interacción ion-agua y la barrera energética que implica son los obstáculos más altos para que se produzca crecimiento cristalino. Hay que tener en cuenta que la superficie del cristal también está hidratada, y el transporte de materia sólo puede realizarse a través de la red del agua, por lo que vendrá regulado por la frecuencia de intercambio de las moléculas de agua entre unas posiciones de solvatación y otras libres, hasta el límite representado por la capa de solvatación de la cara, en la cual podemos suponer que existe un orden, tal vez similar al del hielo (pequeños icebergs de solvatación en palabras de FRANK & EVANS en ROBINSON & STOCKES, 1955), que crea "canales" de transporte entre el complejo solvatado y el ion libre que se incorpora al cristal.

Los coeficientes de actividad de los iones aumentan con la concentración a muy altas concentraciones, y los radios de las partículas se aproximan a los valores cristaloquímicos al disminuir la influencia de la solvatación (KRASNOV, 1968), esto hace que las partículas estructurales se diferencien cinéticamente y la reactividad específica de las caras cristalinas sea sensible a estas diferencias (HARTMAN, 1978) con lo que el crecimiento del cristal vendrá regulado más estrechamente por la anisotropía cristalina. De esta manera podemos explicar el cambio de hábito de NaCl de cubo a octaedro a muy alta sobresaturación, donde ha tenido lugar una deshidratación parcial de los iones recuperando éstos un comportamiento cinético diferenciado respecto a la actuación de los complejos hidratados, semejantes entre sí. Las caras del cristal diferencian, desde su punto de vista de receptoras de unidades de crecimiento, a los iones de uno y otro signo, por lo que la morfología de crecimiento se aproxima a la calculada teóricamente, es decir el octaedro. A través de este ejemplo podemos apreciar como la simetría del crecimiento cristalino no necesariamente coincide con la del grupo espacial del cristal, en primer lugar hay que tener en cuenta las variables físicas del medio: transporte, campos, etc, y en segundo lugar el nivel de diferencia cinético entre las partículas de signo opuesto, por efecto de la reacción con el agua. Este tipo de comportamientos puede aplicarse a numerosos sistemas de crecimiento a partir de soluciones muy concentradas a baja temperatura.

Con el aumento de la temperatura ocurren dos fenómenos que pueden ser antagónicos: por un lado se rompen aún más las estructuras de

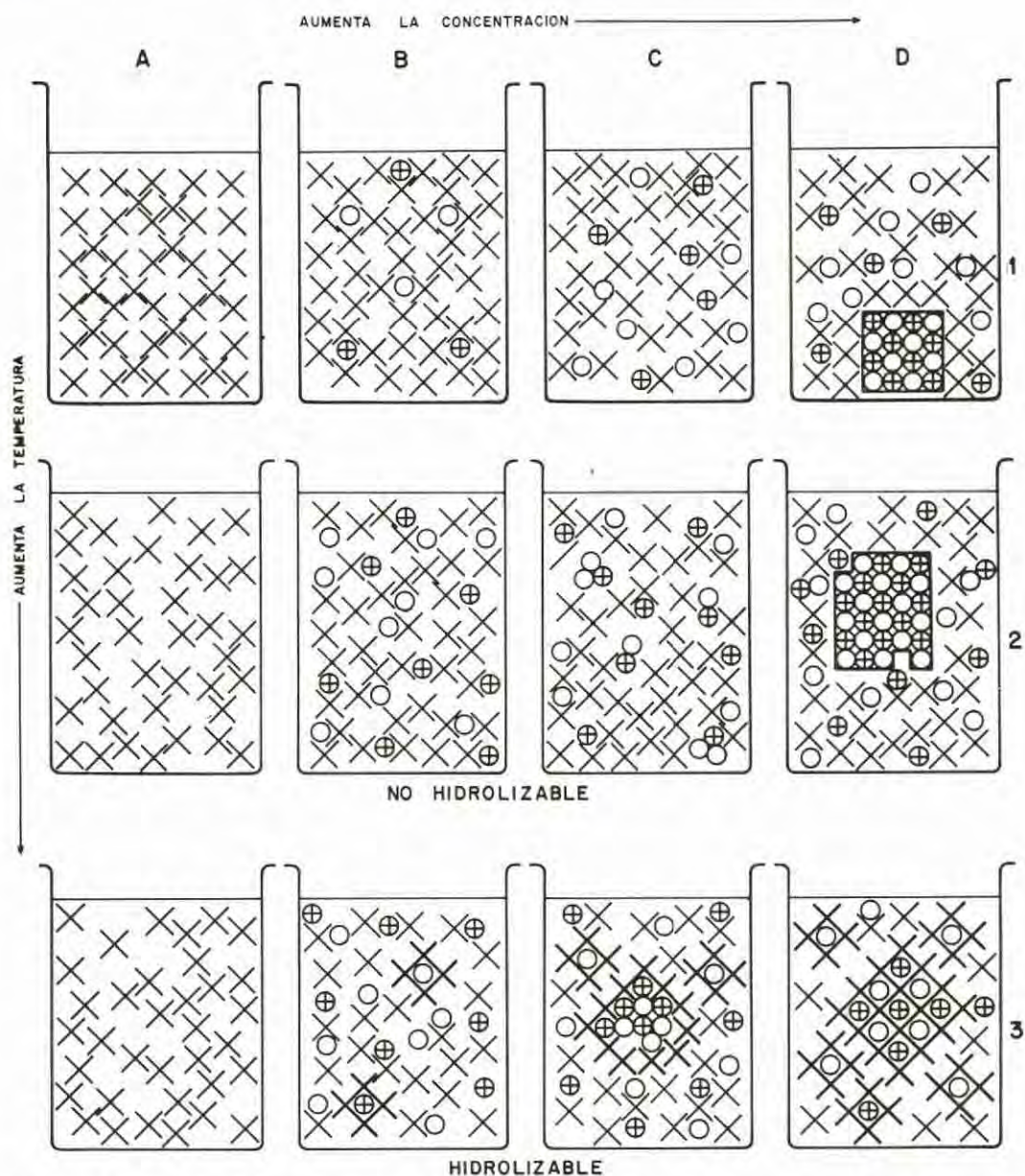


Fig. 1.— Evolución con la temperatura y la concentración de soluciones de electrolitos hidrolizables y no hidrolizables (véase texto). Las cruces representan moléculas de agua, los círculos blancos aniones, los círculos con cruz, cationes y los círculos encerrados en cuadrados de trozos gruesos representan productos de hidrólisis.

solvatación y aumenta sensiblemente la asociación iónica, esto favorece el crecimiento cristalino al eliminar parte de la barrera de agua y aumentar el tamaño de las unidades de crecimiento. Por otro lado aumenta la hidrólisis y la formación de complejos $M(OH)_n$, que pueden

bloquear el crecimiento del cristal, cuando éste no es una sal básica. El crecimiento del KDP es ilustrativo de este comportamiento: en soluciones hirviendo pura el cristal crece rápidamente y sin grandes perturbaciones morfológicas; en presencia del Cr, sin embargo, el crecimiento cesa

totalmente incluso a altas sobresaturaciones, sólo con sobresaturaciones del 20%, obtenemos el crecimiento de finas agujas. Este comportamiento es debido al $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que bloquea totalmente los lugares activos de crecimiento. A bajas temperaturas la hidrólisis del Cr^{3+} es mucho menor, y en presencia de la misma concentración, el efecto morfológico es bastante menor (MULLIN et al. 1970).

Como vemos la cinética del crecimiento cristalino en solución, viene estrechamente ligada a la interacción soluto-agua, la cual determina el tipo de partículas que forman la solución y el potencial químico de las mismas.

La Fig. 1 ilustra la evolución de un sistema acuoso con el aumento de la temperatura y la concentración de soluto, para el caso de sustancias hidrolizables y no hidrolizables. La línea 1 muestra la evolución desde el agua (Cruces), estructurada aproximadamente con una coordinación tetrahédrica, hasta el caso del crecimiento de un cristal, a partir de una solución sobresaturada, en el que la solvatación de las caras actúa como elemento regulador del crecimiento. Los dibujos 1B, 1C, ilustran, aproximadamente la degradación de una estructura de solvatación de los iones (1B) con el aumento de concentración (1C). La línea 2 muestra un sistema a alta temperatura donde al aumentar la concentración se nos produce la formación de pares iónicos y en el caso límite de crecimiento cristalino (solución sobresaturada), la interfase sólido-solución es rugosa.

La línea 3, es un caso interesante de comportamiento de electrolito hidrolizables, el Dibujo 3 C. muestra el bloqueo del crecimiento cristalino de la sal neutra por los iones hidrolizables (circuitos incluidos cuadrados de trazo grueso) en el Dibujo 3 D, observamos lo que sería el crecimiento de la sal básica.

Crecimiento cristalino

Contra lo que pueda parecer, y a pesar de los antecedentes explicados, el crecimiento cristalino a partir de soluciones acuosas hirvientes a presión atmosférica, no ha recibido gran atención por los estudiosos. Se ha pasado del crecimiento en solución a baja temperatura al crecimiento hidrotermal. Por la información de que disponemos sólo existe en la literatura una referencia de NASSAU, 1972; en la que se describe el uso de soluciones hirvientes para el crecimiento de sales poco solubles, concretamente Iodatos.

Nosotros hemos empleado esta técnica para el crecimiento de sales bastante solubles, especialmente el KDP, con el que obtenemos en el

punto de ebullición concentraciones de 5 molar.

La virtud principal de esta técnica es la alta velocidad de crecimiento obtenida, la cual es 10 o 20 veces superior, según las caras, a la que se obtiene a 40° , para la misma sobresaturación.

Se han desarrollado diversas técnicas, según el método empleado para producir la fuerza motriz del proceso de crecimiento: extracción de solvente o transporte de soluto.

Experimental:

El dispositivo experimental se muestra en la Fig. 2. Consiste en un Reactor calentado mediante una Manta Calefactora. El vapor de agua se condensa en el refrigerante y vuelve al reactor después de pasar por el Reservorio, desde el que podemos extraer el solvente a una velocidad controlada.

Los gérmenes se pueden introducir en el reactor de dos maneras: atándolos con hilo de Nylon de 0.3 mm ϕ y sumergiéndolos en la solución sobresaturada, para mantener los verticales atamos una barra de vidrio en el extremo inferior del hilo. Esta técnica es sencilla, pero los cristales así obtenidos presentan muchos defectos a causa del hilo.

A fin de minimizar los defectos cristalinos inducidos por el soporte del germen, ensayamos diversos pegamentos para fijarlo sin deformación mecánica, concretamente ensayamos todos los existentes en el mercado español que, se suponen, aguantan altas temperaturas. Todos fallaron, debido seguramente al carácter altamente corrosivo de las soluciones. Finalmente ideamos el soporte mostrado asimismo en la Figura 2, el cual consiste en una placa circular de vidrio con un vástago roscado hembra en su centro, y una perforación troncocónica de parte a parte, donde ubicamos el germen, con la orientación deseada, normalmente con el eje cristalográfico c perpendicular a la placa. El germen viene sujeto por un macho de teflón el cual se enrosca por el otro extremo a una barra de sujeción. Mediante este sistema de fijación, hemos obtenido cristales completamente transparentes, sin inclusiones y con una gran calidad óptica. Su morfología depende de la sobresaturación aplicada, y hasta la fecha, el cristal de mayor tamaño de KDP crecido por este método tiene unas dimensiones: $3 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$. Hasta ahora hemos empleado soportes de Teflon y de vidrio, dando estos últimos mejor rendimiento al ser indeformables.

Los mayores inconvenientes experimentales de esta técnica, aparte del soporte, son la introducción del germen y su extracción una vez crecido. Hasta la fecha la introducción se realizaba

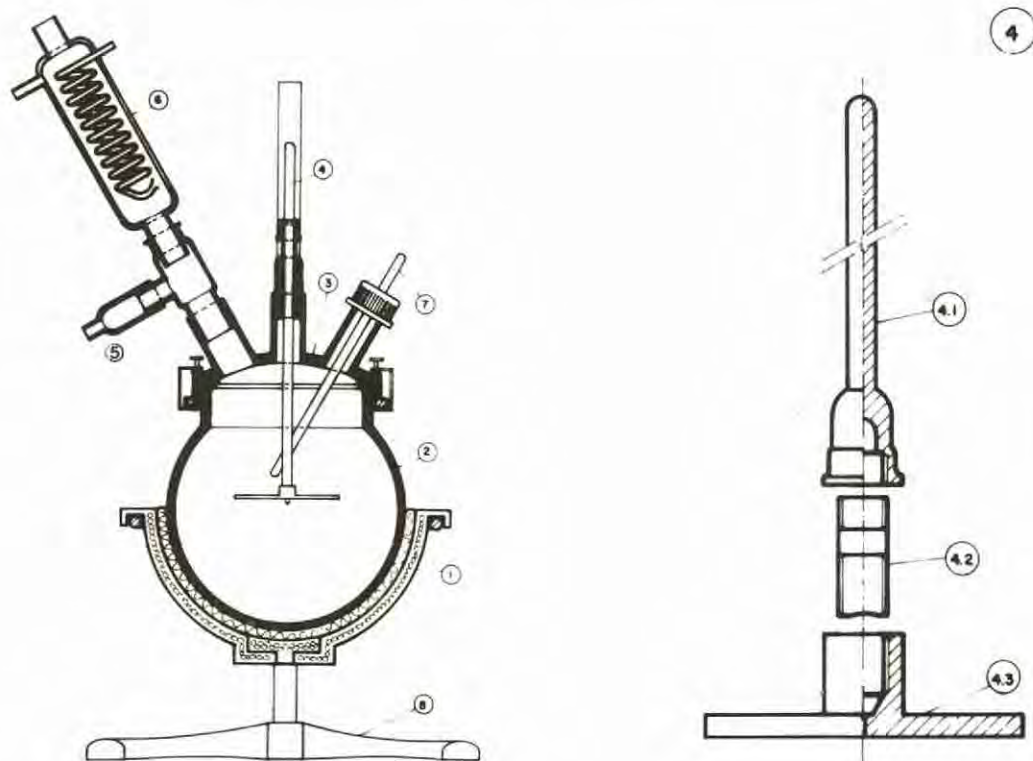


Fig. 2.— Dispositivo experimental: 1. Manta calefactora; 2. Reactor de Pirex; 3. Tapa de 3 bocas; 4. Soporte del germen; 4.1. Barra de vidrio con terminal roscado; 4.2. Junta bimachada de teflón; 4.3. Placa con vástago hembra y perforación troncocónica; 5. Depósito de agua de reflujo; 6. Columna de reflujo; 7. Sensor de temperatura; 8. Soporte.

sin previo tratamiento térmico, aunque el pequeño tamaño del germen mitigaba las deformaciones que la expansión del cristal pudiera producir. La extracción ya era otro cantar, dado que los cristales habían adquirido un tamaño considerable y un choque térmico o el simple rozar con las paredes, era causa suficiente para que se produjeran fracturas. Después de muchos ensayos, adoptamos el siguiente procedimiento, que nos permitía obtener cristales sin fracturas: En primer lugar dejábamos que la solución se enfriara un poco y cesara el burbujeo, en ese preciso momento añadíamos aceite de silicona a la temperatura de la solución, el cual flotaba sobre ésta, inmediatamente elevábamos el cristal hasta que estuviera totalmente sumergido en el aceite de silicona. A partir de ese momento aislábamos térmicamente el reactor y dejábamos que el sistema se enfriara lentamente hasta temperatura ambiente, habitualmente esto duraba 24 h.

La ebullición es un factor determinante en el proceso de crecimiento. La nucleación de bur-

bujas tiene lugar en las paredes del recipiente, cuanto más fisuras tiene éste, más eficiente es la ebullición, y esto es un factor muy importante ya que si la producción de burbujas es baja, el líquido se sobrecalienta disminuyendo la concentración efectiva, (HAHNE & GRIQUES, 1977). Además, a mayor producción de burbujas, más eficiente es la agitación dentro del Reactor. De hecho cada reactor tiene un comportamiento distinto en cuanto a la ebullición, por ello hay que añadirle trocitos de cerámica para tratar de obtener una gran producción de burbujas y una temperatura homogénea. Nosotros hemos observado que, en el caso del crecimiento del KDP, la temperatura de ebullición en recipientes con poca producción de burbujas era 103, 6°C, mientras que en otro con más fisuras y más burbujas, era de 102, 3°C, esta diferencia de 1.3° era la responsable de la mayor velocidad de crecimiento de los cristales en el último recipiente, para la misma sobresaturación. La adición de trocitos de cerámica tiene el inconveniente que, al igual que las

paredes de vidrio Pyrex del recipiente, con el paso del tiempo se corroen, dándonos soluciones opalinas si los procesos de crecimiento se prolongan mucho tiempo.

La temperatura dentro de los reactores no es homogénea en todo el volumen, hay un gradiente desde el fondo, en contacto con el elemento calefactor, hasta la superficie, donde tiene lugar la evaporación y se da la máxima sobresaturación. El crecimiento cristalino tiene lugar en el área de la superficie. Si añadimos exceso de soluto, éste se acumula en el fondo y se va disolviendo poco a poco, al existir allí mayor temperatura, de esta manera podemos aprovechar el gradiente de concentraciones para hacer crecer un cristal cerca de la superficie mientras el nutriente del fondo se disuelve lentamente. Este método de crecimiento es similar al empleado para el crecimiento hidrotermal, pero las velocidades de crecimiento que obtenemos son menores que en el caso de la extracción de agua.

Resultados

Estos métodos de crecimiento tienen la ventaja de la gran velocidad de crecimiento y la

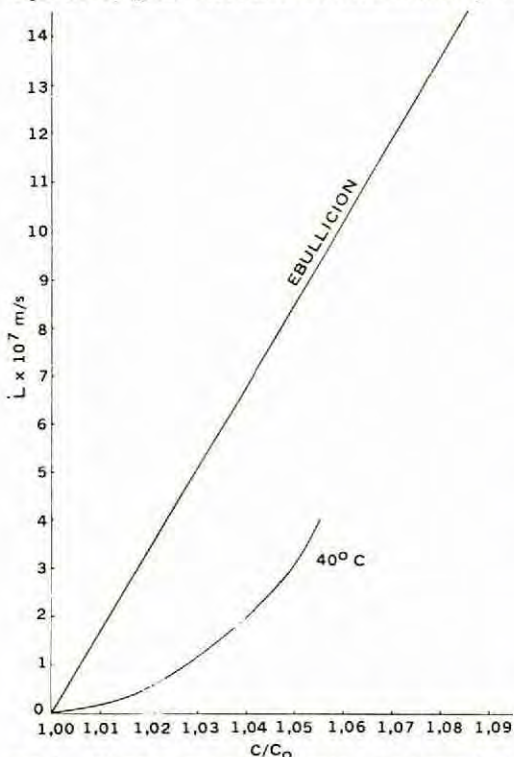


Fig. 3.— Velocidades de crecimiento de la dirección Z del KDP a 40°C y en el punto de ebullición.



Fig. 4.— Tolva tridimensional de NaCl obtenida a partir de soluciones hirvientes.

perfección de los cristales que obtenemos, sin embargo el control de los parámetros de crecimiento: temperatura, sobresaturación, burbujeo, etc, es muy deficiente. Hasta ahora hemos realizado algunas medidas cinéticas aproximadas, que nos muestran una dependencia lineal de la velocidad de crecimiento con la sobresaturación (Fig. 3) pero hace falta realizar más medidas en condiciones estrictamente reproducibles.

Hasta la fecha hemos realizado ensayos de esta técnica con KDP, soluciones puras y dopadas. KCL, NaCl y KNO₃. Los resultados con KCL, NaCl y KNO₃ son descorazonadoras a causa de la dificultad de controlar la zona lábil donde se produce el crecimiento, en general se nos producía nucleación con pequeños valores de la sobresaturación, lo cual por otro lado está de acuerdo con la teoría. En los contados casos en que logramos evitar la nucleación y conseguimos producir crecimiento en un monocristal, de NaCl, éste se desarrollaba en forma de una bella Tolva (Fig. 4) tridimensional. En el caso del KNO₃, el crec. crist. tenía lugar en forma de dendritas.

Los mejores resultados los hemos obtenidos con el KDP, Fig. 5. Como en el caso de los haluros, tuvimos problemas con la nucleación, ya que el período de inducción disminuye con la temperatura y la sobresaturación. En nuestro caso, la temperatura era constante para cada reactor y oscilaba entre 102.3 y 103.6°C. La concentración de saturación oscilaba (según T) entre 1.01 a 1.03 Kg. de KDP por Kg. de agua, la densidad de la solución a la temperatura más alta sin ebullición era 1.40 gr/ml. La concentración se podría estimar en 5.16 moles/litro.

La sobresaturación se obtenía mediante la extracción del agua del depósito de reserva, antes de la introducción del germen, la sobresatu-

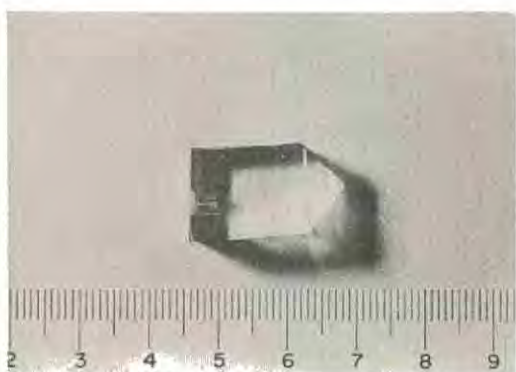


Fig. 5. - Cristal de KDP obtenido a partir de solución hirviente.

ración (β), se expresa como la relación C/C_0 , donde C y C_0 son las concentraciones actuales de soluto después de la extracción de agua y la saturación expresada en Kg KDP/Kg. H_2O . Hemos podido observar que la nucleación tridimensional aparece después de un período de inducción de 5 min, cuando alcanzamos un nivel máximo de sobresaturación del 9% ($\beta = 1.09$).

Hemos realizado una serie de medidas de velocidad de crecimiento, Fig. 3, para sobresaturaciones oscilantes entre el 2 y 9%, encontrando, como señalábamos anteriormente, una relación casi lineal entre sobresaturación y velocidad de crecimiento en la dirección z . De los resultados obtenidos, notamos que la velocidad de crecimiento a lo largo de z es 15 veces mayor que la correspondiente para $40^\circ C.$, a la misma sobresaturación, y mucho más de 15 para las otras direcciones. La relación entre las velocidades a lo largo de z y x , y es normalmente 2, implicando el hábito equidimensional de los cristales obtenidos en estas condiciones. A bajas sobresaturaciones, el hábito es más elongado, similar al obtenido en el crecimiento a bajas temperaturas.

Aunque los cristales obtenidos aparecen libres de inclusiones, sus superficies presentan muchas veces macroescalones, y las caras piramidales suelen ser más irregulares que las prismáticas (Fig. 6). Cuando el crecimiento experimenta perturbaciones, aparecen estructuras en bloques sobre la superficie a partir del soporte, e inclusiones, las cuales se disponen en reloj de arena (Fig. 7) sobre dos de las caras prismáticas, estando las otras dos libres de inclusiones. Igualmente hemos observado que las caras perpendiculares al flujo de burbujas, se desarrollaban más que las otras, es decir crecen más lentamente.



Fig. 6. - Intersección de las caras piramidales de un cristal de KDP crecido en el punto de ebullición, se puede apreciar que las capas de crecimiento se originan en el vértice.

Discusión

De los resultados anteriores, se deducen tres problemas importantes:

- 1) ¿Cuál es la naturaleza de la solución madre?
- 2) ¿Cuál es el mecanismo de crecimiento de las diferentes caras?
- 3) ¿Cómo podemos interpretar la alta velocidad de crecimiento y la morfología?

En la primera parte hemos podido observar como la mayoría de los autores se inclinan a suponer una estructura cuasicristalina en las soluciones saturadas, con fuerte degradación de las estructuras de hidratación. En nuestro caso, la enorme concentración de las soluciones de KDP y el carácter hirviente, hacen realmente difícil de aceptar una estructura hidratada para los iones.



Fig. 7. - Distribución de inclusiones en forma de reloj de arena en un cristal de KDP crecido en condiciones irregulares.

Por otra parte los estudios de PRESTON y ADAMS, 1979, sobre el comportamiento de las sales de ortofosfatos, indican que los iones H_2PO_4^- están solvatados interaccionando con el agua a través de los radicales $-\text{O}$ y $-\text{OH}$, pero a altas concentraciones, se produce una deshidratación parcial, formándose polímeros de fosfatos en la solución.

Los iones K^+ suelen formar un complejo solvatado, negativamente, con 4 moléculas; pero la relación molar de las soluciones saturadas en el punto de ebullición es $\text{H}_2\text{O} / \text{KH}_2\text{PO}_4 = 7.48$, y teniendo en cuenta la mayor afinidad por el agua de los iones fosfatos, podemos concluir que los iones K^+ están muy desolvatados a estas concentraciones, la distancia ión-ión en la solución viene a ser de unos 7 Å, por lo que no podría haber más de dos moléculas de agua entre ellos, en el caso de que todas las especies fueran monoiónicas. Todos estos argumentos, así como los estudios de EUCKEN, 1948, sobre el comportamiento de la hidratación a altas temp., apoyan la conclusión de una desolvatación parcial de los iones integrantes de la solución.

Creemos que debe de ocurrir algún tipo de acoplamiento entre los iones fosfatos y los iones potasio a través de la sustitución de algunas de las moléculas de agua de la primera esfera de hidratación de los fosfatos, por potasio. Estos polímeros (tal vez pares iónicos) forman las unidades de crecimiento que llegan a la superficie del cristal, donde la alta vibración térmica de la red, facilita la incorporación de las partículas, favorece la perfección cristalina y hace aumentar la velocidad de crecimiento al permitir la incorporación de grandes unidades.

El carácter hirviente de la solución, favorece la formación de los racimos de soluto durante la nucleación del vapor del agua, debilitando al mismo tiempo la pequeña barrera de deshidratación que existía entre los polímeros y el cristal.

En presencia de impurezas, fundamentalmente elementos de transición, el comportamiento de este tipo de sistemas es peculiar: las impurezas no se integran en el cristal, esto es debido a los fenómenos de hidrólisis que sufren estas partículas, así hemos podido constatar que el Ni^{++} no se incorpora al KDP sea cual sea la proporción en que esté presente, por debajo del P.S. de su hidróxido, sin embargo no bloquea el crecimiento cristalino. El caso del Cr^{+++} , es más espectacular, no sólo no se incorpora a la red, sino que bloquea el crecimiento y la nucleación tridimensional hasta sobresaturaciones del orden del 20% por encima de las cuales se forman finas agujas.

El mecanismo de crecimiento de este siste-

ma, es difícil de elucidar por las dificultades existentes para observar la superficie de los cristales o, simplemente, para realizar buenas medidas cinéticas. El factor entrópico de superficie (BENNEMA et al., 1977) α , en estas condiciones es desconocido, pero la estructura supuestamente ordenada de estas soluciones tan concentradas, y la alta temperatura, indican un valor bajo para α . De hecho el comportamiento morfológico del NaCl y KCl indican una interface rugosa. Pero los cristales de KDP crecen a través de caras aparentemente planas, sin embargo un análisis microscópico de los cristales fuera de la solución, muestra la presencia de macroescalones, en la superficie de un cristal, por otro lado transparente y sin defectos. Esta contradicción puede, sin embargo, apoyar la interpretación de un crecimiento a partir de grandes unidades, la vibración térmica actúa recociendo los desajustes superficiales entre los bloques, y el cristal aparece claro y sin defectos excepto en la superficie de crecimiento. SHEFTAL (1976), ha puesto asimismo de manifiesto que las altas sobresaturaciones y temperaturas, favorecen la formación de cristales perfectos estructuralmente y con combinaciones de formas sencillas, igualmente TURTLE & TWENHOFEL (1946) indicaron que los cristales crecidos a partir de soluciones de alta temperatura, presentan menos defectos que los de baja. Finalmente GAVRILOVA (1968) ha puesto de manifiesto que los cristales de KDP crecidos a alta temperatura son más homogéneos. Todos estos resultados coinciden virtualmente con nuestra hipótesis.

A partir de las consideraciones anteriores, podemos, tal vez, imaginar un mecanismo de crecimiento, donde los racimos poliméricos de KDP llegan a la superficie rugosa del cristal y chocan unos con otros, produciendo una especie de crecimiento difuso seguido de un recocido de superficie (annealing) el cual mantiene plana la interfase de crecimiento. Asimismo la alta reactividad de las caras en estas condiciones puede favorecer la búsqueda de un equilibrio morfológico mediante caras F, eliminando las posibles caras curvas que resultarían de un crecimiento difuso, esta hipótesis viene apoyada por la conocida evolución morfológica de las inclusiones hacia formas de equilibrio, durante los procesos de recocido de los cristales.

Los argumentos anteriores nos proporcionan algunas claves para interpretar la alta velocidad de crecimiento: ninguna barrera para la nucleación bidimensional sobre las caras, grandes unidades de crecimiento, agitación eficiente, destrucción de la capa de hidratación del cristal. Tal vez este último argumento justifique la simi-

litud de comportamientos cinéticos de las caras prismáticas y piramidales, ya que según HARTMANN (1978) la relación entre energías superficiales de las caras de un mismo cristal no excede 1.5. Creemos que a baja temperatura, la velocidad de crecimiento de caras distintas viene especialmente controlada por las barreras de hidratación y por los procesos de deshidratación de las distintas unidades de crecimiento que llegan sobre ellas. En nuestro caso creemos que, debido a la naturaleza de las partículas, a la alta temperatura y a la mayor influencia de la anisotropía cristalográfica, las diferencias entre las velocidades de crecimiento disminuyen.

Hay que señalar que GAVRILOVA (1968) ya hizo notar la tendencia de las caras de los cristales de Epsomita a crecer con velocidades de crecimiento similares, al aumentar la temperatura. En nuestro caso podemos decir que ocurre un fenómeno similar como consecuencia del cual las caras piramidales y prismáticas del KDP crecen con velocidades parecidas dando como

resultado una morfología equidimensional.

Los buenos resultados obtenidos en una substancia de tanta aplicación tecnológica como KDP, nos aconsejan ensayar esta técnica con otros materiales ferroeléctricos y en general con todas las substancias solubles que no presenten transiciones. Hay, sin embargo, un campo que creemos de especial interés en Mineralogénesis y es el estudio de paragénesis de sales básicas y neutras aprovechando las diferencias estructurales y cinéticas, en solución, de las partículas que las forman, que provocarían el crecimiento simultáneo de dos o más cristales sin excesivas interferencias mutuas.

Agradecimientos.— Este trabajo ha sido financiado con la ayuda de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica. Proyecto 3.329 de 1980.

Los autores agradecen al Dr. F. Rull de la Universidad de Valladolid sus útiles comentarios sobre el contenido de este texto.

BIBLIOGRAFIA

- ANGELL, C.A. (1965).— *A new class of molten salt mixtures the hydrated dispositive ion as an independent cation species.* J. Electrochem Soc., Vol. 112, nº 12, pp. 1224-1227.
- ANGELL, C.A. (1966).— *Free volume — entropy interpretation of the electrical conductance of aqueous electrolyte solutions in the concentration range 2-20 N.* J. Phys. Chem., Vol. 70, nº 12, pp. 3988-3997.
- BAES, C.F. & MESMER, R.E. (1981).— *The thermodynamics of Cation Hydrolysis.* Am. J. Sc. 281, 935-962.
- BENNEMA, P. & VAN der EERDER, J.P. (1977).— *Crystal Growth from Solution: developments in Computer Simulation.* J. Crystal Growth, 42, 201-213.
- BERNAL, J.D. & FOWLER, R.H. (1933).— *A theory of water ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions.* J. Chem. Phys., Vol. 1, nº 8, pp. 515-548.
- CREEKMORE, R.W. & REILLEY, C.N. (1969).— *Nuclear Magnetic resonance determination of hydration.* Numbers of electrolytes in concentrated aqueous solutions. Hydration Numbers of Electrolytes, vol. 73, nº 5, pp. 1563-1568.
- EUCKEN, A. von (1948).— *Ionenhydrate in Wässrigen Lösung.* Z. Elektroch. 51, 6-29.
- FONTANA, M.P.; MAISANO, G.; MIGLIARDO, P. and WANDERLINGH, F. (1977).— *Collective vibrational modes in strong electrolytes solutions at high concentrations.* Solid State Communications, vol. 23, pp. 489-492.
- GAVRILOVA, I. (1968).— *Effect Crystallization Temperature on the Shape and Homogeneity of Crystal.* Grown from Aqueous Solutions. "Growth of Crystals" Vol. 5 B Ed. B, NN. Sheftal Consultants Bureau N.Y.
- HAHNE, E. & GRIGULL, U. (1977).— *Heat Transfer in Boiling.* Hemisphere Pub. Co. Washington.
- HARTMAN, P. (1978).— *On the validity of the Donnay — Harker law.* Can. Min. 16, pp. 387-391.
- KRASNOV, K.S. (1968).— *Structure of solutions and the Radii of Electrolyte Ions.* In "Growth of Crystals" Vol. 5 A. pp. 141-145. Ed. by N.N. Sheftal. Consultants Bureau N.Y.
- DRAUS, Ch. A. (1958).— *The present state of the electrolyte problem.* Journal of Chemical Education, Vol. 35, nº 7, pp. 324-337.
- MULLIN, J.W.; AMATAVICADHANA, A. and CHAKRABORTY, M. (1970).— *Crystal Habit Modification Studies with Ammonium and Potassium Dihydrogen Phosphate.* J. Appl. Chem. 20, 153-158.
- NASSAV, K. (1972).— *The growth of crystals from the boiling solution.* Journal of Crystal Growth, vol. 15, pp. 171-173.
- PITZER, K.S. & MAYORGA, G. (1973).— *Thermodynamics of Electrolytes. II Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions*

- Univalents*. J. Phys Chem. 77, 2300-2308.
- PITZER, K.S. (1981).— *The treatment of ionic solutions over the entire miscibility range*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 85, pp. 952-959.
- PRESTON, C.M. & ADAMS, W.A. (1979).— *A Laser Raman Spectroscopic study of aqueous orthophosphate Salts*. J. Phys. Chem., vol. 83, n° 7, pp. 814-821.
- QUIST, A.S. & MARSHALL, W.L. (1965).— *Estimation of the dielectric constant of Water to 800 C °C*. J. Phys. Chem., vol. 69, n° 9. pp. 3165-3167.
- ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. (1955).— *Electrolyte solutions*. Butterworths Scientific Publications, London, 512 pags.
- SAMOILOV, O. Ya. (1957).— *A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions*. Dis. Faraday Soc., Vol. 24, pp. 141-146.
- SAMOLOV, O. Ya. (1965).— *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions*. Consultants Bureau N.Y. 187 pp.
- SHEFTAL, N.N. (1976).— *Trends in Real Crystal Formation and some Principles for Single Crystal Growth*. "Growth of Crystals" Vol. 10, pp. 185-210. Ed. by N.N. Sheftal, Consultante Bureau N.Y.
- TUTTLE, O.F. & TWENHOFEL, W.S. (1946).— *Effect of Temperature of Lineage structure in some synthetic crystals*. Am. Min. 31, 569-573.
- WOJCIECHOWSKI, B. & DAINIEWICA, J. (1976).— *Influence of properties of solvent on the growth of crystals from aqueous solutions*. First European Conference on Crystal Growth ECCG, 1.
- WOJCIECHOWSKI, B. (1981).— *Structural phase transition in saturated aqueous solutions*.

ESTUDIO DEL COMPLEJO INTERLAMINAR VERMICULITA-CLORDIMEFORM

E. MORILLO, J.L. PEREZ RODRIGUEZ y M.C. HERMOSIN

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto.
C.S.I.C. Apartado 1052. Sevilla-España

ABSTRACT.— The interaction of vermiculite with the cationic pesticide chlordimeform in aqueous medium is studied. Data from chemical analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy show the formation of an interlamellar complex vermiculite-chlordimeform, through a cation-exchange process. From the basal spacing d_{002} of the complex, the position of the cation chlordimeform is calculated.

RESUMEN.— Se estudia la interacción de vermiculita con clordimeform en medio acuoso. Los datos de análisis químico, difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos muestran la formación de un complejo interlaminar vermiculita-clordimeform, por cambio catiónico. De los valores del espaciado basal d_{002} del complejo se deduce la disposición que el catión clordimeform adopta entre las láminas de vermiculita.

1. Introducción

Los minerales de la arcilla debido a su gran superficie y a que, en general, poseen carga negativa pueden adsorber fuertemente cationes orgánicos en sus espacios interlaminares, mediante un proceso de cambio catiónico (THENG, 1974).

En trabajos anteriores (PEREZ RODRIGUEZ y HERMOSIN, 1978; HERMOSIN y PEREZ RODRIGUEZ, 1981), sobre interacción del pesticida catiónico clordimeform con minerales de arcilla, se estableció que este catión orgánico formaba un complejo interlaminar con la montmorillonita mediante un proceso de cambio catiónico. Sin embargo, en otros minerales estudiados, caolinita, illita y vermiculita, (HERMOSIN y PEREZ RODRIGUEZ, 1981), la adsorción del clordimeform estaba limitada a la superficie externa, no llegándose a la formación de complejo interlaminar. La no formación del complejo interlaminar en la vermiculita se explicaba en base (HERMOSIN y PEREZ RODRIGUEZ, 1981) a la gran dificultad del Mg^{2+} in-

terlaminar de la vermiculita para ser desplazado y a que el tiempo de interacción empleado (24 h) era corto.

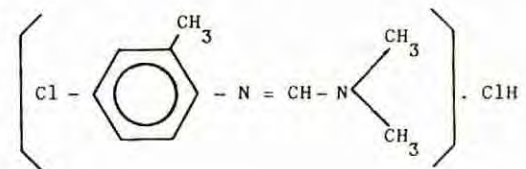
Puesto que la vermiculita es un mineral hinchable y de cationes cambiables, capaz de formar complejos con otros cationes orgánicos (RAUSELL-COLOM y SALVADOR, 1971; RAUPACH y col., 1975; RAUPACH y JANIK, 1976; LOEPPERT y col., 1979; SLADE y RAUPACH, 1982; etc.), el objetivo de este trabajo fue estudiar las condiciones de interacción de vermiculita y clordimeform en medio acuoso, para conseguir la formación del complejo interlaminar y el estudio de este complejo.

2. Materiales y métodos experimentales

2.1. Materiales

La vermiculita empleada procede de Santa Olalla (Huelva) y fue previamente saturada en sodio.

El clordimeform es el clorhidrato de N' -(4-cloro-2-metilfenil)- N,N -dimetilmetanoimidamida, cuya fórmula estructural es:



2.2. Métodos experimentales

2.2.1. Formación del complejo interlaminar

A la muestra de vermiculita- Na^+ se le añadía solución acuosa de clordimeform de 25 mmol/l. Esta suspensión se agitaba continuamente y ca-

da 48 horas se cambiaba la solución de clordimeform.

2.2.2. Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X se realizaban sobre agregados orientados o láminas que se llevaban directamente al difractómetro.

Con objeto de determinar la influencia de la temperatura sobre los espaciados d_{001} , se utilizó un portamuestras diseñado en nuestros laboratorios que permite realizar los diagramas de difracción de rayos X a temperaturas entre -10°C y 100°C , con variaciones de 0.1°C .

2.2.3. Determinaciones químicas

El Na^+ se determinó por fotometría de llama y la capacidad de cambio catiónico por saturación con NH_4^+ .

2.2.4. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de la vermiculita- Na^+ y del complejo vermiculita-clordimeform se realizaban directamente sobre las láminas y, en el caso de las muestras molidas y el clordimeform clorhidrato, en forma de pastillas de KBr. La zona barrida fue de 4.000 a 400 cm^{-1} .

3. Resultados

3.1. Difracción de Rayos X

La vermiculita- Na^+ puede dar espaciados d_{001} similares a los que presenta el complejo interlamina vermiculita-clordimeform ($14\text{-}15\text{ \AA}$), por lo que fue necesario determinar previamente en qué condiciones experimentales había que realizar los diagramas de difracción de rayos X, para poder diferenciar entre la vermiculita y su complejo con clordimeform. Para ello en el portamuestras de temperatura controlada se hicieron diagramas vermiculita- Na^+ a varias temperaturas desde 7°C hasta 35°C .

En la figura 1 se muestra la variabilidad del espaciado de la vermiculita- Na^+ frente a la temperatura, observándose que por debajo de 20°C el espaciado d_{002} es de 14.9 \AA y a partir de esta temperatura disminuye hasta 12.6 \AA , lo que se debe a que varía el estado de hidratación del Na^+ interlamina. De acuerdo con esto, los diagramas de las muestras de vermiculita- Na^+ y de las tratadas con clordimeform se han realizado a temperaturas superiores a 20°C .

Los valores de los espaciados basales d_{001} de la vermiculita- Na^+ molida antes y después de ser tratada durante varias semanas con solución

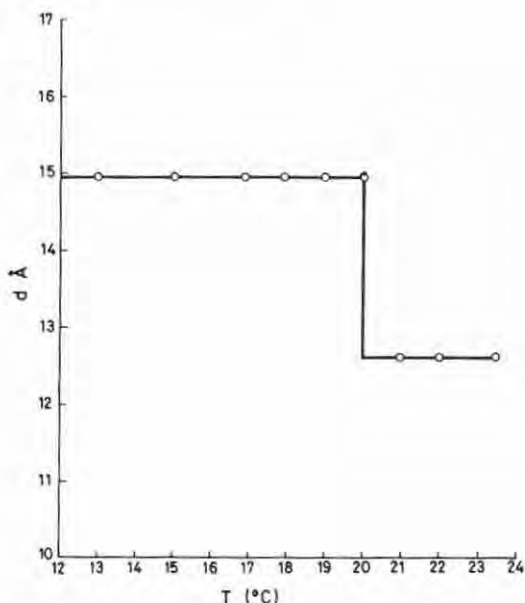


Fig. 1.—Variación del espaciado basal d_{002} de vermiculita- Na^+ con la temperatura.

acuosa de clordimeform se recogen en la tabla 1.

TABLA 1

Valores de las reflexiones basales (d_{001}) de la vermiculita Na^+ (molida) y su complejo de intercalación con clordimeform a distintos tiempos de tratamiento con solución acuosa del pesticida

Vermiculita- Na^+		Complejo Vermiculita-Clordimeform a 60°C					
15°C	40°C	1 semana	3 semanas	4 semanas	5 semanas	7 semanas	8 semanas
14.98	12.04	14.09	14.47	14.47	15.71	14.47	15.71
7.49	6.02	6.08	7.24	7.24	7.89	7.19	7.89
4.99	3.96	-	4.82	4.81	-	4.80	5.27
3.75	2.99	3.04	3.82	3.60	-	3.59	-
2.99	2.40	-	2.90	-	-	2.90	3.17
-	-	-	-	-	-	2.40	-

Se observa una diferencia apreciable entre el espaciado de la vermiculita- Na^+ y el de la misma tras el tratamiento. En el complejo formado a partir de la cuarta semana aparecen dos espaciados distintos a 14.5 y 15.7 \AA , cuyos órdenes superiores aparecen bien definidos en el tratamiento correspondiente a partir de la quinta se-

mana. El espaciado de 15.7 Å es de intensidad mucho más pequeña que el de 14.5 Å.

De acuerdo con estos datos de difracción se define la formación de dos complejos interlaminares vermiculita-clordimeform con distinto espaciado basal, debido probablemente a la diferente disposición de catión clordimeform en el espacio interlaminar, como se discute más adelante.

TABLA 2

Valores de los espaciados d_{002} en las láminas de vermiculita- Na^+ tras su tratamiento con solución acuosa de clordimeform

Tiempo de tratamiento (semanas)	$< 20^\circ\text{C}$ (Å)	Calentada a 60°C (Å)
0	14.5	12.0
2	15.7	15.5
	14.5	12.0
5	15.7	15.5
	14.4	12.0

En la tabla 2 se recogen los valores de los espaciados basales d_{002} observados en los diagramas de difracción de rayos X de las láminas de vermiculita- Na^+ tratadas con clordimeform.

La vermiculita- Na^+ a 17°C presenta un espaciado d_{002} de 14.5 Å que disminuye a 12 Å después de calentar a 60°C , 48 horas. Después de dos semanas de tratamiento aparece el espaciado de 14.5 Å y otra difracción de intensidad más pequeña a 15.7 Å, que al calentar a 60°C aparecen a 12 Å y a 15.5 Å, respectivamente. El espaciado de 15.7 Å debe corresponder al complejo vermiculita-clordimeform ya que prácticamente no varía después de calentar a 60°C durante 48 horas.

El pico a 15.7 Å va aumentando de manera que a las 5 semanas ambos picos aparecen de igual intensidad en el diagrama. Esta lenta formación del complejo interlaminar vermiculita-clordimeform se debe a que la difusión del catión orgánico hacia el centro de las láminas es muy difícil y el cambio iónico de Na^+ por clordimeform sólo tiene lugar en las zonas más accesibles, quedando bloqueado el paso hacia el centro de la lámina.

3.2. Determinaciones químicas

El valor determinado para la CEC de esta vermiculita es de 150 meq/100 g.

En la quinta semana de tratamiento la canti-

dad de Na^+ que había pasado a la solución representaba el 80% de la CEC total, y a partir de ésta el aumento era insignificante, de modo que a la séptima semana era un 90% de la CEC. Esto indica que hay un cambio iónico entre el Na^+ y el catión clordimeform, tal como ocurría en la montmorillonita (HERMOSIN y PEREZ RODRIGUEZ, 1981). Es decir, que la formación del complejo interlaminar vermiculita-clordimeform tiene lugar por desplazamiento del Na^+ de los sitios de cambio en la interlámina, que pasan a ser ocupados por el catión clordimeform.

3.3. Espectroscopía infrarroja

En la figura 2 se muestran los espectros de la vermiculita- Na^+ (a), clordimeform clorhidrato (b) y vermiculita-clordimeform (c) de cinco se-

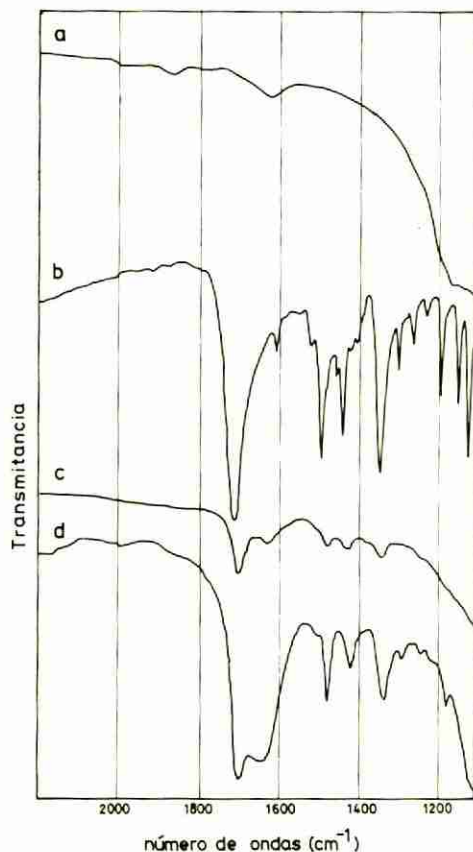


Fig. 2.— Espectros infrarrojos de: a) vermiculita- Na^+ molido; b) clordimeform clorhidrato; c) vermiculita- Na^+ molido con 5 semanas de tratamiento, en solución de clordimeform; d) idem, en forma de lámina.

manas de tratamiento en forma de pastilla de KBr. El espectro (d) corresponde a una lámina de vermiculita- Na^+ con cinco semanas de tratamiento. La zona del espectro mostrada en la figura 2, de 1.800 a 1.200 cm^{-1} , corresponde a aquella en que las bandas de absorción del clordimeform son fácilmente observables por presentar la vermiculita poca absorción en esta zona.

En el espectro de la vermiculita- Na^+ tratada cinco semanas con clordimeform (c) aparecen las bandas correspondientes al clordimeform (b) las cuales se observan más claramente en el espectro d, que corresponde al mismo tratamiento en forma de láminas. Las frecuencias de las bandas del catión clordimeform en el clorhidrato y en el complejo vermiculita-clordimeform se recogen en la tabla 3.

Las bandas de absorción correspondientes al clordimeform en la vermiculita son prácticamente las mismas que presenta en el clorhidrato, lo que indica que efectivamente se encuentra como tal catión en el espacio interlaminar. Todas las bandas que aparecen en el complejo presentan frecuencias más bajas que en el clorhidrato debido a que, al hallarse entre las lá-

TABLA 3

Frecuencias (cm^{-1}) de las bandas de absorción en el infrarrojo del catión clordimeform en el clorhidrato y en el complejo vermiculita-clordimeform

Asignación	Clorhidrato de clordimeform	Complejo vermiculita-clordimeform	$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{C-H}}$	1710	1700	-10
$\nu_{\text{C=C}}$ (anillo-arom.)	1496	1480	-16
$\delta_{\text{C-H}}$ (en N-CH_3)	1442	1425	-17
$\nu_{\text{C-N}}$ (amida $\nu_{\text{C-N}}$)	1346	1338	-8
$\delta_{\text{C-H}}$ (arom.)	1195	1182	-13

minas, la interacción catión orgánico-lámina aniónica hace que sus vibraciones estén más impedidas. Es de destacar que las vibraciones más perturbadas corresponden a los grupos terminales del catión, esto es, el anillo ($\nu_{\text{C=C}}$ y $\delta_{\text{C-H}}$ con 16 y 13 cm^{-1} de desplazamiento) y los grupos metilos del átomo de N ($\delta_{\text{C-H}}$ de N-CH_3 con 17 cm^{-1} de desplazamiento) ya que, como se verá más adelante, debido a la disposición que adopta el catión, éstos están más cerca de las láminas.

En los espectros de vermiculita-clordimeform aparece una diferencia muy significativa

con respecto a los del complejo montmorillonita-clordimeform, y es la presencia de bastante cantidad de agua de hidratación interlaminar, que no aparecía en el caso de la montmorillonita (HERMOSIN y PEREZ RODRIGUEZ, 1981). Esto puede deberse a que la disposición que adopta el catión entre las láminas deja espacio para la persistencia del agua de hidratación y a que la saturación en clordimeform no es completa, permaneciendo Na^+ con un alto estado de hidratación en algunas posiciones de cambio.

4. Discusión

Los datos de difracción de rayos X mostrados en la tabla 1 ponen de manifiesto la formación de dos complejos interlaminares vermiculita-clordimeform con espaciados basales diferentes, de 14.5 y 15.7 Å, la salida de Na^+ en las soluciones muestra que estos complejos se forman por cambio iónico del Na^+ por clordimeform, catión que pasa a ocupar los sitios de cambio.

En base al valor d_{002} de estos complejos de 14.5 y 15.7 Å, teniendo en cuenta la dimensión de una lámina de vermiculita, 9.1 Å (GRIM, 1968), la altura o distancia interlaminar en estos complejos es ($\Delta d = d_{002} - 9.1$) de 5.4 y 6.6 Å respectivamente. Si tenemos en cuenta las dimensiones del catión clordimeform 17.5 x 4.5 x 4.4 Å³ (HERMOSIN y PEREZ RODRIGUEZ, 1981), estos valores de Δd son superiores al que correspondería al catión situado en posición horizontal entre las láminas (4.4 Å), lo que indica que éste se ha inclinado un cierto ángulo α con respecto a ellas tal como se muestra en la figura 3.

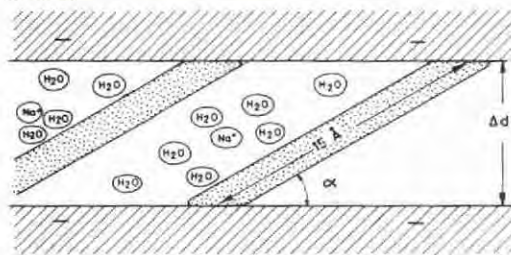


Fig. 3.—Esquema de la disposición del catión clordimeform entre las láminas de vermiculita.

Esto es lógico ya que al ser la carga laminar de esta vermiculita 0,55 unidades/(SiAl)₄O₁₀ (HERMOSIN, 1978) el área equivalente o área por unidad de carga en cada lámina (LAGALY y WEISS, 1969), A_e , es de 49 Å² que es mucho

menor que la que ocupa un catión clordimeform con el anillo paralelo a las láminas (78 \AA^2). Por tanto, el catión clordimeform ha de inclinarse, de forma que el área que ocupe sobre la lámina sea lo más semejante posible al área equivalente. Esta disposición del catión parece ser confirmada por espectroscopía IR, ya que las vibraciones que aparecían más perturbadas (Tabla 3) corresponden a los grupos terminales del catión clordimeform (metilos y anillo) que quedan más cercanos a las láminas.

En base al esquema mostrado en la figura 3, es posible calcular el ángulo de inclinación α del catión clordimeform en los complejos con espaciados d_{002} de 14.5 y 15.7 \AA , cuyo valor es de 21° y 26° respectivamente. Para este cálculo, como se muestra en la figura 3, se ha tomado como longitud del catión clordimeform 15 \AA , menor que la real (17.5 \AA), porque en este tipo de complejos es muy común el efecto de llave o "keying" (GREENE-KELLY, 1955; LAGALY y WEISS, 1969) por el que los grupos terminales no demasiado voluminosos se introducen en los huecos hexagonales de la lámina de arcilla. La perturbación observada por espectroscopía IR en la vibración de deformación de los enlaces C-H de los grupos metilos, que aparecen a una frecuencia más baja (17 cm^{-1}) en el complejo (Tabla 3), indica que deben estar embebidos en la lámina de arcilla. Puesto que la longitud aproximada de un grupo metilo es de 2 \AA y el átomo de cloro del otro extremo, probablemente, también se introduzca algo en la lámina, la longitud real del catión se ha disminuido en 2.5 \AA .

Si se toma como valores de α los calculados de 21° y 26° , las áreas, que con estas disposiciones, ocupa el catión clordimeform sobre cada lámina son de 61 y 59 \AA^2 respectivamente, algo más parecidas, pero aún superiores, al área equivalente de la vermiculita ($A_e = 49 \text{ \AA}^2$). Estos valores de 61 y 59 \AA^2 corresponden al área

proyectada por el catión clordimeform sobre el plano horizontal, pero en el complejo real estos valores pueden ser menores ya que, como se deduce del esquema de la figura 3, el área proyectada por un catión engloba una parte del área del catión antiguo. También es de tener en cuenta que en algunos sitios de cambio del complejo aún sigue existiendo $n\text{Na}^+$, ya que después de siete semanas de tratamiento aún queda un 10% de la CEC sin desplazar. Esta disposición de los cationes clordimeform, así como la persistencia del Na^+ en algunos sitios de cambio, explica la existencia de agua interlamina en el complejo.

El complejo de 15.7 \AA , que aparece después del de 14.5 \AA , supone una mayor inclinación del catión, lo que vendría determinado por un valor superior de la carga laminar. En efecto, la carga laminar en los minerales de arcilla no es homogénea y el valor calculado es un valor medio, de forma que la carga en láminas individuales oscila alrededor de este valor. Por ello el espaciado de valor superior, 15.7 \AA , no aparece más que después de sucesivos tratamientos una vez que se han ocupado las posiciones correspondientes a la densidad de carga más baja ($d_{002} = 14.5 \text{ \AA}$), para los que el cambio catiónico en la interlámina será más fácil. Esta valor más alto del espaciado puede también corresponder a láminas en que se alcance una mayor concentración de catión clordimeform y por tanto menos Na^+ .

Cuando el complejo se obtiene por tratamiento de láminas de vermiculita sin moler (tabla 2) se presenta un solo valor de espaciado $d_{002} = 15.5 \text{ \AA}$, semejante al superior observado en la muestra molida. Esto se debe a que en la lámina la carga debe ser superior y más homogénea, ya que al moler se producen fracturas de cristales dando lugar a defectos reticulares que producen una disminución de la carga laminar.

BIBLIOGRAFIA

- GREENE-KELLY, R. (1955).— *Sorption of aromatic compounds by montmorillonite*. I. Orientation studies: Trans. Faraday Soc. 30, 137-142.
- GRIM, R.E. (1968).— *Clay Mineralogy*. International series in the earth and planetary sciences. McGraw-Hill Book. Company, New York. 596 pp.
- HERMOSIN, M.C. (1978).— *Estudio de la adsorción del pesticida clordimeform por minerales de la arcilla*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- HERMOSIN, M.C. and PEREZ RODRIGUEZ, J.L. (1981).— *Interaction of chlordimeform with clay minerals*. Clays and Clay Minerals. 29, 143-152.
- LAGALY, G. and WEISS, A. (1969).— *Determination of the layer charge in mica-type layer silicates*. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969, Vol. I. (L. Heller,

- ed.) Israel University Press, Jerusalem, 234-277.
- LOEPPERT, Jr., R.H.; MORTLAND, M.M. and PINNAVAIA, T.J. (1979).— *Synthesis and properties of heat-stable expanded smectite and vermiculite*. Clays and Clay Minerals. 27, 201-208.
- PEREZ RODRIGUEZ, J.L. and HERMOSIN, M.C. (1979).— *Adsorption of chlordimeform by montmorillonite*. Proc. Int. Clay Conf., Oxford, 1978, M.M. Mortland and V.C. Farmer, eds., Elsevier, Amsterdam, 227-234.
- RAUPACH, M. and JANIK, L.J. (1976).— *The orientation of ornithine and 6-amino-hexanoic acid adsorbed on vermiculite from polarized I. R. ATR spectra*. Clays and Clay Minerals. 24, 127-133.
- RAUPACH, M.; SLADE, P.G.; JANIK, L. and RADOSLOVICH, E.W. (1975).— *A polarized infrared and X-Ray study of Lysine-vermiculite*. Clays and Clay Minerals. 23, 181-186.
- RAUSELL-COLOM, J.A. and SALVADOR, P.S. (1971).— *Complexes vermiculite-aminoacidos*. Clay Miner. 9, 139-149.
- SLADE, P.G. and RAUPACH, M. (1982).— *Structural Model for Benzidine-Vermiculite*. Clays and Clay Minerals. 30, 279-305.
- SLADE, P.G.; RAUPACH, M. and EMERSON, W.M. (1978).— *The ordering of cetylpyridium bromide on vermiculite*. Clays and Clay Minerals, 26, 125-134.
- THENG, B.K.G. (1974).— *Interactions with positively charged organic species*. The Chemistry of Clay-Organic Reactions, Adam Hilger, London, 211-238.

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LA NATURALEZA, GENESIS E IDENTIFICACION DE LAS INCLUSIONES PRESENTES EN LOS RUBIES SINTETICOS DE FUSION VERNEUIL Y DE MELT-FLUXION CHATHAM Y KASHAN

JUAN S. COZAR

Laboratorio de Análisis y Certificaciones.
Instituto Gemológico Español

ABSTRACT.— Fluid and crystalline inclusions are reported as well as those due to crystallochemical anomalies which are found in these three kinds of synthesis, its origin is discussed.

The use of microscope is commented, as well as the hot platina, and in some favorable cases, chemical analysis, used as non-destructive methods in relation with the study and differentiation of the mentioned inclusions.

RESUMEN.— Se relacionan las inclusiones fluidas, cristalinas y las originadas por anomalías cristal-químicas que se presentan en estos tres tipos de síntesis, discutiendo su posible origen.

Se comenta la utilización del microscopio, la platina caliente y, en ciertos casos favorables, los análisis químicos, como métodos no destructivos para el estudio y diferenciación de dichas inclusiones.

1. Introducción

La avanzada tecnología desplegada por los departamentos de investigación de grandes compañías industriales, con el objeto de la obtención de sustancias artificiales que posean, e incluso superen, las especiales cualidades físicas de ciertos minerales naturales, para aplicarlas en la industria e investigación, contrasta tremendamente con algunos de los resultados obtenidos, ejemplares que diariamente son paseados por los laboratorios de análisis de piedras preciosas.

Siendo condición indispensable que los productos obtenidos estén exentos de inclusiones ¿cómo se puede explicar que algunas de las síntesis más recientes sean, a su vez, las más imperfectas? Parece ser que, en ciertos casos, se tiende a imitar los defectos naturales. Cierto es que en algunas ocasiones esto puede significar el óptimo resultado de una manifestación artística, pero no se puede evitar también la sospecha de que, en alguna otra ocasión, signifique la persecución de un objetivo claramente fraudulento.

El caso es que, sea por una razón o por otra, los laboratorios gemológicos tienen que estar continuamente actualizándose en este tipo de síntesis y dedicando cada vez más tiempo y medios para su conocimiento y determinación de métodos de diferenciación.

Con el presente trabajo se intenta contribuir, algo más, al conocimiento de las inclusiones en las tres síntesis de rubí más habituales actualmente, la obtenida por fusión Verneuil y por "melt-fluxión" Chatham y Kashan.

2. Descripción y origen de las inclusiones

Las inclusiones que suelen presentarse son de tres tipos: fluidas, sólidas y anomalías cristal-químicas.

2.1. Fluidas

Solamente aparecen en el rubí Verneuil. Están constituidas por gases formando burbujas de formas variadas cuya semejanza natural únicamente se encuentra en los vidrios naturales, obsidianas y tecktitas.

Se pueden ver aisladas o agrupadas, suspendidas en la masa cristalina u orientadas según direcciones perpendiculares a las capas de formación del cristal o "bola". A veces son tan diminutas que forman nubes como de polvo, otras son perfectamente esféricas y algunas son deformes llegando a presentar un aspecto vesicular (figura 1).

Estas burbujas están constituidas generalmente por hidrógeno procedente de la llama oxhídrica y en algún caso por otro tipo de gases procedentes de la descomposición de impurezas existentes en las sustancias de partida (alúmina y óxido de cromo). Estas últimas burbujas arrastran en su corto viaje a la partícula en disolución, dejando en su camino una estela oscura que les da un aspecto típico de cometa.



Fig. 1.— Burbuja de aspecto vesicular. Rubí Verneuil. 80x.

Tanto en un caso como en otro, los gases son retenidos en la masa de rubí debido a la viscosidad y al rápido enfriamiento.

En cuanto a las inclusiones de los rubíes de "melt-fluxion", que en morfología y aspecto son similares a las inclusiones fluidas bifásicas, son absolutamente sólidas y por lo tanto se estudian en el apartado siguiente.

2.2. Sólidas

En el rubí Verneuil estas inclusiones presentan dos aspectos bien distintos, granos cristalinos transparentes y reabsorbidos o partículas opacas informes. Los primeros son pequeños granos de alúmina sin fundir y los segundos partículas de óxido de cromo sin disolver. En algún caso excepcional se ha llegado a descubrir, en una zona del ejemplar, inclusiones de piedra natural (granate, circón, etc.). Estos raros ejemplares, a los que se pretendió nombrar como rubíes "reconstituidos" sólo son rubíes de fusión obtenidos cristalizando alúmina sobre una semilla de rubí natural de unos dos o tres milímetros, de la que proceden dichas inclusiones naturales.

En el rubí Chatham aparecen tres tipos de inclusiones cristalinas (COZAR y FERNANDEZ, 1982).

Rubí. Aparece como cristales trigonales transparentes confundidos con la matriz, algunos de gran tamaño (2 mm). En el curso de la cristalización, estos cristales fueron retenidos en el cristal huésped como fases cristalinas distintas fácilmente diferenciables entre polaroides cruzados.

Aluminato de litio (hipotético). Pequeños cristales transparentes reabsorbidos, con tamaño comprendido entre 20 y 180 micras. Posiblemente unas condiciones extremas propiciaron la

reacción entre los componentes de la mezcla fundida.

Platino. Es la más abundante y característica en este tipo de rubí sintético, presentándose como cristales opacos de alto poder reflectante, pseudoexagonales, con hábitos tabular, prismático y pseudoprismático (figuras 2, 3 y 4). La envergadura de estos cristales puede llegar a varias décimas de milímetro. El origen de esta inclusión se presta a muchas especulaciones. Hablar de disolución en el sentido físico-químico de la palabra, en las condiciones en que parece desarrollarse el proceso, resulta incongruente. Sin embargo, sí parece posible que en un momento determinado se elevara suficientemente la temperatura como para que una parte de la superficie interna del crisol se fundiera. Pequeñas porciones fundidas de platino quedarían en suspensión en la masa viscosa. Al bajar la temperatura poco a poco, estas gotas comenzarían a cristalizar singenéticamente con el corindón y sus microcristales cúbicos se ordenarían según una secuencia exagonal. Esto explicaría también, en cierto modo, el que una sustancia típicamente cúbica se presente en este caso como constituyente de cristales con morfología claramente exagonal.

El platino se encuentra muy raramente en el rubí Kashan, constituyendo cristales aislados y diminutos. Esto demuestra claramente cierta diferencia entre las condiciones que rigen ambos procesos de síntesis.

En los rubíes Chatham y Kashan se presentan unas inclusiones seudofluidas (figura 5) con aspecto semejante al de las inclusiones bifásicas que suelen aparecer en los minerales naturales hidrotermales y a las formadas por restos vítreos en los fenocristales de los productos volcánicos. Su origen es muy semejante al de estas últimas, sin embargo su naturaleza es muy distinta. En el curso de la cristalización los huecos



Fig. 2.— Cristales de platino en sus distintos hábitos. Rubí Chatham. 80x.

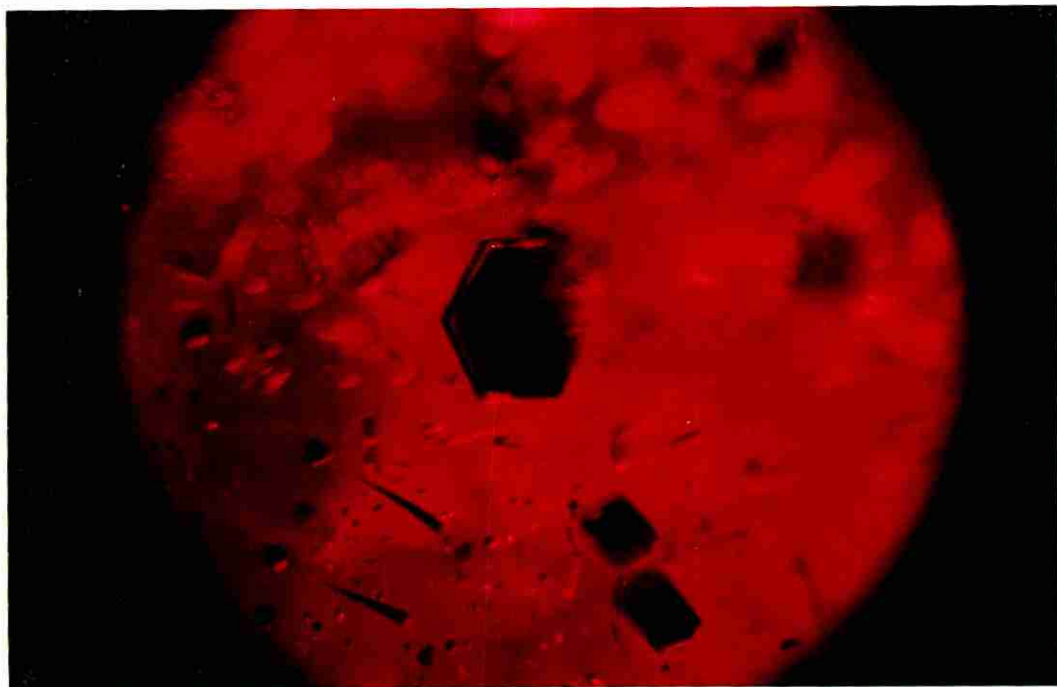


Fig. 3.- Cristal tabular de platino. Rubí Chatham. 80x.

o cavidades primarias y secundarias son rellenos totalmente por la mezcla fundida, compuesta fundamentalmente de molibdato de litio y óxido de aluminio, y cerrados posteriormente. Mientras que en las inclusiones naturales, la sustancia de relleno (magma) al enfriarse se solidifica en un vidrio debido a un estado de sobrefusión, en estos productos sintéticos, sin embargo, parece suceder lo siguiente: la mezcla fundida es atrapada en las cavidades, cristaliza primero el corindón formando figuras de crecimiento en las paredes internas de dichas cavidades, el molibdato permanece como inclusión

líquida todo el tiempo que dura la cristalización del rubí. Cuando ésta ha terminado, comienza un descenso de la temperatura y por debajo de los 800° C aproximadamente el molibdato se transforma en una masa trasparente microcristalina. En cuanto al origen de las burbujas, la respuesta es la misma que para las originadas en las inclusiones vítreas naturales, si bien los efectos son mucho más acusados que en estas últimas ya que entran en juego coeficientes de dilatación más elevados; en el curso del enfriamiento se produce una contracción causante de la aparición de un hueco totalmente vacío de



Fig. 4.- Cristales tabulares de platino. Rubí Chatham. 80x.



Fig. 5.- Pequeñas inclusiones pseudofluidas. Rubí Kashan. 60x.

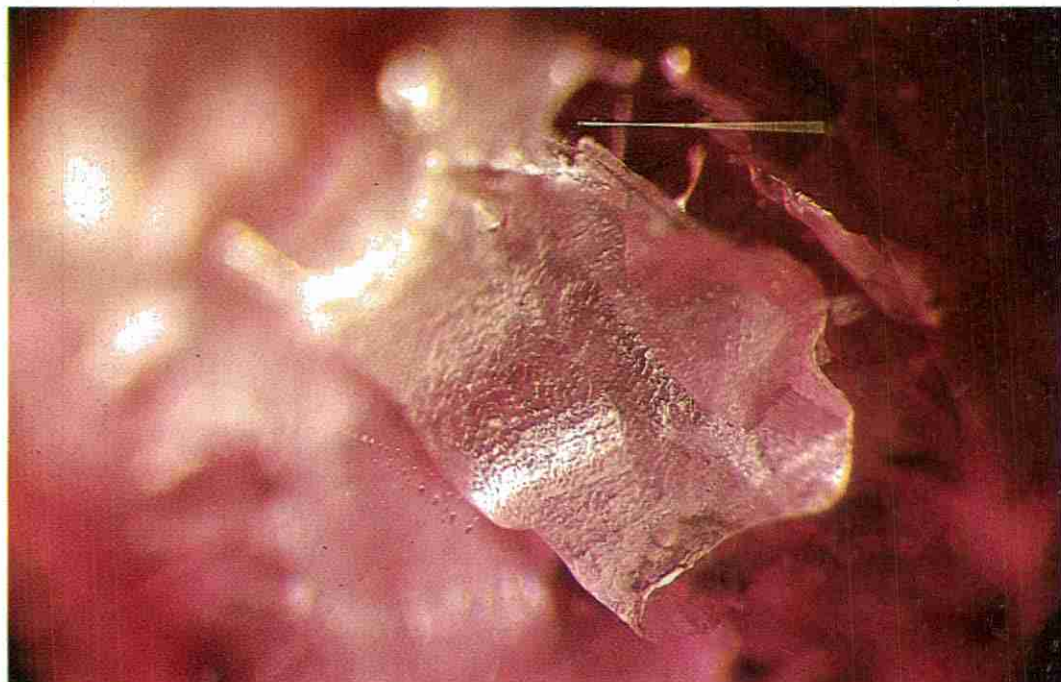


Fig. 6.— Gran cristal negativo con inclusión seudofluida. Aspecto escarchado típico. Rubí Kashan. 80x.

aspecto semejantea las burbujas de gas.

Las inclusiones primarias aparecen a veces de gran tamaño en forma de cristales negativos muy distorsionados (figura 6) en las que se puede apreciar la influencia de una gran contracción que ha producido la separación total de las paredes del receptáculo. Las figuras de crecimiento que tapizan estas paredes de corindón son causantes del escarchado que presentan cuando las atraviesa la luz y es reflejada nuevamente por la masa microcristalina de molibdato, dándoles un aspecto característico que evidencia su origen artificial. En estos casos también se aprecia grandes fisuras (figura 7) parecidas a las producidas por exfoliación, craqueados también típicos que son debidos a la contracción y a la fragilidad del molibdato microcristalino.

También las inclusiones primarias aparecen como cristales negativos muy pequeños y orientados, prácticamente idénticos en aspecto a los naturales.

Las inclusiones secundarias son, asimismo, un reflejo de las naturales, presetándose como redes de canales comunicados o siendo constituidos también por minúsculos cristales negativos dispuestos en planos.

En el rubí Kashan se ha podido observar en alguna ocasión la presencia de inclusiones tubu-

lares paralelas muy finas (figura 8), idénticas a las que se presentan en las naturales.

2.3. Anomalías cristaloquímicas

Se encierran en este grupo todas aquellas anomalías que rompen la homogeneidad química y óptica del cristal. Son producidas por alteraciones más o menos enérgicas del proceso de cristalización. Esto se produce, normalmente, por aportes desiguales de elementos minoritarios, Cr en este caso, que influyen en una distribución desigual del color y en una pequeña variación del índice de refracción en las distintas zonas. También se incluyen en este grupo las originadas por la formación de maclas polisintéticas.

En el rubí verneuil se manifiestan como líneas y zonalidades de color muy finas, paralelas y curvas (figura 9). En algún raro ejemplar se ha podido observar líneas curvas formando ángulo, debidas posiblemente a la utilización de un doble soplete en el intento de conseguir el llamado rubí "reconstituido" del que ya hablamos en el apartado (2.2.).

En el rubí Kashan estas zonalidades y líneas de crecimiento son rectas y formando ángulo, por lo que pueden considerarse idénticas a las que aparecen en los corindones naturales. No

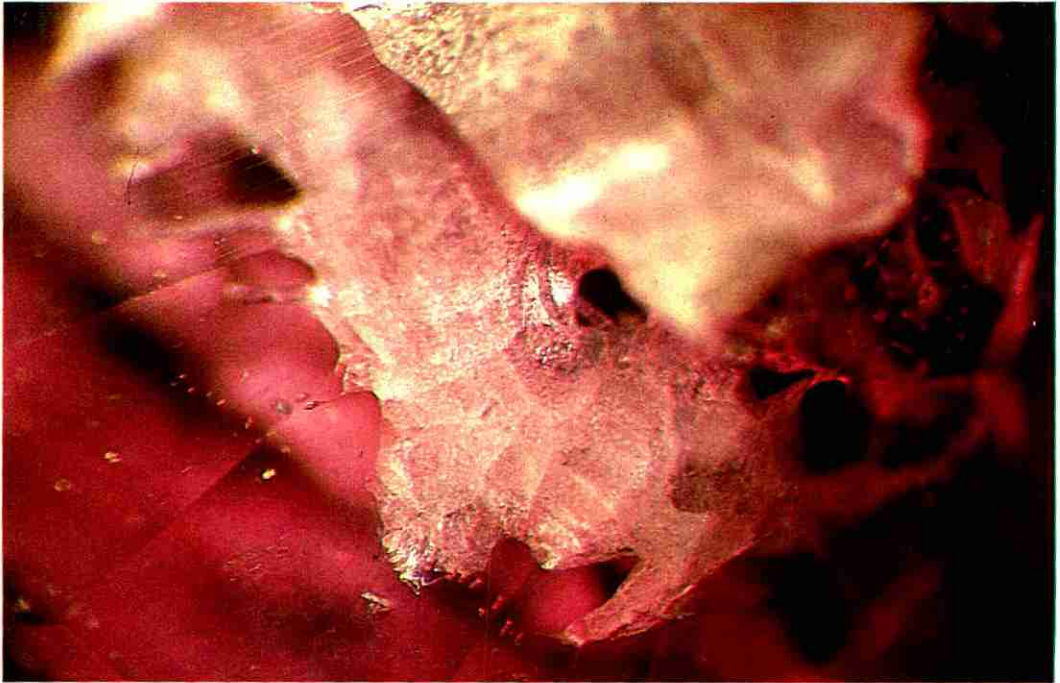


Fig. 7. - Inclusión pseudofluida. Craqueados típicos. Rubí Kashan. 80x.

obstante, a criterio personal, esas zonalidades tan perfectas son más propias del zafiro que del rubí naturales.

Los planos de maclado polisintético se observan únicamente en el rubí Kashan y son idénticos a los que presenta el natural.

En el rubí Chatham no suele apreciarse ninguna de estas anomalías.

3. Identificación. Parte experimental

3.1. Burbujas



Fig. 8. - Inclusiones tubulares, aciculares, paralelas. Rubí Kashan. 60x

Aspecto inconfundible bajo el microscopio. En algún caso son muy diminutas, por lo cual es recomendable para su observación la utilización de la fibra óptica en iluminación horizontal y campo oscuro (figura 10).

3.2. Zonalidades y líneas curvas

Normalmente bien visibles. En los casos difíciles se sumerge la piedra en yoduro de metileno y con el auxilio de la fibra óptica se incide con un haz de luz integrada, de tal modo que

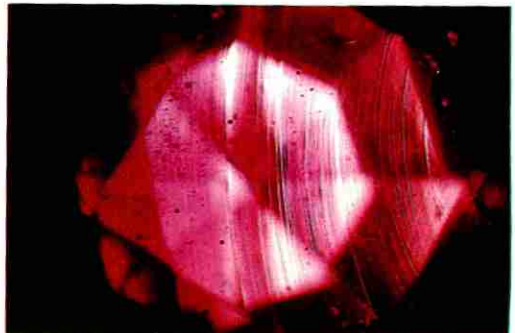


Fig. 9. - Zonalidades de color y líneas de crecimiento curvas. Rubí Verneuil. 80x.

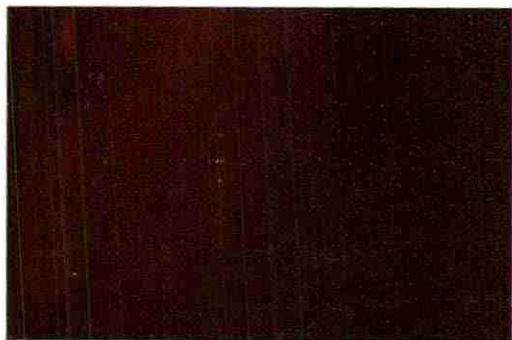


Fig. 10.— Grupo de diminutas burbujas. Rubí Verneuil. Campo oscuro. 100x.

atraviase la piedra en todos los ángulos posibles, hasta conseguir descubrirlas. No obstante, a veces, estas líneas no existen por haber sufrido tratamiento térmico. Se ha realizado una experiencia de laboratorio manteniendo tres muestras de rubí Verneuil a 1850° C en atmósfera de N₂ durante varias horas, al cabo de las cuales prácticamente habían desaparecido las zonalidades y líneas. Parece ser que, a temperaturas próximas al punto de fusión, el movimiento de los átomos es suficientemente intenso como para provocar una migración de los iones Cr³⁺, es decir, se produce una difusión iónica en estado sólido.

3.3. Inclusiones de molibdato

Las voluminosas son identificadas rápidamente al microscopio por su aspecto tan particular (reflejo escarchado) (figura 6). Las pequeñas son fáciles de confundir con las naturales a no ser que se las estudie en la platina caliente. Se han examinado estas inclusiones en un mini-horno especial, provisto de una mirilla protectora de vidrio Pyrex, de 80 mm de diámetro y 12 mm de espesor, con el objeto de no dañar al objetivo con la onda de calor. Mientras que en las piedras naturales las transformaciones en las inclusiones bifásicas tienen lugar entre 25 y 300° C, en estas sintéticas no se verifica ninguna modificación apreciable, en este rango de



Fig. 11.— Molibdato de litio rebosando por los cortes de las inclusiones seudofluidas, una vez sobrepasado el punto de fusión. Rubí Kashan. 60x.

temperatura, hasta llegar a los 800° C. En este punto, a pesar de no poderse parecer con claridad las transformaciones, debido a la uniforme luminosidad en toda la piedra a esa temperatura, sí se pudo observar el molibdato fundido por algunas cavidades que habían sido cortadas al tallar las facetas de la culata (figura 11).

3.4. Cristales de platino

La identificación de estas curiosas inclusiones es muy sencilla en un examen al microscopio, si se atiende a las peculiaridades de su morfología (2.2.). Sin embargo, en ciertas circunstancias como las que se dan frecuentemente en el rubí Chatham, debido a la relativa abundancia de estos cristales, examinando detenidamente la superficie del rubí, es fácil encontrar alguno cortado por una de las facetas que conforman la piedra, constituyendo en este caso una preparación perfecta para el estudio con microsonda electrónica (COZAR y FERNANDEZ, 1982). En estos casos, este tipo de análisis se puede considerar como no destructivo y sus resultados definitivos, pudiendo utilizarse para todo tipo de inclusiones que cumplan las condiciones anteriores y, por supuesto, cuyos elementos constitutivos tengan un número atómico superior a 6.

BIBLIOGRAFIA

- COZAR, J.S. y FERNANDEZ, M. (1982).— *Inclusiones cristalinas en el rubí sintético Chatham*. Boletín del I.G.E., 11-26.
- GÜBELIN, E. (1981).— *Identifying characteristics of the new synthetic rubies*. Goldschmiede Zeitung, núm. 5, 53-59.
- KOIVULA, J.I. (1981).— *Brief notes on Chatham flux sapphires*. Gems Gemology, vol. 16, núm. 12, 410-411.
- SCARRATT, K. (1977).— *A study of recent Chatham synthetic blue sapphire crystals with a view to the identification of possible faceted material*. Journal of Gemmology, Vol, 15, núm. 7, 343-353.

CARACTERISTICAS CRISTALOQUIMICAS DE LA HORNBLENDA DEL VOLCAN DE VALVERDE (CIUDAD REAL)

M.A. HOYOS*, J. CASAS**, J.L. MARTIN DE VIDALES*,
y J. GUIJARRO*

* Departamento de Geología y Geoquímica.
Universidad Autónoma de Madrid.

** Instituto de Edafología y Biología Vegetal.
C.S.I.C. Madrid.

ABSTRACT.— The hornblende of this volcano shows an idiomorphic appearance with crystalline associations 1-3 long.

After accurate X-ray diffraction measures we have selected 10 reflections and from these calculated lattice constants. Thereinafter we applied PARAM and SYNDE programs and taking into account more reflections at low spacing and then recalculated with L SUCRE program getting the following values:

$$a_0 = 9,931 \text{ \AA} \quad b = 18,125 \text{ \AA} \quad c = 5,327 \text{ \AA} \quad \beta = 105,25^\circ$$

for a spatial group C 2/m.

Bulk chemical analysis was carried out by X-Ray fluorescence and atomic absorption, and the $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ratio through Mossbauer spectroscopy. The results of these analysis so as optical determinations allow us to characterize our hornblende between the terms taramite and katophorite.

RESUMEN.— La hornblenda de este volcán del Campo de Calatrava se presenta en asociaciones de apariencia idiomorfa de un tamaño de 1-3 cm.

A partir de medidas precisas de difracción de rayos X se han seleccionado 10 reflexiones y calculado en ellas las constantes de red. Posteriormente se han aplicado los programas PARAM y SYNDE y tomando un mayor número de reflexiones a espaciados bajos se recalcularon y refinaron con el programa L SUCRE, obteniendo los valores siguientes:

$$a_0 = 9,931 \text{ \AA} \quad b = 18,125 \text{ \AA} \quad c = 5,327 \text{ \AA} \quad \beta = 105,25^\circ$$

para un grupo espacial C 2/m.

El análisis químico total se realizó por absorción atómica y fluorescencia de rayos X, obteniéndose la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ mediante espectroscopía Mossbauer. Los resultados de estos análisis corroborados por las determinaciones ópticas, permiten situar estas hornblendas entre los términos katoforita y taramita.

Introducción

El estudio detallado de las especies minerales presentes en un determinado yacimiento permite conocer más exactamente sus características

genéticas, llegando a resultados tanto más precisos cuanto mayor sea el número de parámetros que podamos manejar.

El objeto de este trabajo es colaborar a un mejor conocimiento del volcanismo del Campo de Calatrava a través del estudio del mineral más característico en el Volcán de Valverde: una hornblenda de color pardo muy oscuro que se presenta con gran abundancia, formando en ocasiones masas de varios centímetros.

El término hornblenda es demasiado amplio y abarca un gran número de especies de muy diferentes propiedades y génesis, por lo que creemos que sólo si su caracterización se hace con el mejor detalle, es posible establecer un ensamblaje con otras especies minerales y llegar a resultados fiables en cuanto a características genéticas y geoquímicas del conjunto.

Caracteres cristalográficos

Entre los parámetros necesarios para caracterizar especies minerales dentro del grupo de las hornblendas, es importante calcular las constantes de la celdilla unidad dada además su relación con la composición química y la génesis.

Las hornblendas del volcán de Valverde se presentan en forma de cristales de 1-3 cm de longitud y apariencia bastante idiomorfa. El estudio detallado de éstas formas reveló que en realidad no se trataba de monocristales sino de asociaciones cristalinas, siendo absolutamente imposible la obtención de monocristales. Por ello tuvimos que recurrir a métodos de polvo cristalino, eligiendo el Debye Scherrer por ofrecernos más garantías de precisión.

Se utilizó una cámara Debye de 114,6 mm de diámetro en un equipo de difracción Phillips, modelo PW-1140, utilizando película y realizando el proceso cinco veces.

A partir de precisas medidas, fueron seleccio-

nadas 10 reflexiones en las que no había dudas sobre su indexación y a partir de ellas y mediante el programa PARAM se calcularon las constantes de red, obteniéndose los resultados que se reflejan en la Tabla 1.

TABLA 1

Datos de difracción de rayos X de hornblenda

d_{obs}	d_{cal}	hkl
9.127	9.0785	020
8.497	8.4774	110
4.538	4.5392	040
3.397	3.3959	150
3.290	3.2958	240
3.146	3.1471	310
2.950	2.9570	221
2.714	2.7169	151
2.603	2.5992	061
1.595	1.5977	600

CELDILLA OBTENIDA

a = 9.88 (2) b = 104.2 (2)
 b = 18.17 (2)
 c = 5.24 (4)

Partiendo de esta celdilla calculada, se realizó un Debye sintético mediante el programa SYNDE con objeto de obtener mayor número de reflexiones para proceder al refinamiento de la celdilla con el programa L SUCRE y considerando reflexiones de menor espaciado con objeto de minimizar errores.

Tras este refinamiento, los valores obtenidos de la celdilla unidad para nuestra especie mineralógica, fueron los expresados en la tabla II. En esta tabla se expresan, entre paréntesis, los valores de la desviación standard.

Con los datos de diversos autores recopilados por ERNST (1968), se construyó la figura 1 representando los valores de b_o , a_o y b_o , c_o , de nuestra muestra. Podemos observar en la figura que el mineral se encuentra próximo a los términos ferropargasita y mbozita.

Composición química

Los análisis químicos se han realizado por medio de fluorescencia de rayos X analizando a continuación los elementos mayoritarios por absorción atómica. Los análisis de las diferentes muestras arrojaron resultados muy similares por lo que a continuación calculamos los valores promedio que figuran en la tabla III.

TABLA II

Reflexiones obtenidas por Synde y refinadas con Isucre

d_{obs}	d_{cal}	hkl
8.497	8.4746	110
4.538	4.5205	040
3.397	3.3839	150
3.290	3.2898	240
3.146	3.1490	310
2.950	2.9612	221
2.7611	2.7582	331
2.714	2.7193	151
2.603	2.6032	061
2.3945	2.3956	350
2.3577	2.3545	351
2.3482	2.3455	421
2.1664	2.1723	261
2.0215	2.0284	351
1.9047	1.9080	510
1.6540	1.6593	461
1.595	1.5990	600
1.5055	1.5074	640

CELDILLA REFINADA

a = 9.931 (4) b = 105.25 (3)
 b = 18.125 (1)
 c = 5.327 (6)

En dicha tabla podemos observar que se trata de un anfíbol calco-alcalino con un contenido muy similar de sodio y potasio; el grado de sustitución de silicio por aluminio en las posi-

TABLA III

Análisis químico de hornblenda

SiO ₂	42.12%	K ₂ O	2.19%
Al ₂ O ₃	11.26%	MnO ₂	0.173%
FeO+Fe ₂ O ₃	12.93%	TiO ₂	3.47%
CaO	10.805%	P ₂ O ₅	0.15%
MgO	11.57	H ₂ O	2.24%
Na ₂ O	3.29%		
		Total	100.198%

ciones tetraédricas podemos calificarlo de elevado. Resalta por otra parte en estos análisis el alto contenido en titanio, hecho que ya fue observado anteriormente en el área próxima de Piedrabuena (MARTIN DE VIDALES et al., 1982).

Para poder llegar con mayor precisión a la fórmula estructural de la hornblenda, se sometió la muestra a un estudio por espectroscopía Mossbauer, dando como resultado la figura 2, a partir de ella se obtuvo una

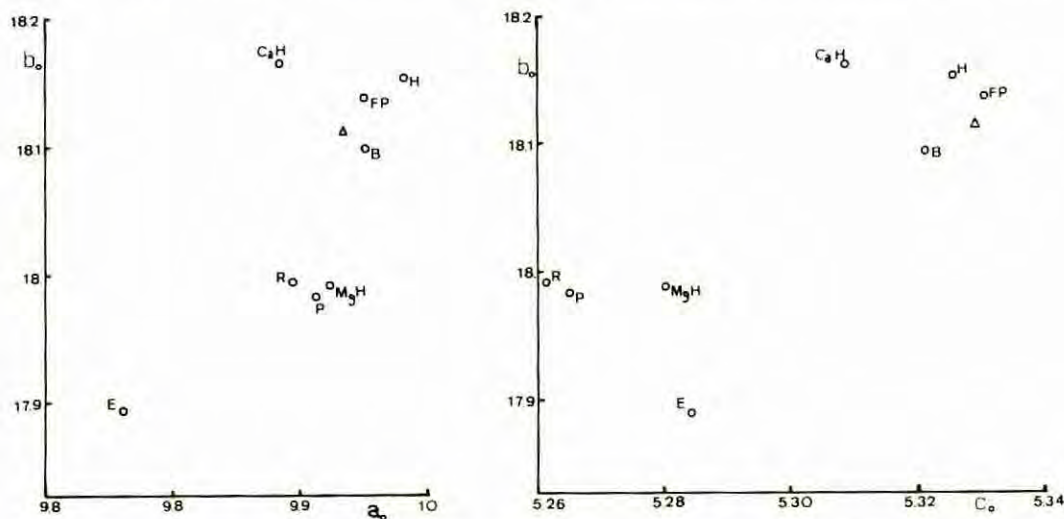
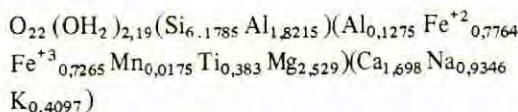


Fig. 1.— Comparación entre los valores b_0-c_0 y b_0-a_0 de la hornblenda de Valverde (Δ) y de hastringsita (H), ferropargasita (FP), mbozita (B), riebeckita (R), hornblenda cálcica (CaH) y Eckermanita (E).

proporción $Fe^{+2}/Fe^{+3} = 51,6/48,3$. El conjunto de estos datos permitió hallar la fórmula estructural siguiente sobre la base de 22 oxígenos:



De acuerdo con esta fórmula y siguiendo los criterios emitidos por la I.M.A. hemos clasifica-

do la especie como un término próximo a la magnesio-katoforita y a la taranita.

Paralelamente, se realizó el estudio al microscopio con platina universal obteniendo los valores de la figura 3.

Discusión de resultados

Si bien la composición de nuestro mineral está próxima a la serie eckermanita-arfvedsonita, contiene menos de $2(Na+K)$ y más de 1 Ca por fórmula unidad, lo que le aproxima a la katoforita dentro del grupo de los anfíboles calco-alcalinos. Hay que resaltar además el alto contenido en Titanio, mayor que los valores obtenidos para la katoforitas en la literatura y más próximo a los de las hornblendas basálticas descritas por DEER, et al., (1963).

En cuanto a los valores de los parámetros de celdilla obtenidos para esta muestra, observamos su proximidad con los de la ferropargasita y la Mbozita, si bien hay que hacer notar que no hemos encontrado datos referentes a katoforitas descritas como tales.

Por lo que respecta a la ocupación de las diversas posiciones en la red, podemos observar que nuestra hornblenda se fúa en una posición próxima a las hornblendas basálticas en cuanto a la relación $Al^{IV}/Na+K$ y $Al^{IV}/Al^{VI}+Fe^{III}+Ti$ y hornblendas basálticas (figura 4).

La composición y propiedades de estas hornblendas representan a un mineral típico de balsaltos alcalinos que corresponden al vulcanismo fisural "intra placa" del Campo de Calatrava.

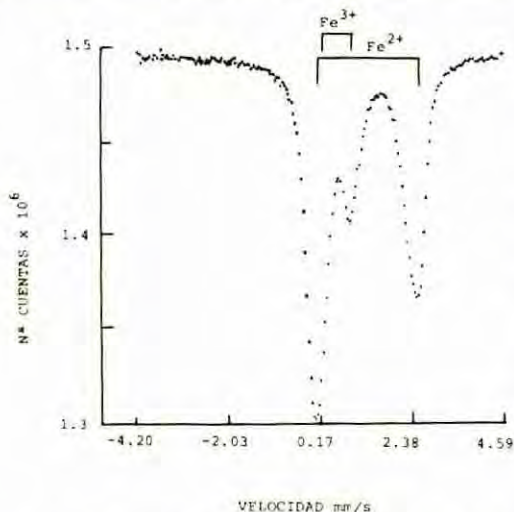


Fig. 2.— Espectro de Mossbauer de la hornblenda de Valverde.

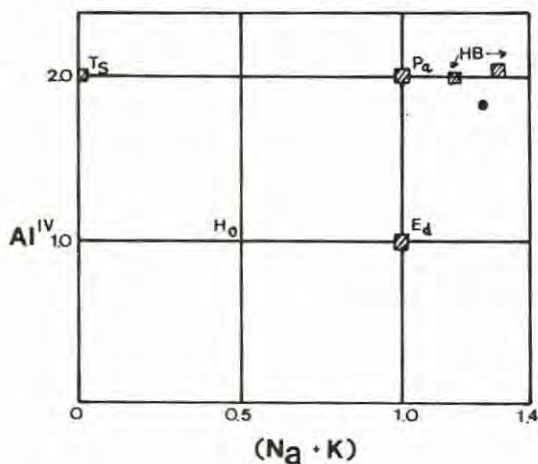


Fig. 3.— Características microscópicas de la hornblenda de Valverde (●) dentro de las hornblendas.

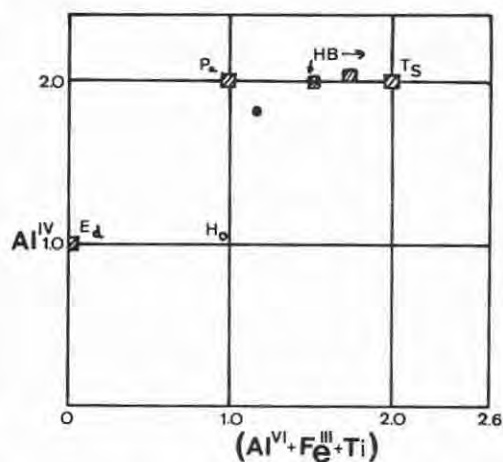


Fig. 4.— Relaciones $Al^{IV} / Na+K$ y $Al^{IV} / Al^{VI} + Fe^{+3} + Ti^{+4}$ para hornblenda de Valverde (●), tschermakita (Ts), pargasita (pa), edenita (e), hornblendas basálticas (HB).

BIBLIOGRAFIA

- DEER, W.A.; HOWIE R.A. y ZUSSMAN J.— *Rock Forming Minerals*. Vol. II (1963).
- ERNST, W.G.— *Amphiboles. Minerals, Rock and Inorganic Materials*. Springer-Verlag. New York (1968).
- ISHIDA, T. y WATANABE, Y.— *Analysis of powder diffraction patterns of monoclinic and triclinic crystal*. J.Appl. Cryst. 4, (1971).
- MARTIN DE VIDALES, J.L.; SANZ, J.; CASAS, J.; RODRIGUEZ SANCHIDRIAN, J. y GUERRA A.— *Procesos de alteración, génesis y estabilidad mineral de suelos volcánicos (Volcan de Piedrabuena, Ciudad Real)*. II. Caracteres físicos y físico-químicos. Anales de Edafología y Agrobiología T.XLI 7-8 Madrid (1982).
- WOLFF, P.M. de.— *A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing*. J.Appl. Cryst. 1, (1968).

MINERALES DE LA ARCILLA ASOCIADOS A AFLORAMIENTOS BETICOS DE METABASITAS EN LA SIERRA DEL PUERTO Y SANTOMERA (MURCIA)

R. ORTIZ SILLA*, M. JAEN GARCIA** y R. ARANA CASTILLO*

*Departamento de Geología

**Escuela Universitaria de E.G.B. Universidad de Murcia

ABSTRACT.— In the Ballabona-Cucharón complex (Betic Zone), well developed in the eastern part of the Murcia region, appear several and small outcrops of metabasites, usually concordant with the host-rocks. The metabasites, of texture and composition ophitic, present the effects of a large magmatic differentiation and have been successively affected by a epizonal alpine metamorphism and a low-temperature hydrothermal activity. The last process, beside a physicochemical weathering, has originated a progressive transformation of certain minerals until form a clayey material.

The clay fraction from metabasites altered products belonging two outcrops located in the Sierra del Puerto and Santomera (Murcia region) are studied in this work by X-Ray diffraction. The principal component of these clays is a smectite (beidellite-nontronite series), with minor chlorite, amphibole, illite, and occasionally, a important quantity of talc.

RESUMEN.— En el Complejo Ballabona-Cucharón, bien representado en la parte oriental de la región murciana, aparecen numerosos y pequeños afloramientos de metabasitas, normalmente concordantes con las rocas de caja. Las metabasitas, de textura y composición ofítica, presentan el efecto de una prolongada diferenciación magmática y han sido afectadas sucesivamente por un metamorfismo epizonal alpino y una actividad hidrotermal de baja temperatura. El último proceso, junto a la acción de una meteorización físico-química, ha originado una transformación progresiva de algunos minerales hasta formar un material de aspecto arcilloso.

En este trabajo se hace el estudio de la fracción arcilla procedente de los productos de alteración de metabasitas pertenecientes a dos afloramientos situados en la Sierra del Puerto y Santomera. El principal componente de esas arcillas es una esmectita de la serie beidellita-nontronita, con cantidades menores de clorita, anfíbol, illita y, ocasionalmente, una importante cantidad de talco.

1. Introducción

En trabajos anteriores (ARANA y ORTIZ,

1981; ARANA et al., 1982a, 1982b) se realizó el estudio mineralógico de unos afloramientos de rocas volcánicas básicas afectadas por metamorfismo y situadas en el sector oriental de Murcia, en las proximidades de Santomera y en la Sierra del Puerto (dentro de la alineación general de la Sierra de Carrascoy). Las rocas encajan en materiales carbonatados del complejo Ballabona-Cucharón, dentro de la zona Bética. Constituyen pequeños afloramientos, normalmente concordantes con las rocas encajantes y presentan una textura y composición ofítica, con minerales relictos de la paragénesis magmática inicial (plagioclasa cálcica, piroxeno, hornblenda, biotita, ilmenita y magnetita), junto a otros formados durante el metamorfismo alpino (anfíboles de Ca y Mg, clorita, epidota, moscovita, cuarzo, etc.). Tras este episodio se desarrolla una acción hidrotermal, mucho menos intensa que en los afloramientos subbéticos de ofitas, y en la que se forman varios óxidos, carbonatos y cantidades menores de sulfuros y silicatos, dispuestos en masas lenticulares y como relleno de pequeñas fracturas y diaclasas. Finalmente, estos materiales se ven afectados por una intensa meteorización físico-química que conduce a una transformación progresiva de los minerales preexistentes, llegando a convertir a la roca en un material altamente desagregado en varios sectores y con aspecto arcilloso.

En este trabajo se incluyen los resultados del estudio mineralógico de la fracción arcilla de los productos de alteración de estas metabasitas.

Son numerosos los trabajos realizados sobre mineralogía, geoquímica y alteraciones relacionadas con rocas volcánicas en numerosos sectores de las Cordilleras Béticas. GARCIA-CERVIGON (1973; GARCIA-CERVIGON en al., 1976) estudia los productos de alteración de rocas ígneas del norte y noroeste de la Región

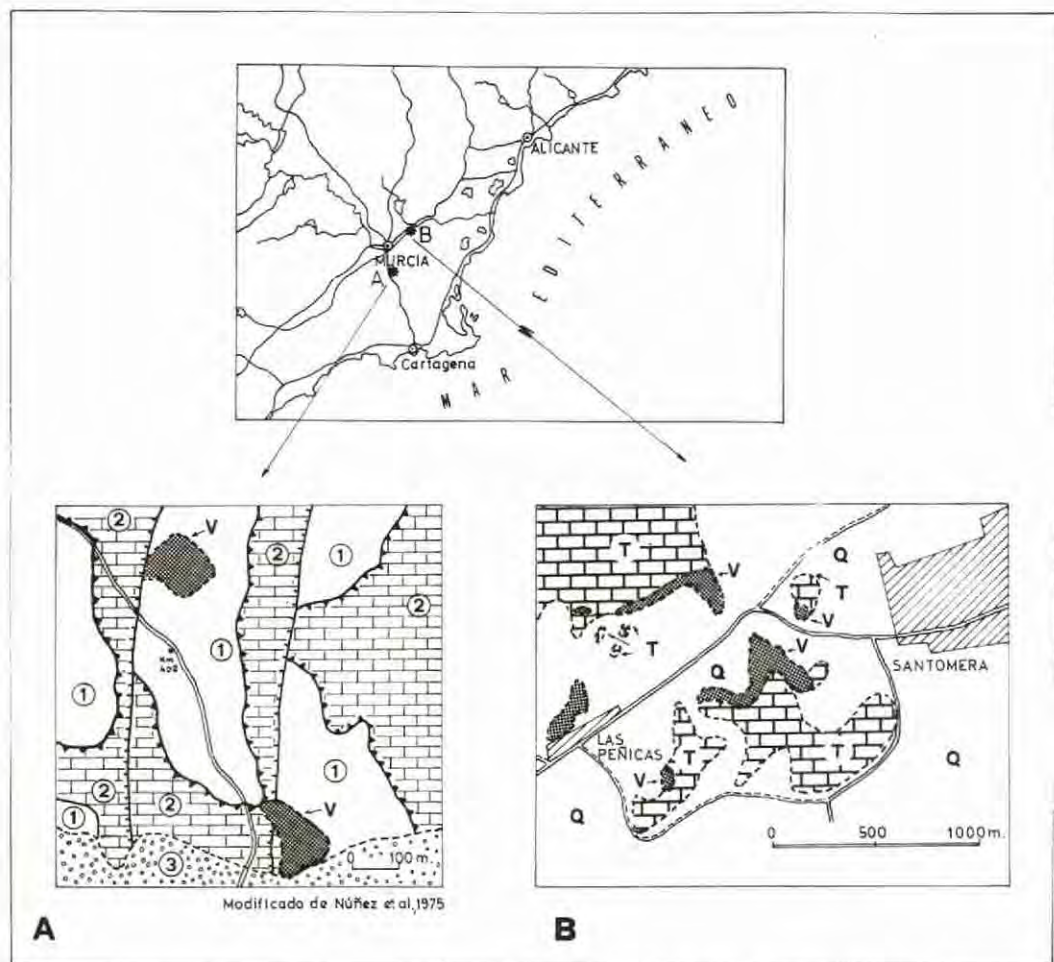


Fig. 1.— Situación geográfica y esquema geológico de las zonas estudiadas. A. Afloramiento del Puerto de la Cadena. Complejo Ballabona-Cucharón: 1. Unidad Romero (Permotriás), con arcillas rojas, intercalaciones de filitas y cuarcitas, calizas y calizas dolomíticas; 2. Unidad Carrascoy (Triás), con dolomías y calizas dolomíticas; 3. Materiales post-orogénicos (Tortonense), con conglomerados e intercalaciones de margas; V, afloramientos de Metabasitas. B. Afloramiento de Santomera. Complejo Ballabona-Cucharón: T, calizas y dolomías del Triás superior; Q, cuaternario indiferenciado; V, afloramientos de metabasitas.

de Murcia, cuyos resultados tienen algunos puntos de coincidencia con los que aquí se exponen y marcadas diferencias que derivan de la edad y composición de los materiales analizados. Menos coincidencia existe respecto a estudios realizados en el sector central de las Cordilleras Béticas (RUIZ CRUZ y LUNAR, 1982). Por otra parte, se han realizado numerosos estudios de detalle sobre la mineralogía y geoquímica de las rocas volcánicas del sureste peninsular, especialmente en la región de Cabo de Gata a cargo de varios equipos de trabajo (entre otros Universidad y CSIC de Granada y Universidad Complu-

tense de Madrid). Aunque la metodología es en buena parte común, los resultados no son comparables debido a la distinta composición, edad e historia geológica de los materiales originarios.

2. Situación geográfica y geológica

Los afloramientos de metabasitas estudiados se encuentran en la Sierra del Puerto, junto a la carretera N-301 (Madrid-Cartagena), en el Km 402,6 ("Venta del Civil") y al oeste de Santomera (Murcia), en las proximidades de la carretera N-340 (Almería-Alicante). En la figura 1 se

incluye un esquema de situación con la cartografía de los alrededores de estos afloramientos.

Los materiales que aparecen en el afloramiento del esquema A pertenecen en buena parte al complejo Ballabona-Cucharón, representado en este sector por las unidades tectono-estratigráficas de Romero y Carrascoy y más al sur descansan discordantes unos conglomerados y margas del Tortoniense. En la figura 1A se observan dos afloramientos de metabasitas que encajan en la unidad Romero, de edad permotriásica y constituida en su tramo basal por arcillas rojas, con intercalaciones de cuarcitas y filitas de tonos rojos, seguida por un tramo superior carbonatado con intercalaciones de areniscas. Los afloramientos de metabasitas se encuentran en este tramo. Junto a la unidad anterior y tectónicamente sobrepuesta, se encuentra la unidad Carrascoy (KAMPSCHUUR, 1972), representada aquí únicamente por el tramo superior carbonatado, formado principalmente por dolomías oscuras triásicas. Ambas unidades están separadas por un plano de cabalgamiento y presentan un metamorfismo de distinto grado.

Se ha procedido a un muestreo sistemático en las metabasitas del afloramiento situado junto a la venta del Civil. El afloramiento que aparece al noroeste presenta una alteración menos acusada y ha sido explotado para la obtención de grava para su uso como firme en carreteras.

Los pequeños afloramientos de metabasitas situados en las inmediaciones de Santomera (figura 1B), pertenecen a la unidad Bermejo (ENADIMSA et al., 1974) comprendida, asimismo, en el complejo Ballabona-Cucharón. En la zona estudiada está formada por calizas y dolomías, con intercalaciones de yesos y metabasitas. Entre las elevaciones topográficas próximas aparecen materiales detríticos cuaternarios (limos, arenas y gravas), procedentes de la erosión de los relieves vecinos.

Para datar los afloramientos de rocas volcánicas, es preciso relacionarlos con la edad de las rocas encajantes y con los episodios tectónicos desarrollados en este área. El hecho de que aparezcan afectadas por el metamorfismo indica que la intrusión de las rocas ígneas se produjo con anterioridad a la tectónica de mantos de corrimiento. KAMPSCHUUR (1972) sugiere que para los afloramientos de la Sierra de Carrascoy, al oeste de la zona estudiada e igualmente intercalados en el complejo Ballabona-Cucharón, la intrusión debió producirse en sedimentos húmedos, no consolidados, lo que implicaría una edad triásica para estas rocas básicas.

3. Material y métodos experimentales

Se realizó un muestreo sistemático de los materiales verdoso-rojizos con granulometría fina, representantes característicos de los productos de alteración de las metabasitas y se ha procurado modificar al mínimo el estado natural de las muestras para lo cual se desagregaron manualmente y el material se pasó por un tamiz de 1 mm de luz. En la fracción menor de ese tamaño se eliminaron los agentes cementantes en los casos necesarios. Los carbonatos se destruyeron en ácido acético 0.3 M, según la técnica propuesta por OSTROM (1961), mientras que la materia orgánica fue eliminada según el método propuesto por KUNZE (1965). Posteriormente procedimos a la dispersión de las muestras añadiendo una solución de hexametáfosfato sódico al 5% y se realizó la extracción de la fracción arcilla por sifonado de los 10 cm superiores, tras el tiempo conveniente, de la suspensión en agua destilada. La eliminación de agua se efectuó por filtrado mediante bujías porosas con sistema Pasteur, tipo L-3, lavando sucesivamente para eliminar el posible exceso de dispersante.

El estudio por difracción de rayos X se ha realizado en un equipo Philips PW-1130/00, provisto de monocromador, goniómetro vertical y panel de registro. Se ha empleado radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. En primer lugar se procedió a realizar los diagramas de polvo y agregado orientado en todas las muestras; para estos últimos se saturaron previamente las arcillas con magnesio (JACKSON, 1956). Asimismo, se ha realizado el tratamiento con etilenglicol (BRINDLEY, 1966), calentamiento a 550°C y ataque ácido (MARTIN VIVALDI y RODRIGUEZ GALLEGO, 1961). Debido a la abundancia de esmectitas en todas las muestras, ha sido necesario saturar con litio y realizar los tratamientos recomendados por GREEN-KELLY (1953).

El estudio térmico se ha realizado en un equipo Netzsch, STA-429, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y termopares de Pt/Pt-Rh; como material inerte se ha empleado alúmina alfa. En todos los casos se realizó el registro simultáneo de las curvas TG y ATD.

4. Resultados experimentales

En la Tabla I se indica de forma esquemática la composición mineralógica correspondiente a la muestra total en el afloramiento del Puerto de la Cadena. Las muestras son en todos los casos metabasitas muy alteradas. En conjunto resalta el predominio de feldespatos (plagioclasa cálcica, en la mayoría de los casos con ortosa),

TABLA I
Puerto de la Cadena. Composición mineralógica de la muestra total

Muestra	Esm	Clo	Fel	Anf	Epi	Mic	Dol	Yes	Cal	Sid	Hem	Goe	Q
CA - 3	E	-	MA	-	E	-	-	-	-	-	Tr	-	-
CA - 4	E	-	M	M	M	-	M	Tr	-	-	Tr	-	-
CA - 5	E	Tr	M	M	M	Tr	-	Tr	-	-	-	-	-
CA - 6	M	-	M	Tr	E	Tr	-	-	-	-	M	-	-
CB - 3	M	-	M	E	E	-	-	-	-	-	E	-	-
CB - 4	E	Tr	MA	E	E	Tr	A	-	-	-	E	Tr	-
CB - 7	M	Tr	M	Tr	E	-	A	-	-	-	-	-	-
CB - 8	M	-	A	A	E	-	-	-	-	-	-	-	-
CB - 10	E	-	E	M	M	-	A	-	-	-	E	Tr	-
CC - 3	M	Tr	A	Tr	E	-	M	-	-	Tr	-	Tr	Tr
CC - 5	M	-	A	Tr	E	-	M	-	-	-	-	-	E
CC - 6	M	-	A	Tr	-	Tr	M	-	E	-	-	Tr	E
CC - 15	M	E	M	E	E	Tr	E	-	M	-	Tr	-	Tr

MA, muy abundante; A, abundante; M, concentración media; E, escaso; -, ausente.

Esm, esmectita; Clo, clorita; Fel, feldespatos (plagioclasa y/o ortosa); Anf, anfíboles; Epi, epidota; Mic, mica blanca; Dol, dolomita; Yes, yeso; Cal, calcita; Sid, siderita; Hem, hematites; Goe, goethita; Q, cuarzo.

junto con epidota y anfíboles de la serie tremolita-actinolita; también se detectan trazas de clorita y mica en algunas muestras. Los carbonatos calcita y/o dolomita son componentes habituales, particularmente el segundo. Igualmente, destaca la presencia de hematites y goethita en algunos diagramas, así como cantidades menores de cuarzo, yeso y siderita. Por último, como se observa en la Tabla I, destaca la presencia de esmectita en proporciones variables según las muestras; su presencia se ha confirmado por los tratamientos adecuados.

Los diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sometida a diversos tratamientos muestran un contenido en esmectitas y sólo en algunos casos aparecen proporciones significativas de clorita, anfíbol e illita, como se refleja en la Tabla II.

Efectivamente, los difractogramas de las arcillas saturadas con magnesio dan, entre otras, unas reflexiones intensas a 15 Å, que pasan a 17.10 Å en las muestras solvatadas con etilenglicol, apareciendo además espaciados a 8.50 y 5.70 Å con menor intensidad y que no existían en los diagramas anteriores y que son responsables, respectivamente, de las reflexiones (002) y (003) del mineral hinchable. Posteriormente, en

TABLA II
Puerto de la Cadena. Composición mineralógica de la fracción arcilla

Muestra	Esm	Clo	Ill	Anf
CA - 3	MA	-	-	-
CA - 4	MA	-	-	-
CA - 5	MA	Tr	Tr	Tr
CA - 6	MA	-	-	-
CB - 3	MA	-	-	-
CB - 4	MA	-	-	-
CB - 7	MA	E	-	-
CB - 8	MA	-	-	-
CB - 10	MA	-	-	Tr
CC - 3	MA	-	-	-
CC - 5	MA	-	-	Tr
CC - 6	MA	Tr	-	-
CC - 12	MA	Tr	-	-
CC - 15	MA	E	Tr	Tr

MA, muy abundante; E, escaso; Tr, trazas. Esm, esmectita; Clo, clorita; Ill, illita; Anf, anfíbol.

TABLA III

Afloramiento de Santomera. Composición mineralógica de la muestra total

Muestra	Hem	Q	Cal	Fel	Clo	Epi	Anf	Mic	Esm	Pir
STA - 2	-	-	A	MA	A	-	-	-	A	-
STA - 5	E	-	-	MA	E	A	-	-	M	M
STA - 8	E	M	MA	M	E	-	-	M	M	-
STA - 9	E	A	E	MA	M	-	-	E	A	-
STC - 1	-	M	E	A	MA	-	A	-	MA	M

MA, muy abundante; A, abundante; M, concentración media; E, escaso; -, ausente.

Hem, hematites; Q, cuarzo; Cal, calcita; Fel, feldespatos (plagioclasa y/o ortosa); Clo, clorita;

Epi, epidota; Anf, anfíboles; Mic, mica blanca; Esm, esmectita; Pir, piroxeno

el diagrama realizado con la muestra calentada a 550°C, el pico colapsa a la zona de 9.9Å. Este comportamiento frente a los diversos tratamientos nos indica que el mineral predominante es una esmectita. Además, en los diagramas de polvo realizados, aparece una reflexión muy intensa a 15.12 Å, así como otras a 5.00, 4.48, 3.01, 2.56 y 1.49 Å. Esta última es la (060), lo que nos indica que se trata de una esmectita dioctaédrica. Para comprobar la identidad de esta esmectita se han saturado las arcillas con litio y los diagramas correspondientes muestran una reflexión intensa a 12.4 Å que, tras el calentamiento a 250°C y solvatación con etilenglicol pasa a 17 Å, apareciendo además un pico a 8.50 Å que no se detecta en la muestra lítica. Por tanto, esta esmectita dioctaédrica, que es el principal constituyente de la fracción arcilla en los materiales de alteración de las metabasitas del Puerto de la Cadena, no corresponde a una montmorillonita típica, sino a un término hinchable de la serie beidellita-nontronita.

La composición mineralógica total de las muestras de Santomera, como se indica en la Tabla III, está constituida fundamentalmente por plagioclasa cálcica y ortosa, siguiendo en abundancia los filosilicatos (esmectita, clorita, mica) y calcita. Algunas muestras contienen además cantidades significativas de hematites y cuarzo; sólo en casos aislados se encuentran cantidades relativamente importantes de anfíboles, epidota y piroxenos.

En la Tabla IV se indica el resumen de la mineralogía encontrada en el estudio de la fracción arcilla de estas muestras. Destaca la abundante proporción de esmectita y clorita y cantidades menores en algunos casos de talco e illita, con trazas de anfíboles. También, en la muestra

STA-8 existe una cierta cantidad de feldespatos.

Como ejemplo característico se ha seleccionado el comportamiento de la fracción arcilla extraída de la muestra STA-5 al someterla a distintos tratamientos. En la Tabla V se recogen los espaciados e intensidades relativas en cada uno de aquéllos. La arcilla saturada con magnesio da, entre otras, unas reflexiones significativas a 14.96, 14.47, 9.98, 9.35 y 8.46 Å. La primera reflexión pasa a 16.70 Å cuando se solvata la muestra con etilenglicol y colapsa a 9.92 Å con el calentamiento a 550°C, luego el mineral responsable de esta reflexión es una esmectita, a la que hay que asignar, igualmente, una reflexión intensa a 12.61 Å que aparece en la arcilla saturada con litio y que, tras calentar a 250°C y solvatar con etilenglicol, pasa a 16.98 Å. Lo mismo que en el afloramiento del Puerto de la Cadena, se trata igualmente de una esmectita de la serie beidellita-nontronita.

El espaciado a 14.47 Å, junto con las reflexiones a 7.13 y 3.55 Å, corresponde a una clorita. Efectivamente, estas reflexiones aparecen

TABLA IV

Afloramiento de Santomera. Composición mineralógica de la fracción arcilla

Muestra	Esm	Clo	Ill	Tal	Anf	Fel
STA - 2	A	A	-	-	-	-
STA - 5	A	A	E	M	Tr	-
STA - 8	A	A	-	E	Tr	E
STA - 9	A	A	Tr	E	Tr	-
STC - 1	MA	A	Tr	Tr	-	-

MA, muy abundante; A, abundante; M, concentración media; E, escaso; -, ausente.

Esm, esmectita; Clo, clorita; Ill, illita; Tal, talco; Anf, anfíbol; Fel, feldespatos (plagioclasa y/o ortosa).

TABLA V

Afloramiento de Santomera. Espaciados e intensidades relativas observados en los distintos tratamientos. Muestra STA-5

Mg	I/I ₀	Mg + E.G.	I/I ₀	550 °C	I/I ₀	Li	I/I ₀	Li + 250 °C + E.G.	I/I ₀
14.96	f	16.70	f	13.80	f	14.02	f	16.98	f
14.47	f	14.24	m	9.92	f	12.61	f	14.02	f
9.98	m	9.95	d	9.36	f	9.92	m	9.93	m
9.35	m	9.35	m	8.41	d	9.30	m	9.30	m
8.46	d	8.46	d	4.99	m	8.42	d	8.42	d
7.13	m	7.16	m	4.66	d	7.07	m	7.07	m
4.96	m	4.99	d	3.48	d	4.95	d		
4.74	m	4.74	d	3.33	m	4.72	d		
4.18	md	3.55	m			3.33	m		
3.55	m	3.33	m						
3.33	m								

Intensidades relativas: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

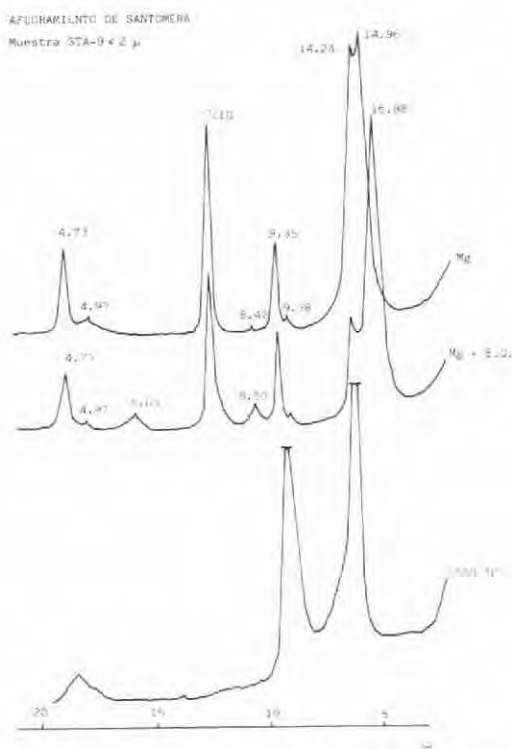


Fig. 2.— Difractogramas de la fracción arcilla de la muestra STA-9 saturada con magnesio, solvatada con etilenglicol y calentada a 550°C.

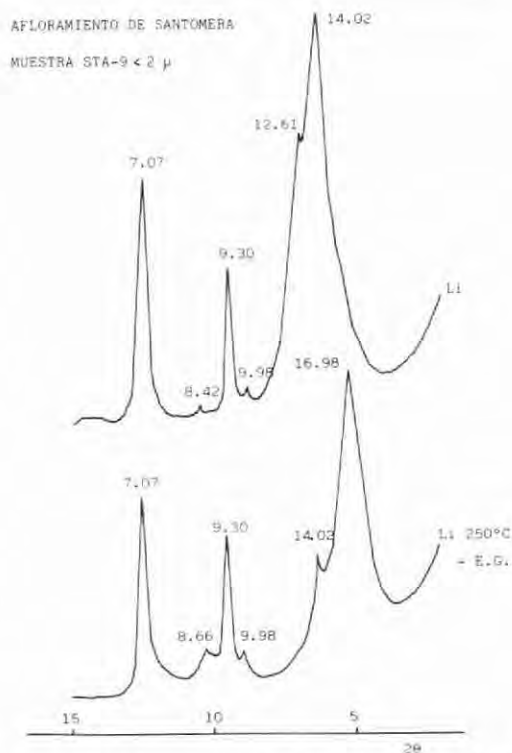


Fig. 3.— Difractogramas de la fracción arcilla de la muestra STA-9 saturada con litio y calentada a 250°C y solvatada con etilenglicol.

en la muestra magnésica solvatada y también en la saturada con litio con o sin etilenglicol, mientras que persiste un pico claro en la zona de 14 Å en los diagramas de calentamiento a 550°C. La ausencia de caolinita queda comprobada por el diagrama de la muestra sometida a ataque ácido.

La persistencia de las reflexiones a 9.98, 4.96 y 3.33 Å en todos los tratamientos, correspondientes a los índices (001), (002) y (003), nos indica una illita, mientras que el espaciado a 9.35 Å, junto a otros a 4.57 y 2.48 Å, hay que atribuirlo a talco. Por último, la débil reflexión que aparece a 8.46 Å, mucho más intensa en el diagrama de polvo, acompañada de otra a 3.14 Å debe corresponder a una pequeña proporción de anfíbol.

En las figuras 2 y 3 se reproducen los diagramas de la fracción arcilla de la muestra STA-9 (afloramiento de Santomera), sometida a diversos tratamientos. Su comportamiento es similar al de la muestra descrita anteriormente y presenta una composición cualitativa análoga, aunque con un contenido más bajo en talco e illita.

En los diagramas de análisis térmico diferencial realizados a la fracción arcilla de las muestras del Puerto de la Cadena, se ha observado un comportamiento muy similar. En todos ellos aparece un pico endotérmico muy pronunciado entre 150 y 160°C, hacia el final del cual se observa una inflexión más o menos acentuada entre 210 y 220°C. De nuevo en la región entre 680 y 690°C hay un efecto endotérmico, bastante menos pronunciado que el anterior, y, finalmente, a los 900°C hay un pico exotérmico que, en algunas muestras viene inmediatamente precedido de un efecto endotérmico muy ligero.

Respecto al origen de estos efectos, es evidente que el primer endotérmico se debe a la pérdida de agua absorbida por un mineral hinchable, pues aunque se observa igualmente en otros filosilicatos, lo hace con menor intensidad; además, la inflexión a 210°C es típica también de las esmectitas. El máximo en la zona de los 690°C se origina por la deshidroxilación de las arcillas, mientras que el efecto exotérmico es producido por recristalizaciones en la muestra.

Al igual que ocurre con las curvas de ATD, los termogramas correspondientes muestran una gran uniformidad. Todos presentan una forma muy parecida con una pérdida muy importante de peso entre 110 y 250°C y otra más moderada hacia los 690°C. Mientras que la primera de estas pérdidas es rápida, la segunda requiere un mayor margen de temperatura para realizarse, lo que indica que los grupos hidroxilos están retenidos con distintos niveles energéticos.

Tras un análisis del comportamiento térmico de estas muestras, se puede concluir que es típico de los minerales del grupo de las esmectitas (MACKENZIE, 1970). En la figura 4 se incluyen como ejemplo representativo las curvas correspondientes de ATD y TG de la arcilla extraída de la muestra CA-3.

Las muestras de arcillas del afloramiento de Santomera presentan unos diagramas térmicos parecidos a los ya reseñados, con la diferencia de que aparecen otros pequeños efectos endotérmicos con poca definición y de difícil lectura; sólo se puede observar nítidamente en todas las muestras un pico endotérmico en la zona de los 590°C, que no se aprecia en las muestras anteriores y que puede ser debido a pequeñas cantidades de clorita.

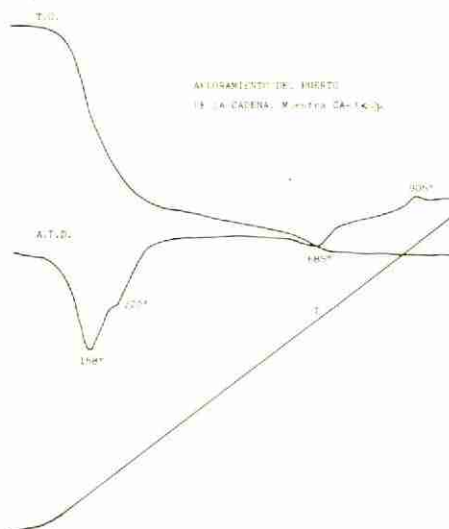


Fig. 4.— Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fracción arcilla de la muestra CA-3.

5. Aspectos genéticos

Los afloramientos de ofitas intercalados en diferentes unidades carbonatadas béticas guardan numerosos aspectos comunes y marcadas diferencias respecto a los afloramientos que aparecen en unidades subbéticas, especialmente en cuanto a la composición mineralógica y en la intensidad de la actividad hidrotermal tardía. En efecto, los afloramientos estudiados en este trabajo, pertenecientes al primer grupo mencionado, presentan una paragénesis magmática que evidencia una marcada diferenciación, ya que no existe olivino y sólo trazas de piroxeno ferroso. La plagioclasa cálcica aparece intensamente alterada y transformada en epidota, calcita y en gran medida ha podido contribuir a la

formación de minerales de la arcilla. La acción del metamorfismo epizonal alpino enriquece la mineralogía inicial con una paragénesis sobreimpuesta de bajo grado, modificada en parte por una acción hidrotermal, escasamente desarrollada en los afloramientos béticos. Las metabasitas, aunque en apariencia son frescas, bajo el microscopio presentan siempre un grado de alteración acusado. Esta alteración se ve favorecida por el gran desarrollo de varios sistemas de diaclasas que fragmentan la roca y representan una vía de fácil transformación; en la mayoría de los afloramientos aparecen rellenas por óxidos de hierro, calcita y, eventualmente cuarzo. Es frecuente observar una gradación continua en el proceso de transformación de la metabasita, principalmente en trincheras y ramblas, hasta dar finalmente un material desagregado y de aspecto arcilloso.

El mineral siempre presente en la fracción arcilla de los productos de alteración de las metabasitas es una esmectita dioctaédrica del grupo de la beidellita-nontronita. Su proporción en la muestra es variable; así, en la zona del Puerto de la Cadena es el principal constituyente y en muchos casos el único mineral de la arcilla, mientras que en el afloramiento de Santomera aparecen cantidades importantes de clorita y en menor proporción talco, junto a pequeñas cantidades de illita, feldspatos y anfíbol. Además, hay que considerar que entre estos materiales desagregados se encuentra con frecuencia una cantidad apreciable de carbonatos de Ca y Mg, que ha sido preciso eliminar en los tratamientos previos de las muestras ya que actúan como agentes cementantes e impiden una buena dispersión de la fracción arcilla.

Tanto la clorita como las pequeñas cantidades observadas de feldspatos y anfíboles, son minerales heredados de la metabasita. Es significativa la presencia de talco en el afloramiento de Santomera, probablemente originado por transformación hidrotermal de estas rocas debido a la acción de fluidos ricos en magnesio, cuya acción ha pasado inadvertida o fue nula en

el afloramiento de la Sierra del Puerto.

La esmectita es un componente habitual entre los productos de alteración de rocas básicas. Así, GARDNER et al. (1981) en el estudio de unas diabasas de Columbia encuentran que, incluso bajo fuertes condiciones de lavado, se forma esmectita con preferencia a otros minerales de la arcilla. CURTIN y SMILLIE (1981) destacan la presencia de esmectita como producto de meteorización de una esmectita trioctaédrica heredada de un basalto terciario de Irlanda del Norte, con importantes cambios de composición durante la edafogénesis. Finalmente, ILDEFONSE (1980) realiza el estudio de los productos de meteorización de un metagabro y puede establecer una secuencia en los procesos de alteración. Supone que la estructura de la roca gobierna los tipos de sistemas químicos activos en la formación de los minerales de la arcilla, que agrupa en reacciones de bordes de grano, zonas primarias y secundarias de plasma y zonas de fisura. La fracción arcilla está representada especialmente por beidellita de neoformación, junto a nontronita, talco y anfíbol.

Es evidente que el fuerte diaclasado que presentan las metabasitas estudiadas de Murcia, ha favorecido en gran modo una alteración progresiva de la roca, que como indicamos al comienzo, se ha visto sometida a una serie continua de procesos de transformación. El efecto de la meteorización físico-química en condiciones de fuerte aridez ha debido ser igualmente importante, destacando la gran simplicidad de las arcillas resultantes, con ausencia total de caolinita e interstratificados, junto a otros minerales típicamente acompañantes. Estos procesos presentan una evolución más acusada en el afloramiento del Puerto de la Cadena. Asimismo, en estos episodios mineralogénicos ha sido muy importante la fuerte saturación en bases que ha existido en el medio, debido a su continua liberación por plagioclasas y minerales ferromagnesianos que han dado lugar a unas condiciones propicias para la formación de esmectitas.

BIBLIOGRAFIA

- ARANA CASTILLO, R. y ORTIZ SILLA, R. (1981).— *Mineralizaciones de hierro asociadas a metabasitas en Santomera (Murcia)*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 5, 135-147.
- ARANA, R.; JAEN, M. y ORTIZ, R. (1982a).— *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia)*. I. Características generales y estudio microscópico. Anal. Univ. Murcia. Ciencias. Vol. XXXIX-XL, 27-41.
- ARANA, R.; JAEN, M. y ORTIZ, R. (1982b).— *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia)*. II. Estudio por difracción de Rayos X. Anal. Univ. Murcia. Ciencias. Vol. XXXIX-XL, 43-54.
- BRINDLEY, G.W. (1966).— *Ethylenglicol and glycerol complexes of smectites and ver-*

- miculites*. Clay Minerals, 6, 119.
- CURTIN, D. and SMILLIE, G.W. (1981).— *Composition and origin of smectite in soils derived from basalt in Northern Ireland*. Clays & Clay Minerals, 29(4), 277-284.
- ENADIMSA; BOER, A. de; EGELER, C.G.; KAMPSCHUUR, W.; MONTENET, Ch.; RONDEEL, H.E.; SIMON, O.J. y WINKOOP, A.A. van (1974).— *Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Hoja nº 913 (Orihuela)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- GARDNER, L.R.; KHEORHENROMME, I. and CHEN, H.S. (1981).— *Geochemistry and Mineralogy of an unusual diabase saprolite near Columbia, South Carolina*. Clays & Clay Minerals, 29(3), 184-190.
- GARCIA-CERVIGON, A. (1973).— *Estudio mineralógico y geoquímico de los productos de alteración de rocas ígneas del noroeste de la provincia de Murcia*. Tesis. Secr. Publ. Granada, 2 vols., 686 p.
- GARCIA-CERVIGON, A.; ESTEVEZ, A. y FENOLL, P. (1976).— *Los yacimientos de magnetita del Coto Minero de Cehégín (Zona Subbética, provincia de Murcia)*. Cuad. Geol. Granada, 7, 123-140.
- GREEN-KELLY (1953).— *Identification of montmorillonoids*. J. Soil Sci., 4, 233-237.
- ILDEFONSE, P. (1980).— *Mineral facies developed by weathering of a meta-gabbro, Loire-Atlantique (France)*. Geoderma, 24, 257-273.
- JACKSON, M.L. (1956).— *Soil Chemical Analysis*. Advance Course. Dep. of Soils. Univ. of Wisconsin, Madison, USA.
- KAMPSCHUUR, W. (1972).— *Geology of the Sierra de Carrascoy (SE Spain) with emphasis on alpine polyphase deformation*. GUA Papers, vol. 1, nº 4, 1-114.
- KUNZE, G.W. (1965).— *Pretreatment for mineralogical analysis. Methods of Soil Analysis, part 1*, 573-574. Amer. Soc. Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin.
- MACKENZIE, R.C. (1970).— *Differential Thermal Analysis*. Vol. 1. Academic Press. London.
- MARTIN-VIVALDI, J.L. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1961).— *Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction*. Clay Min. Bull., 4, nº 26, 288-292 y 233-237.
- NÚÑEZ, A.; MARTINEZ, W. y COLODRON, I. (1975).— *Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Hoja nº 934 (Murcia)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- OSTROM, M.E. (1961).— *Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid*. Journ. Sed. Petr., 31, 1, 123-129.
- RUIZ CRUZ, M.D. y LUNAR, R. (1982).— *Datos mineralógicos relativos a ofitas triásicas del sector central de la Cordillera Subbética y a los sedimentos arcillosos que las engloban*. Bol. Geol. Min., XCHII-II, 172-186.

SOBRE LA PRESENCIA DE MINERALES FIBROSOS DE LA ARCILLA EN EL SECTOR CENTRAL DE LA CUENCA DEL DUERO (FACIES CUESTA)

M. POZO RODRIGUEZ y M. CARAMES LORITE

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Mineralotecnía.
Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. Madrid

ABSTRACT.— The mineralogical study from eight stratigraphic columns in central facies at Duero Basin (Province of Valladolid) have been done. The main objective was the "Cuesta" facies wich is characterized by marly and dolomitic material with clay levels and in some areas evaporites. The content of fibrous clay minerals is important, reaching in some areas 30% of sepiolite and 75% of paligorskite.

The mineralogical assemblage and clay content and composition are characteristic of basic lacustrine basins in wich Mg chemical activity play an essential role.

RESUMEN.— Se ha realizado un estudio mineralógico de ocho columnas estratigráficas levantadas en las facies centrales de la cuenca del Duero (Provincia de Valladolid), teniendo como objetivo la facies "Cuesta", caracterizada por la presencia de materiales margosos y dolomíticos con niveles arcillosos y en algunas áreas, de materiales evaporíticos. Es de resaltar la abundancia de minerales fibrosos que en algunas áreas alcanzan contenidos del orden del 30% de sepiolita y 75% de paligorskita.

La asociación mineralógica de estos materiales y en especial la mineralogía de arcillas es característica de cubetas lacustres básicas, en la que la actividad química del Mg ha jugado un papel fundamental.

1. Introducción

La cuenca del Duero, localizada en la zona centro-occidental de la Península Ibérica, ocupa una extensión aproximada de 4.000 Km² y está rellena por materiales Terciarios y Cuaternarios. Dentro de los materiales terciarios, este trabajo se ha desarrollado sobre las facies centrales, de edad Miocena, que en los alrededores de la ciudad de Valladolid, presentan un buen desarrollo (figura 1). En este área se han levantado ocho columnas estratigráficas muestreándose los materiales para su estudio mineralógico, (figura 2).

Los materiales estudiados corresponden a las

denominadas facies "cuesta", término geomorfológico que indica que los materiales correspondientes a dichas facies actúan como cuestras que enlazan la Campiña con los Páramos. Otros términos utilizados para estas facies son Serie gris y blanca (GARCIA ABBAD y REY SALGADO, 1973) y Unidad dolomítica intermedia (ORDOÑEZ et al., 1981). Estas facies están formadas por un conjunto margo-dolomítico conteniendo en algunas zonas materiales salinos.

Los estudios mineralógicos sobre la Cuenca del Duero aportan en general muy poca información. Entre las citas sobre minerales fibrosos de la arcilla, cabe destacar los trabajos de ALONSO y GALVAN (1961) en niveles samíticos de Salamanca; SANCHEZ CAMAZANO y GARCIA RODRIGUEZ (1971) en suelos sobre calizas en Salamanca; CASAS et al. (1972) en terrazas (Segovia) y especialmente los trabajos de ORDOÑEZ et al. (1977) (1980) (1981).

2. Materiales y métodos experimentales

Se han analizado sesenta y dos muestras correspondientes a las ocho columnas estratigráficas ya indicadas (columnas D-1 a D-8) entre los que predominan los materiales margosos y dolomíticos con intercalaciones arcillosas (figura 2).

El análisis mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X, obteniéndose un difractograma de polvo para la fracción total en cada una de las muestras y en parte de ellas el agregado orientado correspondiente. La preparación de la muestra ha sido la convencional, utilizándose para los agregados orientados la fracción menor de 20 μ m.

Para la estimación cuantitativa de las distintas fases cristalinas se han seguido los métodos propuestos por HUERTAS et al. (1971).

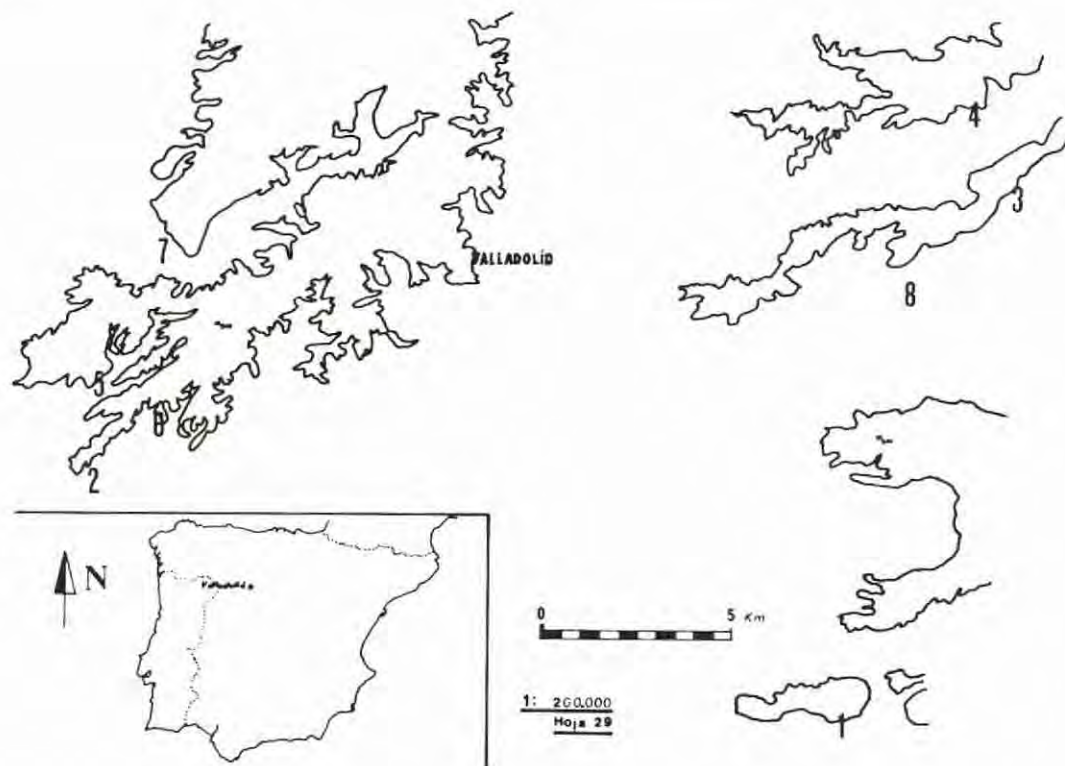


Fig. 1.— Localización de la zona estudiada. Los números corresponden a los puntos donde se han levantado las columnas estratigráficas y efectuado el muestreo. La línea gruesa representa el contacto del material M₅CC (Calizas y margas blancas) según nomenclatura I.G.M.E. Mapa geológico de síntesis 1:200.000. Hoja 29 (Valladolid).

3. Resultados y discusión

3.1. Resultados

Los resultados semicuantitativos de los análisis mineralógicos correspondientes a la fracción menor de 20 μm , se muestran en la Tabla I.

Los datos obtenidos del estudio mineralógico de la fracción total y menor de 20 μm , se han representado utilizando columnas de distribución mineral (figura 3) y diagramas triangulares (figuras 4, 5 y 6).

Para la denominación de la litología obtenida a partir del estudio mineralógico se ha seguido la nomenclatura de PETTIJHON (1975).

3.2. Discusión

Columna D-1.— Las muestras estudiadas presentan un carácter predominantemente dolomítico, habiéndose observado la existencia de una zona arcillosa intercalada, en la que predo-

mina calcita. Por encima de esta zona arcillosa predomina paligorskita (excepto en la zona más alta de la columna D-1-8 donde sepiolita es dominante), habiéndose observado en esta zona la presencia de esmectitas y de illita en pequeña cantidad. Por debajo de la zona arcillosa, la sepiolita predomina sobre la paligorskita, si bien en la parte más baja parece haber un incremento de esta última. En esta zona baja, la illita aparece en porcentajes importantes. En alguna muestra se ha observado que la fracción menor de 20 micras está casi exclusivamente formada por paligorskita (95% en D-1-20). La muestra con mayor porcentaje de minerales fibrosos de la arcilla (sepiolita-paligorskita) en la fracción total, ha sido la D-1-38 con un 48%.

Columna D-2.— En esta columna se diferencian dos tramos; uno superior (por encima de 810 m) en el que la característica principal es la ausencia de dolomita, presentándose calcita en porcentajes importantes, y otro tramo inferior (por debajo de 810 m) en que la dolomita que se incrementa progresivamente, siendo en la

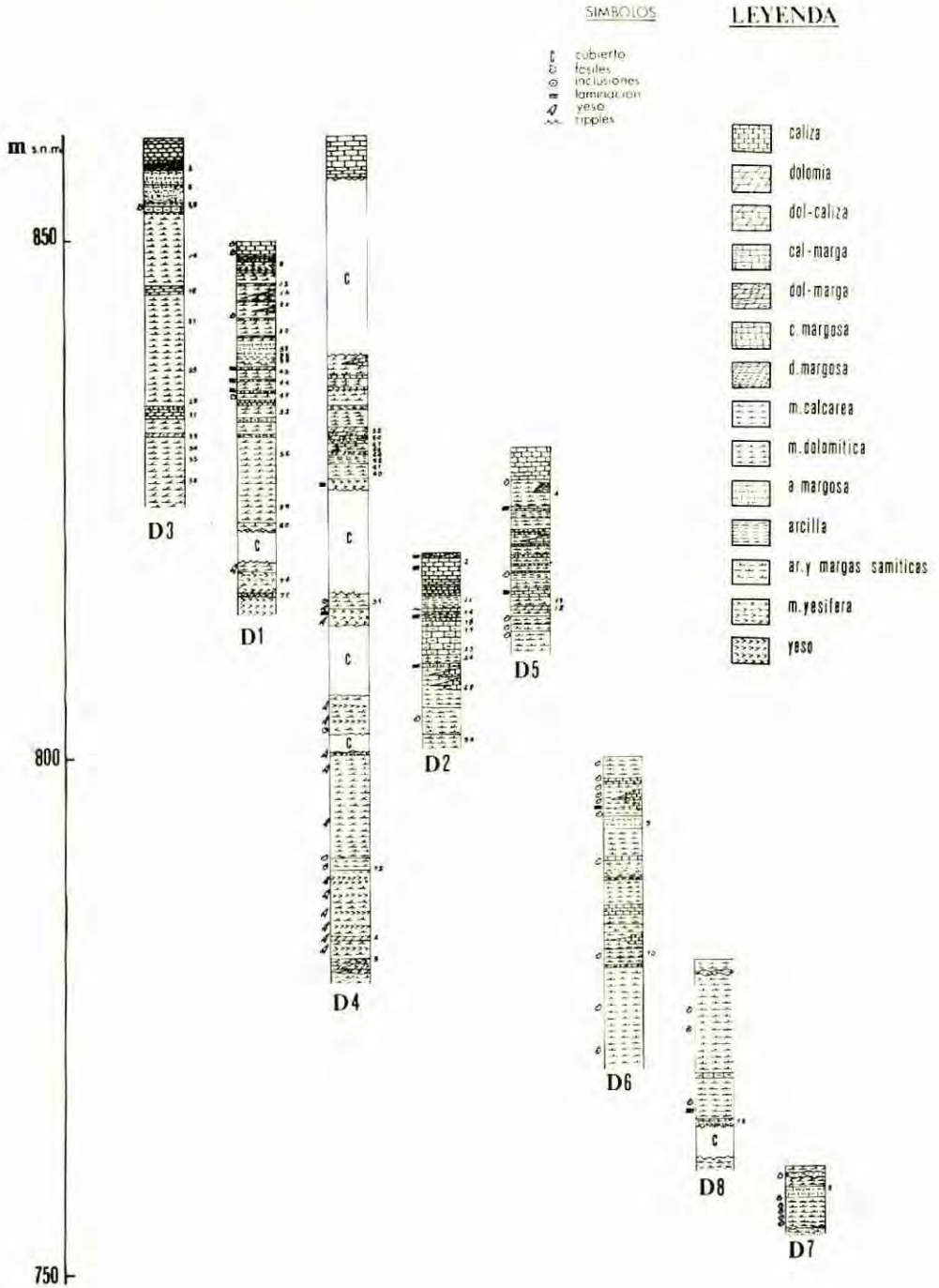


Fig. 2.— Conjunto sintético de las columnas estratigráficas. Los números señalados en las columnas indican las tomas de muestras.

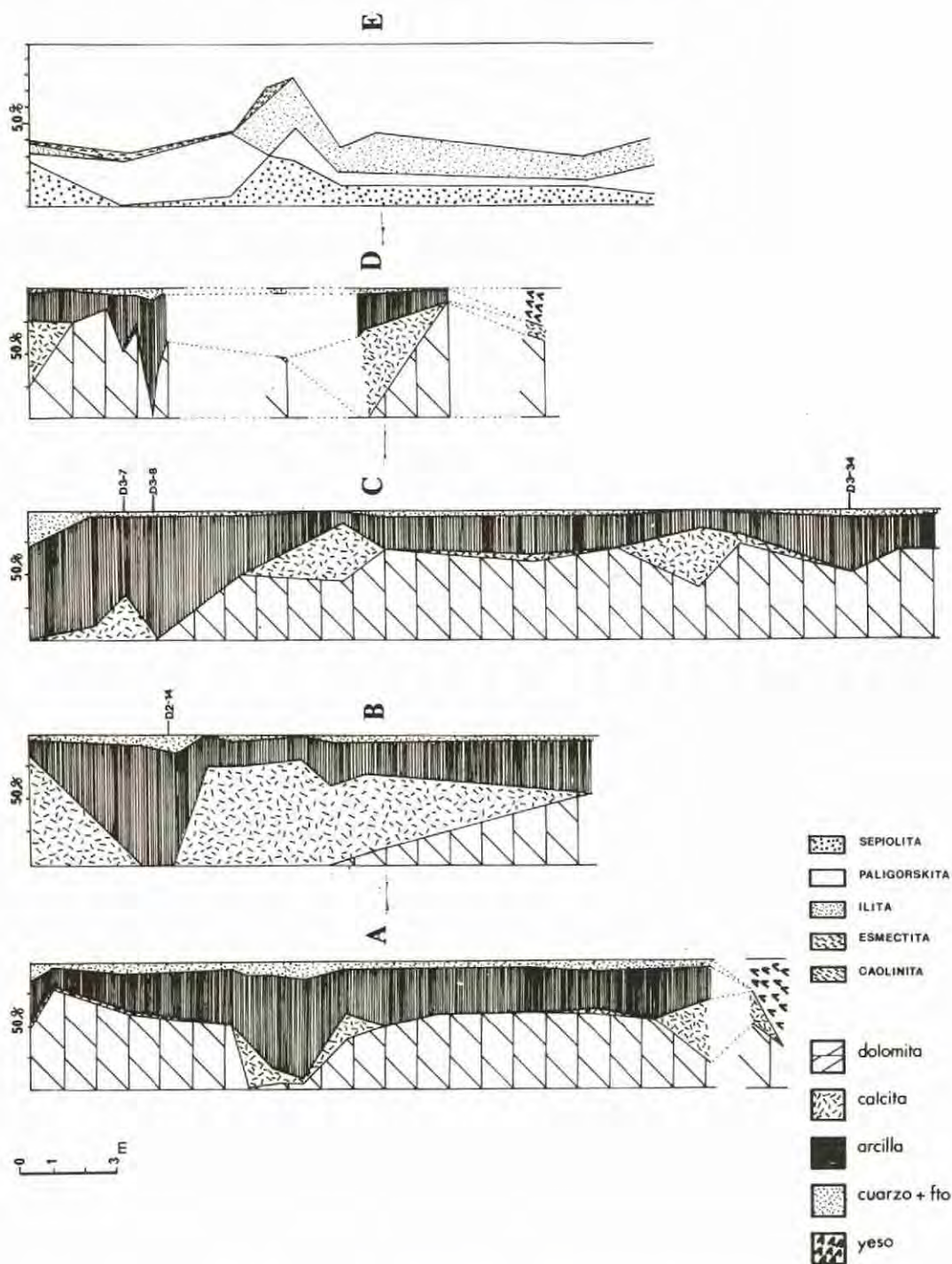


Fig. 3.— Representación de la distribución mineralógica para la fracción total en las columnas D-1(A); D-2(B); D-3(C); D-4(D) y fracción $< 20 \mu\text{m}$ en la columna D-1(E).

TABLE I
Composición mineralógica de la fracción < 20 micras

Muestra	Sepiolita		Paligorskita		Illita		Esmectita		Caolinita	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
D-1-8	65	23	15	5	20	7	-	-	-	-
D-1-20	-	-	95	29	-	-	5	2	-	-
D-1-30	10	4	90	40	-	-	-	-	-	-
D-1-35	45	31	-	-	50	35	-	-	5	3
D-1-38	35	28	25	20	40	32	-	-	-	-
D-1-42	35	12	20	7	45	16	-	-	-	-
D-1-44	30	13	15	7	55	25	-	-	-	-
D-1-56	40	12	15	4	45	13	-	-	-	-
D-1-59	15	6	40	16	45	18	-	-	-	-
D-2-14	10	8	85	73	-	-	5	4	-	-
D-3-7	25	15	10	6	60	36	5	3	-	-
D-3-8	20	19	-	-	70	66	5	4	5	4
D-3-34	15	7	10	4	60	27	15	7	-	-
D-4-12	85	21	5	1	10	2	-	-	-	-
D-4-42	10	9	5	4	85	75	-	-	-	-

A. Porcentaje del mineral en la fracción menor de 20 micras.

B. Porcentaje del mineral en la fracción total (recalculado).

parte más baja (D-2-32) dominante sobre calcita y desapareciendo esta última. En el tramo superior existe una zona de enriquecimiento de minerales de la arcilla en el que se ha encontrado paligorskita, sepiolita y esmectitas. La muestra con mayor porcentaje de fibrosos de la arcilla (sepiolita-paligorskita) en la fracción menor de 20 micras ha sido D-2-14 con un 95%.

Columna D-3.— Las muestras presentan un carácter fundamentalmente carbonático-arcilloso, existiendo en alguna muestra un contenido importante en cuarzo-feldespato. El carbonato dominante es dolomita, presentándose calcita de forma irregular. Los minerales de la arcilla presentan dos zonas de acumulación en la columna, una en la cota 853 y otra en la 830. En ambas el contenido en minerales fibrosos es escaso, siendo el contenido más alto de sepiolita y paligorskita en la fracción total del 19% y 6% respectivamente. Destacan en la mineralogía de la arcilla, la presencia de esmectitas y sobre todo los elevados porcentajes de illita encontrados. El porcentaje de illita en la muestra total, llega a alcanzar un 66% (D-3-8). En la fracción menor de 20 micras, el máximo contenido de minerales fibrosos (sepiolita-paligorskita) ha sido del 35% (D-3-7).

Columna D-4.— Esta columna, debido a los frecuentes recubrimientos y número de muestras analizadas, es difícil de interpretar. No obstante es de destacar la existencia de dos zonas con presencia de yesos. Con respecto a los carbonatos estos son fundamentalmente dolomí-

ticos, si bien calcita está presente y en algunos puntos dominante. Los minerales de la arcilla aparecen en porcentajes bajos, con contenidos máximos en la fracción total de 21% de sepiolita y 4% de paligorskita. Illita presente llegando a alcanzar un 76% en la fracción total. En la fracción menor de 20 micras de las muestras estudiadas, se ha observado en la parte baja un porcentaje elevado de sepiolita (85% en D-4-12) en tanto que en la parte alta illita domina en la fracción menor de 20 micras (85% en D-4-42).

Columnas D-5, D-6, D-7, D-8.— Las muestras de la columna D-5 tienen una composición predominantemente carbonática, mientras que las muestras de las restantes columnas, presentan porcentajes relativamente altos de minerales de la arcilla con contenidos importantes de cuarzo-feldespato.

A la vista de los diagramas de conjunto, en todas las muestras estudiadas (figuras 4, 5 y 6) se observa un carácter fundamentalmente carbonático, dominando dolomita sobre calcita. La figura 4 muestra que la sedimentación es predominantemente química, siendo escasos los aportes detríticos. Con respecto a la mineralogía de la arcilla, (fracción < 20 μm), la figura 5 muestra una cierta dispersión observándose un predominio de paligorskita sobre sepiolita, siendo de destacar porcentajes altos de illita en algunas muestras.

El hecho de que los minerales de la arcilla se formen por ser la fase mineral que obtiene el nivel más bajo de energía libre (puede ser me-

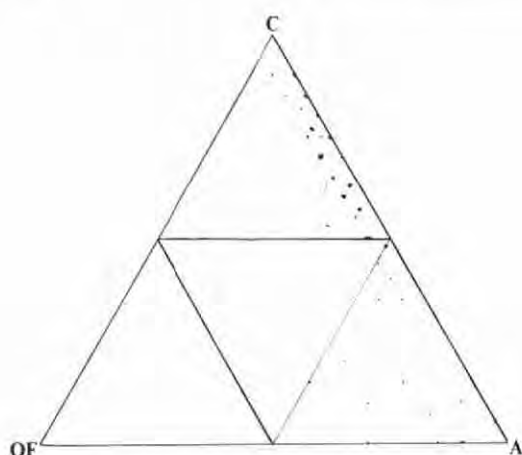


Fig. 4.— Representación triangular sintética de la mineralogía de la fracción total. Q.F. (cuarzo + fto.). C (carbonatos + yeso). A (arcilla).

taestable) en el ambiente en que se genera, va a permitir reconstruir su ambiente genético. Así en las muestras estudiadas por nosotros diferenciamos en cuenta a su génesis dos tipos: a) illita y caolinita como minerales heredados que se asocian a niveles con porcentajes notables de cuarzo y feldspatos y b) minerales de la arcilla neoformados como esmectitas, paligorskita y sepiolita. En el caso de estas últimas, parece que factores como el confinamiento de la cuenca, el pH y el papel jugado por el Mg, ha sido fundamental, estamos por lo tanto en el caso de una

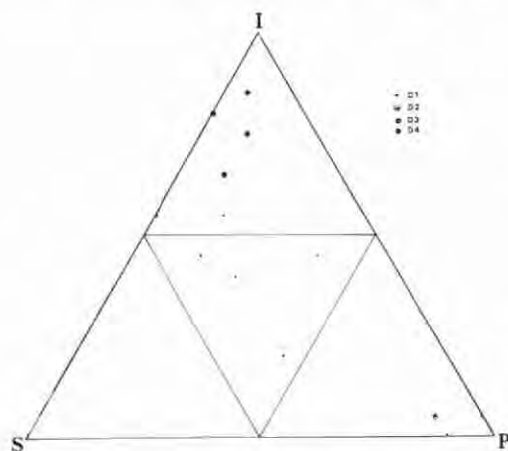


Fig. 5.— Representación triangular sintética de la mineralogía en la fracción $<20 \mu\text{m}$. P (paligorskita). S (sepiolita). I (illita + otros minerales de la arcilla).

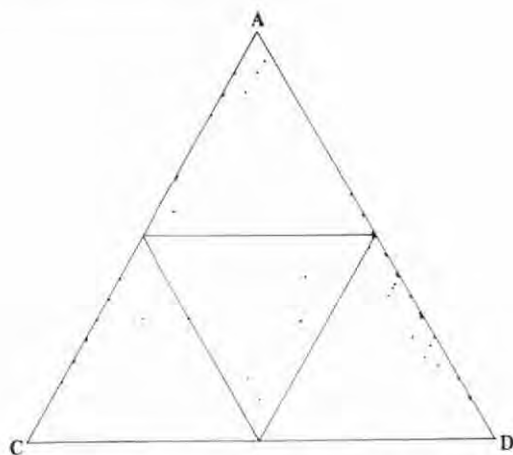


Fig. 6.— Representación triangular sintética de la relación Dolomita-Calcita con respecto a los terrígenos. A (arcilla + cuarzo + fto.). C (calcita). D (dolomita).

sedimentación química básica en la que la relación Mg/Al ha condicionado la génesis de estos minerales. La presencia de esmectitas y minerales fibrosos asociados a materiales dolomíticos y yesos (lo que implica alta actividad química) justifica la neoformación de los mismos.

En conjunto y especialmente en columnas bien estudiadas como D-1, se ha observado la secuencia de minerales de la arcilla siguientes: illita + caolinita \rightarrow esmectitas — paligorskita \rightarrow sepiolita.

La secuencia de minerales neoformados coincide parcialmente con la secuencia geoquímica idealizada de HUERTAS et al. (1971), para cuencas endorreicas estabilizadas, en la que, el hecho de que no coincidan todos los términos, se puede justificar si tenemos en cuenta que este autor no introduce otros factores, como la actividad o aporte de elementos en el medio y el pH, lo que puede motivar la ausencia de algunos términos de la serie.

El conjunto de la secuencia observada por nosotros se puede explicar por la teoría del "cación pumping" de TRAUTH (1977), según la cual se produce una transformación de los minerales heredados a esmectita y paligorskita. En nuestro trabajo, el hecho de haber detectado la existencia de interestratificados de illita-montmorillonita parece justificar este proceso. La formación de paligorskita, creemos que se ha producido por dos procesos diferentes:

1) Cristalización a partir de materiales esmectíticos ricos en Al y Mg en condiciones físico-químicas adecuadas.

2) Neoformación en soluciones ricas en Si,

Al y Mg en las que el contenido en Al, no es lo suficientemente elevado como para desplazar la génesis hacia esmectitas y con una relación Mg/Al inferior a la necesaria para la génesis de sepiolita.

Con referencia a la sepiolita lo consideramos un mineral evaporítico, cuya génesis se produce por precipitación química básica en la que la concentración de iones solubles, principalmente Si y Mg la baja o nula actividad de Al y el pH han sido determinantes. Cabe la posibilidad de que la sepiolita haya tenido como precursor un silicato magnésico amorfo, según se deduce de las investigaciones de evaporación de aguas continentales realizadas por GAC et al. (1978).

En función de los resultados obtenidos, la asociación de minerales de la arcilla encontrada es característica de cubetas lacustres (MILLOT, 1957) correspondiendo a las facies químico-alcalinas propuestas por LOPEZ AGUAYO y CABALLERO, 1973.

El suministro de cationes podría provenir de áreas madre fuertemente meteorizadas de forma laterizante, pudiendo intervenir en este proceso la presencia de microorganismos silíceos, tipo diatomeas.

4. Conclusiones

Como resultado de los datos obtenidos en el

presente estudio mineralógico, llegamos a las conclusiones que se exponen a continuación:

El conjunto de las muestras estudiadas, presenta un carácter eminentemente carbonático, siendo la dolomita el mineral dominante. El contenido en cuarzo-feldespato es en general escaso, salvo raras excepciones, (porcentaje máximo 35% en D-6-5) y siempre relacionado su contenido con el porcentaje de minerales de la arcilla, de forma que muestras con contenidos altos en éstos se asocia a un incremento en el contenido de cuarzo-feldespato. Se han observado la presencia de yesos, al menos en dos zonas topográficas bien diferenciadas. Con respecto a los minerales de la arcilla, salvo casos especiales, el porcentaje de los mismos es bajo, habiéndose observado que la presencia de fibrosos de la arcilla en la muestra total, se detecta en el 80% de las muestras. De los datos obtenidos del estudio de la fracción menor de 20 micras, se deduce un predominio de los minerales fibrosos, especialmente paligorskita (en conjunto más abundante que sepiolita), que en algunas muestras alcanza el 95%.

Estos minerales fibrosos se ha observado que tienden a asociarse a niveles dolomíticos. Otros minerales de la arcilla presentes son esmectitas, caolinita y especialmente illita, esta última muy abundante en algunas muestras.

Finalmente queremos destacar que la presencia de fibrosos de la arcilla en la cuenca del Duero es importante, dada la omnipresencia de estos minerales en las facies Cuesta, motivo del presente trabajo.

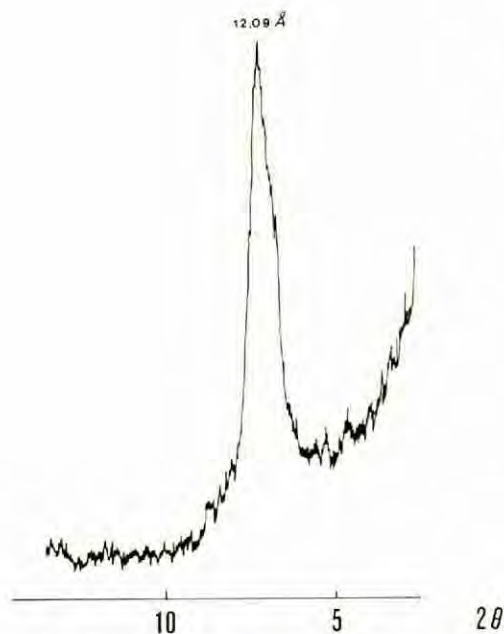


Fig. 7.— Detalle de la reflexión (110) de sepiolita (Muestra D-4-12).

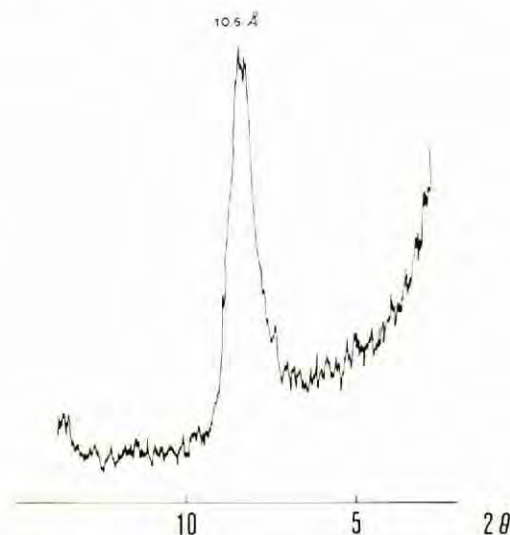


Fig. 8.— Detalle de la reflexión (110) de paligorskita (Muestra D-1-30).

Los porcentajes más altos obtenidos de minerales fibrosos (en la fracción total), han sido: 75% de paligorskita y 30% de sepiolita, valores interesantes desde un punto de vista eco-

nómico, pero con dos graves inconvenientes: a) la complejidad de las facies Cuesta y b) el problema tecnológico que implica el elevado contenido en carbonatos de las muestras.

BIBLIOGRAFIA

- ALONSO, J.J. y GALVAN, J. (1961).— *Nota sobre la existencia de sepiolita en las cuencas del Duero y Ebro*. Bol. Soc. Esp. Hist. Natural. Sección Geología. 59, pp 162-172.
- CASAS SAINZ DE AJA, J.; LEGUEY JIMENEZ, S. y RODRIGUEZ MARTINEZ, J. (1972).— *Mineralogía y sedimentología de los arenales que recubren el terciario entre los ríos Piron y Voltoya (Segovia)*. Est. Geol. Vol. XXVIII. 4-5. pp 287-296.
- GAC, J.Y.; BADAUT, D.; AL-DROUBI, A. y TARDY, Y. (1978).— *Comportement du calcium, du magnésium et de la silice en solution, précipitation de calcite magnésienne, de silice amorphe et de silicates magnésiens au cours de l'évaporation des eaux du Chari (Tchad)*. Sci. Geol. Bull. 31.4, pp 185-193. Strasbourg.
- GARCIA ABBAD, F.J. y REY SALGADO, J. (1973).— *Cartografía del cuaternario y terciario de Valladolid*. Bol. Geol. y Min. T.84.IV. pp 213-227.
- HUERTAS, F.; LINARES, J. y MARTIN VALDI, J.L. (1971).— *Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. I Cuenca del Tajo*. Bol. Geol. y Min. Esp.; 82, pp 534-542.
- LOPEZ AGUAYO, F. y CABALLERO, M.A. (1973).— *Los minerales de la arcilla y su contribución a la diferenciación de facies sedimentarias*. Est. Geol. Vol. XXIX. 2 pp 131-144.
- MILLOT, G.; RADIER, H. y BONIFAS, M. (1957).— *La sedimentation argileuse á attapulгите et montmorillonite*. Bull. Soc. Geol. de Francs 6. t. VII. Fas. 4-5, pp 425-433. Paris.
- ORDOÑEZ, S.; LOPEZ AGUAYO, F. y GARCIA DEL CURA, M.A. (1977).— *Estudio mineralógico de la secuencia litológica de Torresandino (Terciario continental de la Cuenca del Duero)*. Est. Geol. 33, pp 87-92.
- ORDOÑEZ, S.; LOPEZ AGUAYO, F. y GARCIA DEL CURA, M.A. (1980).— *Contribución al conocimiento del sector Centro-Oriental de la Cuenca del Duero. (Sector Roa-Baltanas)*. Est. Geol. 36, pp 361-369.
- ORDOÑEZ, S.; GARCIA DEL CURA, M.A. y LOPEZ AGUAYO, F. (1981).— *Chemical carbonated sediments in continental basins: The Duero basin*. IAS. 2nd. Eur. Mtg. Bologna, 1981. Abstr.
- PETTIJOHN, E.J. (1975).— *Sedimentary rocks*. Harper & Row. 3rd. ed. New York II. 628 p.
- SANCHEZ CAMAZANO, M. y GARCIA RODRIGUEZ, A. (1971).— *Atapulгita y sepiolita en suelos sobre sedimentos calizos de Salamanca. (España)*. An. Edaf. y Agrobiol. 30, pp 357-373.
- TRAUTH, N. (1977).— *Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale tertiaire. (Bassins de Paris, Mormoiron et de Sallinelles Frances, Sbel Ghassoul, Maroc)*. Memoires Serv. Geol., Alsace-Lorraine, 49.

ESTUDIO MINERALOGICO DE UNA VERMICULITA DE OJÉN (MALAGA)

A. JUSTO ERBEZ; J.L. PEREZ RODRIGUEZ y C. MAQUEDA

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Sevilla.
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. Apartado 1052. Sevilla.

ABSTRACT.— A deposit of vermiculite located near Ojén (Málaga) has been studied. The vermiculite is related to fractures in serpentine bodies. The following minerals are associated to vermiculites: dolomite, chlorite, plagioclase feldspar and amphibole. All vermiculite samples contain mica and interstratified mica-vermiculite in low proportion. Also is present a slightly altered mica. It is suggested that the origin of this vermiculite is by alteration of mica.

RESUMEN.— Se estudia un yacimiento de vermiculita situado en el término municipal de Ojén. La vermiculita se encuentra asociada a fracturas dentro de serpentina. Los minerales encontrados en asociación con la vermiculita son: dolomita, clorita, plagioclasa y anfíboles. En todas las muestras de vermiculita se encuentra mica e indicios de interestratificado-mica-vermiculita, estando constituida una de las muestras solamente por mica con indicios de alteración. Se sugiere que la vermiculita se ha formado a partir de la mica preexistente.

1.— Introducción

La geología de la zona donde se encuentra localizado el yacimiento ha sido descrita por Hernández Pacheco (1967), entre otros. Los yacimientos de talco existentes en las proximidades han sido estudiados por RODAS (1978).

El presente trabajo forma parte de un estudio más extenso sobre afloramientos de vermiculita en Andalucía y Badajoz, en el que se pretende aportar datos para el conocimiento de los yacimientos de este mineral en España, así como de sus propiedades físicoquímicas.

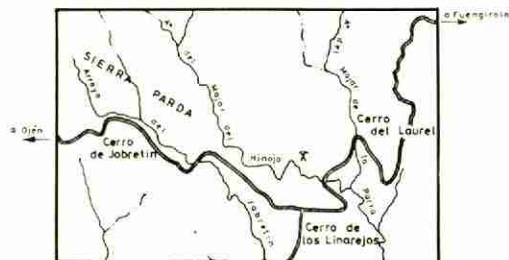
El yacimiento que se presenta ofrece una gran variación en los minerales que acompañan a la vermiculita en los diferentes filones.

2.— Materiales y métodos experimentales

2.1.— Materiales

El yacimiento estudiado se encuentra en las

proximidades de la pista forestal Ojén-Fuengirola, km 13. Está enclavado en el complejo Ultrabásico de la Sierra de la Alpujata. Tiene forma de una excavación de unos 50 m de altura a la que se accede desde el arroyo del Majar del Hinojo mediante un túnel de unos 10 m de longitud por 1'70 m de altura. La vermiculita se presenta generalmente en vetas casi verticales, aunque sin mostrar ningún paralelismo entre ellos, llegando a veces a unirse unas con otras debido precisamente a esa ausencia de orientación preferente de las vetas. Estas encajan en una roca de color oscuro, a la que se ha denominado muestra RC. Esta muestra se altera superficialmente adquiriendo un color celeste.



Mapa 1.— Localización geográfica del yacimiento. Escala 1:100.000.

Veta 1.— Está constituida por paquetes de láminas de aspecto muy homogéneo, con diámetro máximo de las láminas de unos 5 cm. Las láminas (muestra N-1) presentan un color muy oscuro, casi negro, apareciendo entre ellas, aunque en pequeña proporción, unas inclusiones de color blanco (muestra N-1a) (Foto 1).

Veta 2.— Las láminas de vermiculita (muestra N-2) son de color verde y se encuentran recubriendo un mineral de color blanco que presenta a veces un espesor de más de 1 cm (muestra N-2a). (Foto 2).



Foto 1.— Muestras N-1 y N-1a. (x10).

Veta 3.— La vermiculita se presenta rellenando el filón vertical en forma de masas irregulares tanto en tamaño de las láminas como en orientación. Las láminas, de color verde (muestra N-3a), siendo muy marcada la transición entre una y otra.

Al abrir los paquetes de láminas aparecen a veces láminas de contorno exagonal enmarcadas por las incoloras, siendo muy nítido el contacto entre las dos. Rodeando a todo el conjunto se presenta un material fibroso (muestra N-3d). (Foto 3).

Entre los paquetes de láminas aparecen con cierta frecuencia inclusiones de color blanco (muestra N-3b), de aproximadamente 2 mm de espesor las mayores, aunque la gran mayoría se presenta simplemente como una mancha entre las láminas.

En contacto con la vermiculita y la roca de caja aparece un mineral fibroso muy compacto de color verde (muestra N-3c). La parte externa en contacto con la roca de caja aparece teñida con el color celeste característico de la alteración superficial de ésta.

Vetas 4 y 5.— Están formadas por láminas muy limpias de pequeño tamaño.

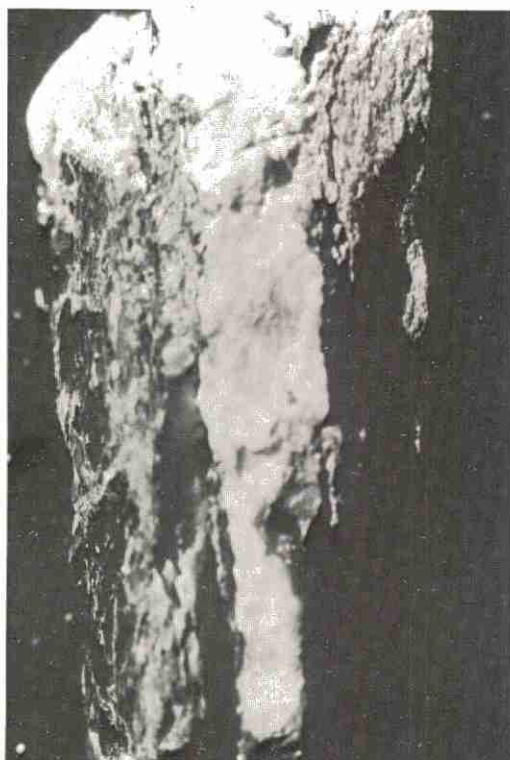


Foto 2.— Muestras N-2 y N-2a. (x4).

En un lateral de la mina se tomaron muestras formadas por paquetes de láminas de color rojo-púrpura muy brillantes, de hasta 5 cm de longitud y 3 cm de espesor (muestra LP).

2.2.— Métodos experimentales

Las vermiculitas se molieron en húmedo en mortero de ágata. De todas ellas se realizaron diagramas de difracción de Rayos X de las muestras naturales, orientadas y sin orientar, saturadas en potasio y calentadas a 110 y 550°C y saturadas con etilenglicol en fase vapor a 80°C. BRINDLEY y BROWN (1980).

De todas las muestras estudiadas se realizaron espectros de infrarrojos en pastilla de bromuro potásico, en la proporción de 1 mg de muestra y 300 mg de KBr. FARNER (1974); VANDER MAREL y BEUTELSPACHER (1976).

Las curvas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (ATG) se obtuvieron simultáneamente en atmósfera estática de aire, empleando alrededor de 40 mg de muestra y una velocidad de calentamiento de 15°C/minuto.

De los diagramas obtenidos por las técnicas

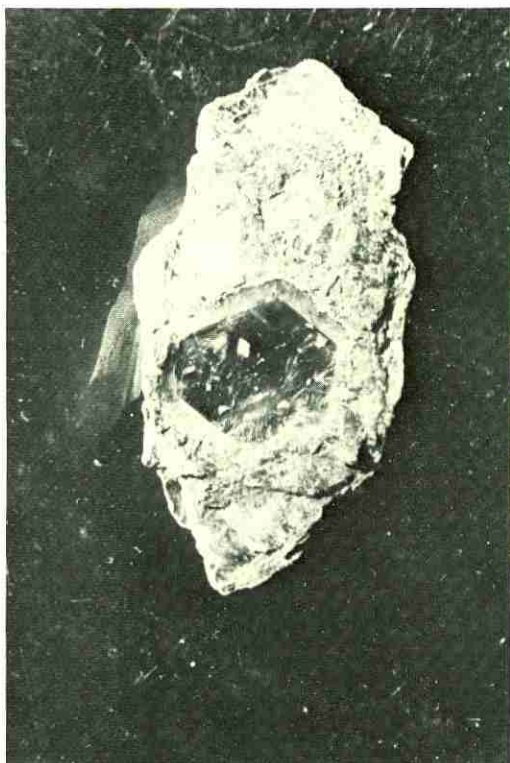


Foto 3. — Muestras N-3, N-3a y N-3d. (x3).

anteriores se dan en las figuras solamente los más representativos o aquellos que presentan alguna característica de interés.

Para el análisis químico las muestras se disgregaron con mezcla sulfonítrica y ácido fluorhídrico. Los elementos se determinaron por Absorción Atómica, excepto el sodio y el potasio que se midieron por fotometría de llama y la sílice que se determinó por colorimetría con molibdato amónico en muestra aparte. Los análisis están referidos a muestra seca a 110°C.

Las capacidades de cambio de las vermiculitas se realizaron saturándolas con acetato amónico 1N a pH = 7, repitiendo el contacto dos veces, lavando y secando a 60°C, valorando el nitrógeno mediante un microkjeldahl. En los líquidos se determinaron los iones cambiables por Absorción Atómica.

Debido al interés que presenta el comportamiento de las vermiculitas saturadas con diferentes cationes, se seleccionó una de ellas y se saturó con disoluciones 1N de Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , y Cu^{2+} y 0'05 N de Rb^+ . Las saturaciones se realizaron cambiando dos veces las disoluciones después de 48 horas de contacto y lavando

finalmente varias veces con agua destilada. Las suspensiones se depositaron sobre portaobjetos y se dejaron secar al aire. Se realizaron diagramas de difracción de Rayos X de las preparaciones secas al aire, calentadas a 110 y 350°C, saturadas con etilenglicol.

3.— Resultados y discusión

Muestra RC.— En la figura 1 se da el diagrama de difracción de Rayos X de la roca en la que encajan todas las vetas de vermiculita. Se realizaron varios diagramas de muestras procedentes de distintas zonas del yacimiento, siendo prácticamente idénticos. La roca presenta las difracciones propias de una serpentina en todos los casos, observándose en algunos una pequeña difracción sobre 14 Å, que después de someter la muestra a diferentes tratamientos resulta ser de clorita. De todas maneras esta presencia de clorita es muy esporádica y siempre en proporción muy pequeña. El espectro de infrarrojos concuerda con el de una serpentina.

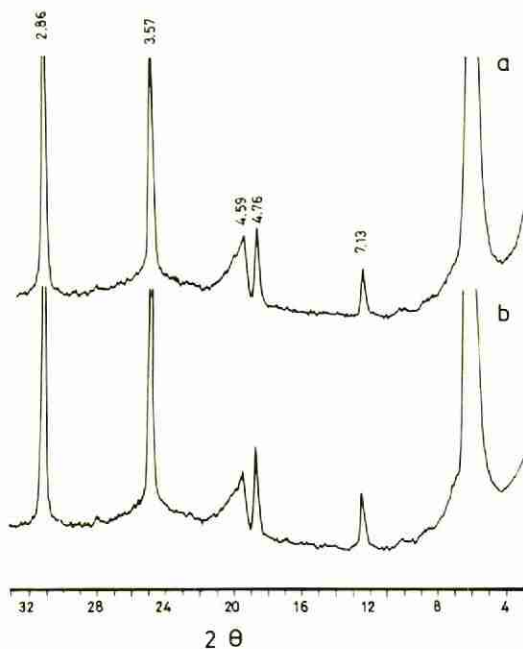


Fig. 1.— Diagramas de difracción de rayos X
a: muestra RC
b: muestra LP

Veta 1.— En la figura 2 se representa el diagrama de difracción de Rayos X orientado de la muestra N-1. El diagrama presenta los espaciados típicos de una vermiculita, apareciendo una pequeña difracción correspondiente a mica

y una inflexión en la zona de 12 Å que corresponde a interestratificados mica-vermiculita. La saturación en potasio y posterior calentamiento a 110 y 550°C revela la inexistencia de clorita, ya que desaparecen las difracciones a 14 y 7 Å. El tratamiento con etilenglicol no produce aumento en el espaciado basal de la vermiculita.

El espectro de infrarrojos presenta las bandas muy anchas, características de la vermiculita.



Fig. 2.— Curvas de ATD y ATG y diagrama de difracción de rayos X de la muestra N-1.

El análisis químico que se da en la Tabla I confirma que se trata de una vermiculita magnésica, con un contenido relativamente alto en Fe y Ni, bastante alto en Ti y muy bajo en K, corroborando este último valor la presencia de mica en muy pequeña proporción.

TABLA I
Análisis químico (%)

	Muestra		
	N-1	N-2	N-2a
SiO ₂	37,57	39,35	43,00
Al ₂ O ₃	15,23	14,32	24,93
Fe ₂ O ₃	9,63	8,32	0,21
TiO ₂	2,42	2,01	0,00
CaO	0,32	0,36	8,98
MgO	20,89	21,24	3,32
Na ₂ O	0,04	0,02	4,11
K ₂ O	0,35	0,01	0,51
Pérd. Calc.	13,35	14,14	8,94
MnO	0,03	0,03	tr
CuO	0,00	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,04	0,04	0,00
ZnO	0,02	0,02	tr
NiO	0,13	0,12	tr
CoO	tr	0,01	0,00
Humedad	6,47	6,39	1,93

Las curvas de ATD y ATG, que se dan en la figura 2 son típicas de vermiculita, apreciándose en la curva de ATD un pequeño efecto endotérmico a 550°C que puede atribuirse a la presencia de una pequeña cantidad de brucita interlamina inapreciable por los Rayos X (MACKENZIE, 1970).

En la figura 3 se representa el diagrama de difracción de Rayos X orientado de la muestra N-1a correspondiente a las inclusiones blancas entre las láminas de vermiculita. De su estudio y de los tratamientos a que se sometió la muestra se deduce que está constituida principalmente por dolomita, con una pequeña proporción de interestratificado mica-vermiculita, y vermiculita.

En la figura 3 se da el espectro de infrarrojos parcial de la muestra N-1a en el que se aprecian claramente las bandas características de la dolomita (1428, 882, 852 y 728 cm⁻¹).

Veta 2.— En la figura 4 se representa el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra N-2 orientada. Las reflexiones son propias de una vermiculita observándose una pequeña difracción correspondiente a mica y otra a interestratificado mica-vermiculita. La saturación con potasio y posterior calentamiento a 110 y 550°C indica que no hay clorita. Al tratar la

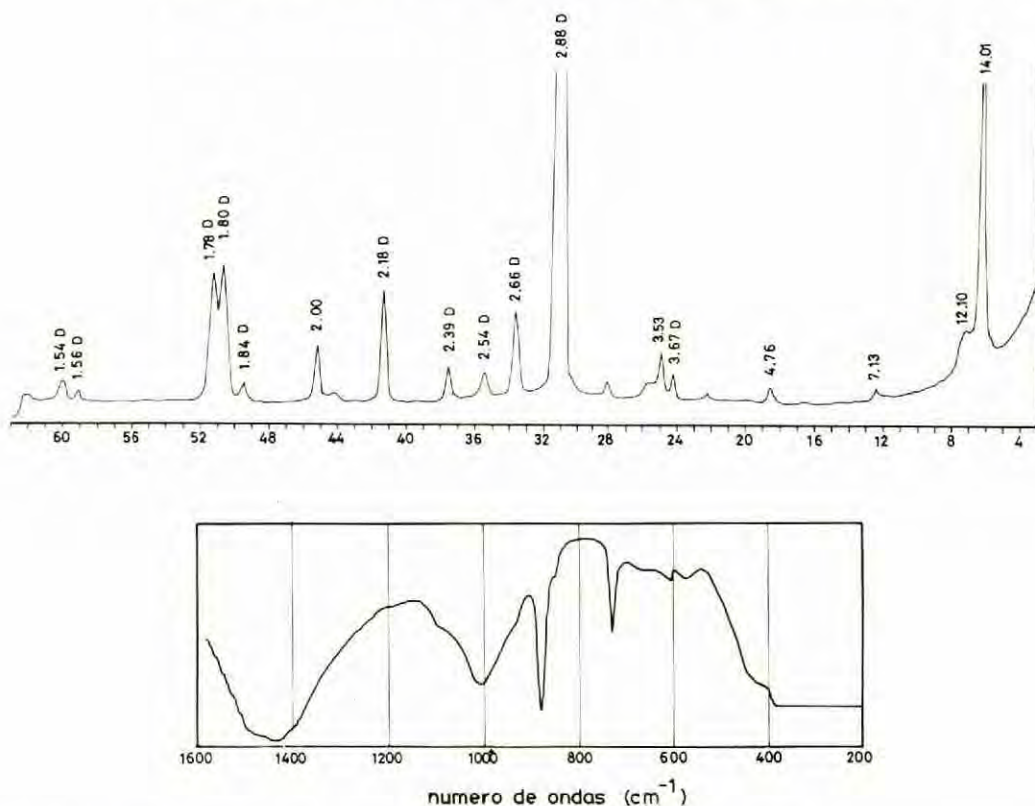


Fig. 3. — Diagrama de difracción de rayos X y espectro de infrarrojos de la muestra N-1a.

muestra con etilenglicol no se aprecia aumento del espaciado basal.

El análisis químico, que se da en la Tabla I, se corresponde con el de una vermiculita magnésica, siendo de destacar la pequeña concentración de potasio. El níquel es el elemento traza que se presenta en mayor proporción.

El diagrama de infrarrojos y las curvas de ATD y ATG, se corresponden con los de una vermiculita magnésica apreciándose en la curva de ATD un efecto endotérmico a 550°C atribuido a la presencia de una pequeña cantidad de brucita interlaminar.

En la figura 4 se da el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra N-2a. De su estudio se deduce que está constituida por feldespatos calcosódicos, apareciendo una difracción muy débil correspondiente a mica.

El análisis químico de la muestra N-2a se da en la Tabla I y confirma que se trata de un feldespato calcosódico, presentándose el potasio en una proporción muy pequeña.

Veta 3. — En la figura 5 se representan los diagramas de difracción de Rayos X de la mues-

tra N-3. El diagrama de la muestra natural, por las posiciones e intensidades de los picos, es típico de una vermiculita, observándose pequeñas inflexiones en las zonas de los 12 y 10 Å en el agregado orientado. De los tratamientos posteriores se deduce que las láminas están constituidas de vermiculita y que contienen una pequeña cantidad de clorita e indicios de mica. La vermiculita tratada con etilenglicol no expande.

De los datos del análisis químico de la muestra N-3 que se da en la Tabla II se deduce un alto contenido en magnesio así como una pérdida de calcinación ligeramente baja, ambos valores debidos a la presencia de clorita. El contenido de níquel es relativamente alto, siendo el de potasio muy bajo.

Las curvas de ATD y ATG de la muestra N-3 se dan en la figura 6 observándose los efectos característicos de la vermiculita y clorita, así como el efecto endotérmico a 550°C similar al que presentaban las muestras de vermiculita anteriormente estudiadas y que se atribuyó a brucita interlaminar.

El diagrama de infrarrojos de la muestra N-3

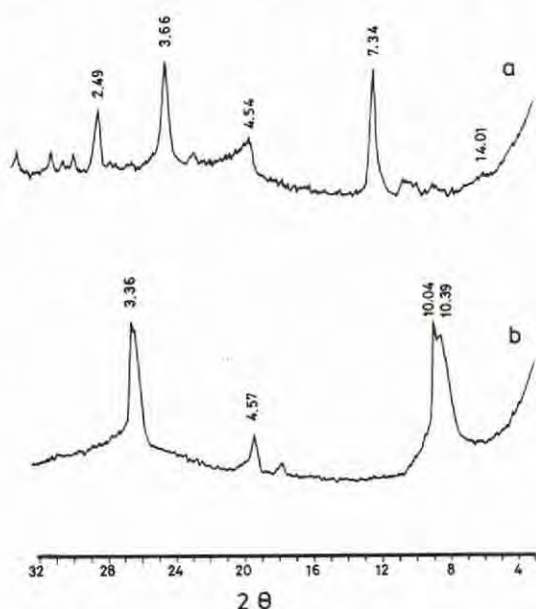


Fig. 4.— Diagramas de difracción de rayos X.

a: muestra N-2a

b: muestra N-2

no permite apreciar la clorita, ya que sus bandas de absorción quedan enmascaradas por las bandas intensas debidas a la vermiculita.

En la figura 7 se representa el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra N-3a, correspondiente a las láminas incolores que rodean a la vermiculita. La posición e intensidad de los picos coincide con el de una clorita. El calentamiento a 550°C y la saturación en potasio están de acuerdo con la presencia de clorita.

El análisis químico de la muestra N-3a se da en la Tabla II confirmando lo deducido por Rayos X de que se trata de una clorita, con bajo contenido en hierro.

En la figura 7 se da el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra N-3d, correspondiente al mineral en contacto con las láminas transparentes. Está constituido principalmente por serpentina y clorita, con una pequeña proporción de anfíboles.

De la muestra N-3b, correspondiente a las inclusiones interlaminares de color blanco, se da su diagrama de difracción de Rayos X en la figura 5. De su estudio y de los tratamientos a que fue sometida la muestra se deduce que está constituida por serpentina y clorita, con algo de mica muy alterada, ya que todas las veces que se repitió el diagrama con diferentes muestras solamente aparecía una banda centrada en 10 \AA .

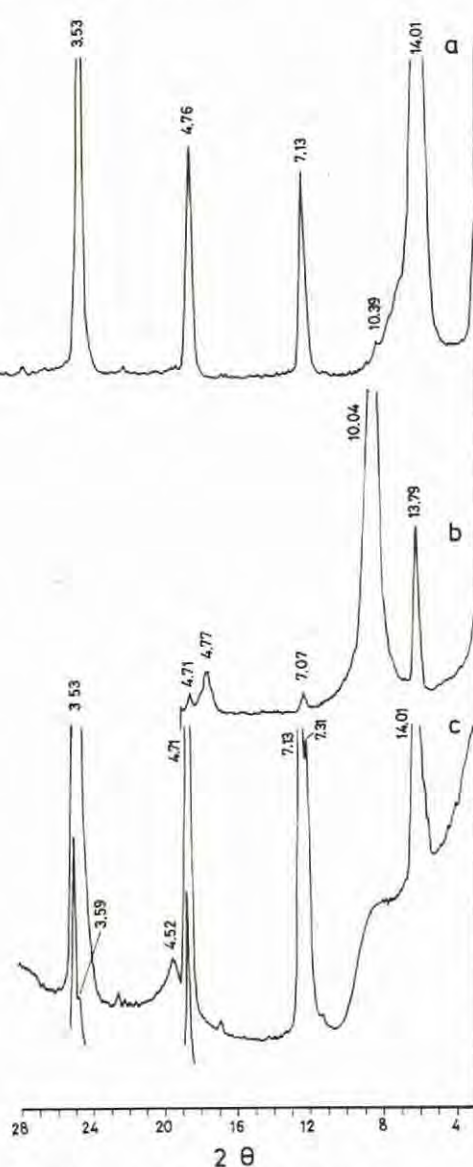


Fig. 5.— Diagramas de difracción de rayos X.

a: muestra N-3

b: muestra N-3, sat. K^+ , 550°C

c: muestra N-3b

En la figura 7 se representa el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra N-3c, la cual está constituida por anfíboles, con una pequeña cantidad de clorita y serpentina.

El análisis químico de la muestra N-3c se da en la Tabla II y concuerda con el resultado obtenido por Rayos X; siendo ésta la muestra que da el contenido más alto en cromo de todas las estudiadas.

TABLA II
Análisis químico (%)

	Muestra		
	N-3	N-3a	N-3c
SiO_2	41,81	34,70	52,13
Al_2O_3	15,27	16,54	6,99
Fe_2O_3	6,38	3,80	6,66
TiO_2	2,13	tr	0,21
CaO	0,24	tr	8,94
MgO	21,97	26,38	19,86
Na_2O	0,01	0,25	1,05
K_2O	0,01	0,00	0,09
Pérd. Calc.	11,36	17,51	3,70
MnO	0,03	nd	0,09
CuO	0,00	nd	0,00
Cr_2O_3	0,05	nd	0,19
ZnO	0,01	nd	tr
NiO	0,12	nd	0,09
CoO	0,01	nd	tr
Humedad	6,45	2,08	0,68

TABLA III
Análisis químico (%)

	Muestra		
	N-4	N-5	LP
SiO_2	42,44	44,80	45,10
Al_2O_3	14,85	11,08	14,04
Fe_2O_3	8,27	7,44	7,72
TiO_2	2,26	2,15	3,00
CaO	0,48	0,00	0,00
MgO	20,70	20,69	17,35
Na_2O	0,04	0,03	0,54
K_2O	0,03	0,03	0,48
Pérd. calc.	10,75	12,68	3,25
MnO	0,03	0,03	0,03
CuO	0,00	0,00	0,00
Cr_2O_3	0,03	0,03	0,03
ZnO	0,02	tr	0,01
NiO	0,11	0,11	0,12
CoO	0,01	tr	tr
Humedad	7,10	8,34	0,59

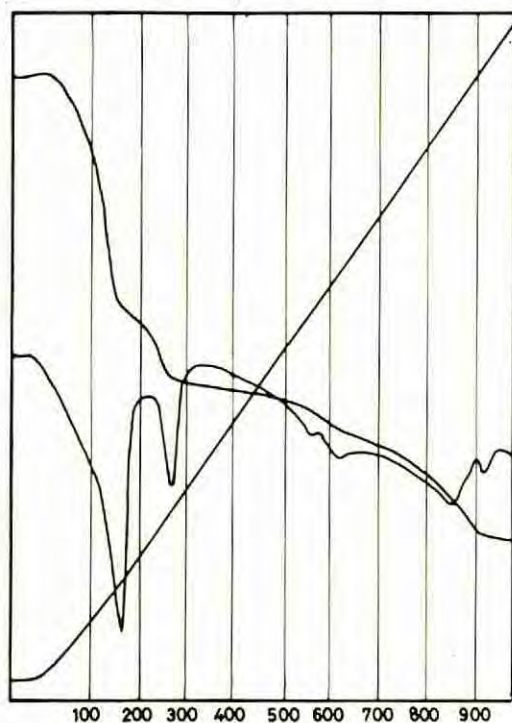


Fig. 6. - Curvas de ATD y ATG de la muestra N-3.

Vetas 4 y 5. - En la figura 8 se dan los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras orientadas N-4 y N-5, correspondiendo por la posición e intensidad de los picos a dos vermiculitas muy puras, apareciendo solamente una pequeña banda en la zona correspondiente a la mica. La saturación con potasio y posterior calentamiento a 110 y 550°C indica que ninguna de las dos muestras contiene clorita.

Los diagramas de infrarrojos presentan las bandas características de vermiculita.

En las curvas de ATD es de destacar en ambos casos el pequeño pico endotérmico sobre 550°C, que, al igual que en los casos anteriores, puede atribuirse a la presencia de brucita interlamina en pequeña proporción.

Los análisis químicos de las muestras N-4 y N-5 que se dan en Tabla III, son propios de vermiculitas magnésicas, presentando como en todos los casos anteriores un contenido relativamente alto de níquel y muy bajo de potasio.

Del material laminar tomado en un lateral de la mina, muestra LP, se da su diagrama de difracción de Rayos X en la figura 1. Hay que destacar la presencia de dos difracciones, a 10'39 y 10'04 Å, correspondiendo el resto de las difracciones con una flogopita. Esta doble difracción aparece siempre que se hace el diagrama de la muestra sin orientar, apareciendo como un hombro la de 10'39 Å cuando se hace

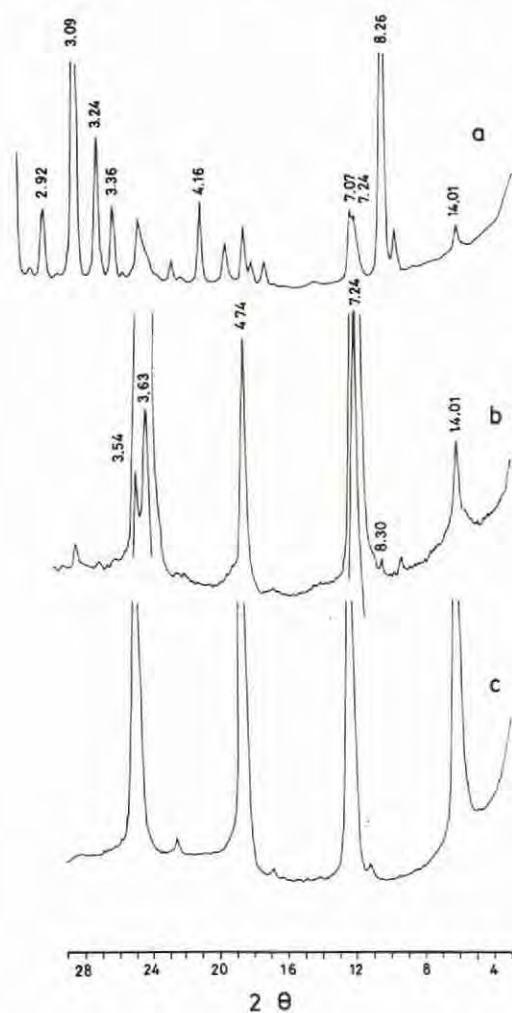


Fig. 7.— Diagramas de difracción de rayos X.

a: muestra N-3c

b: muestra N-3d

c: muestra N-3a

el diagrama orientado. Al tratar la muestra con potasio y calentar a 110 y 550° C los dos picos se confunden en uno solo a 10'04 Å. Al tratar la muestra natural con etilenglicol no se observa desplazamiento de ninguno de los picos hacia espaciados superiores.

En la Tabla III se da el análisis químico de la muestra LP concordando sus valores con el de una flogopita.

En la Tabla IV se dan las capacidades de cambio y los iones cambiables de las diferentes muestras de vermiculita estudiadas. Sus valores concuerdan con los que presentan las vermiculitas con valores de densidad de carga media.

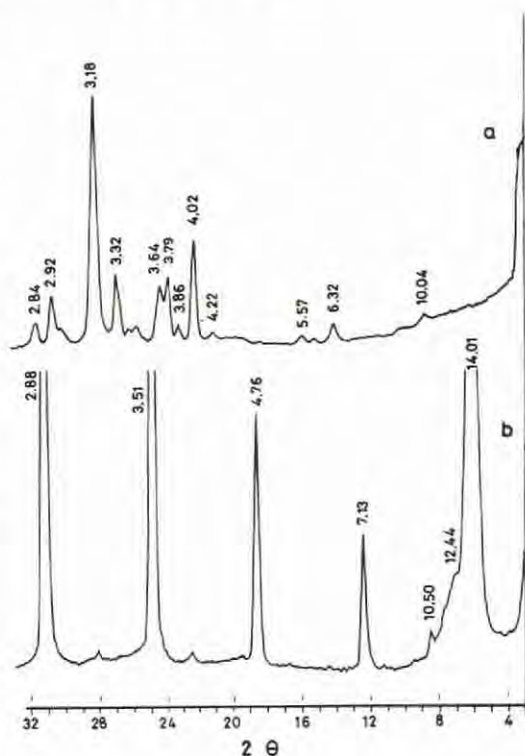


Fig. 8.— Diagramas de difracción de rayos X.

a: muestra N-4

b: muestra N-5

TABLA IV

Datos de capacidad de cambio y cationes cambiables de las vermiculitas

	Muestra				
	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
Capacidad de cambio (meq/100 g)	127	134	126	134	132
Cationes de cambio (meq/100 g)					
Mg ⁺⁺	117	129	108	130	126
Ca ⁺⁺	5	4	6	5	3

En la Tabla V se dan los espaciados basales que presenta la vermiculita N-1 saturada en distintos cationes y sometida a los siguientes tratamientos: seca al aire, calentada a 110 y 350°C y saturada con etilenglicol. Las muestras calentadas se mantuvieron al aire durante dos horas, después de enfriadas, antes de realizar los diagramas. Los valores que aparecen coinciden con los de la bibliografía (BROWN, 1961).

TABLA V

Datos de difracción de la muestra N-1 (Espaciado de la reflexión 001)

	Li	Na	K	NH ₄ ⁺	Rb	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Co	Ni	Cu
Seca al aire	12,5	12,6	10,5	11,3	11,5	14,2	14,5	14,2	12,4	14,1	14,2	14,1	12,1
110 ^o C	12,2	12,2	10,5	11,0	11,3	14,1	14,5	12,1	11,0	11,4	14,1 12,6	13,8	11,5
350 ^o C	12,2	10,2	10,04	10,5	10,7	13,6	10,4	11,7 10,6	10,4	10,1	10,6	10,4	10,8
E.G.	15,2	12,9	10,5	11,5	11,5	14,2	15,4	15,7 13,6	16,1	15,7	14,2	13,8	13,4

Teniendo en cuenta que todas las vermiculitas estudiadas contienen mica, bien como indicio o fácilmente detectable por los Rayos X, así como la presencia de interestratificados mica-vermiculita, muy claramente en algunos casos como en la muestra N-1a, y la facilidad de alteración de la flogopita a vermiculita (DEER y col., 1962), se puede considerar la vermiculita formada por alteración de flogopita.

Determinar así la alteración ha sido debida a un proceso hidrotermal o supergénico es difícil ya que hay pruebas de ambos. Teniendo en cuenta las características de los minerales que constituyen el yacimiento, y de acuerdo con BASSET (1959, 1963) y VELASCO y col. (1981), puede postularse un proceso de alteración supergénica de la flogopita a vermiculita.

BIBLIOGRAFIA

- BASSET, W.A. (1959).— *Origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana*. Am. Mineral. 44. 282.
- BASSET, W.A. (1963).— *The geology of vermiculite occurrences*. Clays Clay Min. 10. 61.
- BRINDLEY, G.W. y BROWN, G. (1980).— *Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society, London.
- BROWN, G. (1961).— *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society, London.
- FARMER, V.C. (1974).— *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London.
- HERNANDEZ PACHECO, A. (1967).— *Estudio petrográfico y geoquímico del macizo ultramáfico de Ojén (Málaga)*. Est. Geol. 23. 85-143.
- MACKENZIE, R.C. (1970).— *Differential Thermal Analysis, Vol. 1*. Academic Press, London.
- RODAS, M. (1978).— *Estudio mineralógico y genético de los yacimientos de talco de la serranía de Ronda (Málaga)*. Tesis Doctoral. Madrid.
- VAN DER MAREL, H.W. y BEUTELSPACHER, H. (1976).— *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, London.
- VELASCO, F.; CASQUET, C.; ORTEGA HUERTAS, M. y RODRIGUEZ GORDILLO, J. (1981).— *Indicio de vermiculita en el skarn magnésico (aposharn flogopítico) de la Garranchosa (Santa Olalla, Huelva)*. Soc. Esp. Mineralogía, Vol. 2. 135-139.

NATROJAROSITA EN LAS HEMIPELAGITAS DE LA FORMACION FARDES (CRETACEO, CORDILLERAS BÉTICAS)

A. LOPEZ GALINDO*; E. SEBASTIAN PARDO*; M. SANCHEZ VIÑAS**
y M. ORTEGA HUERTAS*

* Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

** Dpto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

ABSTRACT.— In the hemipelagites of the "Formación Fardes", natrojarosite and other secondary sulphates appear. Their chemical and mineralogical characterization is considered in this paper.

Pyrite oxidation is responsible for the presence of the Fe^{3+} and SO_4^{2-} ions and the Na^+ ion—needed for natrojarosite formation—is furnished by halite and montmorillonite.

RESUMEN.— En las hemipelagitas de la Formación Fardes se ha detectado la presencia de natrojarosita y otros sulfatos de origen secundario, cuya caracterización química y mineralógica se aborda en este trabajo.

La piritita, por oxidación, aporta los iones Fe^{3+} y SO_4^{2-} y la halita y montmorillonita el Na^+ necesario para la formación de la natrojarosita.

Introducción

En el curso de investigaciones mineralógicas (SEBASTIAN et al., 1982; LOPEZ GALINDO et al., 1982; COMAS et al., 1982) realizadas en los Miembros I y II de la Formación Fardes, se ha detectado la existencia de niveles discontinuos de sulfatos, constituidos mayoritariamente por natrojarosita, cuya caracterización química y mineralógica se aborda en este trabajo.

La Formación Fardes fue definida en el tercio central de la Zona Subbética por COMAS (1978). Se trata de una formación cretácea, constituida mayoritariamente por facies pelágicas-hemipelágicas de naturaleza carbonatada-arcillosa en la que se intercalan diferentes litologías calizas.

En concreto, el Miembro I de dicha Formación consta fundamentalmente de argilitas y margas arcillosas verdes, con intercalaciones carbonatadas. En el Miembro II predominan los conglomerados y olistostromas.

COMAS (1978) interpreta el ámbito de sedimentación—de acuerdo con la asociación y organización de las facies turbidíticas— del siguiente modo: el Miembro I, refleja fundamentalmente la sedimentación "autóctona" en áreas esporádicamente alcanzadas por corrientes de turbidez; el Miembro II, se acumuló en ámbitos proximales de talud.

De esta forma, debe resaltarse que la mayor proporción de hemipelagitas (1) en esta Formación corresponde al Miembro I, disminuyendo su volumen progresivamente, en los Miembros II y III.

Localización

El afloramiento estudiado se encuentra situado en la Hoja núm. 971, escala 1:50.000 del M.T.N. En la Figura 1 se esquematiza su entorno geológico, según cartografía de COMAS (1978).

Resultados

Mineralogía de las hemipelagitas

La interpretación genética y el significado geológico de la natrojarosita y otros sulfatos encontrados en esta Formación, habrán de establecerse tras el análisis mineralógico de la sucesión estratigráfica en la que han sido detectados. Ello ha motivado el estudio de un conjunto de muestras distribuidas en los Miembros I y II, cuya disposición se esquematiza en la Figura 2.

Tanto la muestra total como las fracciones (menor de 2 micras, 2-20 micras y menor de 20 micras) han sido estudiadas por difracción de

(1) Hemipelagita, en cuanto a su composición, responde a las denominaciones de BERGER (1974) y JENKYN (1978).

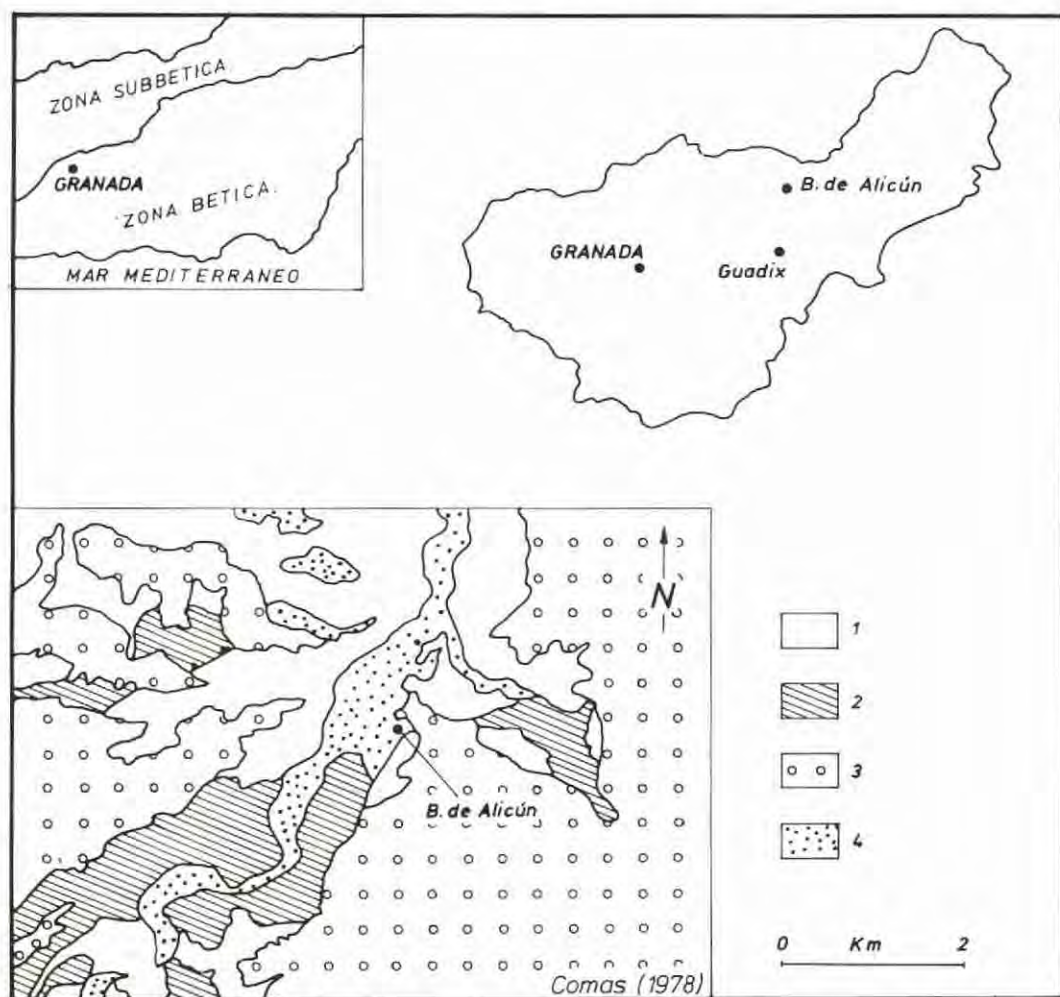


Fig. 1.— Localización geográfica y geológica: 1. Materiales orogénicos de otras Formaciones; 2. Formación Fardes; 3. Materiales plio-cuaternarios; 4. Cuaternario.

rayos X. En el análisis cuantitativo se han utilizado los siguientes poderes reflectantes (Tabla I).

Los resultados obtenidos del estudio cualitativo y cuantitativo se resumen en la Tabla II. Otros minerales, no indicados en dicha tabla, son: barita, pirita y goethita.

La Figura 2 esquematiza la variación mineralógica cuantitativa en sentido vertical.

Es claro que la hemipelagita está constituida esencialmente por una fase detrítica de tamaño de grano variable: cuarzo, feldespatos y minerales de la arcilla. Los carbonatos (calcita y dolomita) no siempre están presentes; cuando existen sus proporciones —en general— no exceden el 10%. El significado de la fase carbonatada está ampliamente discutido en los trabajos de COMAS (1978) y COMAS et al. (1982). Es

constante la presencia de otros minerales, aunque en pequeñas cantidades, como son: yeso y halita.

Las variaciones cuantitativas son escasas y no puede establecerse un criterio de validez general para toda la sucesión estratigráfica. Quizá destacar la vinculación de las mayores proporciones de yeso a los niveles próximos al de natrojarosita, en el Miembro II de la Formación.

En relación con los minerales de la arcilla, las hemipelagitas están integradas fundamentalmente por montmorillonita, con una proporción media del 57%. Además, existen illita y paligorskita en porcentajes medios del 24 y 19 respectivamente. Excepcionalmente, se detecta la presencia de clorita y caolinita, en cantidades próximas al 5%.

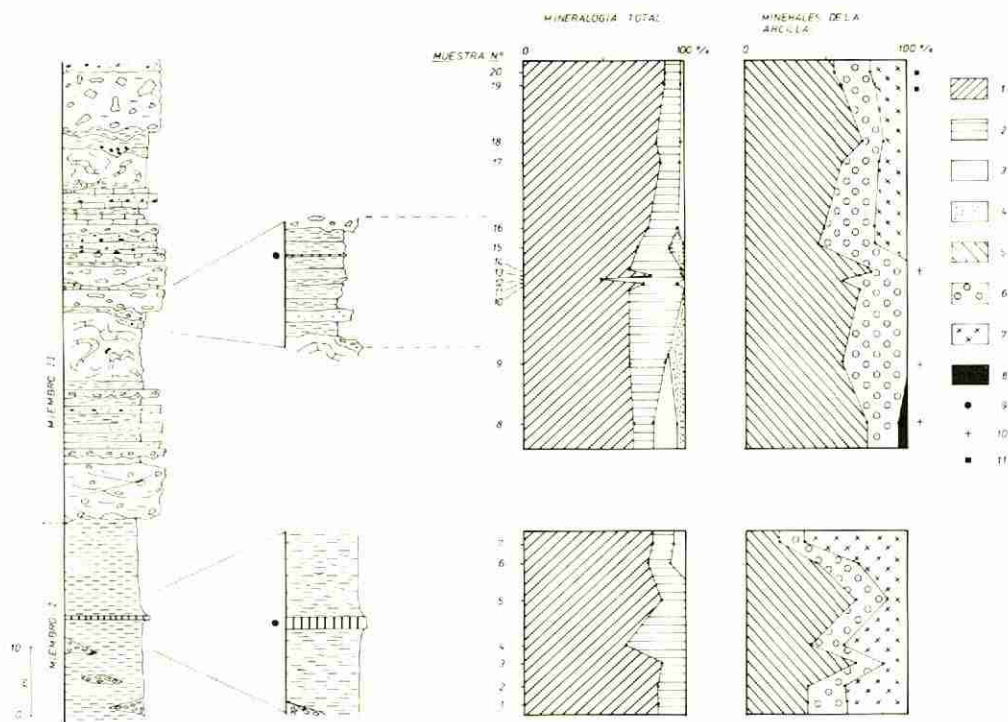


Fig. 2.— Evolución cualitativa y cuantitativa de los minerales en la secuencia estudiada: 1. Minerales laminares; 2. Cuarzo + Feldespatos; 3. Calcita + Dolomita; 4. Yeso; 5. Montmorillonita; 6. Iilita; 7. Paligorskita; 8. Clorita; 9. Nivel de natrojarosita; 10. Indicios de paligorskita; 11. Indicios de clorita.

Las variaciones cuantitativas de los minerales de la arcilla, en la sucesión estratigráfica, puede

fuente condicionaría, de forma sustancial, la presencia de iilita/clorita o de paligorskita/montmorillonita, respectivamente. El predominio de un tipo de alteración, en un momento dado, podría explicar —por ejemplo— la inexis-

TABLA I

Poderes reflectantes empleados en el estudio cuantitativo

MINERAL	ÍNDICE REFLECTANTE	REFLEXIÓN %	REFERENCIAS
Diamonios	0,47	4,45	Schultz (1964)
Cuarzo	1,50	3,55	Beadley (1961, 1961)
Feldespatos	1,00	2,18	Schultz (1964)
Calcita	1,00	3,03	Schultz (1964)
Dolomita	1,00	2,44	Schultz (1964)
Montmorillonita	4,00	17,00	Barabona (1974)
Iilita	1,00	8,92	Schultz (1964)
Clorita	2,00	7,13	Barabona (1974)
Paligorskita	0,67	10,50	Schultz (1964)

interpretarse como el reflejo de su génesis y de las condiciones de depósito de las hemipelagitas. Así, la sedimentación hemipelágica representa —en este caso— dos tipos de componentes minerales. Uno, probablemente relacionado con material volcánico y otro constituido por minerales posiblemente neoformados y/o de transformación.



Foto 1.— Nivel de natrojarosita en las hemipelagitas del Miembro I de la Formación Fardes.

tencia de paligorskita (en cantidades superiores al 5%) en la base del Miembro II de la Formación.

La alteración física o química sobre el área

TABLA II

Análisis mineralógico cualitativo y cuantitativo (expresado en %)

MUESTRA Nº	MINERALOGIA TOTAL				MINERALES DE LA ARCILLA				
	M.L.	Q + Fd	Caleita	Otros	Montmor.	Ilita	Palig.	Caol.	Clorita
20	88	10	<5	-	55	20	18	5	-
19	88	9	<5	Dol. <5	60	20	14	6	-
18	84	11	5	-	72	12	16	-	-
17	86	13	<5	-	60	22	18	-	5
16	78	14	7	Dol. <5	48	34	18	-	-
15	70	19	-	Yeso 11	44	36	20	-	-
14	66	33	-	Yeso <5	76	24	-	-	-
13	77	20	-	Yeso <5	78	17	5	-	-
12	47	53	-	-	70	30	-	-	-
11	74	25	<5	-	60	40	-	-	-
10	64	36	-	-	70	30	-	-	-
9	64	23	-	Yeso 9 Dol. <5	60	34	5	-	6
8	67	13	14	Yeso <5 Dol. <5	76	24	5	-	-
7	79	12	-	Dol. 9	21	15	64	-	-
6	76	14	10	Yeso, Halita	43	27	30	-	-
5	83	17	<5	-	68	19	13	-	-
4	61	39	-	Halita	39	19	42	-	-
3	87	13	-	Halita	69	17	14	-	-
2	82	14	<5	Halita	37	22	41	-	-
1	83	16	<5	Halita	37	25	38	-	-

M.L. = Minerales Laminares Q = Cuarzo Fd = Feldespatos
 Montmor. = Montmorillonita Palig. = Paligorskita Caol. = Caolinita
 Dol. = Dolomita

La relación de estos niveles con los de pelitas turbidíticas y el análisis comparado de su mineralogía han sido estudiados por COMAS et al. (1982).

Niveles con natrojarosita. Caracterización

La natrojarosita aparece en los Miembros I y II de la Formación Fardes, según la disposición esquematizada en la Figura 2.

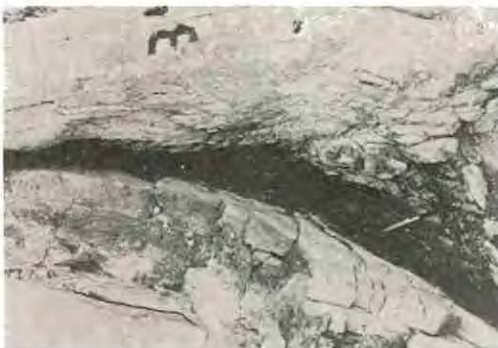


Foto 2.- Nivel de hemipelagita, con natrojarosita y materia orgánica, intercalado en las turbiditas del Miembro II de la Formación Fardes.



Foto 3.- Nódulo de natrojarosita y yeso.

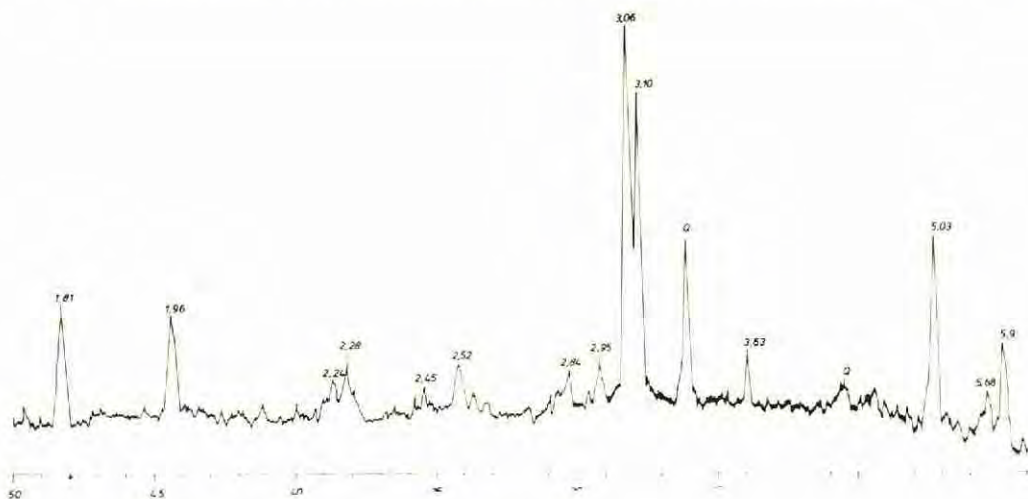


Fig. 3.— Difractograma de una muestra con natrojarosita y cuarzo.

Se presenta en niveles delgados, discontinuos, de color amarillento, dispersos en las grandes masas de hemipelagitas del Miembro I (Fotografía 1) o constituyendo cuerpos nodulares como se muestra en la Fotografía 2.

Otras veces aparece en los delgados niveles de hemipelagitas, intercalados en la sucesión turbidítica del Miembro II (Fotografía 3). En estos casos el mineral constituye costras extremadamente delgadas y muy delezables.

Los minerales asociados a la natrojarosita son los siguientes: sideronatríta, yeso, halita, cuarzo, parabutlerita en el Miembro I; goethita, cuarzo, yeso, minerales de la arcilla, en el Miembro II. Esporádicamente está presente la materia orgánica formando pequeños niveles de escasa continuidad lateral (Fotografía 3).

La identificación de la natrojarosita se ha realizado por Difracción de rayos X. En la Figu-

ra 3 se incluye el difractograma de uno de los niveles estudiados.

En la Figura 4 se representa las curvas de Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG), obtenidas en las siguien-

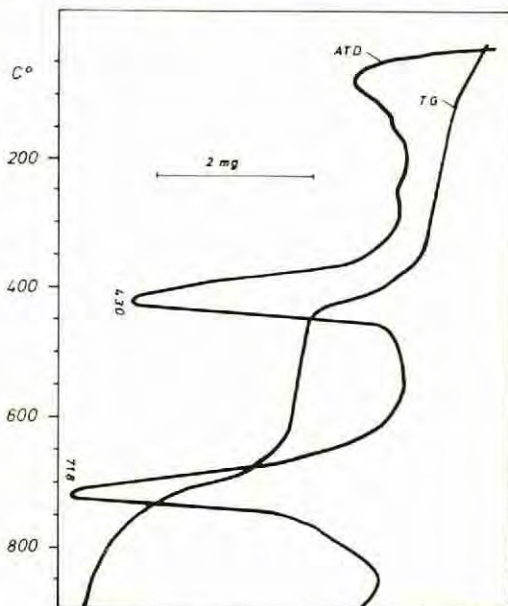


Fig. 4.— Curvas de ATD y TG de una muestra de natrojarosita.



Foto 4.— Nódulo de pirita. La Figura 6 corresponde a esta misma muestra.

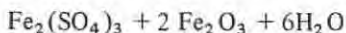
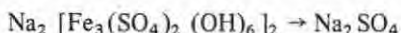
tes condiciones instrumentales: velocidad de calentamiento, 20°/minuto; límite de temperaturas, 35-900°C; TG realizado en atmósfera es-

tática con un flujo de 100 ml.mm^{-1} de aire puro. La cantidad de muestra empleada ha sido de 15,56 mg.

La curva de ATD presenta dos efectos endotérmicos importantes y bien definidos, a 430°C y a 718°C , correspondientes al proceso de deshidroxilación y a la pérdida parcial de SO_3 , respectivamente (MACKENZIE, 1970).

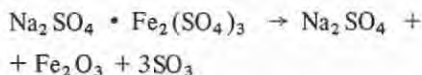
En concreto, según las hipótesis de BALENZANO y DI PIERRO (1981) se puede indicar que:

a) En el endotérmico a 430°C , la natrojarosita pierde $6\text{H}_2\text{O}$, según la reacción:



La pérdida de peso, en nuestro caso, según se desprende de la curva de TG es 10,34%.

b) A temperatura más elevada comienza la pérdida de SO_3 del compuesto $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, apareciendo un efecto endotérmico a 718°C correspondiente a la reacción:



La pérdida de peso detectada, en el caso presente, es del 14,61%.

Algunos autores (ABBATICCHIO et al., 1977) piensan que la pérdida de SO_3 se realiza a través de una serie de reacciones intermedias.

c) Los efectos exotérmicos insinuados en la zona de 500°C pueden deberse a la cristalización de Fe_2O_3 producido en la reacción indicada para el endotérmico de 430°C y —en definitiva— a la presencia de hidróxidos y óxidos de hierro. El efecto enmascarante de los dos grandes endotérmicos impiden la visualización de los exotérmicos mencionados y su coincidencia con las temperaturas reseñadas en la bibliografía (MACKENZIE, 1970).

El espectro infrarrojo (Figura 5) es característico de minerales de la serie alunita-jarosita (FARMER, 1974). En concreto, coincide con los datos proporcionados por MOENKE (1962, 1966) para la jarosita.

Análisis químico y fórmula estructural. La muestra ha sido analizada previa eliminación del agua a 110°C . Se ha determinado, en ella, el resto insoluble en ClH 1:1, correspondiente a la presencia de cuarzo, que ha representado una proporción del 16,89%. Deducido ese valor, los porcentajes obtenidos para los elementos: Fe (determinado volumétricamente con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ previa reducción con Cl_2Sn), Al, Na y K (deter-

minados por absorción atómica), para el SO_4^{2-} (determinado por gravimetría) y para la pérdida de peso por calentamiento a 550°C durante una hora, han sido los siguientes:

	%
Na	1,68
K	0,35
Fe	35,02
Al	0,57
SO_4^{2-}	31,15
Pérdida de peso	31,15

Basándonos en el contenido de Na y K, elementos propios de la natrojarosita, se ha ajustado la fórmula mineralógica. Se comprueba que existe exceso de hierro y —en menor pro-

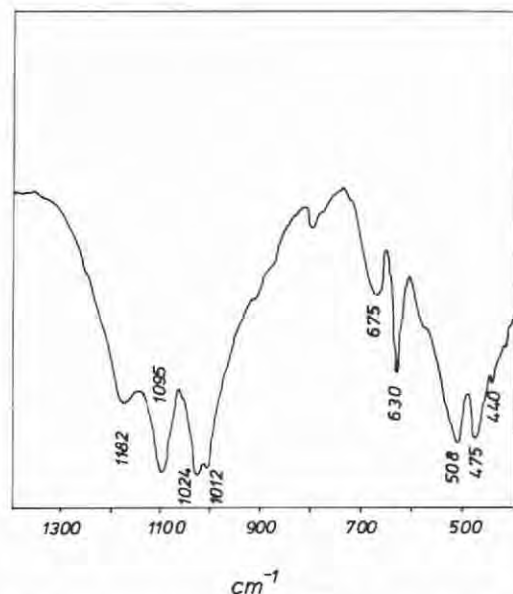
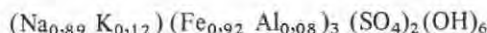


Fig. 5.— Espectro de infrarrojos de la natrojarosita estudiada.

porción— de SO_4^{2-} . Cabe pensar que el exceso de hierro se encuentra no sólo como óxido y/o hidróxido, sino también es previsible que esté en forma de sulfato.

Por otra parte, la existencia de Ca —en una proporción del 0,60%— indicaría la presencia de algún resto de yeso.

De acuerdo con las consideraciones que anteceden, la fórmula deducida para la natrojarosita es la siguiente:



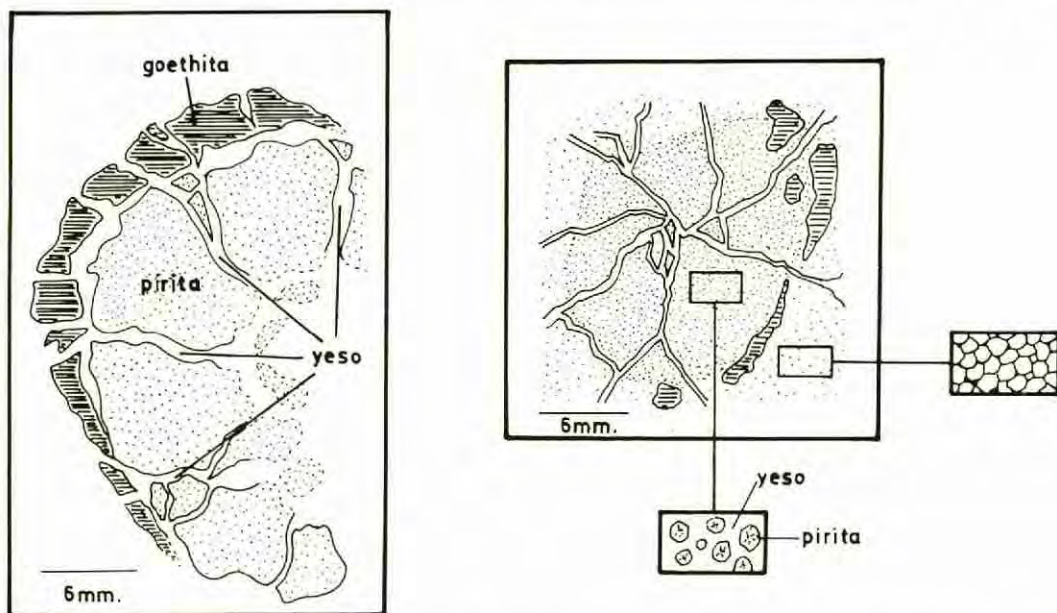


Fig. 6.— Esquema de un nódulo de pirita. Estudio realizado por microscopía de luz reflejada y transmitida.

Discusión de los resultados y conclusiones

Parece conveniente comenzar la discusión de los resultados obtenidos considerando, siquiera sea brevemente, la improbabilidad de que la natrojarosita estudiada sea de origen sedimentario por precipitación.

El análisis de las asociaciones minerales presentes permite concluir la inexistencia de relación entre la natrojarosita y el resto de los minerales, en concreto los minerales de la arcilla. Así, de los trabajos de McANDREW et al. (1975), MENENDEZ et al. (1977), LOPEZ AGUAYO et al. (1977), etc., se deducen una condiciones de formación para la natrojarosita en las que determinados minerales serían inestables. Tal sería el caso de la illita, mineral abundante en la sucesión estudiada sin que se observen cambios cuali y/o cuantitativos importantes en relación con su proximidad o no a los niveles en los que aparece natrojarosita.

Contrariamente, la caolinita —mineral compatible con la presencia de natrojarosita (RAHMAHASDAY, 1968; LOPEZ AGUAYO et al., 1977) ha sido detectada muy ocasionalmente (en el techo del Miembro II de la Formación Fardes) y —en cualquier caso— sin conexión con la natrojarosita.

Por otra parte, la sistemática y abundante presencia de montmorillonita, mineral poco estable en las condiciones de formación de la natrojarosita, debe interpretarse como un factor

que avala la inexistencia de relación genética entre los minerales de la arcilla y la natrojarosita.

Sin embargo, el origen secundario de la natrojarosita (mediante procesos de oxidación de minerales primarios de hierro, a partir de soluciones hidrotermales, por la acción de soluciones supergénicas ricas en Fe^{3+} , SO_4^{2-} y álcalis, o por cualquier otro mecanismo) propuesto como esquema general por numerosos autores (WARSHAW, 1956; BROPHY et al., 1962; BROPHY y SHERIDAN, 1965; PALACHE et al., 1966; ALAIMO y FERLA, 1975; ABBA-TICCHIO et al., 1977, etc.) es coherente con la asociación mineral encontrada por nosotros y con la disposición que la natrojarosita muestra en el campo.

En efecto, la natrojarosita aparece en pequeños lentejones discontinuos (Fotografía 1) o en cuerpos de tendencia nodular (Fotografía 3), siempre asociada a otros minerales secundarios (yeso, sideronatrita, parabutlerita) en zonas con claros indicios de alteración. En diversos puntos puede apreciarse que el yeso rellena pequeñas venas que cortan oblicuamente a la estratificación.

Recordemos, además, que entre los minerales que aparecen en las hemipelagitas están la pirita y la goethita. En concreto, pues, para la natrojarosita estudiada, se propone un esquema genético a partir de la pirita mediante un proceso de oxidación. Así lo atestigua la naturaleza casi ferrífera de la natrojarosita y la presencia

de goethita que representa el último estadio de oxidación del hierro de la pirita.

El proceso puede formularse del siguiente modo. La natrojarosita se ha formado como producto de una simple reacción producida cuando los iones SO_4^{2-} y Fe^{3+} —originados tras la oxidación de la pirita— han contactado o reaccionado con iones sodio. El hierro ha sido transportado al estado de ión complejo hidrolizable $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$.

La inalterabilidad de la arcilla circundante (es decir, la hemipelagita) excluye que el sodio, necesario para la formación de la natrojarosita, derive de la reacción del ácido sulfúrico (proveniente de la oxidación de la pirita) con los minerales de la arcilla. Es fácil suponer, en nuestro caso, que el sodio ha sido suministrado por los minerales de la arcilla (montmorillonita, esencialmente) y—sobre todo— proviene de iones sodio existentes en el medio de depósito como demuestra la presencia de halita en el Miembro I de la Formación Fardes (véase Tabla II).

Por tanto, la pirita—por oxidación— suministra los iones Fe^{3+} y SO_4^{2-} , y la montmorillonita y halita los iones sodio. En este proceso secundario de oxidación se ha originado también el yeso.

No es necesario invocar la acción de soluciones circulantes que—además de aportar sodio, potasio y aluminio— fuesen los principales responsables de la oxidación de la pirita o, al menos, favorecedoras de la actuación eventual de procesos exógenos.

No se considera probable que una parte de la natrojarosita sea producto de una simple precipitación de aguas circulantes, provenientes del lavado de yeso, que arrastran Fe^{3+} (producto de la disolución parcial de hidróxidos de hierro) en forma de ión complejo hidrolizable y Na^+ procedente de la montmorillonita.

En el caso que nos ocupa (hemipelagitas de naturaleza esencialmente esmectítica) el hecho de que la natrojarosita se encuentra más o menos dispersa, puede explicarse admitiendo una mayor y más prolongada difusión de la pirita o, más probablemente, una cierta dispersión de la natrojarosita (una vez formada), como consecuencia de pequeños movimientos tectónicos y deslizantes frecuentes en las masas arcillosas.

Establecida la hipótesis genética para la natrojarosita a partir de la oxidación de pirita, veamos las características de este mineral. La pirita ha sido detectada en el Miembro I de la Formación Fardes, constituyendo nódulos de forma ovoide (Fotografía 4), que han debido formarse, a partir de pirita dispersa, durante la etapa de sedimentación-diagénesis tem-

prana. Tales concreciones, de longitud máxima alrededor de 10 cm, están parcialmente oxidadas en superficie y atravesadas por finas fracturas con una disposición preferentemente radial.

Los análisis de microscopía (reflejada y transmitida) y de difracción de rayos X han revelado que tales nódulos están constituidos por pirita, yeso, goethita, calcita e indicios de natrojarosita.

Al microscopio se observa que las partes menos afectadas por las fracturas están integradas por un agregado de cristales de pirita con textura granoblástica poligonal. El tamaño medio más frecuente de dichos cristales está comprendido entre 40 y 60 micras. Dentro de este agregado granoblástico, se insinúan—en ocasiones— agrupaciones de cristales con una ordenación más o menos concéntrica respecto a un núcleo central, que recuerdan posibles texturas previas de tipo framboidal si bien—debido a la recristalización— es difícil de asegurar.

El nódulo de pirita está atravesado por pequeñas fracturas rellenas de carbonato y otras, posteriores, rellenas de yeso (Figura 6).

En las zonas más afectadas por las fracturas y, sobre todo, en las zonas de intersección de varias fracturas se destruye la textura granoblástica poligonal, quedando cristales aislados o agrupaciones de ellos cementados por yeso. En estos casos se observa que los cristales son idiomorfos a hipidiomorfos con secciones correspondientes a hábitos de piritoedros.

A favor de las fracturas y en los bordes de los cristallitos se observa una parcial oxidación de la pirita con formación de finas películas de goethita. La oxidación no es homogénea en todo el nódulo sino que se presenta esencialmente en su periferia y en las zonas próximas a las fracturas. En cualquier caso, el grado de oxidación es pequeño.

Como se ha mencionado, los nódulos de pirita encontrados apenas han experimentado procesos de alteración de cierta importancia. De hecho los que aún quedan, se encuentran en zonas en las que han sido preservados de los procesos de oxidación; en concreto en zonas parcial o totalmente cubiertas de agua, áreas de bajo perfil topográfico, en las que se ha mantenido—en buena parte— el carácter reductor.

Es evidente que la presencia de pirita y materia orgánica tiene un significado en el ámbito paleogeográfico marino en el que se depositaron la facies de hemipelagitas. De hecho su presencia ha de interpretarse como que—en tal medio— existían zonas de circulación restringida—al menos en un momento dado— y en las que prevalecieron condiciones esencialmente reduc-

toras, con independencia de la profundidad y/o pelagicidad.

Estas características sólo han sido reconocidas en la base de la sucesión estratigráfica estudiada (Miembro I de la Formación Fardes). Las variaciones mineralógicas detectadas a lo largo de la secuencia estratigráfica (disminución sensible del cuarzo, incremento de las proporciones de montmorillonita y paligorskita) pueden interpretarse como un exponente claro de una evolución en el ámbito de sedimentación; de hecho se daría paso, desde el dominio de condiciones restringidas (a veces), a un régimen sedimentario más abierto, es decir hacia condiciones pelágicas más abiertas.

En la Figura 7 se presenta un esquema resumido de los diferentes procesos acaecidos en la génesis de la natrojarosita y demás sulfatos secundarios.

Aunque no está muy extendida, conviene citar la presencia de barita en las hemipelagitas del Miembro I de la Formación Fardes. Tal mi-

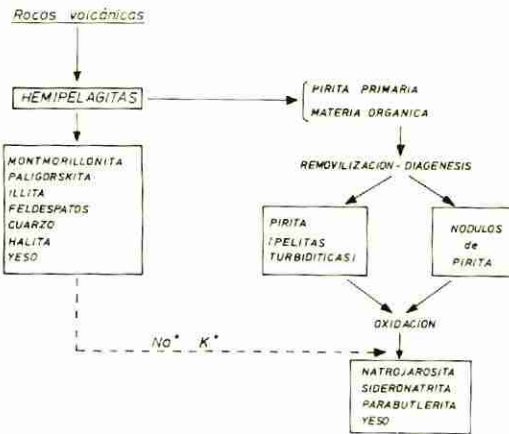


Fig. 7.- Interpretación de la génesis de la natrojarosita.

neral se presenta en nódulos, más o menos redondeados, de textura fibrosoradiada, con un diámetro máximo de 26 cm. De los datos de campo se deduce que tales nódulos no mantienen relación concordante con la estratificación de las hemipelagitas.

Los difractogramas de rayos X han puesto de manifiesto su naturaleza monomineralica y los estudios por microscopía confirman las apreciaciones de visu; es decir, se trata de cristales aciculares con textura "cone in cone" que rodean a un nódulo central constituido por cristales granulares de igual naturaleza (Figura 8).

La presencia de la textura mencionada y la forma de disponerse los cristales hace pensar

que los nódulos de barita se hayan constituidos como tales, muy probablemente, en la etapa de sedimentación-diagénesis precoz como sucedía con los aludidos anteriormente de pirita.

Si bien la caracterización de la barita y el establecimiento de una hipótesis genética definitiva será abordada en otros trabajos (aún por realizar) pueden adelantarse algunas ideas sobre el tema.

Así, de los diferentes mecanismos básicos que propone CHURCH (1970) para explicar la presencia de barita en un medio de depósito (abundancia de restos orgánicos calcáreos y silíceos, abundancia de fases ricas en hierro y manganeso y —por último— restos volcánicos alterados en los que predominan la facies de montmorillonita, paligorskita y ceolitas), tal vez este último es el que mejor se ajusta a las condiciones ambientales de las hemipelagitas en las que se encuentra la barita.

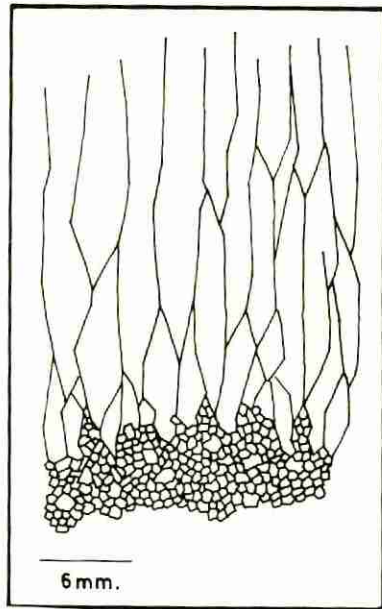


Fig. 8.- Textura "cone in cone" en los nódulos de barita. El núcleo central y los cristales fibrosoradiados son de barita.

De hecho, otros autores (ARRHENIUS y BONATTI, 1965) encuentran concentraciones de barita en proporciones iguales o inferiores al 10% en sedimentos libres o pobres en carbonatos. Igualmente, BERTINE y KEENE (1975) propone una relación directa entre la barita y los restos volcánicos de la cuenca de Lau.

Pues bien, la situación en las hemipelagitas de la Formación Fardes es similar. Desde el

punto de vista mineralógico, la asociación mineral —como ya se ha mencionado— es la siguiente: montmorillonita, paligorskita e illita, como minerales esenciales. Indicios de ceolitas han sido detectados por SEBASTIAN et al. (1982) en el Miembro I de la citada Formación. Estos mismos autores proponen que la paligorskita y montmorillonita de las hemipelagitas provienen de la alteración de rocas de tipo andesítico. Este cuadro-ambiente es, pues, concordante con el mecanismo aludido, propuesto por CHURCH (1970) y los autores anteriormente mencionados.

En cuanto al origen del bario, evidentemente se trata de una cuestión especulativa. Pero quizá convenga centrar —esencialmente— la atención en dos posibles alternativas, cuya actuación combinada ha podido aportar dicho catión en el presente caso. Así, el bario puede proceder de la alteración de los feldespatos de las rocas andesíticas. En este caso, dicho catión pasaría a solución como cloruro y, por reacción con iones sulfato, precipita como barita. Las emanaciones volcánicas submarinas o los fluidos hidrotermales pueden aportar también dicho catión. En este caso, la mineralización de barita debe ser también rica en otros elementos metálicos.

El análisis químico realizado en diversas muestras avala esta última hipótesis. El contenido en diversos cationes es el siguiente (expresado en ppm):

Fe	1100	Mn	12
Ca	600	Cr	20
Mg	800	Pb	110
Sr	1500	Cu	480
Ni	200	V	20

Algunos de estos contenidos son muy similares a los encontrados por SEBASTIAN et al. (1982) en las hemipelagitas del Miembro I de la Formación Fardes. En concreto, los resultados son análogos en el caso del Ni; superiores para el Pb y Cu e inferiores para el Cr y V. En todos los casos, los valores encontrados en la barita están dentro de los márgenes que WEDEPOHL (1969-1978) suministra para basaltos, andesitas, dacitas y riolitas. Por el contrario, nuestros datos difieren de los proporcionados por CHURCH (1970) para baritas marinas de origen sedimentario.

Agradecimientos.— Este trabajo se ha beneficiado de los comentarios de los Dres. Torres Ruiz y López Aguayo, de las Universidades de Granada y Valladolid respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- ABBATICCHIO, P.; AMICARELLI, V.; BALENZANO, F.; DI PIERRO, M.; GUERRICCHIO, A. y MELIDORO, G. (1977).— *Presenza di natrojarosite nelle argille varicolori di Casignana e di Plati (prov. Reggio Calabria)*. Geologia Applicata e Idrogeologia, 12, 387-398.
- ALAIMO, R. y FERLA, P. (1975).— *Natrojarosite e thenardite, solfati idrotermali ricchi in sodio nelle argille variegiate con dickite di Scillato-Caltavuturo (Sicilia)*. Per. Miner., 44, 2-3, 227-243.
- ARRHENIUS, G. y BONATTI, E. (1965).— *Neptunium and vulcanism in the ocean*. Progress Oceanogr. 3, 7-22.
- BALENZANO, F. y DI PIERRO, M. (1981).— *Natrojarosite nelle argille varicolori della Lucania: mineralogia e genesi*. Società Italiana di Miner. e Petrol. 37(1), 323-333.
- BARAHONA, E. (1974).— *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada, 398 pp.
- BERGER, W.H. (1974).— *Deep-sea sedimentation*. In: "The Geology of continental margins". (Ed. by C.A. Burk and C.L. Drake). Springer-Verlag. New York, 213-241.
- BERTINE, K.K. y KEENE, J.B. (1975).— *Submarine barite-opal rocks of hydrothermal origin*. Science, 188, 150-152.
- BRADLEY, W.F. y GRIM, R.E. (1961).— *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ed. Ch. G. London Min. Soc. 242-296.
- BROPHY, G.P.; SCOTT, E.S. y SNELGROVE, R.A. (1962).— *Sulfate studies II. Solid solutions between alunite and jarosite*. Am. Mineral., 47, 112-126.
- BROPHY, G.P. y SHERIDAN, M.F.

- (1965).— *Sulfate studies IV. The jarosite-natrojarosite-hydronium-jarosite solid solution series*. Am. Mineral., 50, 1595-1607.
- CHURCH, T.M. (1979).— *Marine barite*. In: "Marine minerals". Mineralogical Society of America. 175-207.
- COMAS, M^a C. (1978).— *Sobre la geología de los Montes Orientales: sedimentación y paleogeografía desde el Jurásico al Mioceno inferior (Zona Subbética, Andalucía)*. Tesis Doctoral. Univ. del País Vasco, 328 pp.
- COMAS, M^a C.; ORTEGA HUERTAS, M.; LOPEZ GALINDO, A. y FENOLL HACHALI, P. (1982).— *Pelitas turbidíticas y pelitas hemipelágicas en la Formación Fardes (Albiense-Cretáceo superior, Cordilleras Béticas)*. (En prensa). Proc. II Coloquio de Estratigrafía y Paleogeografía del Cretáceo de España.
- FARMER, V.C. Ed. (1974).— *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society. Monograph n^o 4. 539 pp.
- JENKYN, H.C. (1978).— *Pelagic environments*. In: "Sedimentary environments and facies". (Ed. by H.E. Reading). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 314-371.
- LOPEZ AGUAYO, F.; LA IGLESIA, A.; DOVAL, M. y MENENDEZ, F. (1977).— *La alunita de Riaza (Segovia, España)*. Mineralogía y génesis. Proc. of the 8th. Int. Kaolin Symposium and Meeting of Alunite, 10 pp.
- LOPEZ GALINDO, A.; ORTEGA HUERTAS, M.; FENOLL HACHALI, P. y COMAS, M^a C. (1982).— *Intercalaciones arcillosas entre turbiditas carbonatadas: ¿Hemipelagitas o pelitas turbidíticas? Interpretación en base a su mineralogía (Cretáceo superior, Cordilleras Béticas, Andalucía)*. I Reunión Iberoamericana de arcillas. 2 pp.
- MACANDREW, R.J.; WAUG, S.A. y BROWN, R. (1975).— *Precipitation of iron, compounds from sulphuric acid leach solutions*. CIM Bull., 101-110.
- MACKENZIE, R.C. (1970).— *Differential thermal analysis*. Academic Press. Londres. 775 pp.
- MENENDEZ, F.; LOPEZ AGUAYO, F. y LA IGLESIA, A. (1977).— *La alunita de Riaza (Segovia, España)*. Mineralogía y Génesis. Proc. of the 8th. Int. Kaolin Symposium and Meeting of Alunite, 10 pp.
- MOENKE, H. (1962).— *Mineralspektren*. Akademie-Verlag, Berlín. Vol. I.
- MOENKE, H. (1966).— *Mineralspektren*. Akademie-Verlag, Berlín. Vol. II.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. y FRONDEL, C. (1966).— *The system of mineralogy*. John Wiley and Sons., New York.
- RAYMAHASHAY, B.C. (1968).— *A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Hill area, Yellowstone Park*. Geoch. Cosm. Acta, 32, 499-522.
- SCHULTZ, L.G. (1964).— *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierce Shale*. Geol. Survey Prof. Paper., 391-C.
- SEBASTIAN, E.; LOPEZ AGUAYO, F.; HUERTAS, F. y LINARES, J. (1982).— *Las bentonitas sedimentarias de la Formación Fardes (Subbético Medio, provincia de Granada)*. (En prensa.)
- WARSHAW, C.M. (1956).— *The occurrence of jarosite in underclays*. Am. Mineral. 41, 288-296.
- WEDEPOHL, K.H. ed. (1969, 1978).— *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, Berlín.

SEDIMENTACION CARBONATADA EN LA LAGUNA DE GALLOCANTA (PROVINCIAS DE ZARAGOZA Y TERUEL)

J.M. GONZALEZ LOPEZ*, J. GONZALEZ MARTINEZ*,
C. FERNANDEZ-NIETO* y G. PARDO TIRAPU**

* Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza

** Departamento de Estratigrafía. Universidad de Zaragoza

ABSTRACT.— Mineralogy of sediments from Gallocanta lake has been studied by X-ray diffraction. Calcite, dolomite, clay minerals, quartz, feldspars and, occasionally, gypsum are present. The percentage, in mol % of $MgCO_3$, in both carbonates has been accurately measured by the position of their d_{104} spacings. Calcite contain a small amount of Mg, while dolomite is a Ca-rich. Moreover, dolomites are poorly ordered (less than 0,43).

A dolomitization of primary deposited sediments, produced by an early diagenetic process, has been suggested.

RESUMEN.— Se estudian, por difracción de rayos X, los materiales depositados en la Laguna. Los minerales presentes son carbonatos, minerales de la arcilla, cuarzo y feldespatos, y, a veces, yeso. Mediante medidas precisas de los espaciados d_{104} de calcita y dolomita, se deduce que la primera es baja en Mg, y la segunda tiene un exceso de Ca. El grado de orden de las dolomitas presenta valores bajos, menores de 0,43. Se sugiere que los sedimentos han sufrido un proceso diagenético precoz que conduce a una dolomitización.

1. Introducción

1.1. Situación geográfica y marco geológico

La laguna de Gallocanta se encuentra entre las provincias de Zaragoza y Teruel, en los límites con la de Guadalajara. Se enmarca dentro de una amplia depresión, situada a unos 1.000 m de altitud media, y que se extiende desde las proximidades de Cubel, al NO, hasta algo más al SE de Torralba de los Sisonos (Fig. 1).

Tal depresión queda cubierta por las hojas del Mapa Topográfico Nacional, a escala 1:50.000, números 464 (Used), 465 (Daroca), 490 (Odón) y 491 (Calamocha), si bien la laguna propiamente dicha queda dentro de estas dos últimas.

El área estudiada se sitúa en el borde noroccidental de la Rama Castellana o Interna de la

Cordillera Ibérica, en el límite occidental del denominado "Umbral de Ateca", y sobre el borde oriental del "Surco de Molina de Aragón-Valencia", de RICHTER y TEICHMULLER (1933).

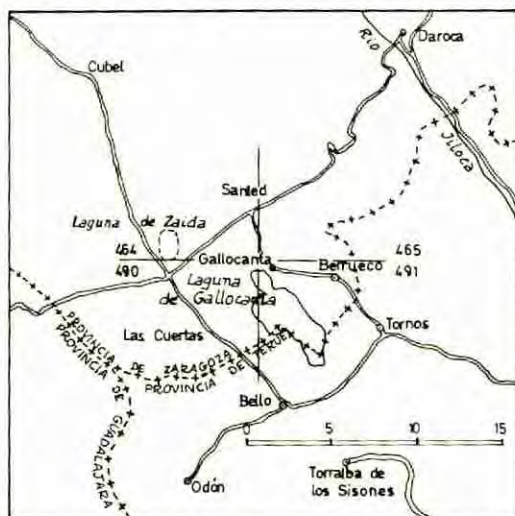


Fig. 1.— Mapa de situación (la escala en Km).

1.2. Antecedentes

Las primeras descripciones geológicas sobre la zona de la Laguna son las de MARTIN DONAYRE (1873), CORTAZAR (1885) y PALACIOS (1893), en sus Memorias Provinciales de la Comisión del Mapa Geológico de España.

HERNANDEZ PACHECO y ARANEGUI (1926) dan una cartografía geológica a escala 1:300.000 de la cuenca de la laguna, resaltan el carácter salino, y sugieren la posibilidad de que la laguna fuese más extensa en épocas pasadas.

DANTIN CERECEDA (1941) hace un estu-

dio fundamentalmente geomorfológico, y una cartografía geológica a escala 1:100.000. La mayor extensión de la laguna en tiempos pasados, queda avalada, según este autor, por la actual alineación de las lagunas de la Zaida, Gallocanta y Lagunica, como restos de la antigua laguna.

VILLENA (1969) hace una revisión cartográfica, y justifica el carácter fuertemente salino de las aguas por una alimentación subterránea de aguas cargadas en sales a su paso por las margas del Keuper.

RIBA et al. (1971) citan la presencia de halita, epsomita y mirabilita en la costra salina que se forma por la desecación estival.

CALVO et al. (1978) ponen de manifiesto el carácter eminentemente carbonatado de la sedimentación de la laguna, y afirman que el alto contenido en Mg de las aguas, y la presencia de dolomita en los barros, que se cita por primera vez, están relacionados con la posible alimentación subsuperficial que ya había indicado VILLENA (1969).

1.3. Objeto del trabajo

En el trabajo antes citado de CALVO et al. (1978), en el que participamos dos de nosotros, no se pudieron obtener muestras de barros de la laguna inferiores a 50 cm de profundidad, lo que reducía el interés de las conclusiones.

El Centro de Estudios de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente (C.E.O.T.M.A.), de la Dirección General del Medio Ambiente, promovió un amplio estudio de la cuenca de la laguna, que incluía, entre otros, los aspectos sedimentológicos y mineralógicos, para lo que pudimos contar con la ejecución de varios sondeos. Todo ello nos ha permitido acceder mejor al conocimiento de los materiales depositados en la laguna. En este trabajo se estudian, con cierto detalle, los carbonatos presentes, y el controvertido tema de la génesis de la dolomita.

Con la autorización del C.E.O.T.M.A., se utilizan aquí datos del estudio antes citado, por lo que expresamos a dicho organismo nuestro agradecimiento.

2. Métodos

Dificultades técnicas hicieron imposible realizar los sondeos dentro de la Laguna, como habría sido deseable, por lo que, basados en estudios geológicos previos, se fijaron una serie de puntos en los que se podría atravesar un espesor importante de sedimentos, y distribuidos de modo que se pudiera cubrir un área importante (Fig. 2). Se utilizó una máquina mixta de rota-

ción percusión, sacando la muestra dentro de una funda de latón que se sella inmediatamente para evitar alteraciones.

Los testigos de los sondeos, una vez desprecintados, se cortaron en dos mitades en sentido longitudinal, para proceder a la confección de los registros correspondientes, y a la selección de muestras.

Como el objeto que se persigue en este trabajo es el estudio de los carbonatos precipitados en la laguna, las muestras se desagregaron manualmente y se pasaron por un tamiz de 1 mm de luz, para eliminar, en lo posible, los materiales detríticos. Convenientemente preparadas, las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X con un equipo Philips PW 1130, utilizando radiación filtrada K_{α} de cobre.

A partir de los poderes reflectantes relativos de los minerales presentes (SCHULTZ, 1964), se hizo un análisis mineralógico semicuantitativo de cada muestra. Sobre los mismos difractogramas, se determinaron los porcentajes relativos de calcita y dolomita, con su suma referida a cien, utilizando la ecuación de ROYSE et al. (1971), y el área de los máximos 104 de difracción.

El porcentaje de moles de CO_3Mg presentes en la calcita y dolomita se determinó a partir de la medida precisa de la posición de tales máximos de difracción. Se añadió silicio metálico a las muestras, para tomar como referencia su máximo de difracción 111, que se presenta a un ángulo de 2θ de $28,44^\circ$, y se rodó a una velocidad de exploración de $0,5^\circ$ de 2θ por minuto, y a una velocidad del papel de 10 mm por minuto. Calculados los correspondientes valores de d_{104} , se determinó el contenido en CO_3Mg utilizando las gráficas de GOLDSMITH y GRAF (1958).

En las muestras carentes de calcita se ha medido el grado de orden de la dolomita por la relación $I_{011\bar{5}}:I_{11\bar{2}0}$. (FUECHTBAUER y GOLDSCHMIDT, 1966).

Se tomaron diferentes muestras de agua de la laguna y de arroyos que vierten a ella, determinándose cloruros, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, calcio, magnesio, sodio, potasio y el pH. Los análisis han sido realizados por Proyex, S.A. de Zaragoza, utilizando las técnicas habituales.

3. Resultados

3.1. Aspectos geológicos

La figura 3 presenta un mapa esquemático geológico-litológico del sector de la Laguna. Se distinguen materiales paleozoicos, mesozoicos y cuaternarios.

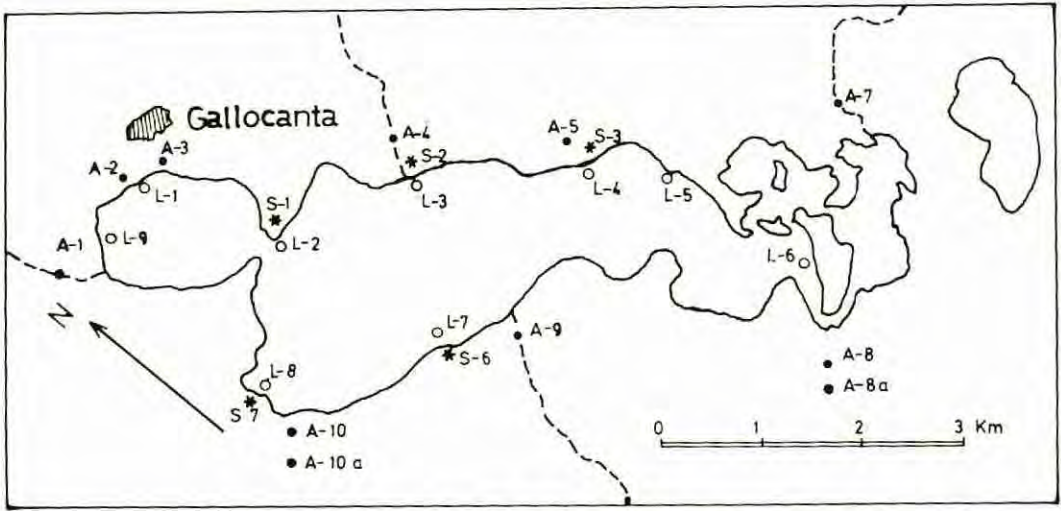


Fig. 2.— Situación de sondeos y puntos muestrales: (S. Sondeo; L y A. muestras de agua en la laguna y arroyos respectivamente).

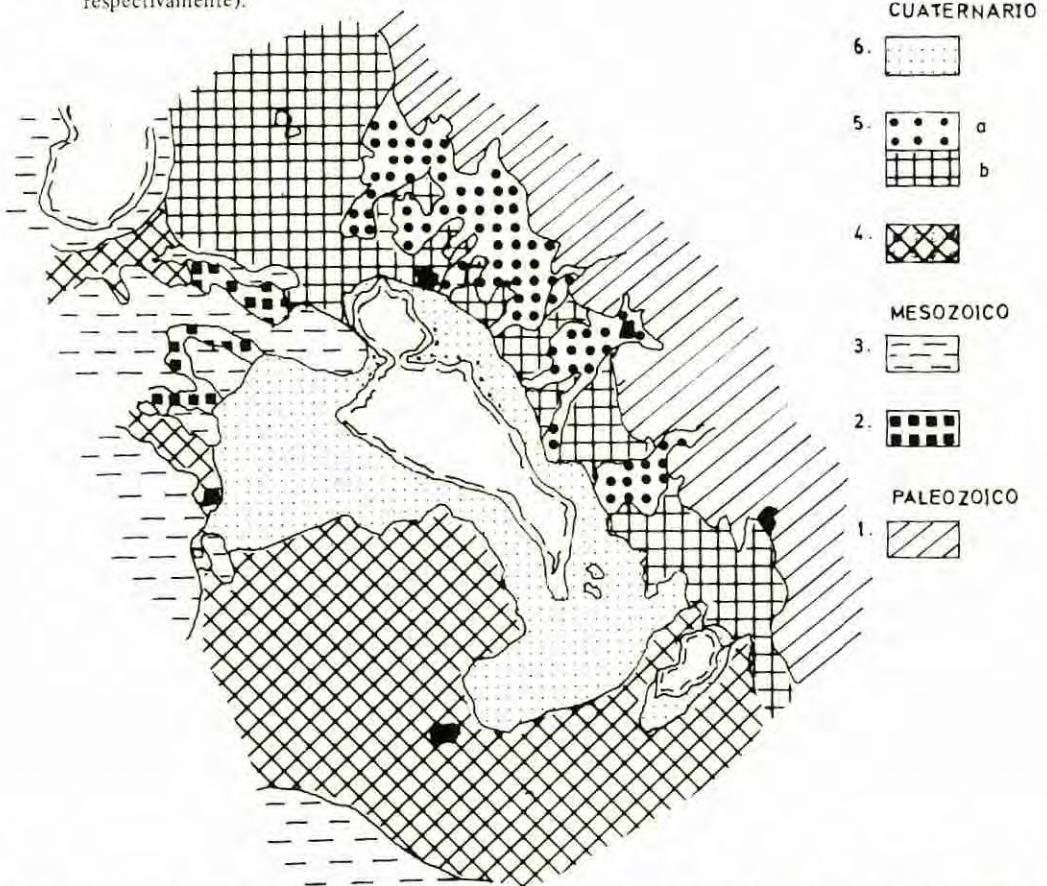


Fig. 3.— Esquema geológico-litológico: 1. Cuarcitas y pizarras; 2. Arcillas; 3. Carniolas y dolomías; 4. Glacis silíceo-calcáreo del borde S; 5. Glacis silíceos del borde N de la Laguna (a. inferior; b. superior); 6. Llanuras de barro con cordones de arena.

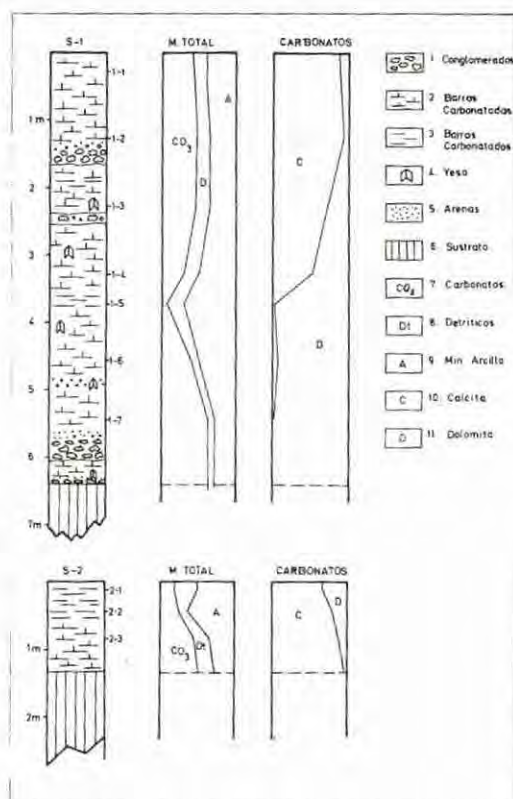


Fig. 4.— Registros de los sondeos 1 y 2, y composición mineralógica de la muestra total y de la fracción carbonatada.

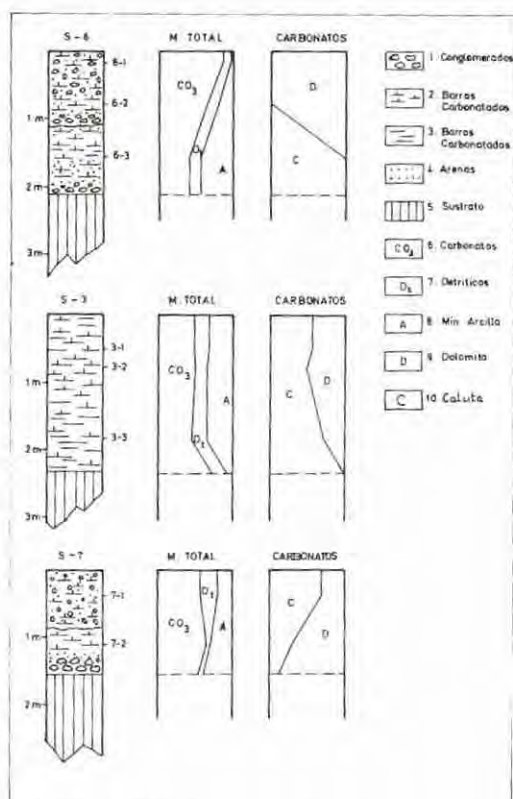


Fig. 5.— Registros de los sondeos 3, 6 y 7, y composición mineralógica de la muestra total y de la fracción carbonatada.

El Paleozoico está constituido principalmente por cuarcitas y areniscas pizarrosas.

La mayor parte de los afloramientos mesozoicos pertenecen a los sedimentos carbonatados del Cretácico, aunque también están representadas las arcillas del Keuper, las carnioías del Lías y la formación "Arenas de Utrillas".

En cuanto a materiales cuaternarios se han distinguido dos niveles de glaciares silíceos al N de la Laguna, un extenso glaciares silíceo-calcáreo en el borde S de la misma, y llanuras de barro con cordones de arena. Aunque no se han representado, existen otras formaciones superficiales cuaternarias.

Desde el punto de vista hidrológico, la Laguna constituye el nivel de base de una amplia cuenca hidrográfica drenada por una red centrípeta. Dado el carácter endorreico de esta cuenca, la Laguna viene a representar, además, el nivel freático aflorante.

Las figuras 4 y 5 representan esquemáticamente la litología de los materiales extraídos en los sondeos. De un modo general, podemos

decir que se trata de margas y arcillas con intercalaciones detriticas más o menos grosasas.

3.2. Análisis químicos de muestras de agua

Los cuadros 1 y 2 recogen los resultados de los análisis químicos parciales de muestras de agua de afluentes de la laguna, y de la laguna, respectivamente.

En cuanto a los primeros, conviene destacar que todas las muestras presentan pH básico, que los sulfatos son más abundantes que los cloruros, y que el calcio predomina frente al magnesio.

Las muestras correspondientes a la laguna también presentan pH básico, pero se han invertido los contenidos relativos de cloruros y sulfatos, y calcio y magnesio. La relación molar Mg/Ca presenta un valor medio superior a 5,5, con tres muestras que sobrepasan el valor de 9. Hay que destacar también el alto contenido en bicarbonatos.

CUADRO 1

Análisis químicos parciales de muestras de agua en afluentes de la Laguna (Expresados en mg/l).

Muestra	Cloruros	Sulfatos	Carbonatos	Bicarbonatos	Calcio	Magnesio	Sodio	Potasio	pH	Fecha recogida
A-1	50	105	2	128	51	16	34	16	-	7-X
A-2	37	91	0	278	82	35	26	18	8'2	30-I
A-3	114	76	0	451	56	26	168	53	-	7-X
A-4	222	2141	0	197	606	267	122	70	7'2	20-XII
A-5	28	75	0	295	79	25	15	5	8'3	27-XII
A-7	42	111	8	100	19	32	37	17	-	7-X
A-8	36	119	0	238	84	42	23	22	7'9	28-XII
A-8a	110	93	0	235	75	29	113	65	-	7-X
A-9	75	110	13	306	77	61	44	25	8'3	1-II
A-10	138	126	0	292	81	61	69	30	7'8	26-I
A-10a	178	186	8	118	55	45	103	14	-	7-X

3.3. Análisis mineralógicos

Las figuras 4 y 5 recogen los resultados del análisis mineralógico semicuantitativo de las distintas muestras, así como los contenidos relativos de calcita y dolomita, referidas sus sumas a cien.

Los carbonatos, con predominio, en general, de calcita frente a dolomita, son los componentes más importantes, seguidos de los minerales laminares. Hemos englobado bajo el término de "detríticos", a cuarzo y feldespatos, pero, como han sido cuantificados por separado, podemos afirmar que aquél es mucho más abundante que éstos.

Conviene reseñar, por último, que, aunque en la figura 4 no se ha recogido, en el sondeo 1 se detecta la presencia de yeso, alcanzando los valores más importantes en las muestras 1-3 y 1-6. A pesar de ello, y dado que no llega ni al

10%, en las muestras en las que está presente lo hemos representado juntamente con carbonatos.

El cuadro 3 recoge los valores de d_{104} de calcita y dolomita, y el contenido en moles % de CO_3Mg en ambos minerales. La calcita es baja en Mg, no llegando al 3% de CO_3Mg . La dolomita es deficitaria en Mg, llegando hasta el 45,7% de CO_3Mg en una muestra. En cambio, en la muestra 1-7 la dolomita presenta un exceso de CO_3Mg .

En tres muestras en las que no hay calcita, y la dolomita es muy abundante, concretamente en las núms. 1-7, 6-1 y 6-2, el grado de orden de la dolomita toma los valores 0,41, 0,34 y 0,36 respectivamente.

4. Discusión y conclusiones

Los resultados de los análisis químicos de las

CUADRO 2

Análisis químicos parciales de muestras de agua de la Laguna de Gallocanta (Expresados en mg/l).

Muestra	Cloruros	Sulfatos	Carbonatos	Bicarbonatos	Calcio	Magnesio	Sodio	Potasio	pH	Relación molar Mg/Ca	Fecha recogida
L-1	18960	9920	10	72	390	2300	11700	1020	-	9'72	7-X
L-2	15440	11280	0	238	709	3911	8900	1450	7'8	9'09	15-XII
L-3	8520	3848	0	604	840	1702	3700	870	7'2	3'34	20-XII
L-4	12780	6437	0	774	736	2756	5400	1160	7'2	6'17	22-XII
L-5	18530	9660	18	115	380	2250	11450	1000	-	9'76	7-X
L-6	17395	15552	0	380	619	1300	10800	1760	7'6	3'46	19-I
L-7	9763	4666	0	435	313	585	5300	1000	7'6	3'09	1-II
L-8	9053	4749	0	326	464	520	4800	800	7'4	1'84	26-I
L-9	10473	5526	0	469	417	905	5800	980	7'6	3'58	24-I

muestras de agua ponen de manifiesto que las correspondientes a la laguna presentan menor contenido en sulfatos que en cloruros, en contra de lo que ocurre en las muestras de los arroyos. Podría explicarse por la precipitación de yeso, presente en algunos niveles de los sondeos, y por la acción reductora de ciertas bacterias que hayan podido pasar los sulfatos a sulfuros, como se ha observado en los barros actuales, negros y fétidos, con presencia esporádica de cristales de pirita. Parece, por tanto, muy probable que parte de los sulfatos en disolución se han separado como yeso o como sulfuros, dependiendo quizá de la época del año y de la zona de la laguna considerada.

El aumento relativo del magnesio frente al calcio en el agua de la laguna, que llega a relaciones molares Mg/Ca superiores a 9, puede atribuirse a la precipitación de CO_3Ca como factor más importante, sin olvidar la formación de yeso, y la posible alimentación subsuperficial de aguas enriquecidas en magnesio (VILLENA, 1969), citadas anteriormente.

Las áreas fuente principales de los depósitos cuaternarios las constituyen los materiales paleozoicos y mesozoicos. Por su comportamiento frente a la meteorización, las cuarcitas del Paleozoico aportarán fragmentos detríticos grue-

sos, mientras que las pizarras suministrarán limos y arcillas. En conjunto, el Paleozoico aporta cantidades ínfimas de productos solubilizados.

Por el contrario, el Mesozoico es el área fuente principal de iones solubles, tanto por los niveles calcáreos y dolomíticos, como por las margas del Keuper. Además puede aportar materiales detríticos procedentes de las "Arenas de Utrillas" y de las areniscas del Buntsandstein, de composición silícica, así como fragmentos carbonatados, aunque éstos son más escasos dada su mayor solubilidad. Cualquier nivel mesozoico puede suministrar arcillas, bien por simple erosión, bien por decalcificación y erosión en el caso de niveles carbonatados.

La sedimentación cuaternaria del área de Gallocanta, obedece a la posible constitución de una semifosa en una etapa tectónica distensiva finiterciaria. Con esta situación se originaría un frente paleozoico más energético que el actual, y a su pie, una depresión ocupada, en buena parte, por sedimentos arcillosos del Keuper, y, tal vez, terciarios, como se deduce de los testigos de sondeos.

Bajo condiciones más áridas, con lluvias torrenciales estacionales, dicho frente suministraría el material para los glaciares silícicos, cuyos

CUADRO 3

Relación entre los d_{104} de calcita y dolomita y el contenido en moles % de CO_3Mg en ambas

MUESTRA	CALCITA		DOLOMITA	
	d_{104}	Moles % de CO_3Mg	d_{104}	Moles % de CO_3Mg
1-1	3,027	2,9	2,889	49,7
1-2	3,028	2,5	2,892	48,7
1-3	3,032	1,2	2,895	47,8
1-4	3,034	0,6	2,899	46,4
1-5	-	-	2,896	47,4
1-6	-	-	2,891	49,1
1-7	-	-	2,885	51,1
2-1	3,034	0,6	2,896	47,4
2-2	3,027	2,9	2,896	47,4
2-3	3,028	2,5	2,895	47,8
3-1	3,031	1,5	2,898	46,7
3-2	3,027	2,9	2,901	45,7
3-3	3,036	0,0	2,896	47,4
6-1	-	-	2,899	46,4
6-2	-	-	2,899	46,4
7-1	3,039	0,0	2,892	48,7
7-2	3,032	1,2	2,897	47,1

depósitos obedecen a una dinámica de abanicos aluviales. En estos abanicos se dieron dos tipos de mecanismos: coladas de fango y corrientes acuosas. Las coladas de fango, los canales torrenciales y los productos de desbordamiento de estos últimos, alcanzarían y superarían el área donde hoy se sitúa la laguna, constituyendo el substrato de ésta, fosilizado por los depósitos de barro posteriores.

El glacis silíceo-calcáreo se depositó en un medio fluvial de alta energía, probablemente parte distal de un sistema de abanicos aluviales situados al W o SW de la laguna.

Bajo las condiciones climáticas actuales estos mecanismos han dejado de actuar; ni el caudal, ni las pendientes permiten la llegada a la laguna de materiales mayores que las arenas. De ahí el predominio actual de la sedimentación de barros.

Además de esta sedimentación detrítica, se produce una sedimentación de tipo químico por la precipitación de sales a partir de los iones solubles presentes en la laguna.

Por otra parte, conviene señalar la presencia de un abundante tapiz vegetal formado fundamentalmente por "Ruppia maritima" y algunas especies del género "Chara", que se incorpora a los barros como materia orgánica.

Como se ha dicho anteriormente, en la composición mineralógica de las muestras estudiadas dominan los carbonatos, seguidos de los minerales de la arcilla; en menor abundancia aparecen cuarzo, feldespatos y yeso. Tanto el cuarzo como los feldespatos son de origen detrítico, tal como se ha sugerido más arriba, al comentar los materiales del área fuente.

Creemos que los minerales de la arcilla han podido tener el mismo origen, aunque no descartamos que, dada la abundancia de iones disueltos en las aguas, se hayan podido producir otro tipo de fenómenos. El estudio de los minerales de la arcilla de los sedimentos de Gallocanta será objeto de un futuro trabajo.

Calcita y dolomita tienen, en cambio, un origen químico, con probables modificaciones posteriores a la precipitación.

A pesar de los cambios climáticos del Cuaternario, podemos afirmar que los iones solubles presentes en la Laguna han sido prácticamente los mismos a lo largo de su historia, ya que no ha habido modificaciones importantes en el área fuente. Lo que ha podido variar es la concentración relativa de ellos.

El contenido relativamente alto en Mg de las aguas de la Laguna haría que el carbonato que se depositara inicialmente fuese aragonito o calcita magnesiana, dado que la fuerte hidratación de los iones Mg^{2+} constituye un obstáculo cinético para la formación de dolomita y magnesita (LIPPMANN, 1973, 1980 y 1982). La precipitación pudo verse favorecida por la actividad fotosintética de las plantas acuáticas, de las que en la actualidad hay una masa importante.

Tanto aragonito como calcita alta en magnesio, aunque metaestables, podrían persistir en el sedimento, en tanto que el agua de los poros original no fuera sustituida por agua dulce (LIPPMANN, 1973; BAKER y KASTNER, 1981). Como estas fases no se han encontrado en las muestras estudiadas, hay que pensar que hubo tal cambio de aguas, o, lo que parece más probable, se han transformado diagenéticamente.

Como hemos visto anteriormente, la calcita encontrada en las muestras estudiadas es pobre en magnesio, con un máximo de 2,9 moles % de CO_3Mg , y la dolomita es deficitaria en dicho carbonato, llegando a valores de 45,7 moles % de CO_3Mg .

El proceso diagenético pudo ser del tipo del descrito por LIPPMANN (1973, 1980). Según este autor el CO_3Ca sólido reacciona con los iones solubles Mg^{2+} y CO_3^{2-} para dar $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sólido. "En vista de la ubicuidad del Mg^{2+} en ambientes marinos y relacionados, la cuestión de si un sedimento calcáreo pasará a ser una roca caliza o una dolomía está decidida

por la disponibilidad de CO_3^{2-} , o, hablando en términos más generales, por la alcalinidad" (LIPPMANN, 1979; pág. 195).

BAKER y KASTNER (1981) ponen de manifiesto, mediante experiencias de laboratorio, que la dolomitización se ve favorecida por la disminución de sulfatos en la disolución. Además, la reducción anaeróbica bacteriana de sulfatos es una fuente importante de alcalinidad. En algunos de los sondeos estudiados se han observado cristallitos de yeso y, en los barros ricos en materia orgánica, cristallitos de piritita. La confluencia de ambos procesos pudo dar lugar a un exceso de CO_3^{2-} sobre el Ca^{2+} disueltos, lo que condujo, en primer lugar, a la precipitación de este último en forma de carbonato,

la calcita baja en magnesio. El CO_3^{2-} no reactante, junto con el Mg^{2+} y las calcitas existentes daría lugar a la formación de dolomita.

BATHURST (1971) indica que en el curso de la diagénesis se produce un reordenamiento químico y estructural de la originaria calcita rica en Mg para dar la asociación estable de dolomita ordenada y calcita baja en Mg. Como vimos en su momento, el grado de orden de las dolomitas estudiadas es bajo, lo que concuerda con una diagénesis precoz, que mantendría parcialmente la configuración estructural tipo calcita en las dolomitas.

BIBLIOGRAFIA

- BAKER, P.A. y KASTNER, M. (1981).— "Constraints on the Formation of Sedimentary Dolomite". Science, vol. 213, 214-216.
- BATHURST, R.G.C. (1971).— "Carbonate sediments and their diagenesis". Elsevier, Amsterdam. 620 pp.
- CALVO, J.; GONZALEZ, J.M.; GONZALEZ, J. y VILLENA, J. (1978).— "Primeros datos sobre la sedimentación de dolomita en la Laguna de Gallocanta (provincias de Zaragoza y Teruel)". Tecniterrae, 21, 1-10.
- CORTAZAR, D. (1885).— "Bosquejo geológico y minero de la provincia de Teruel". Bol. Com. Mapa Geol. Esp., t. 12, 263-607.
- DANTIN CERECEDA, J. (1941).— "La laguna salada de Gallocanta (Zaragoza)". Est. Geograf., Año 2, núm. 3, 269-301.
- FUECHTBAUER, H. y GOLDSCHMIDT, H. (1966).— "Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite". Geol. Rundschau, 55, 29-39.
- GOLDSMITH, J.R. y GRAF, D.L. (1958).— "Relations between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates". Amer. Min. 43, 84-101.
- HERNANDEZ PACHECO, E. y ARANEGUI, P. (1926).— "La Laguna de Gallocanta y la geología de sus alrededores". Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. 26, 419-429.
- LIPPMANN, F. (1973).— "Sedimentary carbonate minerals". Springer-Verlag, Berlin. 228 pp.
- LIPPMANN, F. (1980).— "Stable and metastable solubility diagrams for the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at ordinary temperature". En "Crystallisation-Deformation-Dissolution des Carbonates", 307-317. Reunión del Groupe d'étude des systèmes carbonatés. Bordeaux.
- LIPPMANN, F. (1982).— "Nucleation and polymorphic precipitation of carbonate minerals". First Int. Symp. Crystal Growth Proc. in Sed. Envir., Madrid.
- MARTIN DONAYRE, F. (1873).— "Bosquejo de una descripción física y geológica de la provincia de Zaragoza". Bol. Com. Mapa Geol. Esp., 25, 437-1925.
- PALACIOS, P. (1893).— "Reseña geológica de la región meridional de la provincia de Zaragoza". Bol. Com. Mapa Geol. Esp. 19, 1-112.
- RIBA, O.; VILLENA, J. y MALDONADO, A. (1971).— "Memoria de la Hoja núm. 40, Daroca, del Mapa Geológico de España. E. 1:200.000". Inst. Geol. Min. Esp.
- RICHTER, G. y TEICHMULLER, R. (1933).— "Die Entwicklung der Keltiberischen Ketten". Abh. Ges. Wiss. Gottingen Mat. Phys. Trad. en Publ. Extr. sobre Geol. de España, t. IV.
- ROYSE, C.F.; WADELL, J.S. y PETERSEN, L.E. (1971).— "X-ray determination of calcite-dolomite: an evaluation". J. Sediment. Petrol. 41, 483-488.
- SCHULTZ, L.G. (1964).— "Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale". Geol. Surv. Prof. Paper., vol. 391-C.
- VILLENA, J. (1964).— "Mapa geológico de la Laguna de Gallocanta (Teruel-Zaragoza) y sus alrededores". Libro-Guía Exc. V Reunión del Grupo Español de Sedimentología. Pamplona-Zaragoza.

CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LAS BARITAS DE SAN GINES DE LA JARA (MURCIA)

R. ARANA CASTILLO y C. PEREZ SIRVENT

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias.
Universidad de Murcia.

ABSTRACT.— The San Gines de la Jara ore deposit (Murcia province) is located in the outward zone of the La Union mining district and comprise both, manganese and iron oxide minerals with barite, calcite, dolomite and eventually gypsum and quartz as gangue minerals. Also, minor quantities of galena, sphalerite and pyrite as nodules or disseminated small crystals are in the lower mineralised levels. The host rocks are triassic carbonate materials from a lower Alpujarride unit, where the ores filling joints and veins or lenticular bodies up to 50 m thick.

The main oxide minerals in this deposit are gothite, pyrolusite and psilomelane (= romanechite) and minor values of lepidocrocite, hematite, braunite, manganite, todorokite and birnessite.

In this work we study eleven samples of different crystalline aggregates of barite by powder X-ray diffraction, optical and chemical methods. The SrO and CaO substitution in relation to a variation in the gravity and optical properties is discussed. With regard to reticular parameters, the following equations are obtained: $a = -0.006389 x_2 - 0.00906 x_1 + 8.86996 \text{ \AA}$, $b_0 = 0.03762 x_2 - 0.00158 x_1 + 5.44108 \text{ \AA}$ and $c_0 = -0.00486 x_1 - 0.00350 x_2 + 7.14019 \text{ \AA}$, where $x_1 = \% \text{ SrO}$ and $x_2 = \% \text{ CaO}$.

RESUMEN.— El yacimiento de San Ginés de la Jara (provincia de Murcia) está situado en la zona externa del distrito minero de La Unión y comprende óxidos de hierro y manganeso con barita, calcita, dolomita y, eventualmente, yeso y cuarzo como minerales de la ganga. También se encuentran cantidades menores de galena, esfalerita y pirita como nódulos o pequeños cristales diseminados en los niveles mineralizados inferiores. Las rocas encajantes son materiales carbonatados triásicos de una unidad alpujarride inferior, en la que las menas rellenan diaclasas y filones o masas lenticulares de hasta 50 m de potencia.

Los principales óxidos en este yacimiento son goethita, pirolusita y psilomelana (= romanechita) y cantidades menores de lepidocrocita, hematites, braunita, manganita, todorokita y birnesita.

En este trabajo estudiamos once muestras de diferentes agregados cristalinos de barita por difracción de polvo y métodos ópticos y químicos. Se

discute la sustitución de SrO y CaO con relación a una variación en la densidad y propiedades ópticas. Con respecto a los parámetros reticulares, se han obtenido las siguientes ecuaciones: $a_0 = -0.006389 x_2 - 0.00906 x_1 + 8.86996 \text{ \AA}$, $b_0 = 0.03762 x_2 - 0.00158 x_1 + 5.44108 \text{ \AA}$ y $c_0 = -0.00486 x_1 - 0.00350 x_2 + 7.14019 \text{ \AA}$, donde $x_1 = \% \text{ SrO}$ y $x_2 = \% \text{ CaO}$.

1. Introducción

Las mineralizaciones de Fe-Mn-Ba de San Ginés de la Jara están comprendidas en la zona marginal del distrito minero de La Unión-Sierra de Cartagena, que cubre una extensión de unos 50 km² y que conserva numerosas labores y restos de sucesivas explotaciones desde la época de los fenicios hasta la actualidad. Esto confiere al paisaje una fisonomía típicamente minera que ha incidido en importantes cambios en la topografía, derivados especialmente de las explotaciones actuales de La Unión, que remueven anualmente unos 2.5 millones de t. de materiales.

A grandes rasgos, las principales mineralizaciones de este distrito se pueden sistematizar por su paragénesis y distribución zonal (OEN et al., 1975), por su relación con la evolución paleogeográfica y tectónica de las distintas unidades representadas (PAVILLON, 1969, 1972), por su distribución en cada uno de los conjuntos que afloran (paleozoicos, filábrides, triásicos y miocenos, ESPINOSA GODOY et al., 1974) o bien por episodios y etapas mineralizantes (KAGER, 1980), entre otros criterios. En el trabajo de OEN et al., (1975), se ofrece una amplia revisión de las principales investigaciones llevadas a cabo en este distrito y una valiosa aportación sobre su metalogénia. Proponen una sistemática de las diferentes explotaciones teniendo en cuenta su paragénesis más significativa: una zona central, con mineralizaciones de sulfuros, carbonatos y sílice y óxidos, hidróxidos, sulfa-

tos, carbonatos, sílice, en relación directa con rocas volcánicas tardías (Cabezo Rajado, Las Lajas, San Luis, Pablo y Virginia, etc.); una zona intermedia, con mineralizaciones de sulfuros, carbonatos, sílice, greenalita, magnetita, (carteras Emilia, Tomasa, San Valentín, San José, Gloria, Brunita, etc.) y una zona externa o marginal caracterizada por paragénesis de sulfuros, carbonatos y sílice en rellenos filonianos que encajan en mármoles y esquistos nevado-filábrides, en calizas alpujárrides y en sedimentos miocenos. Como se indica al comienzo, en esta última zona y próximo al yacimiento de Los Blancos, quedan comprendidas las mineralizaciones de San Ginés de la Jara.

2. Situación geográfica y geológica. Labores mineras

El Cabezo de San Ginés está situado al oeste del Mar Menor, entre las poblaciones de Beal, El Estrecho y los pequeños núcleos de Los Blancos y San Ginés de la Jara; queda próximo al km 11 de la carretera comarcal de Cabo de Palos al Algar. Ocupa una extensión aproximada de 1,5 km² y forma una elevación con una cota máxi-

ma de 229 m, que destaca notablemente de las amplias llanuras próximas al litoral. Las coordenadas Lambert del pozo Victoria, cerca de la cumbre, son: $x = 852.6$ e $y = 341.9$.

Los materiales que afloran pertenecen al Complejo Alpujárride, diferenciado en este área en cinco tramos fundamentales por ESPINOSA GODOY et al. (1974). Está constituido por una base paleozoica formada por micaesquistos, cuarcitas y calcoesquistos, sobre la que reposa una formación supuestamente del Triás inferior, constituida por filitas y cuarcitas, con intercalaciones de yesos y diabasas. Termina la secuencia con un tramo carbonatado superior que comprende la mayor superficie del Cabezo de San Ginés, con calizas tableadas blanco-grisáceas y azuladas e intercalaciones de lechos arcillosos y dolomías y calizas dolomíticas brechoïdes de tonos oscuros, muy fracturadas y atravesadas por una red compleja y generalizada de diaclasas, rellenas en parte por calcita, barita, cuarzo y óxidos de hierro y manganeso. Falta aquí el manto alpujárride superior, que comporta igualmente un tramo inferior de filitas y cuarcitas y una formación superior de calizas dolomíticas masivas y recrystalizadas.



Foto 1.- Calizas dolomíticas brechoïdes, surcadas por una red compleja de diaclasas mineralizadas por barita con óxidos de hierro y manganeso. San Ginés de la Jara, ladera sur.



Foto 2.- Redes de diaclasas cementadas por calcita y óxidos de hierro. San Ginés de la Jara, ladera sur.

Las mineralizaciones de San Ginés forman parte de un tipo especial de yacimientos de hierros manganesíferos, con abundantes ejemplos en este distrito. Fueron explotados activamente a finales del pasado siglo y comienzos del actual mediante pozos, trincheras y grandes socavones y todo este paraje se encuentra incluido en ese contexto, con más de una treintena de diferentes labores y numerosos pozos (de 40 a 60 m de profundidad), algunos sin protección. La única referencia concreta sobre estos yacimientos se debe a VILLASANTE (1913), incluida en una monografía sobre los Hierros de Murcia, y en ella trata con detalle los aspectos

que en algunos puntos alcanzaron la superficie. La producción oscilaba entre 5000 y 6000 t mensuales, con una ley media del 25% de Fe y 20% de Mn y contenidos variables de sílice, fósforo, calcita, barita y yeso. La potencia de los niveles mineralizados, disposición y continuidad lateral, varía ampliamente de unos sectores a otros, ya que en algunos puntos las mineralizaciones alcanzan la superficie, mientras que en otros aparecen a 40, 60 ó 80 m, con importantes problemas de desagüe que dificultaron en gran modo la explotación. A una profundidad entre 80 y 90 m aparecen las filitas y cuarcitas de la formación inferior, de modo que las mine-



Foto 3.— Estructura concéntrica en el relleno de una diaclasa por barita y óxidos de hierro y manganeso. San Ginés de la Jara, ladera oriental.

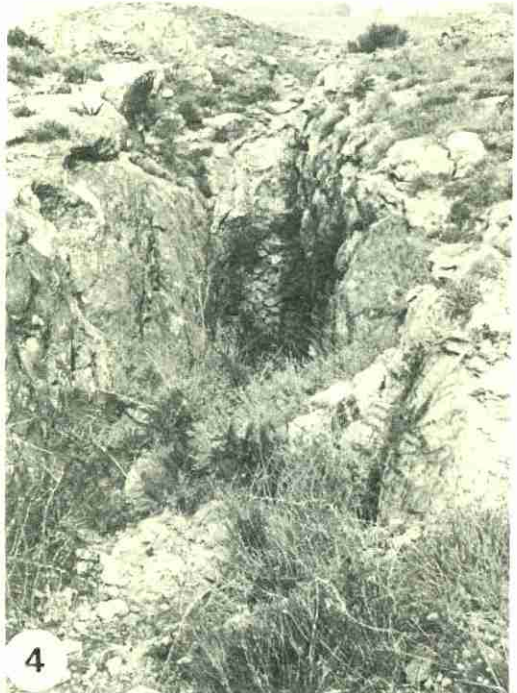


Foto 4.— Antiguos trabajos de explotación en trincheras y socavones cerca de la cumbre de San Ginés de la Jara. La mineralización aflora aquí en superficie.

relativos a la morfología de los criaderos, producción y sistemas de explotación. Desde un punto de vista minero, se han clasificado como “manganesos” las menas con más de un 16 a 18 % de este metal y menos de un 35% de hierro. El enriquecimiento se produce en lentejones, bolsadas y rellenos filonianos, generalmente discordantes con las rocas de caja. Las principales minas fueron Victoria y Joaquina, situadas en la falda oriental del cabezo, en las que se llegaron a cortar 50 m de mineral, con una corrida global de unos 600 m y numerosas ramificaciones

realizaciones se localizan en diferentes niveles de la secuencia carbonatada. Consisten en una zona basal con diseminaciones de sulfuros, especialmente esfalerita, galena y pirita, con algunas bolsadas de smithsonita y rodocrosita. Esta última se encontró también en masas compactas y granudas de color blanco-rosado, envolviendo con frecuencia a nódulos de esfalerita y galena. La mineralización más importante es la de óxidos de hierro y manganeso, con barita, calcita, cuarzo y eventualmente yeso, como minerales

acompañantes. Al llegar a la superficie, la mineralización se traduce en una red compleja de fracturas y diaclasas, rellenas sólo por calcita o por calcita-barita-cuarzo-óxidos de Fe-Mn, formando un reticulado compacto tipo "stock-work" en las calizas dolomíticas y dolomías brechoides superiores. Entre los numerosos sistemas medidos (N 20° E, N 30-35° E, N 40° E, N 70° E, N 90° E, N 110° E, N 130° E, N 320° E y N 340° E, entre otros), destaca uno conjugado a 60°, de direcciones N 70° E y N 130° E. En las fotografías 1, 2, 3 y 4 se ofrecen algunos aspectos complementarios sobre estas mineralizaciones.

Dada la imposibilidad de estudiar directamente la naturaleza de las masas enriquecidas en profundidad, el interés de este trabajo se ha centrado en el estudio mineralógico de las baritas de la ganga y en destacar la presencia de algunas especies complejas dentro de los óxidos de manganeso no descritas hasta ahora en el yacimiento y de difícil caracterización.

3. Estudio mineralógico

3.1. Muestras de barita

De las diferentes muestras recogidas, bien en

ejemplares aislados o en agregados complejos, se han seleccionado para su estudio las once siguientes, cuyos principales rasgos describimos a continuación.

SG-1. Agregado compacto de cristales de barita en haces prismático-radiados, con exfoliación basal perfecta y buena según (010) y (110), con brillo vítreo y perlado en planos (001). Abundantes maclas de deslizamiento, que producen superficies irregulares en los planos basales, con varias direcciones de traslación en los mismos. Cristales muy frágiles, translúcidos y con algunas impurezas en las superficies de exfoliación, principalmente pátinas de óxidos de hierro.

SG-2. Agregado compacto de barita en haces de cristales divergentes, parcialmente imbricados, con lo que algunos desaparecen en el interior, con marcado desarrollo de los haces contiguos. En conjunto dan el aspecto de la conocida asociación en libro, por la disposición de cristales en haces radiales que convergen en una estrecha zona. Abundantes pátinas de óxidos de manganeso en los planos de exfoliación, que aparecen así nítidamente definidos. Maclas polisintéticas de crecimiento, fácilmente observables con lupa.



Foto 5.- Crecimiento concéntrico de pirolusita, manganita y braunita, en distintos tonos blanco-grisáceos. Luz reflejada, un polarizador.



Foto 6.- Textura bandeada definida por láminas de todorokita y psilomelana (= romanechita). Luz reflejada, un polarizador.

SG-3. Masas compactas y reticuladas de barita dispuestas sobre una costra pardo-negrucza de óxidos de hierro y manganeso. El tamaño de los cristales aumenta hacia la superficie libre, formando agregados prismático-radiados que divergen lateralmente. El tamaño oscila entre 1 y 3 cm, formando una trama abierta, con relleno de espacios por los óxidos citados. Brillo vítreo, algo céreo en superficies rugosas y coloración blanco-grisácea.

SG-4. Entramado de cristales tabulares y prismáticos de barita, parcialmente cubiertos por una generación tardía de óxidos de hierro y manganeso que da mayor coherencia al ejemplar. Coloración blanco-rosada, con una base de microcristales compactos con brillo vítreo. Los óxidos de Fe y Mn se disponen de concreciones mamilonares, formadas por capas concéntricas muy finas.



Foto 7. - Crecimiento arborescente de psilomelana. Luz reflejado, un polarizador.

SG-5. Agregado de cristales prismáticos y radiales de tonos pardos y fuerte brillo vítreo, dispuestos en torno a una costra irregular de óxidos de hierro y manganeso. Los cristales de barita tienen un tamaño de 1 a 2 cm, dispuestos en una trama reticular y muy porosa. Exfoliación prismática y basal muy marcada, con individuos parcialmente imbricados.



Foto 8. - Crecimientos concéntricos y arborescentes de psilomelana, birnesita y todorokita. Luz reflejada, un polarizador.

SG-6. Asociación de haces tabulares y prismáticos de barita, con exfoliación basal perfecta, incoloros o pardo-amarillentos, debido a una fina película de óxidos de hierro. Brillo vítreo y superficies muy rugosas debido al maclado de traslación.

SG-7. Agrupación de cristales hojosos y tabulares con exfoliación muy patente según (110), (001) y (210) e impregnaciones dendríticas de pirolusita.

SG-8. Relleno de barita en una fractura abierta, con una estructura típica de crustificación basada en la disposición de cristales columnares simétricamente dispuestos y con un aumento gradual de tamaño de grano hacia el centro. Algunos cristales aparecen aislados y presentan una combinación de formas (210), (110) y (001).

SG-9. Cristales tabulares y prismáticos de barita, con predominio de formas (001), (100), (210) y (010), brillo vítreo, exfoliación basal dominante y aspecto compacto. Abundantes maclas de traslación. Gradación de tamaño desde la base hacia la periferia.

SG-10. Agregado compacto de barita en cristales tabulares interpenetrados, formando una costra de 2 a 3 cm de espesor sobre una

No obstante, la barita sólo aparece raramente en cristales aislados. Es característica la presencia de agregados tabulares en forma de cresta, en masas concrecionadas, agregados radiales de cristales tabulares, en rosa del desierto, masiva, granular, compacta, criptocristalina, laminar, globular, concrecionada, en agregados fibrosos, estalactíticos e incluso terrosa.

TABLA II

Coordenadas polares en varias caras de barita

(hkl)	ϕ	ρ	(hkl)	ϕ	ρ	(hkl)	ϕ	ρ
001	0°	0°	250	13°48'	90°00'	805	90°00'	52°12'
610	0°	90°00'	120	17°04'	90°00'	301	90°00'	67°31'
100	90°00'	90°00'	670	27°45'	90°00'	401	90°00'	72°46'
230	22°15'	90°00'	520	56°55'	90°00'	113	31°33'	27°10'
110	31°33'	90°00'	10, 3, 0	63°57'	90°00'	133	11°34'	53°15'
210	50°50'	90°00'	610	74°49'	90°00'	276	9°57'	57°15'
310	61°30'	90°00'	810	78°29'	90°00'	215	50°50'	22°34'
410	67°50'	90°00'	230	22°15'	90°00'	122	17°04'	53°56'
012	0°	33°16'	216	50°50'	19°06'	254	13°48'	59°22'
011	0°	52°42'	018	0°	9°19'	213	50°50'	34°43'
021	0°	69°09'	025	0°	38°13'	233	22°15'	54°48'
103	90°00'	15°02'	023	0°	41°11'	243	17°04'	61°21'
102	90°00'	21°56'	034	0°	44°33'	414	67°50'	41°01'
203	90°00'	28°14'	054	0°	58°38'	312	61°30'	53°58'
101	90°00'	38°51'	032	0°	63°04'	814	78°29'	58°42'
201	90°00'	58°10'	031	0°	75°45'	613	74°49'	59°05'
112	31°33'	37°56'	104	90°00'	11°23'	412	67°50'	60°07'
111	31°33'	57°00'	205	90°00'	17°52'	231	22°15'	76°46'
214	50°50'	27°27'	405	90°00'	32°48'	512	71°57'	64°44'
212	50°50'	46°06'	607	90°00'	34°38'	612	74°49'	68°14'
121	17°04'	69°59'	504	90°00'	45°12'	311	61°30'	70°01'
211	50°50'	68°14'	403	90°00'	47°03'	411	67°50'	73°58'
421	50°50'	76°28'	423	50°50'	54°11'	232	22°15'	64°49'

formadas por individuos muy finos, algunos parcialmente imbricados y en sistemas paralelos o que se cortan en ángulo agudo; también se observan algunos cristales zonados. En las microfotografías 9 a 12 se ofrecen algunos aspectos característicos de los cristales de barita de San Ginés de la Jara.

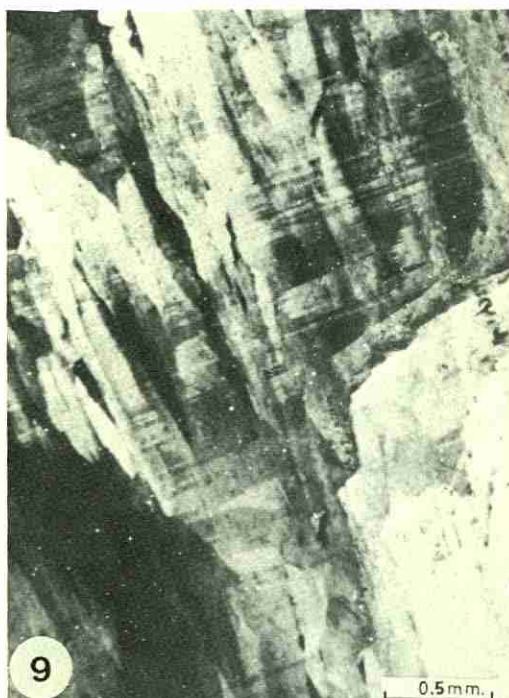


Foto 9.—Agrupación de cristales tabulares de barita con maclas polisintéticas y de penetración. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

3.3. Luz transmitida

Se han estudiado numerosas láminas delgadas de muestras de barita en platina universal, así como granos aislados de la fracción comprendida entre 100 y 150 micras para determinar los índices principales de refracción.

Todas las muestras presentan una excelente cristalinidad y gran tamaño de grano. La orientación óptica es la normal en esta especie: $\alpha = c$, $\beta = b$ y $\gamma = a$, con plano de los ejes ópticos (010), biáxico positivo y dispersión débil $r > v$. Se pueden diferenciar diversas tallas, fácilmente identificables por la exfoliación, color de interferencia y por la figura en observación conoscópica. Destacan los cristales tabulares según (001), de birrefringencia ($\gamma - \beta$) y color de interferencia amarillo de primer orden, junto a las secciones (100) y (010), con un sistema de exfoliación en ángulo recto y birrefringencia muy baja o máxima, respectivamente. La exfoliación prismática (hk0, quizá 210) aparece bien definida en dos sistemas que se cortan en un ángulo muy constante de 78°.

Son muy frecuentes las maclas polisintéticas

El ángulo de los ejes ópticos medido con platina universal y observación conoscópica en el plano (010) oscila entre 36 y 38°, con un valor medio de $2V_\gamma = 37^\circ$, que corresponde a una barita ideal. Se ha tratado de encontrar una correlación entre el contenido en SrO y el valor de los índices principales de refracción y, consecuentemente, de $2V_\gamma$. Las medidas realizadas por el método de inmersión en cristales con orientación óptica perfectamente conocida, son muy próximas en todos los casos estudiados y dan un valor ligeramente más bajo que en la barita de composición ideal, especialmente en las secciones con γ y β , pero no guardan una relación coherente con la composición encontrada en el análisis químico. Asimismo, las desviaciones encontradas en el ángulo $2V$ en la platina, son mínimas en las distintas muestras, quizá debido a los bajos porcentajes de SrO. Si

bien existe una correlación completa en las muestras artificiales para los valores de los índices principales de refracción (y paralelamente para el 2V) con la composición en el sistema $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$ (GRAHMANN, 1920; WINCHELL, 1964, entre otros), en las baritas naturales no está suficientemente definida la variación de las propiedades ópticas con la composición (PALACHE et al., 1951), probablemente debido a que la sustitución de Ba por Sr (y lo contrario en celestina) es muy limitada y generalmente inferior a un 5%. De hecho, las baritas que se desvían de ese entorno no son muy frecuentes y los términos baritocelastina y celestobarita constituyen una verdadera curiosidad mineralógica. En general, un contenido creciente en SrO en la barita se traduce en un descenso en los índices principales de refracción, mientras que el efecto de PbO es inverso. El valor experimental encontrado en esos parámetros es como sigue: $\alpha = 1.636$, $\beta = 1.637\text{-}1.638$ y $\gamma = 1.646\text{-}1.648$. En los miembros extremos, los valores medios hallados en la bibliografía son: en barita, $\alpha = 1.636$, $\beta = 1.637$ y $\gamma = 1.648$ y en celestina, $\alpha = 1.622$, $\beta = 1.623$ y $\gamma = 1.631$, con 2V de 37 y 50° , respectivamente.

También existe teóricamente una correlación

entre la densidad de la barita y su contenido en Sr, Ca y Pb, con un descenso para contenido crecientes de los dos primeros elementos y un aumento para el último. Como se indica más adelante, en las baritas estudiadas no se ha detectado Pb en ningún caso y los contenidos en Sr y Ca son tan bajos que la densidad encontrada experimentalmente en estas muestras, mediante un micropicnómetro, es sensiblemente constante y de un valor 4.49 g/cm^3 , que corresponde muy estrechamente al de una barita de composición ideal. Quizá las diferencias reales sean imposibles de detectar con la precisión que permite el método utilizado.

En conjunto podemos concluir que para las baritas estudiadas, tanto las propiedades ópticas como el valor de la densidad, permanecen sensiblemente constantes, no pudiendo establecer una correlación significativa entre esos parámetros y la composición química, debido tal vez al escaso grado de reemplazamiento de Ba por otros elementos.

3.4. Luz reflejada

Únicamente se reseñan en este apartado algunos rasgos característicos de los óxidos de hie-



Foto 10.—Cristal zonado de barita. Luz transmitida, polarizadores cruzados.



Foto 11.—Maclas polisintéticas en grupos de haces en zig-zag. Luz transmitida, polarizadores cruzados. Barita.

rro y manganeso estrechamente asociados a barita en todos los afloramientos visitados. Aparecen formando pátinas, costras delgadas, concreciones mamilonares, agregados estalactíticos, esfero-radiados y agregados compactos y masivos con un espesor muy variable. También forman comúnmente el relleno de la trama formada por agregados primáticos de barita, acompañados o no de cantidades variables de calcita y eventualmente de yeso y cuarzo. Con un estudio paralelo de las muestras por difracción de rayos X se han podido caracterizar diversos óxidos de manganeso íntimamente asociados. Los compuestos oxidados de hierro están constituidos por masas y concreciones limoníticas de baja cristalinidad; los difractogramas correspondientes indican la presencia de goethita, lepidocrocita y pequeñas cantidades de hematitas, que se han reconocido en diversas muestras en luz reflejada. Destaca la belleza de los cristales de lepidocrocita, en crecimientos prismáticos radiales con moderada anisotropía y dando en conjunto una trama muy porosa.

Los óxidos de manganeso más abundantes son pirolusita y psilomelana (= romanechita), acompañados de cantidades menores de manganita, braunita, todorokita y birnesita. Estos últimos sólo se han podido reconocer en luz reflejada tras realizar numerosos diagramas de polvo en distintas fracciones de las muestras originales, ya que como bien reseña RAMDOHR (1980), entraña una gran dificultad discernir el término específico en las paragénesis de óxidos de manganeso, uno de los grupos minerales más imprecisamente conocido. En la actualidad se realiza un estudio detallado de estas especies, ampliando el muestreo a otras zonas, por lo que nos limitamos a reseñar algunos aspectos en las microfotografías 5 a 8, que muestran algunas texturas características, como los crecimientos concéntricos y bandeados de pirolusita, psilomelana y todorokita y las agrupaciones arborescentes y dendríticas de todorokita y birnesita.

3.5. Difracción de rayos X y Análisis Químico

Se ha realizado un rodaje general de todas las muestras recogidas, tras el cual se hizo una selección de once ejemplares de barita que a simple vista presentaba ciertas peculiaridades diferenciales por su morfología; su descripción se ha reseñado en el apartado 3.1. y antes de proceder a la molienda se efectuó una selección cuidadosa con ayuda de una lupa binocular para evitar las impurezas en lo posible. Las plaquitas de polvo se prepararon añadiendo F_2Ca al 10% como standard de referencia en la medida de las reflexiones. Se eligió la fluorita por presentar

pocas líneas y no interferir con las reflexiones de barita. Con los valores obtenidos se procedió al cálculo de los parámetros reticulares para comprobar si las pequeñas desviaciones que presentaban varias líneas en distintas muestras se traducían en una variación significativa de uno o más parámetros cristalinos. Para ello se utilizó un programa de cálculo con ajuste de errores por mínimos cuadrados mediante un ordenador Olivetti M-20. El programa requiere conocer los índices de Miller correspondientes a cada reflexión y para cada línea se introducen en la misma secuencia hkl y 2θ ; a continuación indica el 2θ calculado, diferencia con el medido, d_{hkl} observado, calculado y diferencias y finalmente los parámetros de la red recíproca y directa. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla III, en la que se indican además los contenidos en SrO y CaO, determinados por espectrofotometría de absorción atómica. Previamente se

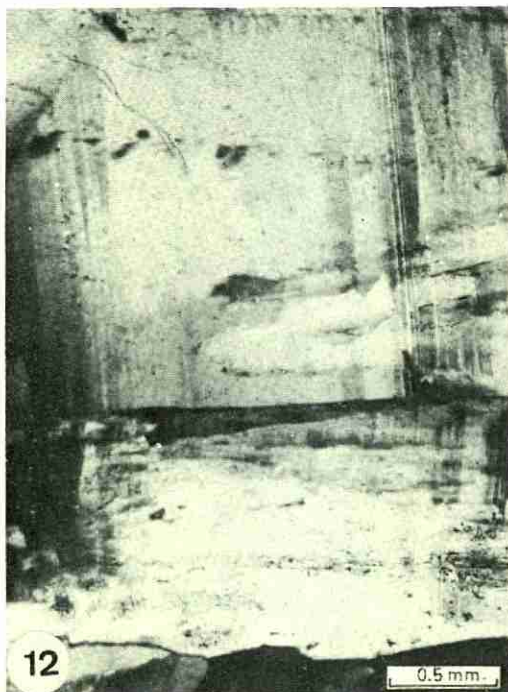


Foto 12.— Cristales tabulares interpenetrados y con maclado en delgados haces parcialmente imbricados. Barita. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

encontró una ausencia total de plomo en todas las muestras en los límites de detección por esa técnica y contenidos muy bajos en magnesio, notablemente inferiores a los reseñados para Sr y Ca.

TABLA III
Parámetros reticulares de baritas de San Gines de la Jara

Muestra	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	v (Å ³)	% SrO	% CaO
SG-1	8.848 ± 5.194 E-03	5.450 ± 3.676 E-03	7.134 ± 4.858 E-03	343.983 ± 0.668	1.632	0.035
SG-2	8.838 ± 2.900 E-03	5.444 ± 2.082 E-03	7.126 ± 2.724 E-03	342.871 ± 0.375	1.611	0.038
SG-3	8.849 ± 4.278 E-03	5.444 ± 3.265 E-03	7.146 ± 4.038 E-03	344.311 ± 0.567	0.361	0.063
SG-4	8.852 ± 2.839 E-03	5.435 ± 2.391 E-03	7.138 ± 2.651 E-03	343.379 ± 0.389	0.469	0.425
SG-5	8.846 ± 7.509 E-03	5.449 ± 5.820 E-03	7.137 ± 7.073 E-03	344.035 ± 1.000	0.850	0.400
SG-6	8.859 ± 4.880 E-03	5.450 ± 3.767 E-03	7.146 ± 4.602 E-03	345.029 ± 0.651	0.689	0.284
SG-7	8.845 ± 8.555 E-03	5.449 ± 6.194 E-03	7.118 ± 7.428 E-03	343.077 ± 1.080	1.524	0.102
SG-8	8.850 ± 1.269 E-02	5.445 ± 9.018 E-03	7.120 ± 1.187 E-02	343.111 ± 1.632	0.461	0.101
SG-9	8.846 ± 4.254 E-03	5.444 ± 2.634 E-02	7.139 ± 3.453 E-03	343.824 ± 0.497	2.351	0.274
SG-10	8.855 ± 3.566 E-03	5.446 ± 2.423 E-03	7.132 ± 3.144 E-03	343.927 ± 0.443	1.118	0.103
SG-11	8.845 ± 6.665 E-03	5.439 ± 4.416 E-03	7.132 ± 5.838 E-03	343.144 ± 0.818	0.547	0.092
Barita 5-448	8.878	5.450	7.152	346.050	—	—
Celestina 5-593	8.359	5.352	6.866	307.167	56.41	—
Anhidrita 6-226	6.238	6.991	6.996	305.095	—	41.19

En la tabla figuran sucesivamente los valores hallados de a_0 , b_0 , c_0 y V teórico, con el error expresado en forma exponencial. Al final de la misma se consignan los valores correspondientes a barita, celestina y anhidrita, extraídos de las fichas ASTM. A grandes rasgos se puede observar un ligero descenso que afecta a la segunda o tercera decimal con relación a las fichas de referencia, lo que se pone mucho más de relieve en el volumen de la celdilla correspondiente.

Los contenidos hallados en SrO en todas las muestras de barita están comprendidos entre 0.361% (muestra SG-3) al 2.351% (muestra SG-9), quedando situados así en el entorno más frecuente de composición que presentan las baritas de filiación hidrotermal. Respecto al CaO, destacan sus porcentajes notablemente inferiores, lo que está igualmente de acuerdo con los reemplazamientos usuales de Sr por Ca. Al introducir la corrección correspondiente a estos óxidos en el peso molecular de la barita, se observa una lógica disminución en todas las muestras, mayor al aumentar esos contenidos, pero escasamente apreciable en el valor encontrado experimentalmente.

Los datos de la Tabla III se han adaptado a un programa de rutinas matemáticas implementadas por IBM para regresión lineal y múltiple por etapas, que sigue el método de BENNET y FRANKLIN (1954), que implica un análisis estadístico de los valores de composición química (SrO y CaO) frente a las constantes reticulares a_0 , b_0 , c_0 . Hay que señalar que los resultados reflejan un orden en cuanto que se selecciona en primer lugar la variable que mejor se ajusta para cada etapa y su aportación prioritaria en el análisis de varianza (Tabla IV).

El coeficiente de regresión indica el porcen-

taje de aportación de la variable y el coeficiente de correlación sólo tiene un valor cualitativo y en todos los casos indica un ajuste muy bueno. La proporción en la suma de cuadrados de las variables independientes elegidas es de 0.001.

En cuanto a los errores de la variable dependiente y (parámetros reticulares), son en todos los casos bastante pequeños, inferiores al 0.4%.

TABLA IV
Coefficientes de correlación y regresión en baritas de San Gines de La Jara

Parámetro reticular	Coefficiente de correlación múltiple	Coefficiente de regresión, SrO %	Coefficiente de regresión, CaO %	Intersección
a_0	1.000	-0.00906	-0.06389	8.86996
b_0	1.000	-0.00158	0.03762	5.44108
c_0	0.994	-0.00486	-0.00350	7.14019
V	0.998	-0.66500	-0.96121	344.69120

Las ecuaciones obtenidas y ordenadas correspondientes son como sigue:

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -0.06389 x_2 - 0.00906 x_1 + 8.86996 \text{ Å} \\
 b_0 &= 0.03762 x_2 - 0.00158 x_1 + 5.44108 \text{ Å} \\
 c_0 &= -0.00486 x_1 - 0.00350 x_2 + 7.14019 \text{ Å} \\
 V &= -0.96121 x_2 - 0.6650 x_1 + 344.6912 \text{ Å}^3
 \end{aligned}$$

donde x_1 = % de SrO y x_2 = % de CaO.

Se puede observar que el contenido creciente en SrO incide negativamente en el valor de todos los parámetros, mientras que respecto a CaO, se encuentra un comportamiento aditivo para b_0 y negativo para los restantes parámetros.

Las ecuaciones vienen dadas con las cifras significativas que obtiene el programa empleado. Para el cálculo de parámetros que hemos seguido, deben aproximarse a un máximo de tres cifras decimales. Como era de esperar, es en el cálculo del volumen donde más incide el grado de sustitución de Ba por Sr y Ca. El ajuste encontrado en los parámetros a, b y c es muy aceptable y en principio es lógico suponer un comportamiento análogo para muestras de celestina con unos contenidos bajos en Ba y otros elementos relacionados, comunes en la estructura.

4. Discusión y conclusiones

Son numerosos los estudios experimentales en el sistema $BaSO_4-SrSO_4$, en los que se pone de manifiesto la existencia de una solución sólida continua entre los términos extremos (GRAHMAN, 1920; STARKE, 1964; BOSTROM et al., 1967), mientras que son muy raros los términos de composición intermedia (PALACHE et al., 1951; DEER et al., 1962), ya que los análisis de la mayoría de las muestras descritas de barita reflejan un porcentaje muy bajo en SrO y con resultados similares para la sustitución Sr-Ba en la celestina, lo que indica una alta diferenciación geoquímica entre los dos elementos (STARKE, 1964; HINTZE, 1921; MIROPOLSKI, 1943).

La síntesis de barita y otros sulfatos de su grupo se ha conseguido para diversas composiciones (HANOR, 1968; ESPIG y NEELS, 1967; PATEL y BHAT, 1971, 1972; BROWER, 1973; BLOUNT, 1974, etc.) logrando cristales de tamaño muy variable, lo que ha permitido conocer el efecto de las impurezas en el proceso de crecimiento. En el estudio de las fases por precipitación acuosa, HANOR (1968) encuentra que el $(Ba,Sr)SO_4$ no se reequilibra al cambiar la composición de la solución acuosa original, lo que se traduce en un comportamiento inerte y tras el estudio de 2.293 análisis de baritas, calcula sobre esa base unos modelos de distribución de frecuencias que presentan una buena correlación con las muestras naturales. Paralelamente, ese comportamiento inerte explica la separación geoquímica de Ba y Sr. Por su parte, RENAULT y BROWER (1971) observan un considerable ensanchamiento de las líneas de di-

fracción de la serie $BaSO_4-SrSO_4$ para composiciones intermedias, con una variación consiguiente en el tamaño de grano desde 950 Å en la barita ideal a 150 Å en el término $Ba_{50}Sr_{50}SO_4$. Estas diferencias se atribuyen a la heterogeneidad de composición y a la posibilidad de defectos de maclado para composiciones intermedias, factores que serían compatibles con la escasa abundancia de tales términos en la naturaleza.

En el sistema $BaSO_4-SrSO_4-PbSO_4$, BOSTROM et al. (1968) encuentran igualmente una serie completa de soluciones sólidas y analizan el efecto de la composición química en la variación de los parámetros reticulares. Estos resultados no son probablemente aplicables a muestras naturales ya que no se tienen en cuenta la frecuencia de los reemplazamientos entre cationes divalentes.

Los resultados obtenidos en este trabajo explican satisfactoriamente la correlación entre composición química y parámetros reticulares, ya que el ajuste logrado es excelente tanto para Sr como para Ca, mientras que no ocurre lo mismo en las propiedades físicas estudiadas. En efecto, como ya se indicó anteriormente, no se llega a encontrar una relación clara entre la variación de los índices principales de refracción (y, consiguientemente, del ángulo $2V$) con la composición química de las distintas muestras de barita, quizá debido al escaso grado de sustitución entre Ba y Sr, lo que impide extrapolar los datos teóricos calculados (WINCHELL, 1964, entre otros). Lo anterior es igualmente aplicable al valor de la densidad, cuya determinación no pone claramente de relieve variaciones paralelas con la composición para intervalos de sustitución tan bajos. En cambio, sí existe un buen acuerdo en la densidad teórica, calculada a partir de los parámetros a, b y c obtenidos y teniendo en cuenta los porcentajes de SrO y CaO en cada muestra para incluirlos en el peso molecular de la barita.

Sería deseable extender las determinaciones de parámetros cristalinos a un mayor número de muestras de barita de otros afloramientos de la zona Bética y comprobar si las ecuaciones propuestas se ajustan con los resultados obtenidos del análisis químico a fin de prestarle una mayor validez, que por ahora sólo se aplica al yacimiento estudiado.

BIBLIOGRAFIA

- A.S.T.M. (1974).— *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*. Data Book. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania, USA.
- BENNET, C.A. and FRANKLIN, N.L. (1954).— *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- BLOUNT, C. (1974).— *Synthesis of Barite, Celestite, Anglesite, Witherite, and Strontianite from Aqueous Solutions*. Amer. Mineral., 59, 1209-1219.
- BOSTROM, K.; FRAZER, J. and BLACKENBURG, J. (1968).— *Subsolidus phase relations and lattice constants in the system BaSO₄-SrSO₄-PbSO₄*. Arkiv. Mineral. Geol., 4, 477-485.
- BROWER, E. (1973).— *Synthesis of barite, celestite and barium-strontium sulfate solid solution crystals*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 155-158.
- COLVILLE, A. y STAUDHAMMER, K. (1967).— *Refinement of the structure of barite*. Amer. Mineral., 52, 1877-1880.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. (1962).— *Rock-Forming Minerals, v. V, Non-Silicates*. Longmans, London.
- ESPIG, H. and NEELS, H. (1967).— *Untersuchungen an Mikroekristallen aus Fällungen. I. Die Sulfate von Strontium, barium und Blei*. Kristall. u. Technik, 2, 401-413.
- ESPINOSA GODOY, Y.; MARTIN VIVALDI, J.M. y PEREZ ROJAS, A. (1974).— *Mapa Geológico de España, E. 1:50.000, 2ª serie. Hoja nº 978 (Llano del Beal)*. Inst. Geol. Min. España. Madrid.
- GRAHMAN, W. (1920).— *Über Barytocölestin und der Verhältnis von Anhydrit der Cölestin und Baryt*. Neues Jahrb. Mineral., 1, 1-23.
- HANOR, J.S. (1966).— *Origin of barite*. Ph. D. Thesis. Harvard Univ.
- HANOR, J.S. (1968).— *Recuency distribution of compositions in the barite-celestite series*. Amer. Mineral., 53, 1215-1222.
- HINTZE, C. (1929).— *Handbuch der Mineralogie, v. I*. De Gruyter. Berlin-Leipzig.
- HOLLAND, H.D. (1967).— *Gangue minerals in hydrothermal deposits*. In Barnes, H.L., edit. *Geochemistry of hydrothermal Ore Deposits*. Holt, Rinehart and Winston, Inc. New York, p. 382-436.
- KAGER, P.C.A. (1980).— *Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca Carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn Deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia, SE Spain*. Thesis. GUA Papers of Geology, ser. 1, nº 12, 203 p.
- MIROPOLSKI, L.M. (1943).— *Admixtures of barium and calcium in celestite*. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., Int. Ed., 33, 64-65.
- MIYAKE, M.; MINATO, I.; MORIKAWA, H. and IWAI, S. (1978).— *Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite and anglesite*. Amer. Mineral., 63, 506-510.
- OEN, I.S.; FERNANDEZ, J.C. and MANTECA, I. (1975).— *The Lead-Zinc and Associated Ores of La Union, Sierra de Cartagena, Spain*. Econ. Geol., 70, 1259-1278.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. and FRONDEL, C. (1951).— *Dana System of Mineralogy*, 7th. edn., vol. 2. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- PATEL, A.R. and BHAT, H.L. (1971).— *Growth of barite group crystals by the flux evaporation method*. J. Crystal Growth, 11, 166-170.
- PATEL, A.R. and BHAT, H.L. (1972).— *Growth of single crystals of BaSO₄ and SrSO₄ from gels*. J. Crystal Growth, 12, 288-290.
- PAVILLON, M.J. (1969).— *Les minéralisations plombo-zincifères de Carthagène (Cordillères Bétiqes, Espagne)*. Mineralium Deposita, 4, 368-385.
- PAVILLON, M.J. (1972).— *Paléogéographies, volcanismes, structures, minéralisations plombo-zincifères et héritages dans l'Est des Cordillères Bétiqes (Zones internes)*. Thèse, Université de Paris, 623 p.
- RAMDOHR, P. (1980).— *The Ore Minerals and their intergrowths*, 2nd. edn. 2 vols., Pergamon press. Oxford.
- RENAULT, J. and BROWER, E. (1971).— *X-Ray broadening in the barium sulfate-strontium sulfate series*. Amer. Mineral., 56, 1481-1485.
- STARKE, R. (1964).— *Die strontiumgehalte der Baryt*. Freiburger Forschung C. 150.
- VILLASANTE, F.B. (1913).— *Criaderos de Hierro de España. Tomo I. Criaderos de la provincia de Murcia*, p. 268-286. Mem. Inst. Geol. Min. España. Madrid.
- WINCHELL, A.N. and WINCHELL, H. (1964).— *Elements of Optical Mineralogy*, 4th. edn., Part II. *Descriptions of Minerals*. John Wiley and Sons, Inc. New York.

PROCESOS DE ALTERACION SUPERGENICA EN SIERRA ALMAGRERA (ALMERIA): LOS SULFATOS SOLUBLES

F. LOPEZ AGUAYO*, R. HUESO** y J. RODRIGUEZ GORDILLO**

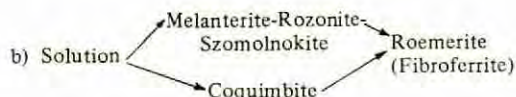
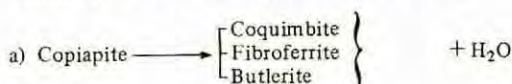
* Dpto. Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid

** Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

ABSTRACT.— Of the different weathering processes developed in Sierra Almagrera, those correspondent to apparition of the hydrated solute Sulfates are collected in this paper.

The identified phases number is large, close to 30, corresponding the most frequent to Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and Na^+ sulfates. Quantitative composition of some samples has been obtained from the chemical and mineralogical data. This study also reveal the zonal distribution of some sulfates, especially those concerning to Mg^{2+} , Ca^{2+} and Na^+ .

From the genetic point of view, the Fe^{2+} and Fe^{3+} sulfates are the most important phases, Since they permit to establish the possible transformation sequences. These sequences are summarized in two reactions:



On the other hand, the Melanterite-Rozonite relations in Sierra Almagrera can be justified applying the equilibrium diagram of ERNEST et al. (1965). In this zone both minerals can occur simultaneously.

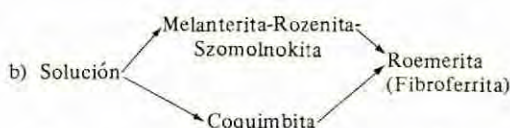
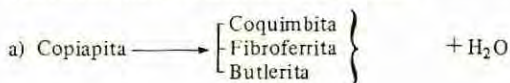
Finally, according to the results, we propose a general weathering scheme, in which secondary transformations have not been taken into account.

RESUMEN.— De los diferentes procesos de alteración supergénica desarrollados en Sierra Almagrera, se recogen en este trabajo los correspondientes a la aparición de sulfatos solubles con diferente grado de hidratación.

El número de fases identificadas es grande, próximo a 30, correspondiendo las más frecuentes a sulfatos de Fe, Zn, Mg, Al, Ca y Na. A partir de los datos de análisis químico y mineralógico se ha obtenido, para algunas muestras, la composición cuantitativa, destacando la distribución zonal de determinados sulfatos,

especialmente los correspondientes a Mg, Ca y Na.

Desde el punto de vista genético los sulfatos de Fe^{2+} y Fe^{3+} son los más importantes, ya que permiten establecer las posibles secuencias de transformación. Tales secuencias se resumen en dos procesos:



Por otra parte, las relaciones Melanterita-Rozenita en Sierra Almagrera se justifican aplicando el diagrama de equilibrio de ERNEST et al. (1965), deduciéndose la existencia simultánea de ambas fases.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos se propone un esquema general de alteración supergénica, en el que no se tienen en cuenta posibles transformaciones secundarias.

1. Introducción

El desarrollo de procesos de alteración supergénica en Sierra Almagrera es bastante importante, llegando incluso a ser espectacular en algunos parajes como el Barranco del Jaroso, cuyo nombre es conocido en Mineralogía a través del mineral Jarosita. La mayoría de los minerales resultantes de esta alteración son sulfatos de Fe, Al, Zn, Mn, Ca, Mg, Pb y Na, seguidos de óxidos e hidróxidos, cloruros y minerales de la arcilla.

La complejidad de estos procesos, puesta ya de manifiesto por estos mismos autores en un trabajo anterior (HUESO et al., 1981), hace necesario diferenciar dos etapas de alteración, sin implicaciones temporales. Una en la que estudiaban algunos de los minerales más insolubles,

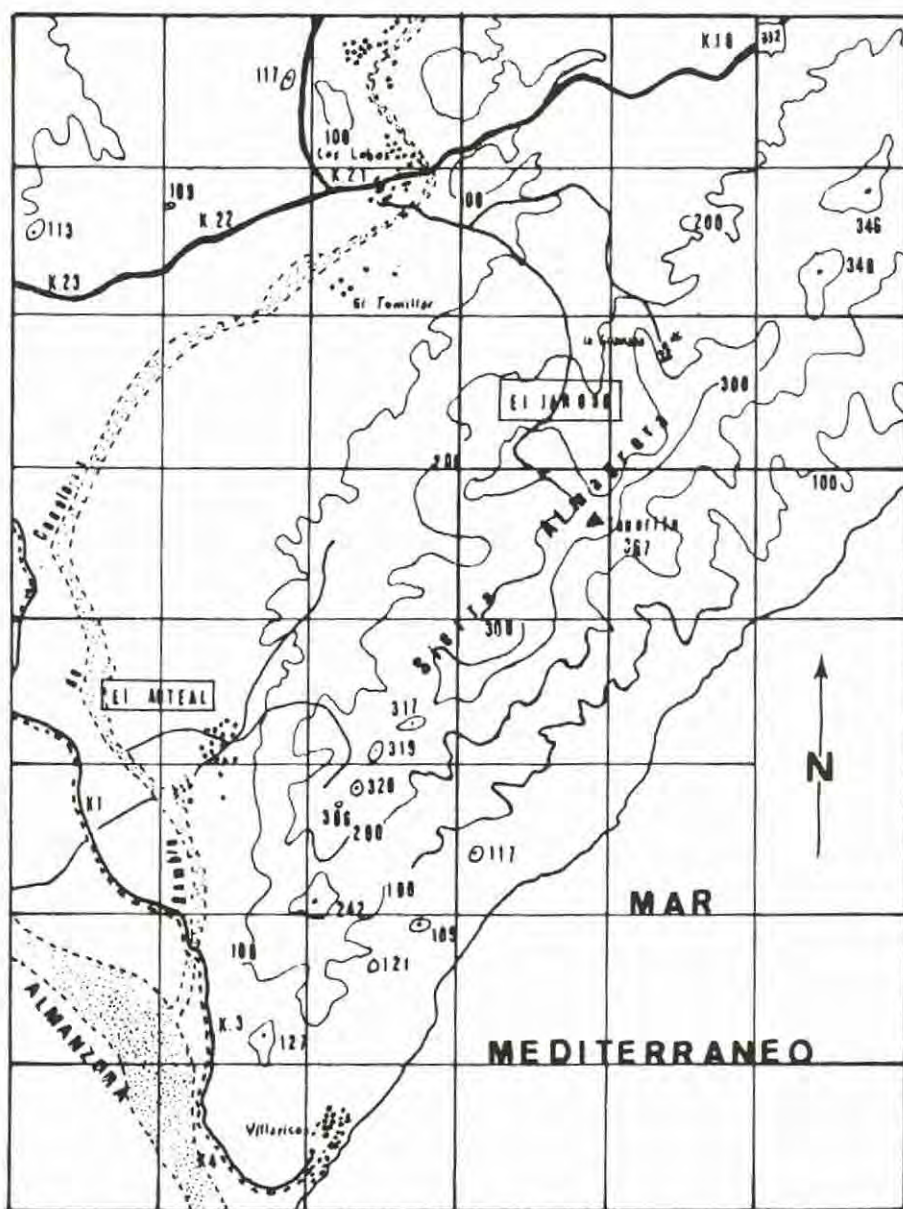


Fig. 1.— Mapa de situación de Sierra Almagrera. Las Zonas de muestreo corresponden a los barrancos del Jarosó y Arteal respectivamente.

jarositas y alunitas fundamentalmente, y otra que incluye básicamente sulfatos más o menos hidratados de Fe, Al, Zn, Ca y Mg. Así pues, en este trabajo se recogen los resultados de tales procesos, salvo los correspondientes a jarositas y alunitas.

La ausencia de datos en relación con determinadas magnitudes termodinámicas de los sulfatos de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al y Zn, impide un trata-

miento adecuado al comportamiento químico, relaciones de estabilidad y transformaciones posibles de estas fases. Así pues, la resolución parcial de los problemas planteados se ha producido a partir de las experiencias recogidas por MELLOR (1946) y las más modernas de SIDORENKO (1957), BROUSSE et al. (1966), EHLERS y STILES (1965), CODY y BIGGS (1973) y ZODROW (1980).

TABLA 1

Análisis químico de las alteraciones, fases solubles en agua

Muestra	% Solubilidad	Fe	Al	Mg	Ca	Na	K	Zn	Pb	Mn	Cu	Sr
JR-1	5,90	-	0,14	0,57	8,72	0,61	0,28	0,68	-	0,57	-	-
JR-2	64,98	5,49	0,68	0,14	1,11	0,06	0,02	-	0,03	-	0,46	-
JR-4	9,37	0,22	1,13	1,83	4,07	0,32	-	5,3	-	1	-	-
JR-5	8,62	-	0,81	1,42	4,64	0,32	-	4	-	1,31	-	-
JR-6	62,02	-	2,24	2,00	2,47	-	-	3,73	-	0,11	-	-
JR-7	70,86	-	2,80	2,68	1,37	-	-	0,37	-	0,2	-	-
JR-8	8,02	-	-	2,67	2,46	2,50	0,12	3,70	-	0,12	-	-
JR-9	60,53	-	-	8,14	2,48	0,54	0,02	-	-	-	-	-
JR-10	3,25	-	-	2,98	5,58	1,14	0,33	0,47	-	0,42	-	-
JR-12	25,98	-	-	0,20	10,0	0,65	-	0,57	-	-	-	-
JR-14	84,80	-	-	7,56	0,95	3,74	0,03	1,2	-	-	-	0,02
JR-18	61,67	5,41	1,89	0,11	0,77	0,43	0,08	1,83	0,08	-	0,23	0,13
JR-19	10,56	6,00	2,32	0,9	2,64	0,24	-	1,91	-	-	0,42	-
JR-20	40,34	12,77	1,24	0,36	0,22	-	-	0,6	-	0,28	0,15	-
JR-21	35,40	13,95	2,36	0,73	0,15	-	-	1,68	0,25	-	-	-
JR-22	64,75	19,41	1,26	0,02	0,43	0,08	0,02	1,78	-	-	0,19	-
JR-24	0,90	0,18	-	1,35	5,02	6,44	0,08	-	-	-	-	-
JR-27	10,74	2,92	-	0,46	0,98	0,20	-	1,10	-	0,87	-	-
JR-29	15,11	1,35	2,14	0,67	3,58	2,23	-	7,30	-	-	-	-
JR-32	49,40	9,17	1,68	0,11	0,18	0,12	0,13	1,42	0,33	-	-	-
JR-33	57,22	10	3,86	-	0,16	-	-	0,94	0,10	0,16	-	-
AR-17	6,35	-	-	0,98	3,89	14,82	1,01	0,31	-	-	-	-

Para mayor claridad expositiva los resultados obtenidos y su discusión se presentan agrupando los minerales afines y las rocas o paragénesis de que proceden, dejando para el final un intento de cuadro resumen de todos los procesos.

Si se tienen en cuenta las ideas de TARDY (1969) y FUCHS (1976) sobre los factores que controlan los procesos de alteración, temperatura, concentración y condiciones climáticas, resulta absolutamente necesario fijar las coordenadas geográficas de Sierra Almagrera y algunos de los parámetros que definen su clima.

Este macizo montañoso se localiza al SE de España, entre las provincias de Almería y Murcia, limitando al Sur por el río Alamanzora y al Este por el Mar Mediterráneo (figura 1), con una longitud aproximada de 15 Km en dirección NNE-SSW y una anchura de 3 Km. Sus coordenadas son:

1° 54' 26" — 1° 56' 20" Longitud Este
(Meridiano Madrid).
37° 15' — 37° 20' Latitud Norte.

El régimen climático, establecido a partir de varias estaciones próximas a la Sierra, se resume de la siguiente forma:

Sobre una altitud que oscila entre 0 y 367 m.s.n.m. los datos medios de temperatura y pluviosidad anuales son 18,3 ± 0,1°C y 20 ± 5 mm respectivamente, mientras que

el grado de humedad es siempre superior al 70 %.

2. Métodos y resultados experimentales

El mapa que incluye la distribución de las muestras en Sierra Almagrera se adjuntó en un trabajo previo dedicado a las jarositas y alunitas (HUESO et al., 1981), por lo que solamente se indica ahora que las muestras corresponden a dos itinerarios, Barrancos del Jaroso y Arteal respectivamente, con estaciones de muestras localizadas a diferentes cotas.

Del mismo modo, en el mencionado trabajo se hacía referencia a los métodos analíticos usados, explicando las etapas a realizar para un análisis químico adecuado. En consecuencia, sólo recordar que las muestras se estudiaron por difracción de rayos-X y análisis químico. No obstante, cuando fue posible se completó el estudio mediante microscopía, tanto de luz transmitida como de reflejada.

Los resultados se recogen en una serie de tablas (núms. 1 a 3). En la primera de ellas se representan los datos de análisis químico correspondientes a las costras de alteración, como puede verse aparecen los porcentajes de solubilidad en agua y su distribución por elementos.

A partir de estos análisis y teniendo en cuenta la mineralogía (tabla 2) se puede establecer, para algunas muestras, el porcentaje de fases solubles en agua, lo que se refleja en la tabla 3.

TABLA 2

FASES MINERALES	FORMULA	MUESTRAS
Butlerita	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	JR-2
Fibroferrita	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	JR-19, 20
Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	JR-18, 32, 33
Zincobotryogeno	$(\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	JR-19, 20, 27
Zincocopiapita	$\text{ZnFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Jr-18, 33
Aluminocopiapita	$(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	JR-2, 6, 18, 19, 20, 22, 29, 32
Copiapita	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	JR-32
Calcicocopiapita	$\text{CaFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	JR-4, 5
Azufre	S	JR-12, 21, 22
Halotrichita	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	JR-21, 22, 23
Pickeringita	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	JR-6, 7, 21
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	JR-21, 22
Pisanita	$(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	JR-22
Rozenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	JR-22
Szomolnokita	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	JR-21, 22, 27
Bianchita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	JR-6, 21, 27
Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	JR-4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 29
Guningita	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	JR-9, 22, 32
Szmikita	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	JR-5, 31
Ilesita	$(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	JR-4, 33
Torreyita	$(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn})_7(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	JR-1, 4, 5, 6
Mooreita	$(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn})_8(\text{OH})_{14}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	JR-7
Kieserita	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	JR-6, 7
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	JR-6, 7, 8, 9, 14
Bloedita	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	JR-14
Glauberita	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	JR-1
Halita	NaCl	JR-9, 12, 14, 16, 27, 29, 32
Bischofita	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	JR-7

TABLA 3
Determinación semicuantitativa de los sulfatos solubles

Muestra	pH	% Fases solubles en agua
JR-1	4.5	Yeso 34%; H ₂ O 25%; Glauberita 4%; Torreyita 5%; Resto 30%
JR-4	3.6	H ₂ O 50%; Goslarita 25%; Yeso y Calciocopiapita 20%; Illesita 3%; Resto 2%
JR-5	4	H ₂ O 50%; Goslarita 20%; Yeso y Calciocopiapita 20%; Szmikita 4%; Otras fases 6%
JR-6	4	H ₂ O 30%; Goslarita 20%; Epsomita 20%; Yeso 10%; Aluminocopiapita y Torreyita 20%
JR-7	4	Pickeringita 46%; H ₂ O 35%; Epsomita 7%; Kieserita 3%; Bischofita y Otras fases 5%
JR-8	4.7	H ₂ O 40%; Epsomita 30%; Goslarita 20%; Yeso 10%
JR-9	6.5	Epsomita 85%; Yeso 10%; Halita 1%; Resto 4%
JR-10	5.25	H ₂ O 30%; Yeso 25%; Resto (Fases sulfatadas de Mn, Zn, Mg) 45% (x)
JR-12	4.8	Yeso 45%; H ₂ O 25%; Bianchita 3%; Otras fases 20%
JR-14	5.6	Epsomita 62%; Bloedita 27%; Goslarita 6%; Yeso 4%
JR-20	2.9	H ₂ O 30%; Aluminocopiapita y Zincobotryogeno 65%
JR-24	5.4	H ₂ O 60%; Yeso 25%; Otras fases 15%
JR-27	3	H ₂ O 60%; Szomolnokita 10%; Yeso 4%; Bianchita 4%
JR-29	3.2	Goslarita 32%; H ₂ O 30%; Yeso 15%; Halita 5%; Aluminocopiapita y Otras fases 18%
JR-32	2.7	Aluminocopiapita 50%; H ₂ O 30%; Guningita 5%; Yeso 1%; Otras fases (Coquimbita y cloruros) 14%
JR-33	2.9	Halotrichita 55%; H ₂ O 18%; Yeso 2%; Resto (Coquimbita y Zincocopiapita) 25%
JR-2	3	Aluminocopiapita, Butlerita (parcialmente soluble); Yeso (parcialmente soluble); Anhidrita
JR-18	2.6	Aluminocopiapita, Zincocopiapita, Coquimbita, Anhidrita, Yeso (parcialmente soluble)
JR-19	3.2	Aluminocopiapita, Zincobotryogeno, Fibroferrita y Yeso (parcialmente solubles)
JR-21	3	Melanterita, Szomolnokita, Bianchita, Pickeringita, Halotrichita
JR-22	3.1	Melanterita, Pisanita, Rozenita, Szomolnokita, Guningita, Halotrichita, Aluminocopiapita

(X) Otras muestras sólo contienen Yeso como producto de alteración

Algunos comentarios a los resultados obtenidos arrojan luz sobre los problemas planteados. Así, se observa que hay una serie de minerales más abundantes, aluminocopiapita, goslarita, halotrichita y pickeringita, frente a otros más

escasos, como son, fibroferrita, bianchita, guningita y kieserita.

El grupo mineral más extendido, exceptuando el de la jarosita, es el grupo de la copiapita en el que se han podido diferenciar, usando los

TABLA 4

Distribución zonal de los distintos grupos de sulfatos solubles en Sierra Almagrera

Estación:	(Sector 2)	(Sector 3-4)	(Sector 5-6)	(Sector 7)	(Sector 8-9)
Altitud:	120 m	160 m	200 m	280 m	320 m
Grupos	-	-	Coquimbita	-	Coquimbita
Minerales:	Fibroferrita	-	Fibroferrita	-	-
	Copiapita	Copiapita	Copiapita	Copiapita	Copiapita
	-	-	Botryogeno	Botryogeno	-
	-	-	Melanterita	Melanterita	-
	Goslarita	Goslarita	Goslarita	Goslarita	Goslarita
	Halotrichita	-	Halotrichita	-	Halotrichita
	Szmikita	-	-	-	Szmikita
	Torreyita	-	-	-	-
	Kiesenita	Kiesenita	-	-	-
	Halita	Halita	Halita	Halita	Halita

datos de ROBERTS et al. (1974), hasta cinco fases diferentes, de la que la más frecuente es la aluminocopiapita.

3. Discusión

La etapa de alteración que se presenta en este trabajo corresponde a la formación de las fases solubles en agua. Su desarrollo máximo corresponde al Barranco del Jaroso, al que prácticamente corresponden todas las muestras consideradas.

Todas las reacciones que se presentan son complementarias de las recogidas en un trabajo anterior dedicado a las jarositas y alunitas de esta misma región.

El número y variedad de fases que aparecen complica extraordinariamente la posible dinámica del proceso, existiendo la posibilidad de explicar los mismos resultados a través de diferentes procesos o mecanismos; así, las secuencias de alteración de sulfuros propuestos por VOLCHANOVA et al. (1977) son las inversas a las propuestas por ZODROW (1980).

En esta situación y teniendo en cuenta que hay ciertas experiencias de laboratorio, tanto las propias, como las debidas a BUURMAN (1975), la discusión de los datos de Sierra Almagrera se plantean en el sentido de explicar una serie de hechos de observación que se resumen a continuación:

El primero de ellos es la distribución zonal de algunos sulfatos a lo largo del Barranco del Jaroso, que se recogen en la tabla 4.

En segundo lugar también se puede destacar

la distribución de sulfatos en función del pH. En la figura 2 se presentan los valores y márgenes de pH encontrados para cada uno de las especies estudiadas, cuyo resumen se recoge en la tabla 5.

En términos generales hay una clara correspondencia entre ambos hechos. Así, para altitudes superiores a 200 m los pH medidos son sistemáticamente inferiores a tres, por lo que a altitudes superiores sólo se encuentran minerales del grupo 1. Por el contrario, por debajo de dicha cota los minerales encontrados se corresponden fundamentalmente con los grupos 2 y 3.

De los sulfatos en que el Fe^{3+} es el catión fundamental, el grupo de la copiapita es el más abundante y mejor distribuido. No obstante, hay una disminución de su porcentaje conforme la altitud es mayor apareciendo simultáneamente minerales de los grupos de la coquimbita y fibroferrita, lo que sugiere que estos minerales aparezcan por transformación de la copiapita, debido a procesos de oxidación y pérdida de H_2O .

ZODROW (1980) encuentra que la aluminocopiapita puede transformarse experimentalmente, en condiciones similares a medios naturales, en paracoquimbita y amarantita, si bien esta última debe confirmarse, según el mismo autor.

Así pues, se puede sugerir que la secuencia de aparición de estos minerales en Sierra Almagrera, sea la de copiapita y su consiguiente transformación parcial, según la disponibilidad de agua, en fibroferrita y coquimbita.

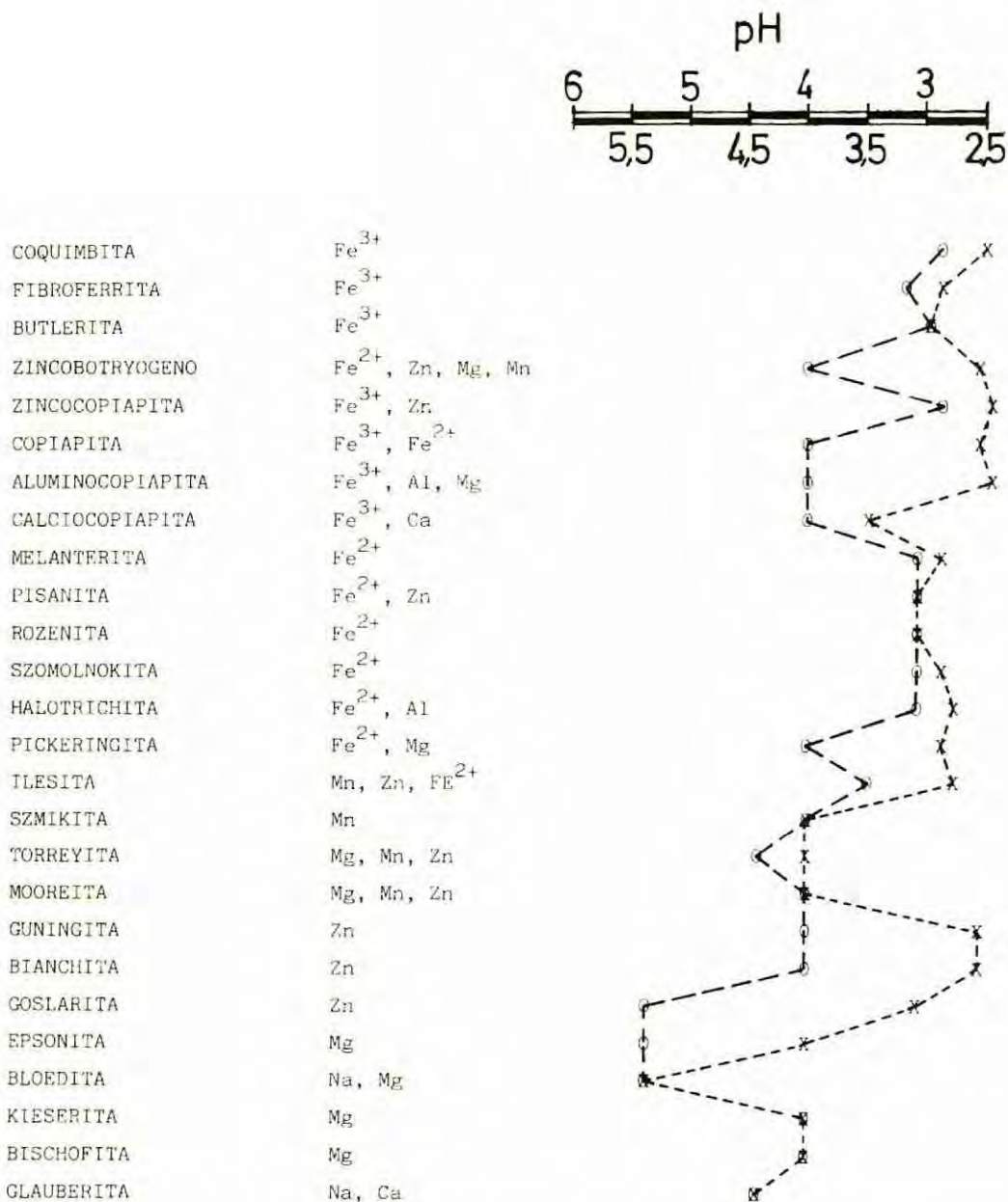
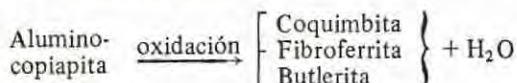


Fig. 2.- Valores de pH máximo y mínimo medidos para cada uno de los minerales. O = máximo, X = mínimo.

TABLA 5
Sulfatos determinados y margenes de pH medidos

GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
pH 3.5	pH hasta 4-4.5	pH 4-4.5	pH en el margen medido
Coquimbita	Copiapita	Torreyita	Guningita
Fibroferrita	Aluminocopiapita	Mooreita	Bianchita
Butlerita	Calcio-copiapita	Glauberita	Goslarita
Melanterita	Zincocopiapita	Bischofita	
Pisanita	Zincobotryogeno	Kieserita	
Rozenita	Pickeringita	Epsonita	
Szomolnokita	Semikita	Bloedita	
Halotrichita	Ilesita		

El esquema de transformación podría ser, por tanto, el siguiente:

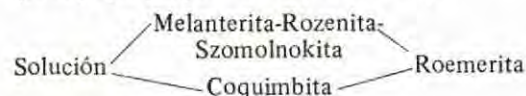


La presencia de butlerita en una sola muestra, realmente no es significativa, su inclusión en este posible proceso de transformación se realiza en base a su composición química y al valor del pH medido, similar al de las muestras con coquimbita y fibroferrita.

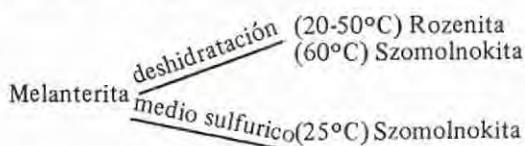
La distribución de los distintos minerales del grupo de la copiapita, por otro lado, parece ser función de los cationes presentes. Así, la calcio-copiapita se restringe a las zonas de cotas más bajas donde el Ca es abundante y la zincocopiapita aparece cuando hay sulfuros de Zn involucrados en el proceso.

Los sulfatos ferrosos aparecen en una franja relativamente estrecha de la zona muestreada (JR-21, 22 y 27), junto con azufre y en ausencia de los minerales de los grupos de la coquimbita y fibroferrita. Podrían corresponder a una primera fase de la alteración de la pirita, en concordancia con los datos de BUURMAN (1975), simultáneamente con la aparición de términos del grupo de la copiapita.

Coquimbita y fibroferrita también pueden proceder de la evolución de los minerales del grupo de la melanterita, de acuerdo con los resultados ya mencionados de BUURMAN (1975), que propone un esquema del tipo:



Las relaciones entre las tres fases ferrosas se pueden resumir, a partir de los trabajos de FRAENCKEL (1907), WIRTH (1912), SCHARIZER (1921), CAMERON (1930), ROSS (1940), MELLOR (1946) y SIDORENKO (1957), de la siguiente forma:



La presencia simultánea de las tres fases ferrosas en las muestras estudiadas, sugiere que la transformación de una fase en otra ocurra a través de la influencia, del medio ácido que determina transformaciones a temperaturas más bajas.

La transformación melanterita-rozenita, según la mayoría de autores, es reversible y función de la humedad (BROUSSE et al., 1966 y CODY y BIGGS, 1973), por lo que a partir del diagrama de EHLERS y STILLES (1965), se justifica la presencia de ambos minerales en Sierra Almagrera, teniendo en cuenta los valores de humedad relativa y temperatura media característica de la región (figura 3). Se demuestra claramente que ambas fases pueden aparecer simultáneamente, dominando la rozenita en el período estival y la melanterita en invierno.

La presencia de halotrichita y pickeringita, también distribuidas zonalmente a lo largo del Barranco del Jaroso, está en relación directa con la disponibilidad de Al procedente de la alteración de las rocas encajantes y la zona Fe/Mg que de forma general crece hacia altitudes mayores. Consecuentemente, la halotri-

chita aparece en la parte alta del perfil, la picke-
ringita en las zonas bajas y sólo en las estaciones
de muestreo de cota 200 m (muestra JR-21) se
encuentran ambos minerales.

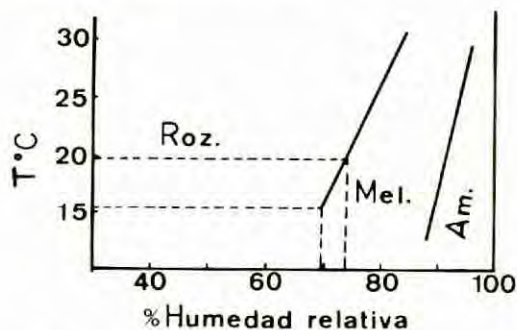


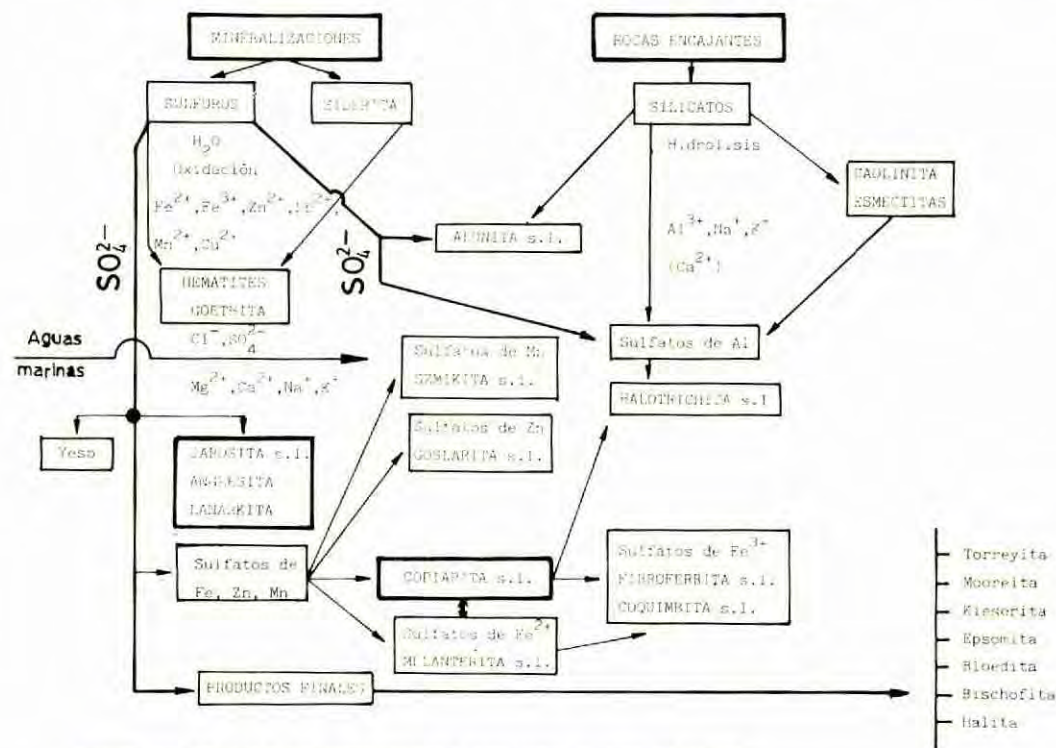
Fig. 3.— Diagrama de estabilidad Malanterita-Roze-
nita (ERNEST et al, 1965) aplicado a Si-
erra Almagrera. Las líneas discontinuas ind-
ican las oscilaciones de humedad
(74,17%-69,11%), y las temperaturas que
se deducen. La temperatura media en la
zona es de 18,3°C.

Todavía aparecen otras fases de sulfatos
como son los sulfatos de Zn: goslarita, bian-
chita y guningita; los de Zn y Mn con inter-
vención de Mg: Torreyita y Mooreita y final-
mente los magnésicos y sódico-magnésicos, así
como la halita.

En el caso de goslarita, bianchita y gun-
ingita vuelve a observarse una distribución zonal,
siendo la fase más abundante la más hidratada
(goslarita), que se concentra en las zonas más
bajas.

Los restantes sulfatos tienden a aparecer fun-
damentalmente en las zonas de cotas más bajas,
donde la concentración de Mg es más elevada y
donde aparecen las fases más solubles.

El esquema general de evolución, propuesto
para los procesos de alteración de Sierra Alma-
grera, se recoge en la figura 4, en este esquema
se recogen procesos correspondientes a la apari-
ción de minerales descritos en otro trabajo y
algunos aún no publicados. El intento de pre-
sentar la evolución global es claramente limi-
tado, omitiéndose por ello algunos minerales
descritos en Sierra Almagrera y que no parecen
sufrir procesos de alteración.



ESQUEMA DE ALTERACION PROPUESTO PARA LOS MATERIALES DE SIERRA ALMAGRERA

Fig. 4.— Resumen de los procesos propuestos. La alteración se produce con contaminación por aguas marinas, con el consiguiente incremento de la concentración de algunos iones.

BIBLIOGRAFIA

- BROUSE, R.; GASSE-FOURNIER, A. et LE-BOUTEILLER, F. (1966).— *Cristaux de rozenite et de melanterite dans la mine de diatomites de la Bade (Cantal)*. Bull. Soc. Franc. Min. Crist. 89, 348-352.
- BUURMAN, P. (1975).— *In vitro weathering products of pyrite*. Geol. Mijnbouw. 54, 101-105.
- CAMERON, I. (1930).— *Equilibrium data on the systems $FeSO_4-H_2O$ and $FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$* . J. Phys. Chem. 34, 692.
- CODY, R.D. and BIGGS, D.L. (1973).— *Halotrichite, szomolnokite and rozenite from Dulliver State Park, Iowa*. Canada Min. 2, 958-970.
- EHLERS, E.G. and STILES, D.V. (1965).— *Melanterite-Rozenite equilibrium*. American Min. 50, 1457-1465.
- ERNEST, G.; EHLERS, E.G. and STILES, D.V. (1965).— *Melanterite-rozenite equilibrium*. American Min. 50: 1457-1464.
- FRAENCKEL, F. (1907).— *Z. inorg. Chem.* 55, 223.
- FUCHS, Y. (1976).— *A propos de quelques exemples de relations entre alterations et concentrations métallifères dans le domaine épicontinental*. Bull. Soc. Geol. France. 18, 91-94.
- HUESO, R.; RODRIGUEZ GORDILLO, J. y LOPEZ AGUAYO, F. (1981).— *Las jarositas de Sierra Almagrera (Almería): Mineralogía y génesis*. Bol. Soc. Mineralogía. 4, 29-36.
- MELLOR, J.W. (1946).— *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. Edit. Longmans, Green and Co. London.
- ROBERTS, W.L.; RAPP, G.R. and WEBER, J.J. (1974).— *Encyclopedia of minerals*. Edit. Van Nostrand, Reinhold. New York.
- ROSS, C.P. (1940).— *Quinck silver deposits of the Mount Diablo district, Contra Costa county, California*. U.S. Geol. Surv. Bull. nº 922B, 31-54.
- SCHARIZER, R. (1921).— *Zeit. Krist.* 54, 354.
- SIDORENKO, E.F. (1957).— *Melanterite from the transcarpathians region*. Min. Mag. 31, 288.
- TARDY, Y. (1969).— *Geochemie des alterations*. Mem. Serv. Carte Geol. Als. Lorr. 31, 190 pp.
- VOLVHANOVA, E.; KALCHEVA, A. and SCHULYANSKI, V. (1977).— *On the minerals in the oxidation zone of the hydrothermal mineralization in the area of Mount Kozhouh*. Rev. Bull. Geol. Soc. 35, 334-338.
- WIRTH, F. (1912).— *Zeit. Inorg. Chem.* 76, 188.
- ZODROW, E.L. (1980).— *Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: The copiapite group*. American Min. 65, 961-967.

COLOR EN EL CINABRIO

J. BESTEIRO*; M^a C. OSACAR* y C. OSACAR**

* Departamento de Cristalografía y Mineralogía. ** Departamento de Termodinámica
Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

ABSTRACT.— Chromaticity coordinates of reflection and absorption coefficient have been calculated, from cinnabar reflectivity measurements in two mediums of different refractive indices, for ordinary and extraordinary rays.

Transmission chromaticity coordinates have been also calculated, for both ordinary and extraordinary rays, in function of the thickness. With these data transmission dichromatism curves have been plotted for both rays.

RESUMEN.— A partir de las medidas de reflectancia del cinabrio en dos medios de distinto índice de refracción se han calculado las coordenadas cromáticas de reflexión y del coeficiente de absorción, para los rayos ordinario y extraordinario.

Se han calculado también las coordenadas cromáticas de transmisión, de los rayos ordinario y extraordinario, en función del espesor. Con ellas se han establecido las curvas de dicromatismo de transmisión para ambos rayos.

1. Introducción

Al observar un mineral con luz blanca, la sensación de color que produce corresponde a la suma de las intensidades transmitidas y/o reflejadas de cada longitud de onda, cada una de ellas con su propia intensidad.

El color que presenta un mineral, cuando es observado en el microscopio de luz reflejada, se debe a la variación de la reflectancia con la longitud de onda, por lo tanto todo color puede expresarse cuantitativamente a partir de las curvas de dispersión de las medidas de reflectancia, y lo mismo ocurre con la transmitancia.

La Commission on Ore Microscopy (C.O.M.) de la International Mineralogical Association (I.M.A.) tiene previsto publicar una segunda edición de Quantitative Data File (Q.D.F.) para identificación de materiales absorbentes (HENRY, 1977). En esta segunda edición además de los datos habituales, habrá de consignarse las coordenadas cromáticas (x,y) calculadas a partir

de las medidas de reflectancia, así como la longitud de onda dominante λ_D , la pureza de excitación P_e , y el factor medio de reflexión Y.

El color del cinabrio se ha determinado de un modo cuantitativo a partir de los datos de reflectancia tomados de LOPEZ-SOLER, et al. (1972), que se consignan en la Tabla I. Por ser el cinabrio un cristal uniaxial se han calculado las coordenadas cromáticas correspondientes a los rayos ordinario (o) y extraordinario (e), en los dos medios de índice de refracción conoci-

TABLA I

Valores de dispersión de la reflectancia y coeficientes de absorción de los rayos ordinario (o) y extraordinario (e) del cinabrio. Datos tomados de LOPEZ-SOLER et al., 1972. (aceite usado Carl Zeiss Din 56884, $N_D = 1,515$ a $23^\circ C$).

λ nm	R_o^{aire}	R_o^{aceite}	k_o	R_e^{aire}	R_e^{aceite}	k_e
400	30.93	15.65	0.54	35.09	19.32	0.93
410	30.07	14.86	0.71	34.32	18.56	0.80
420	29.27	14.19	0.61	33.79	18.09	0.69
430	28.67	13.63	0.50	33.31	17.63	0.59
440	28.07	13.17	0.49	32.89	17.26	0.49
450	27.55	12.74	0.44	32.58	16.98	0.42
460	27.07	12.35	0.38	32.20	16.65	0.33
470	26.65	12.04	0.34	31.95	16.43	0.27
480	26.34	11.77	0.30	31.78	16.31	0.28
490	26.04	11.54	0.27	31.55	16.45	0.41
500	25.79	11.38	0.26	31.60	16.28	0.41
510	25.51	11.15	0.25	31.15	15.82	0.31
520	25.24	10.95	0.24	30.72	15.46	0.26
530	25.03	10.80	0.23	30.33	15.14	0.22
540	24.81	10.65	0.22	29.95	14.83	0.19
550	24.60	10.50	0.22	29.57	14.52	0.16
560	24.41	10.36	0.21	29.22	14.23	0.14
570	24.24	10.24	0.21	28.85	13.95	0.12
580	24.06	10.12	0.20	28.54	13.69	0.11
590	23.88	9.99	0.20	28.21	13.42	0.10
600	23.73	9.89	0.19	27.95	13.22	0.10
610	23.57	9.77	0.19	27.69	13.01	0.10
620	23.41	9.66	0.19	27.45	12.83	0.10
630	23.27	9.56	0.18	27.20	12.70	0.10
640	23.12	9.46	0.18	27.08	12.55	0.10
650	22.99	9.37	0.17	26.93	12.43	0.10
660	22.86	9.28	0.17	26.81	12.34	0.10
670	22.76	9.21	0.17	26.68	12.24	0.10
680	22.62	9.11	0.16	26.56	12.15	0.10
690	22.51	9.04	0.16	26.44	12.06	0.10
700	22.45	9.00	0.16	26.33	11.98	0.10

dos (aire y aceite), en los que se habían medido las reflectancias (R).

Los colores de reflexión obtenidos presentan sus longitudes de onda dominantes en la región azul del espectro visible, tal y como cabría esperar teniendo en cuenta los valores de dispersión de las reflectancias en la región visible del espectro. Sin embargo el cinabrio, al ser contemplado de "visu", presenta un color rojo púrpura, y observado en lámina delgada presenta un color que, en función del espesor, puede variar desde el amarillo-naranja al rojo. Ahora bien, los valores de reflectancia del cinabrio se hallan muy próximos a los límites establecidos para que un mineral sea considerado como opaco (PHILLIPS, 1979). De hecho hay regiones en el espectro donde presenta características de material opaco y regiones en las que se comporta como transparente (infrarrojo próximo). Por esto es por lo que le hemos aplicado además el tratamiento teórico correspondiente a un material transparente. Se han calculado las coordenadas de transmisión de un modo teórico, y se ha establecido su variación en función del espesor, de un modo similar al que se usa cuando se determinan color y dicromatismo en soluciones en función de su concentración, si bien en nuestro caso hemos asimilado concentración a espesor (REILLEY et al., 1960).

Debido a la variación de la transmisión según la concentración (o el espesor), algunos autores utilizan las coordenadas cromáticas del coeficiente de absorción, que representan la cromaticidad de la luz absorbida. Este valor es independiente del espesor o concentración, y es el complementario del color de transmisión para espesores pequeños, es decir, absorción débil (REILLEY et al., 1960).

2. Determinaciones de coordenadas cromáticas y valores colorimétricos

El sistema adoptado para el cálculo del color, a partir de las medidas de reflectancia, ha sido el establecido por la Commission Internationale de l'Éclairage (C.I.E.), para el tipo de luz normalizada C, que equivale aproximadamente a la luz diurna. Las coordenadas cromáticas (x,y), la longitud de onda dominante (λ_D), el valor medio de reflexión (Y) y la pureza de excitación (P_e) se han determinado por medio de las 30 longitudes de onda seleccionadas por el "Selected Ordinate Method", las cuales equivalen a la expresión gráfica de las curvas de mezcla de colores C.I.E. standard (PILLER, 1966). Los valores de reflectancia correspondientes a estas longitudes de onda se han obtenido, a partir de los medidos, por interpolación

lineal.

Los resultados aparecen en la Tabla II y las figuras 1 y 2.

TABLA II

Coordenadas cromáticas de reflexión y de coeficiente de absorción y valores colorimétricos de reflexión (Rayos ordinario R_o , k_o y extraordinario R_e , k_e) (ver Fig. 1 y 2).

	x	y	Y	λ_D	P_e
R_o^{aire}	0,298	0,303	24,55%	476	6,71%
R_e^{aceite}	0,289	0,293	10,47%	475	10,36%
R_o^{aire}	0,296	0,304	29,61%	480	5,90%
R_e^{aceite}	0,294	0,295	14,40%	471	7,44%
k_o^{aire}	0,251	0,227		470	
k_e^{aire}	0,207	0,200		477	

Este mismo método se ha usado para el cálculo de las coordenadas cromáticas de la absorción y de la transmisión.

Las coordenadas cromáticas de transmisión se han calculado a partir de las curvas de dispersión de la transmitancia, calculadas mediante la fórmula de Lambert-Beer:

$$I/I_0 = e^{-4\pi \frac{k}{\lambda} x} \quad \begin{array}{l} k = \text{coeficiente de absorción} \\ x = \text{espesor} \end{array}$$

en la que a x se le han ido asignando diversos valores.

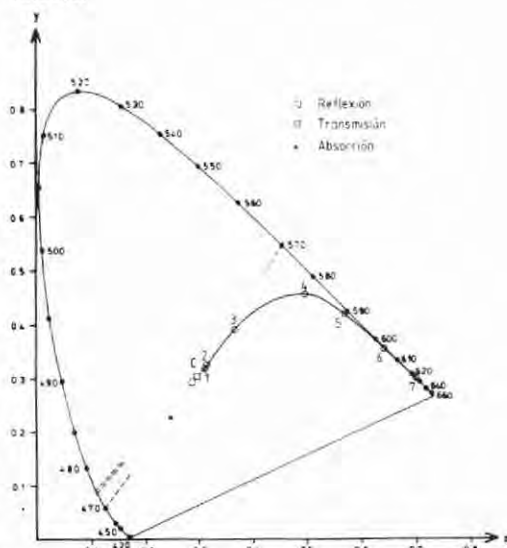


Fig. 1.— Coordenadas cromáticas de reflexión, absorción y curva de dicromatismo de transmisión (rayo ordinario). Los puntos representados en la curva de dicromatismo corresponden respectivamente a los siguientes espesores: 1-1 nm; 2-10 nm; 3-100 nm; 4-500 nm; 5-1.000 nm; 6-2.000 nm y 7-4.000 nm.

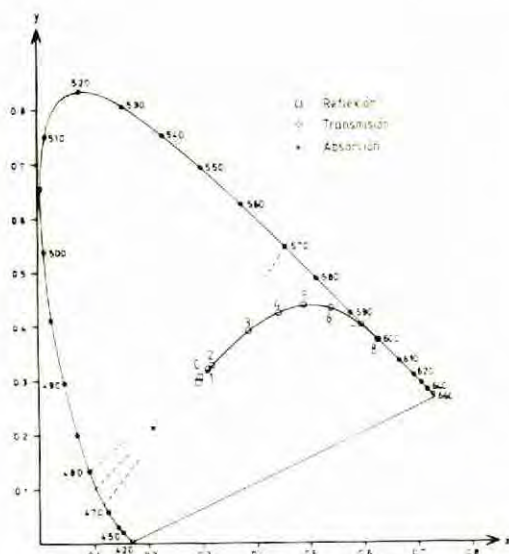


Fig. 2. — Coordenadas cromáticas de reflexión, absorción y curva de dicromatismo de transmisión (rayo extraordinario). Los puntos representados en la curva de dicromatismo corresponden respectivamente a los siguientes espesores: 1-1 nm; 2-10 nm; 3-100 nm; 4-200 nm; 5-300 nm; 6-500 nm; 7-1.000 nm y 8-2.000 nm.

El valor de k se ha tomado del calculado a partir de las medidas de reflectancia, mediante las fórmulas de Fresnel (véase Tabla I). Este método, por el que también se puede calcular el índice de refracción n , introducen el valor calculado un error que depende del error experimental de R_{aire} y R_{aceite} y de los valores de n y k . PILLER (1964) cuantifica este error introducido y traza sendas gráficas (para n y para k) en las que se pueden determinar los casos en los que es posible hacer el cálculo de n y k con precisión suficiente.

De acuerdo con estas gráficas el cinabrio presenta un n demasiado grande y un k demasiado pequeño, lo que hace que el error cometido en el cálculo de k sea mayor que el generalmente aceptado, al menos para algunas λ .

Al utilizar los valores de k en la fórmula de Lambert-Beer introducimos un error demasiado grande como para considerar absolutamente válidos los valores de la intensidad transmitida. Por ello, en el cálculo de las coordenadas cromáticas de transmisión se ha suprimido el valor triestímulo Y, que responde al atributo de flujo luminoso, limitandonos a dar las coordenadas cromáticas (x, y) en el diagrama C. I. E., que responden a los atributos de cromaticidad.

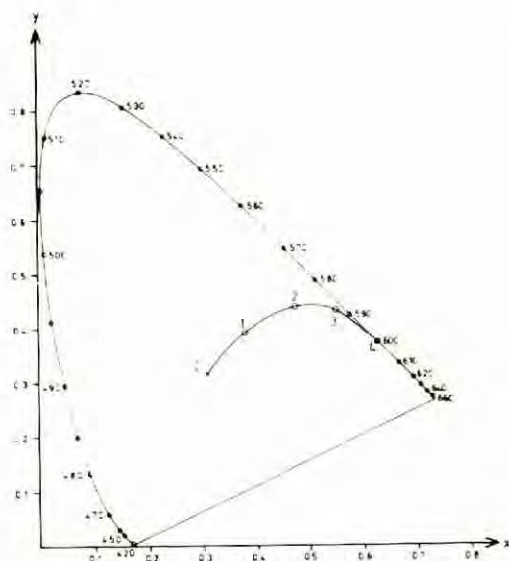


Fig. 3. — Curva de dicromatismo de transmisión (rayo ordinario) corregida para un error de +1% en R_{aceite} . Los puntos representados corresponden respectivamente a los espesores siguientes: 1-100 nm; 2-300 nm; 3-500 nm y 4-1.000 nm.

Los resultados aparecen en las figuras 1 y 2.

Para comprobar la influencia del error de k en los resultados se ha recalculado k para un error de + 1% en R_{aceite} (multiplicando por 1,01 el valor medido), y a partir de los nuevos valores obtenidos se han determinado las coordenadas cromáticas, obteniéndose valores próximos a los establecidos con los valores de k de la Tabla I. Se observa por tanto que la influencia de este error de k sobre la posición de las coordenadas cromáticas es muy pequeña, aunque sí que afecta a su correspondencia con el valor del espesor. Los resultados aparecen en la figura 3.

3. Conclusiones

Se han calculado las coordenadas cromáticas de reflexión (x, y), la λ_D , Y y P_e para los rayos ordinario y extraordinario en aire y en aceite, comprobándose que el color de reflexión en ambos medios y para los dos rayos se sitúa entre 470 y 480 nm, región del azul.

Se han establecido de un modo teórico las curvas de dicromatismo en función del espesor para los rayos ordinario y extraordinario. En ambos casos se observa un paralelismo en cuanto a resultados. La λ_D varía desde 570 nm a 700 nm, al incrementar el espesor. Para espesores pequeños la λ_D se mantiene en el rango de

570 nm - 590 nm mientras que la P_e aumenta rápidamente. Sin embargo para espesores mayores la P_e se mantiene próxima al límite de los colores espectrales puros, aumentando en cambio rápidamente la λ_D hacia el límite visible del rojo.

Se han calculado las coordenadas cromáticas de las k_o y k_e y se ha comprobado que sus respectivas λ_D son aproximadamente equivalentes a las de reflexión y también que corres-

ponden a las λ_C (longitudes de onda complementarias) del color de transmisión para espesores pequeños.

Agradecimientos.— Los autores agradecen al Dr. Joaquín Solans Huguet las sugerencias y orientaciones recibidas en las primeras fases de elaboración del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- HENRY, N.F.M., edit. (1977).— *Commission on Ore Microscopy IMA/COM. Quantitative Data File Applied Mineralogy Group, Mineralogical Society, London.*
- LOPEZ-SOLER, A.; BESTEIRO, J. y BOSCH-FIGUEROA, J.M. (1972).— *Estudio óptico del cinabrio.* Acta Geológica Hispánica, VII, 158-160.
- PHILLIPS, R. (1979).— *Ore microscopy—a general survey.* Geological Survey of Ireland, Special Paper n° 3, 1-7.
- PILLER, H. (1964).— *On errors of reflectivity measurements and of calculations of refractive index n and absorption coefficient k.* Amer. Min., 49, 867-882.
- PILLER, H. (1966).— *Color measurements in ore microscopy.* Mineral Deposita, 1, 175-192.
- REILLEY, C.N.; FLASCHKA, H.A., LAURENT, S., and LAURENT, B. (1960).— *Characterization of the color quality of indicator transition. Complementary tristimulus colorimetry.* Anal. Chem., 32, 1218-1232.

MINERALOGIA DE LAS MADERAS SILICIFICADAS DE PALMACES DE JADRAQUE (GUADALAJARA)

GARCIA GIMENEZ, R.; GIL SANCHEZ, I.; GARCIA GUINEA, J.
y LEGUEY JIMENEZ, S.

Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid.

ABSTRACT.— The mineralogy of agatized woods in Autuniense vulcanoclastic host-materials have been studied.

They are found on the shore of the Palmaces de Jadraque (Guadalajara) reservoir.

These cellular structures have been fossilized by chalcedony and iron-oxides and sometimes they are perfectly preserved. Twenty per cent of the cells have kept their nucleous that are composed nowadays of cubical pyrites that associated of each being 1μ long.

A simple syndiagenetic fossilization process is exposed:

The pyrite grow inside the nucleous and the cells are filled with opal materials. Simultaneously, iron-oxides are rejected against the cellular walls.

The changes of colour depends on the intensity of this process.

RESUMEN.— Se estudia la mineralogía de unas maderas agatizadas englobadas en materiales vulcanoclásticos autunienses que afloran en los alrededores del embalse de Palmaces de Jadraque.

Algunos troncos conservan las estructuras celulares perfectamente fosilizadas en calcedonia y óxidos de hierro pudiéndose observar además que el 20% de las mismas conserva el núcleo formado por cubos de pirita de 1μ .

Se expone un sencillo mecanismo de fosilización sindiagenética mediante el cual se forman los núcleos con piritas y se ocupan las células con calcedonia. Segregándose simultáneamente los geles de hierro hacia los tabiques celulares lo que se traduce en cambios de color en función de la intensidad del proceso.

Introducción

El presente trabajo estudia unas maderas agatizadas fosilizadas por materiales volcánicos "Autunienses" en los alrededores del embalse de Palmaces de Jadraque (Guadalajara).

Estas formaciones están constituidas por series detríticas y por intercalaciones de niveles de rocas vulcanoclásticas silicificadas. Se trata de una formación bastante potente, que llega a los 700 mts aproximadamente, depositada en

una cuenca formada por la tectónica tardihercínica.

La actividad magnética que fosilizó y aplastó las maderas pertenece al vulcanismo de Atienza. Los fenómenos extrusivos tuvieron lugar en dos etapas bien diferenciadas, un primer episodio más importante al comienzo del Pérmico y un segundo menos voluminoso y residual muy relacionado con el primero. Son rocas de tipos primitivamente andesíticos y corresponden a emisiones de tipo domático.

Las maderas originales fueron sepultadas y fosilizadas por los materiales vulcanoclásticos. Posteriormente, ocurrió el proceso de destrucción de la materia vegetal y la silicificación generalizada de la roca-caja incluidos los propios troncos. El detalle más interesante de este depósito, es que en ocasiones, se han conservado perfectamente las células vegetales.

Por haberse conservado, corteza, células y anillos de crecimiento y haberse producido la agatización total, se pueden encontrar troncos muy perfectos con alto valor gemológico.

Antecedentes

Las maderas agatizadas en facies pérmicas españolas se conocen desde antiguo, así GAVALLA (1927) ya describía los bosques fósiles del Pérmico del río Viar (Sevilla).

FALKE (1972, 1974a y b) estudió maderas fósiles del Pérmico de Europa Central y Occidental. En España, HERNANDO (1973) publicó sobre el Pérmico de la región de Atienza-Somolinos; RAMOS y SOPEÑA (1976) sobre la estratigrafía del Pérmico y Triásico del sector de Tamajón-Palmaces de Jadraque; SOPEÑA et al. (1977) sobre la Esthería Tenella en el Pérmico de Palmaces de Jadraque citando también la existencia de maderas fosilizadas en el mismo conjunto de niveles Autunienses que la Esthería.

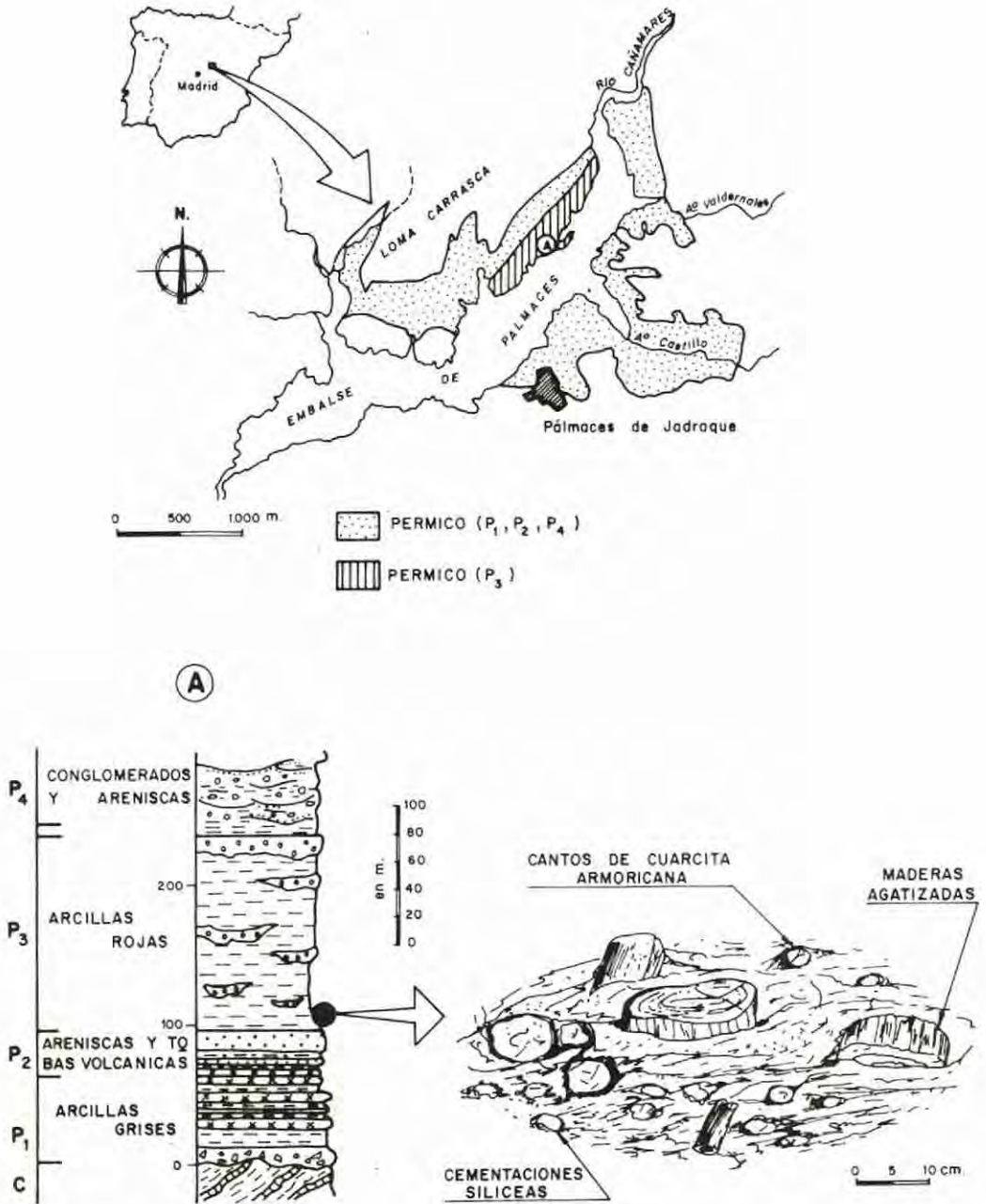


Fig. 1.— Situación y encuadre geológico de las maderas agatizadas (DE SOPEÑA et al., 1977; modificado).

Posteriormente, SOPEÑA (1979) estudia la estratigrafía del Pérmico y Triásico del NW de la provincia de Guadalajara. BEAUCHAMP (1980) la estructura y formas de silicificación de algunos bosques fósiles; PERNI (1980), ANCOCHEA et al. (1980) y HERNAN et al. (1981) las características del vulcanismo de Atienza; HERNANDO et al. (1980) la edad de los sedimentos interstratificados en el vulcanismo de Atienza.

GARCIA GUINEA (1981) pone de manifiesto sus notables cualidades gemológicas y su naturaleza de cuarzo, y por último VIRGILI et al. (1982) publican la cartografía del Triásico y Pérmico del borde oriental del Sistema Central y rama castellana de la Cordillera Ibérica incluyendo un mapa concreto de los alrededores del embalse de Palmaces de Jadraque.

Situación y características de afloramiento

SOPEÑA et al. (1977) dividen la serie Pérmica en cuatro unidades (P_1 , P_2 , P_3 y P_4 de muro a techo), y datan estas facies pérmicas con *Estherias Tenellas*, afirmando literalmente:

“Es en la base de la unidad P_3 donde se encuentra el yacimiento de fauna, en unos niveles de arcillas rojas que contienen también restos de maderas maceradas inclasificables”.

En la figura 1, se muestra una columna litológica de los materiales pérmicos con la simbología habitual, con detalle de los niveles arillo-rosos encajantes de las maderas.

Estos materiales agatizados se encuentran englobados dentro de una masa de materiales vulcanoclasticos que han sufrido un intenso proceso de alteración hasta el punto de que es difícil reconocer los materiales andesíticos originales.

En algunas zonas existen vetillas de ágata en los bordes de alteración de vulcanoclastos e incluso en zonas más limitadas en relación con los materiales cuarcíticos lo que evidencia un proceso de silicificación generalizada, cuya fase más activa se manifiesta en los troncos.

Características de las maderas agatizadas

Las maderas, que en principio fueron cilíndricas, aparecen aplastadas por efectos del enterramiento. Las deformaciones se reflejan en la estructura interna mediante rotura del tejido vegetal.

Los tamaños son muy variados y van desde los 0,3 a los 25 cms de diámetro habiéndose muestreado un ejemplar de 56 kg.

Existen tipos con coloraciones de tonos rojos, verdes, blancos, marrones, negros, etc..., la mayoría están totalmente rellenos de masa de

ágata no estructurada y otros, conservan perfectamente las células y vasos liberianos de la madera. (foto 1).

Al microscopio de luz polarizada con luz normal, por el carácter leñoso de los troncos, se puede observar en secciones basales de los haces liberianos, unas células en forma similar al “panal de abeja”. Las células mayores tienen entre 20 y 40 μ de diámetro.

Las células están formadas en la actualidad por cuarzo. Este cuarzo, con nícoles cruzados aparece con extinción ondulante, con varios dominios cristalinos y con las interferencias negras típicas de las calcedonias. Algunas de estas células-unidades de calcedonia aparecen “oxidadas”, es decir, con óxidos de hierro que ocupan justo el dominio de dichas células. Llegan a tener en algunos casos las 100 μ . (Foto 2).

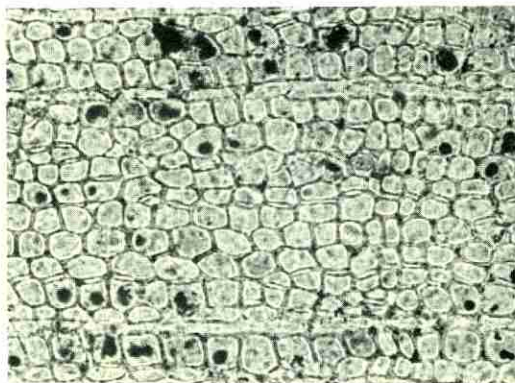


Foto 1. Células vegetales fosilizadas, conservando la estructura del tejido vascular. LN x 40.

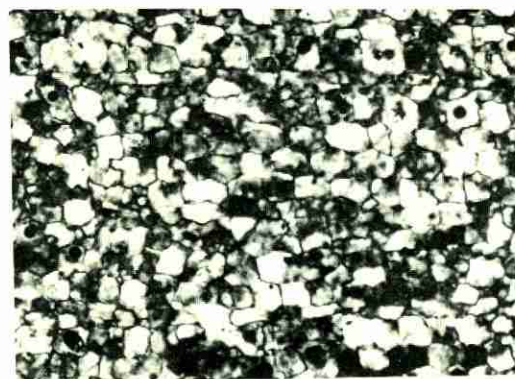


Foto 2. - Cristales de cuarzo cuya morfología se adapta a la estructura celular de la foto anterior. CL x 40.

Se distinguen dos tipos diferenciados de compuestos con hierro:

a) Agregados de piritas que ocupan los centros, en realidad se ven como bolas negras opacas. (Foto 1).

b) Oxidos de hierro que ocupan los tabiques y los bordes de las unidades celulares de cuarzo, pudiéndose observar el mismo fenómeno que en las maderas miocenas del lago del Nilo Azul, Etiopía (BEAUCHAMP, 1980), donde los tabiques intercelulares tienen mayor contenido en óxido de hierro y menor en SiO_2 que el resto de la célula.



Foto 3. - Transformaciones diagenéticas de cristales de cuarzo destruyendo la estructura celular. NC x 40.



Foto 4. - Detalle de una célula silicificada con agrupaciones de cubos de pirita. Cada división de la escala es de 1μ .

La distribución de las piritas es irregular y sólo afecta a un 20% aproximado de las células. El reparto de las mismas, en ocasiones es zonal, pudiéndose observar un límite rectilíneo de las zonas con y sin piritas.

Las deformaciones y roturas antes mencionadas se observan perfectamente, en algunos casos

sólo aparecen como débiles curvaturas y en otros, con fuerte intensidad y rotura del tejido vegetal.

Cuando las roturas son mayores, se produce un "colapsamiento del tejido vegetal" y una completa sustitución por sílice no estructurada biológicamente, de forma que aparecen masas informes de cuarzo de múltiples colores, dependiendo fundamentalmente de la proporción de óxidos de hierro. (Foto 3).

Al microscopio electrónico de barrido se comprueba la estructura celular y se observan con gran perfección las formas cúbicas de las piritas y su tamaño de 1μ . (Foto 4). Asimismo se distingue con nitidez el agrupamiento y delimitación del conjunto de piritas en una área redondeada situada en los centros celulares. El barrido de Fe sube al pasar la sonda electrónica por estas agrupaciones, (Foto 5).



Foto 5. - Line scanning de hierro en las células mineralizadas.

Se han detectado unas pequeñas cavidades con carbonato cálcico no estructurado.

Para analizar las diferentes partes de los troncos, se han distinguido las siguientes zonas:

- a) Corteza (CORTEZA).
- b) Tejido vegetal perfectamente estructurado (MARRON y NEGRO).
- c) Zonas de colapsamiento con sustitución y dentro de estas; se subdividen:

- 1) CARNEOLA
- 2) BLANCA
- 3) MARFIL
- 4) AMARILLENTO
- 5) NEGRA

Los análisis químicos por vía húmeda se han centrado en el estudio de los elementos minoritarios, eliminando la sílice y evitando así las interferencias. Una vez puesta la muestra en solución, las concentraciones se determinaron por espectrometría de absorción atómica. (Tabla 1).

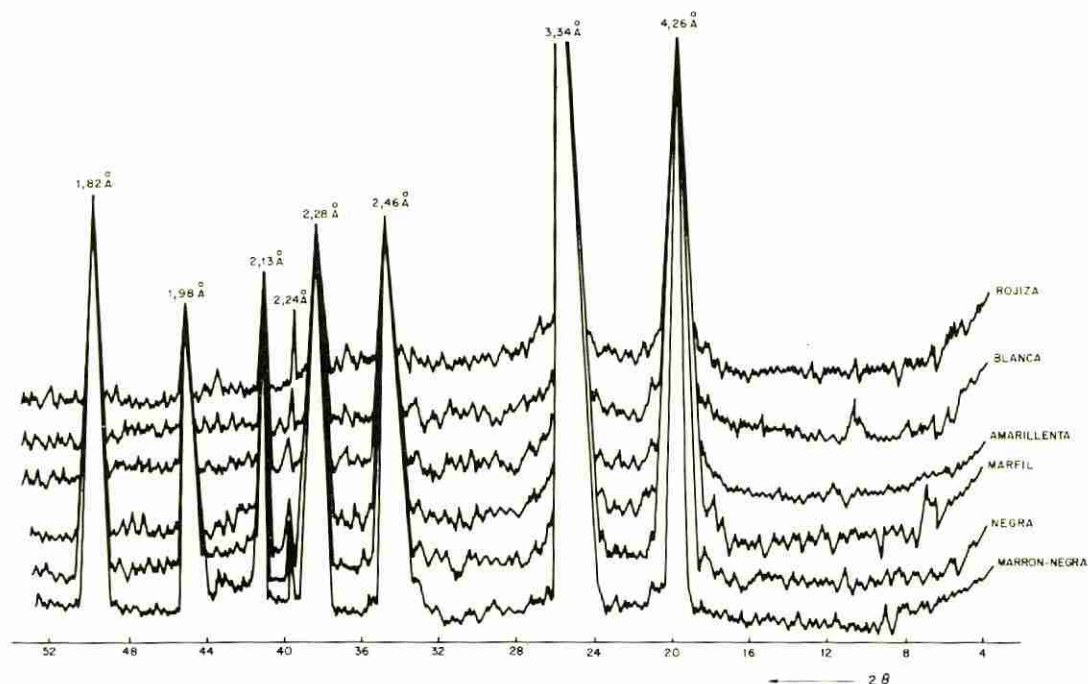


Fig. 2. — Diagramas de Rayos X de maderas agatizadas.

Se puede observar que en las zonas de "carneola" el porcentaje de hierro aumenta.

Los diagramas de difracción de rayos X, (mé-

TABLA I

Análisis químicos por vía húmeda de las diferentes partes de los troncos. Los resultados se expresan en tanto por ciento.

	Si	Ca	Mg	Cr	Fe	Zn	Li
carneola	5,40	1,35	0,24	0,43	20,87	0,28	0,50
carneola y negro	5,02	2,56	0,27	0,42	20,56	0,52	1,20
carneola (rojiza)	10,35	2,43	0,36	0,37	23,13	0,40	0,60
blanca	4,81	2,63	0,22	0,45	20,49	0,24	0,36
marfil	5,25	2,45	0,24	0,38	20,52	0,37	0,52
negra	5,06	1,35	0,24	0,43	20,87	0,28	0,51
amarillenta	5,16	2,42	0,21	0,41	20,50	0,32	0,45

todo del polvo) a partir de las diferentes muestras, ponen de manifiesto un claro predominio de cuarzo, lo que contrasta con la creencia general de considerar estos materiales constituidos fundamentalmente por sílice amorfa (silópalos). No obstante, considerando los valores del índice de cristalinidad establecido por MURATA y NORMAN (1976), se pone de manifiesto que los valores de cristalinidad deficiente a media, correspondiendo los valores más altos a los tonos marfil y carneolares y los más bajos a corteza y marrones oscuros y negros, (figura 2).

En las zonas de más baja cristalinidad es po-

sible reconocer la presencia de ópalo tipo C-T mediante la subida en campana del pico 4,30 Å que se confunde con el 4,26 Å del cuarzo, así como el 4,11 Å también del ópalo tipo C-T.

Es significativo también la presencia en la mayoría de las muestras de illita, esmectita e interestratificados, así como indicios de caolinita en las muestras de corteza.

No se ha detectado la presencia de pirita comprobada mediante scanning, pero sí la de goethita (4,15 Å) para las fases más evolucionadas de sílice de tipo carneolar o marfil. Estos datos están de acuerdo con los expuestos por STEIN (1982) quien estudia la recristalización de la sílice en maderas petrificadas encontrando una secuencia ópalo tipo A, ópalo tipo B y cuarzo.

Con objeto de establecer una relación de la composición de los oligoelementos de las maderas agatizadas con los materiales volcánicos, se ha procedido a realizar análisis químicos de los mismos, cuyos resultados figuran en la tabla II.

De estos análisis químicos, cabe resaltar el gran contenido en sílice de las vulcanoclastitas procedentes del proceso general de silicificación. La existencia de los mismos elementos moderadamente raros en el encajante y en los troncos en cantidades proporcionales parece apuntar hacia una relación genética entre ambos.

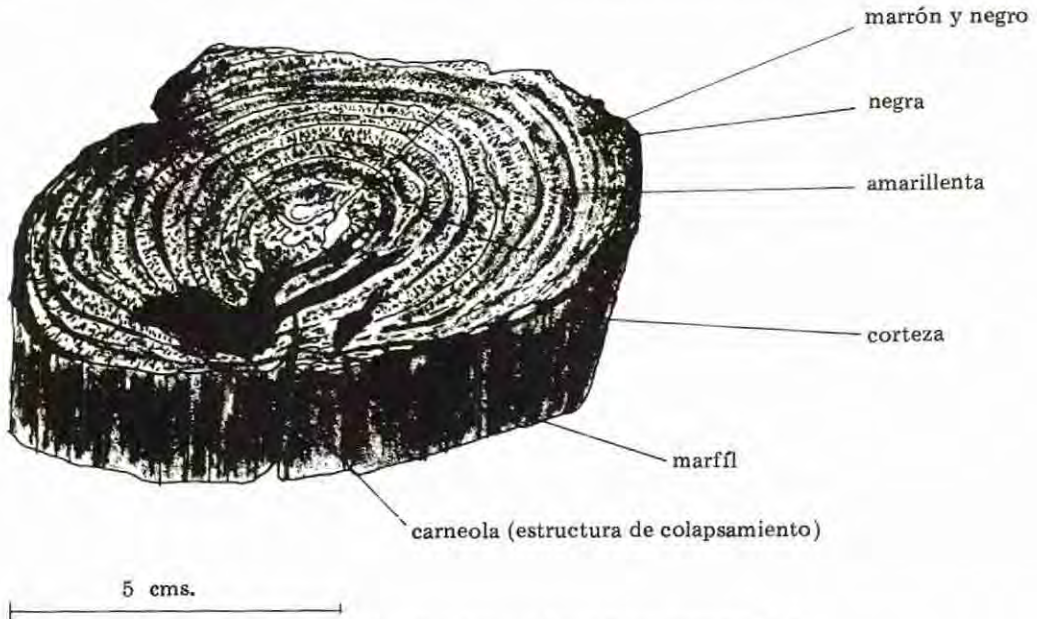


Fig. 3.— Tipos de coloraciones en las maderas agatizadas. X. 1.

La parte central de las maderas agatizadas recuerda a la médula del helecho tipo PSARONIUS, (figura 3).

TABLA II

Análisis químico por vía húmeda de los materiales vulcanoclásticos alterados.

SiO ₂ ———	63,05	Cr ₂ O ₃ ———	0,45
Na ₂ O ———	14,12	CaO ———	0,43
K ₂ O ———	10,23	MnO ———	0,02
Al ₂ O ₃ ———	6,30	Mo ———	0,30
Fe ₂ O ₃ ———	3,56	ZnO ———	0,02
MgO ———	1,28		

Los anillos concéntricos recuerdan a la estructura de las dicotiledóneas por lo que podría tratarse de una PTERIDOSPERMA, pues en estas plantas se encuentran mezclados ambos tipos de caracteres.

Esta pteridosperma, está entre las mono y las dicotiledóneas y podría tratarse de una preangiosperma del tipo WALKIA. O de acuerdo con BROUTIN (1978) donde indica que las maderas fósiles del pérmico del río Viar (Sevilla) son "Dadoxylon (Cordiaoxylon) sp", y por analogía y similitud con éstas podrían tratarse también de dadoxylons.

En todo caso se trata de ejemplares perfectamente estudiados y se pueden datar como pér-

micos y ser correlacionados con la Steria Tenebra JORDAN encontrada en estos mismos niveles por SOPENA et al. (1977).

A pesar de la perfección de los anillos de estas pteridospermas, sería muy aventurado hacer especulaciones dendrocronológicas debido a que en estos ambientes permotriásicos son muy frecuentes las oscilaciones climáticas y las variaciones de humedad, por lo que los anillos indican condiciones paleoecológicas locales.

Las maderas agatizadas presentan un excelente comportamiento de lapidación tanto en secciones planas con discos planos; en cabujones con muelas de carburo de silicio, como en piedras barrocas en los tambores volcadores. Son fácilmente trabajables dentro de la grandureza típica de las calcedonias. Por la variedad de coloraciones se obtuvieron jaspes, calcedonias, ónix, ágatas bandeadas, etc...

Génesis y conclusiones

La historia de las maderas agatizadas comenzó hace 280 millones de años aproximadamente en el periodo Pérmico, en un bosque de pteridospermas con abundancia de Dadoxylons. La actividad del vulcanismo de Atienza determinó su muerte por enterramiento en materiales piroclásticos y su inmediato aplastamiento, con roturas de sus tejidos vegetales. Posteriormente, estos materiales vulcanosedimentarios sufrieron un pequeño transporte fluvial, recogiendo fragmentos de la cuarcita armoricana infrayacente y

fueron de nuevo sedimentados formando un conjunto vulcanoclástico de características muy parecidas a los actuales.

Por subsidencia tectónica de la cuenca de Palmaces de Jadraque, el conjunto de materiales sufrió un mayor enterramiento con elevación de la presión y moderada temperatura, (sin llegar a 50°C).

Los fluidos diagenéticos se enriquecieron en los elementos mayoritarios del medio, es decir, sílice procedente de las cuarcitas armorianas y hierro procedente de la descomposición de los ferromagnesianos de la andesita. La circulación de los mismos por las maderas produjo la descomposición de la madera y su sustitución por sílice, pirita y óxidos de hierro.

Los núcleos de las células muy probablemente tuvieron cistinas con puentes de disulfuro y así tendrían carácter reductor y alto contenido en azufre. Con el aporte de fluidos ricos en hierro la explicación de la formación de la pirita es sencilla. No hay que olvidar que los fluidos también podrían llevar azufre en forma de sulfatos procedente, en última instancia, del vulcanismo andesítico.

La silicificación masi-simultánea produjo una expulsión de los óxidos de hierro fuera de las redes del cuarzo, depositándose en los tabiques intercelulares y una total litificación de los troncos.

Las zonas de colapsamiento celular fueron totalmente rellenas por sílice, en principio amorfa y después recristalizada a cuarzo. Debido a la complejidad y/o cantidad de fluidos,

con diferentes contenidos en diversos elementos químicos, las maderas presentan diversidad de coloraciones. En este sentido, las carneolas presentan alto contenido en aluminio, hierro y manganeso, las calcedonias blancas bajo contenido en aluminio, manganeso y zinc, las zonas oscuras menor contenido en calcio-magnesio, etc...

Es interesante comprobar como este fenómeno no aparece aislado, así, por ejemplo, BROUTIN (1978), muestra fotografías de Dadoxilons de Río Viar (Sevilla) con bolas negras en los centros de células vegetales que seguramente también son piritas.

Las características geotectónicas de la cuenca de Palmaces de Jadraque que preservaron a estos materiales de posteriores procesos geológicos y su naturaleza de resistentes ágatas han hecho que haya sido posible la conservación del tejido vegetal con tan increíble delicadeza.

Agradecimientos.— En la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, la doctora Alvarez Ramis nos explicó muy amablemente la paleobotánica de estas maderas y el doctor Sopena nos prestó información y ayuda sobre bibliografía y estratigrafía del Pérmico de este afloramiento.

Los datos de scanning fueron suministrados por el Dr. Medina de nuestro Departamento de Geología y Geoquímica.

El gemólogo Alonso Leache efectuó diversas pruebas y ensayos de lapidación de estas ágatas.

BIBLIOGRAFIA

- ANCOCHEA, E.; PERNI, A. y HERNAN, F. (1980).— *Caracterización geoquímica del vulcanismo del área de Atienza (prov de Guadalajara, España)*. Estudios geol. 36, 327-337.
- BEAUCHAMP, J. (1981).— *Structure et mode de silicification de quelques bois fossiles*. Sci. Geol. Bull. 34, 13-20.
- BROUTIN, J. (1978).— *Dadoxylon (Cordaioxylon) sp. Grand'eury, 1877. Note préliminaire sur les bois fossiles du permien du Rio Viar (Province de Séville, Espagne)*. 103^e Congrès National des Sociétés Savantes, Nancy, 1978, fasc. II. 47-52.
- FALKE, H. (1972).— *The paleogeography ant the continental Permian in Central-West, and in part of South Europe. Essays on European Lower Permian*. Ed. H. Falke, Leiden, 281-299.
- FALKE, H. (1974a).— *Die Unterschied^e in den Sedimentations vorgangen swischen dem Autunien und Saxonien von Mittle - und Westeupe*. Geol. Rundsch. 63: 819-849.
- FALKE, H. (1974b).— *Das Rothegende des Saar-Nahe-Gebietes. Uber. u. Nitf. oberch. geol. Ver. 56. 1-14.*
- GARCIA GUINEA, J. (1981).— *Tesis doctoral. Yacimientos españoles de minerales de interés gemológico*. Zaragoza.
- GAVALA, J. (1927).— *Memoria correspondiente a la Hoja de Santillana*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp. T IX. I, 79.
- HERNAN, F.; PERNI, A. y ANCOCHEA, E. (1981).— *El vulcanismo del área de Atienza. Estudio petrológico*. Estudios geol. 37, 13-25.
- HERNANDO, S. (1973).— *El Pérmico de la re-*

- gión Atienza-Somolinos (Provincia de Guadalajara)*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp. 84, 231-235.
- HERNANDO, S.; SCHOTT, J.J.; THUIZART, R. y MONTIGNY, R. (1980).— *Age des auerites et des sediments interstratifiés de la région d'Atienza (Espagne): étude stratigraphique, géochronologique et paléomagnétique*. Sc. Géol. Bull. 32, 119-128.
- MURATA, K.J. y NORMAN, M.B. (1976).— *An index of crystallinity for quartz*. Am. Jour. Sci. 276, 1120-1130.
- PERNI, A. (1980).— *Estudio petrológico y geoquímico del volcanismo del área de Atienza*. Tesis de licenciatura. Fac. Ciencias, Geol. Univ. Comp. Madrid.
- RAMOS, A. y SOPENA, A. (1976).— *Estratigrafía del Pérmico y Triásico en el sector Tamajón-Pálmaces de Jadraque (Provincia de Guadalajara)*. Est. Geol. 32, 61-76.
- SOPENA, A.; FEYS, R.; RAMOS, A. y VIRGILI, C. (1977).— *Estheria Tenella en el Pérmico de Pálmaces de Jadraque (Prov. de Guadalajara)*. Cuad. Geol. Ibérica, vol. 4, 135-144.
- SOPENA, A.; VIRGILI, C.; HERNANDO, S. y RAMOS, A. (1977).— *Pérmico continental en España*. Cuad. Geol. Ibérica, vol. 4, 11-34.
- STEIN, C.L. (1982).— *Silica recrystallization in petrified wood*. Jour. Sedim. Petrology, 52 (4), 1277-1282.

GRANATES DE TIPO ALMANDINO-GROSULARIA EN ROCAS METACARBONATADAS DEL COMPLEJO DE SIERRA NEVADA (CORDILLERA BÉTICA)

N. VELILLA y P. FENOLL HACH-ALI

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada.

ABSTRACT.— Metacarbonate rocks, mainly marbles and calcitic schists, bearing calc-silicates (garnet, sphene, epidote, amphibole, plagioclase) are interbedded in the essentially metapelitic cover of the Mulhacén nappe. This sequence underwent low-medium grade metamorphism during Alpine orogenia.

The garnet porphyroblasts (1-20 mm) occur only in impure marbles and mica-schists. Their composition varies as follows: almandine 59-63, grossularite 27-32, pyrope 7-8 and spessartine 1-5. Microprobe analysis reveals the existence of normal type zoning of Mg and Mn, and sharply oscillatory zoning with antithetic paths between Ca and Fe.

The main factors controlling the zoning and chemistry of garnet are discussed. They include the host-rock chemistry, the grossularite-almandine miscibility and the metamorphic conditions (especially, P_{CO_2} and T); the latter governing the continuous and discontinuous reactions which take place during the garnet growth.

RESUMEN.— En varios niveles de la secuencia, esencialmente metapelítica, de la cobertera del manto del Mulhacén se localizan intercalaciones, centimétricas a decamétricas, de mármoles y micaesquistos calcíticos con silicatos de calcio (granate, titanita, epidota, anfíbol, plagioclasa). Esta secuencia ha sido afectada por metamorfismo regional alpino en condiciones que alcanzan las del grado medio.

Los porfiroblastos de granate (1 mm a 2 cm) se desarrollaron exclusivamente en niveles de mármoles impuros o micaesquistos. La composición media oscila entre los siguientes valores: almandino 59-63, grosularia 27-32, piropo 7-8 y espesartina 1-5. Los análisis, mediante microsonda electrónica, revelan la existencia de zonación de tipo normal para el Mg y Mn, y de importantes fluctuaciones composicionales antitéticas entre el Fe y el Ca.

Se discuten los factores que determinan la composición y la zonación del granate: la composición química de la roca, el grado de miscibilidad entre los diferentes componentes, y las condiciones del metamorfismo (especialmente P_{CO_2} y T) que rigen las reacciones metamórficas continuas y discontinuas que dan origen al granate.

1. Introducción

El granate almandínico es el granate típico que se forma por metamorfismo regional de sedimentos arcillosos en condiciones apropiadas de P-T. Habitualmente contiene cantidades menores de los restantes componentes del granate. Durante las dos últimas décadas han sido muy numerosas las investigaciones dedicadas a diferentes aspectos del granate en metapelitas y metabasitas, sin embargo, las referencias a granates predominantemente almandínicos, formados por metamorfismo regional de rocas carbonatadas (p. ej.: LEE et al., 1963; GOOSSENS, 1970; TANNER, 1974; FERRY, 1982) son muy escasas y abordan, por lo general, insuficientemente los aspectos genéticos del granate.

En el presente trabajo se pretenden cubrir dos objetivos, aportar nuevos datos sobre los granates en rocas con carbonatos y profundizar en los factores que determinan la composición y la zonación del granate en estas rocas. Este trabajo forma parte de un amplio estudio de uno de los autores (N.V.) que comprende a los granates de los diferentes tipos de rocas de Sierra Nevada.

2. Contexto geológico

Las rocas estudiadas forman parte de la cobertera del manto del Mulhacén, definido por PUGA et al. (1974). Este manto constituye una de las dos grandes unidades estructurales que componen el Complejo de Sierra Nevada, el más profundo de la parte central de la Cordillera Bética. Está integrado, a grandes rasgos, por un zócalo metapelítico y por una potente cobertera de litología muy variada que comprende micaesquistos de diferentes tipos, cuarcitas, metabasitas, gneises, mármoles y serpentinitas.

Las rocas de la cobertera del manto del

Mulhacén evidencian haber sufrido una complicada evolución tectonometamórfica durante la orogenia alpina. En líneas generales, puede establecerse la existencia de dos acontecimientos metamórficos y de deformación principales, con las siguientes condiciones (PUGA y DIAZ DE FEDERICO, 1978; GOMEZ PUGNAIRE, 1979; VELILLA, 1983): el primero tuvo lugar en un régimen de altas presiones (alrededor de 11 kb) y gradiente térmico bajo (450-500°C); el segundo acontecimiento representó una disminución de la presión y un aumento de la temperatura en relación al primero, con unas condiciones de 500 a 600°C y un rango de presiones de 6 a 8 Kb.

3. Las rocas metacarbonatadas

3.1. Petrografía

Las rocas carbonatadas se encuentran intercaladas en diferentes niveles dentro de una potente formación metapelítica (500 m) compuesta, fundamentalmente, por micaesquistos feldespáticos y anfibólicos que contienen, en sus diferentes variedades, granate, epidota, cloritoide, distena y estauroilita, como minerales más característicos. Los niveles carbonatados presentan una potencia muy variable que oscila entre varios centímetros y varias decenas de metros. La composición y la proporción de los minerales de estos niveles revela la existencia de una gama transicional entre mármoles muy puros, compuestos casi exclusivamente por calcita, y micaesquistos con una pequeña proporción de carbonatos.

El carbonato que constituye estas rocas es fundamentalmente calcita o calcita con una pequeña proporción de Fe. En algunas muestras los carbonatos presentan una notable zonación, definida por el contenido creciente en Fe hacia el borde de los cristales, hasta llegar a formarse, en la zona más externa, estrechas orlas de ankerita. Además, los carbonatos pueden encontrarse formando nódulos de tamaño centimétrico, con composición ankerítica o zonados con núcleos de calcita y bordes de ankerita. La dolomita es poco abundante y sólo está presente en algunos niveles en los que, sin embargo, puede alcanzar proporciones casi equivalentes a la calcita. Junto a los carbonatos, los dos minerales más abundantes son el cuarzo y la moscovita.

Los silicatos con Ca se encuentran en casi todos los afloramientos de rocas carbonatadas, con excepción de los mármoles muy puros. Entre ellos cabe destacar granate, titanita y epidota. Algunas muestras contienen también pla-

gioclasa (de composición albitica, a veces con recrecimiento de oligoclasa), anfíbol cálcico y, muy raramente, piroxeno de tipo diopsido. La epidota es, fundamentalmente, de tipo clinozoisita y, en algunos casos, se ha desarrollado sobre núcleos de zoisita. Estos tipos de epidota sólo se detectan, salvo raras excepciones, como inclusiones en peciloblastos de granate y de plagioclasa. Un tercer tipo de epidota, pistacita, se encuentra tanto como inclusiones en peciloblastos como formando parte de la matriz de la roca y también es frecuente que cristalice sobre núcleos de zoisita/clinozoisita. En algunos afloramientos de mármoles, relacionados espacialmente con intercalaciones de anfibolitas, se han desarrollado nódulos y niveles de varios centímetros de potencia, constituidos casi exclusivamente por anfíbol actinolítico. Además, en relación con estos afloramientos, PUGA (1971) ha detectado la existencia de olivino.

La mineralogía de las rocas carbonatadas está completada con pequeñas cantidades de clorita, biotita y menas metálicas. Un rasgo característico de estas rocas es la presencia de pirrotina, parcial o totalmente transformada en goethita, a la que acompañan rutilo y algunos cristales de calcopirita. En niveles predominantemente pelíticos son frecuentes los cristales con núcleos de rutilo y bordes de ilmenita. La magnetita sólo se ha detectado, excepcionalmente, como producto de transformación de granate.

El granate se presenta en mármoles impuros (con una proporción de carbonatos generalmente inferior al 70%) y en micaesquistos calcíticos. Constituye peciloblastos idio o hipidiomorfos de tamaño comprendido, habitualmente entre 2 y 6 mm, aunque de modo excepcional llegan a alcanzar 2 cm de diámetro. El porcentaje modal de granate está en relación inversa con el contenido en carbonatos de la roca y oscila entre el 1 y el 10%.

En la mayor parte de los cristales las inclusiones son muy numerosas y están orientadas según una esquistosidad interna de forma sigmoidal (Foto 1). Esta disposición evidencia una rotación aparente máxima, simultánea al crecimiento, de aproximadamente $\pm 180^\circ$. En algunos cristales se observa el desarrollo de texturas espirales, más o menos discontinuas, constituidas por granos de cuarzo recristalizados en las sombras de presión e incorporados al granate durante la rotación (según el modelo de SCHONEVELD, 1977). La naturaleza de las inclusiones varía de unas muestras a otras, pero básicamente están compuestas por carbonatos, cuarzo, moscovita, epidota, anfíbol cálcico, diópsido, titanita, pirrotina y rutilo/ilmenita. La pro-

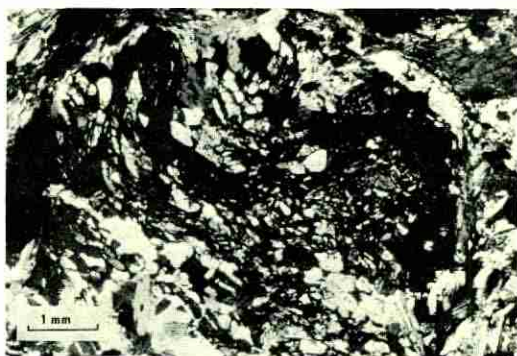


Foto 1.—Porfiroblasto sintectónico de granate con abundantes inclusiones que definen una esquistosidad interna curvada.

porción de inclusiones puede llegar a ser extraordinariamente alta, en cuyo caso el granate es esquelético y su crecimiento ha estado limitado, prácticamente, a los espacios intergranulares.

La cristalización del granate ha sido, en su mayor parte, sincrónica con la fase principal de deformación del segundo acontecimiento tectono-metamórfico alpino, que dio lugar a la esquistosidad más patente que presentan las rocas estudiadas. Con posterioridad, tuvo lugar una pequeña cristalización de granate en condiciones estáticas, que se manifiesta por la existencia de aureolas, más o menos discontinuas y prácticamente desprovistas de inclusiones, que envuelven a algunos núcleos peciloblásticos (Foto 2).

El granate en la casi totalidad de las muestras estudiadas se encuentra prácticamente inalterado, o muy ligeramente transformado en clinocloro en algunas zonas de su periferia. Sin embargo, en una de las muestras se observa una pseudomorfosis total del granate por agregados cristalinos heterogéneos, compuestos por clinocloro, fundamentalmente, y biolita, pistacita y magnetita.

3.2. Composición química

En la tabla 1 se muestran los resultados analíticos de cuatro muestras de rocas representativas con contenidos crecientes en carbonatos, desde el 12 al 50%. Los análisis químicos se han efectuado mediante espectrometría de absorción atómica, excepto la determinación de FeO que se ha realizado por volumetría.

La comparación de la composición química de las rocas carbonatadas con la de las rocas metapelíticas asociadas (VELILLA, 1983) pone de manifiesto que ambos tipos de rocas, aparte de su contenido en carbonatos, presentan rela-

ciones semejantes entre óxidos, tales como Al_2O_3 , FeO, MnO, Na_2O y K_2O (figura 1). Además, la representación de los parámetros de Niggli, calculados a partir de los análisis químicos, en diferentes diagramas discriminantes, indica que las rocas carbonatadas pueden considerarse como una mezcla, en diferentes proporciones, de material arcilloso y material calizo pobre en Mg. Debe notarse, también, que la proporción de Mn es relativamente elevada en las rocas con mayor contenido en carbonatos, lo que sugiere que la concentración de Mn en la calcita es superior a los valores medios habituales en las rocas carbonatadas típicas.

TABLA I

Análisis químicos de rocas carbonatadas

Muestra	(1) NV - 29	(2) NV - 267	(3) NV - 301	(4) NV - 252
SiO_2	37,06	43,77	54,22	56,56
Al_2O_3	6,30	13,86	15,09	16,60
TiO_2	0,31	0,59	0,96	1,02
Fe_2O_3	2,19	4,81	2,13	2,53
FeO	1,07	1,46	3,49	3,84
MnO	0,14	0,22	0,10	0,11
MgO	1,31	0,89	1,05	1,23
CaO	26,35	17,59	9,72	7,34
Na_2O	0,18	0,67	1,25	0,87
K_2O	1,75	2,46	2,81	3,05
p. c.	22,03	12,86	8,27	6,59
TOTAL	98,69	99,18	99,63	99,74

Composición mineralógica. (1): Calcita, cuarzo, moscovita, granate, titanita, anfíbol, turmalina, biotita, rutilo, clinzoisita, pirrotina. (2): calcita, moscovita, cuarzo, granate, plagioclasa, epidota, titanita, clinocloro, turmalina, rutilo, pirrotina, ilmenita. (3): moscovita, cuarzo, calcita, granate, titanita, plagioclasa, anfíbol, epidota, clorita, goethita, turmalina, biotita, pirrotina, zircón. (4): cuarzo, moscovita, calcita, granate, titanita, plagioclasa, clinocloro, clinzoisita, rutilo, ilmenita, turmalina, grafito, pirrotina, zircón.

4. Composición química de los granates

A partir de un minucoso estudio de numerosas láminas delgadas, se han seleccionado cuatro muestras para la realización de análisis químicos del granate. Estas muestras presentan contenidos diferentes en carbonatos y varían entre mármoles y micaesquistos calcíticos. Los análisis de cada cristal de granate se han efectuado mediante microsonda electrónica en diferentes puntos del cristal, con objeto de poner de manifiesto la existencia de variaciones composicionales intracristalinas. En la tabla 2 se presentan, solamente, los resultados correspondientes a las

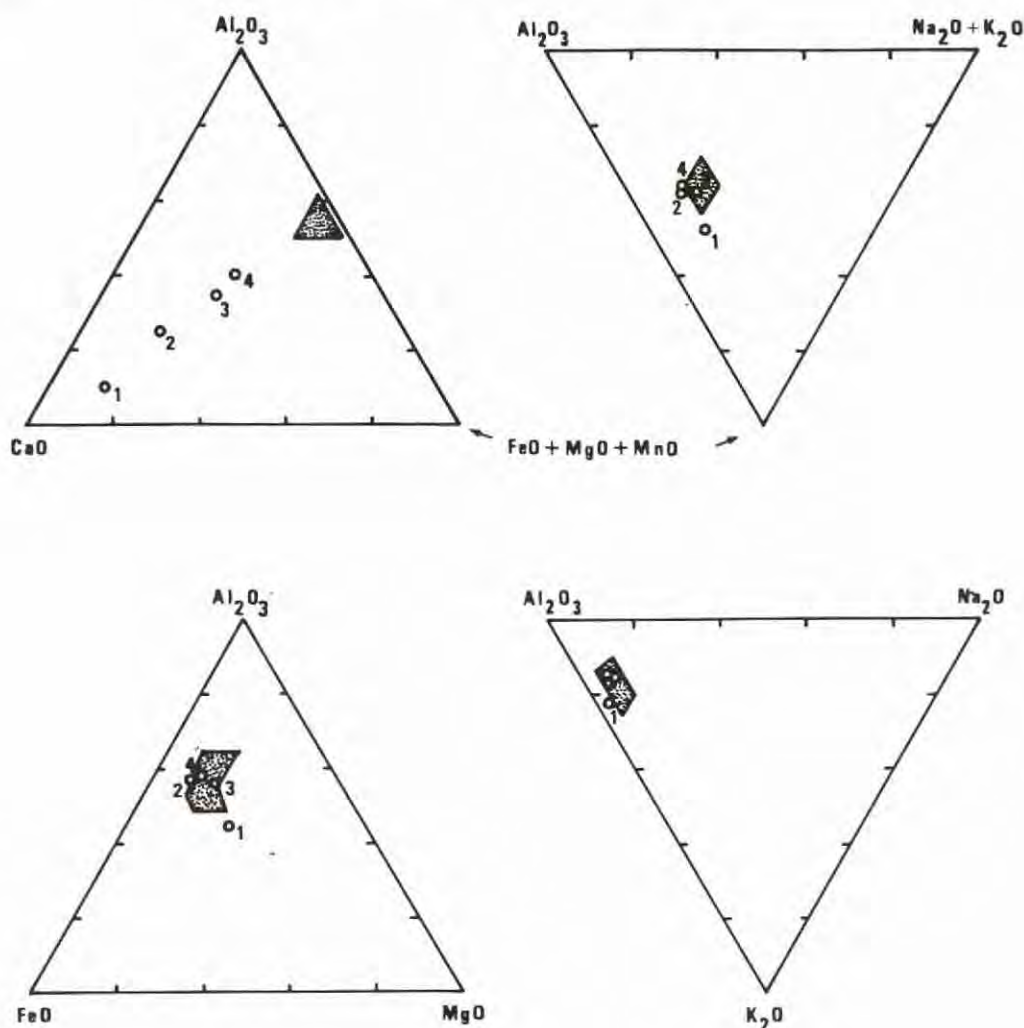


Fig. 1.— Representaciones gráficas de la composición química de las rocas metacarbonatadas. El área punteada representa el campo composicional de las rocas metapelíticas asociadas.

zonas centrales y periféricas de los granates analizados.

La composición media de los granates analizados, calculada mediante la media ponderada de los análisis puntuales de cada cristal, es bastante semejante, particularmente respecto al contenido en Fe, Ca y Mg. Las únicas diferencias significativas se registran en la cantidad de Mn, que es sensiblemente superior en los granates de rocas con proporciones de carbonatos más altas. Los granates son esencialmente almandínicos (59-63%), con proporciones elevadas de grosularia (27-32%) y cantidades menores de piropo (6,8-8,3%) y espesartina (1,0-4,7%). El cálculo del componente andra-

da, a partir de un análisis de microsonda, sólo puede ser estimativo ya que la determinación de la relación Fe^{2+}/Fe^{3+} por los métodos clásicos, está influenciada por errores analíticos en cualquiera de los elementos (especialmente en el Si), además de suponer la inexistencia de vacantes en la estructura. En cualquier caso, el componente andradítico en los granates estudiados es el menos abundante y su proporción puede estimarse, como máximo, en un 3%.

La existencia de zonación química en los granates es un hecho común, especialmente en aquellos que han cristalizado en condiciones metamórficas de grado bajo y medio. Los granates aquí estudiados muestran, respecto a la

TABLA II
Análisis químicos de granates de rocas carbonatadas

Muestra	1		2		3		4		5		6	
	NV-29 C	P	NV-267 C	P	NV-301-1 C	P	NV-301-2 C	P	NV-257-1 C	P	NV-257-2 C	P
SiO ₂	37,05	37,03	36,71	36,94	37,64	37,10	37,40	37,48	37,66	36,62	36,18	36,59
Al ₂ O ₃	21,40	21,06	21,37	21,36	19,78	20,53	21,13	20,77	19,27	21,52	20,66	21,81
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04
TiO ₂	0,04	0,02	0,16	0,19	0,17	0,16	0,21	0,16	0,19	0,15	0,16	0,12
FeO	27,86	27,89	27,12	26,96	28,27	27,56	28,58	27,06	29,14	26,84	28,91	28,07
MnO	1,99	2,09	1,73	1,54	0,99	0,36	0,79	0,58	1,46	0,30	0,99	0,77
MgO	1,87	1,99	1,64	2,28	1,78	2,08	1,47	2,44	1,08	3,78	1,24	1,70
CaO	9,84	9,50	10,24	11,11	10,10	12,03	10,79	11,78	10,44	10,62	10,19	10,96
TOTAL	100,07	99,58	99,01	100,51	98,75	99,83	100,29	100,27	99,24	99,85	98,37	100,07
Alm.	60,81	60,99	60,38	57,59	62,29	58,58	62,53	57,46	63,46	56,52	63,99	61,12
Esp.	4,40	4,63	3,90	3,33	2,21	0,78	1,75	1,25	3,22	0,64	2,22	1,70
Pír.	7,27	7,76	6,51	8,68	6,99	7,88	5,73	9,24	4,19	14,19	4,89	6,60
Gros.	27,52	26,62	29,21	30,40	28,51	32,76	29,99	32,05	29,13	28,65	28,90	30,58

C: centro P: periferia

Fe total expresado como FeO

zonación, algunas diferencias importantes entre sí. Los pertenecientes a rocas con una elevada proporción de carbonatos, presentan perfiles bastante planos y pueden considerarse como composicionalmente homogéneos, mientras que a medida que disminuye el contenido en carbonatos en la roca, la zonación del granate se hace más acusada y, al mismo tiempo, se acentúan las irregularidades de los perfiles (figura 3).

La variación del contenido en Mg y Mn, aunque sujeta a ciertas oscilaciones, sigue una tendencia denominada "normal", es decir caracterizada por un aumento en Mg y una disminución en Mn desde el centro a la periferia del cristal. Por el contrario, la distribución de Ca y de Fe se caracteriza por su irregularidad y por su tendencia fluctuante. Además, debe resaltarse el comportamiento antitético entre ambos elementos, de modo que un aumento en uno de ellos se corresponde con una concomitante disminución del otro. En consecuencia, originan perfiles casi especularmente simétricos. Las variaciones relativas en el contenido en CaO pueden alcanzar casi un 20% y en el contenido en FeO llegan al 10%.

Los análisis realizados revelan, además, que los restantes elementos que componen el granate (Si, Al, Ti, Cr) no se distribuyen de modo totalmente homogéneo, pero sus variaciones no

presentan tendencias definidas y no son significativas desde el punto de vista genético. En el caso del Si y del Al, su distribución está parcialmente determinada por la proporción relativa de Mg, Mn Fe y Ca, y en el caso del Cr y Ti, las oscilaciones que presentan pueden deberse, de modo importante, a fluctuaciones analíticas, habida cuenta la baja proporción en que se encuentran.

En resumen, conviene fijar la atención en los siguientes aspectos relativos a la zonación de los granates estudiados:

- Existencia de fluctuaciones importantes en los perfiles, muy especialmente acusadas en el caso del Fe y del Ca.

- Comportamiento antitético de la pareja Fe-Ca.

- Aumento relativo de las proporciones de Ca y de Mg en la periferia del granate.

5. Consideraciones genéticas

Los granates formados en rocas carbonatadas poseen una composición química diferente al resto de los granates del Complejo de Sierra Nevada pertenecientes a rocas de otra naturaleza (metapelitas, gneises y metabasitas). Presentan los contenidos en grosularia más altos y, junto a los de las metabasitas, la proporción de alman-

dino más baja. Además, pueden considerarse moderadamente ricos en espesartina y pobres en pirope, en relación con los granates de las metapelitas asociadas a las rocas carbonatadas (VELILLA, 1983). De aquí cabe deducir un primer factor que determina la composición del granate: el quimismo de la roca.



Foto 2.— Núcleo de granate peciloblástico mostrando el desarrollo de una aureola, sin inclusiones, de crecimiento estático.

La proporción del componente espesartina en el granate depende, fundamentalmente, de la cantidad de granate existente y de la concentración de MnO en la roca. Los datos analíticos sugieren que la primera causa mencionada desempeña un papel más determinante que la segunda, como se demuestra por la buena relación inversa existente entre el porcentaje de espesartina y el porcentaje modal de granate en la roca. Este hecho resulta bastante obvio si se considera el elevado factor de fraccionamiento (% MnO granate/% MnO roca) en el granate respecto al de los demás minerales que lo acompañan. Como consecuencia, si se mantiene constante la composición química del reservorio en que se forma el granate, cuanto mayor sea el número de cristales por unidad de volumen menor será la disponibilidad de Mn para cada cristal.

En las rocas metapelíticas de Sierra Nevada se ha observado que al aumentar su contenido en CaO se incrementa la proporción de componente grosularia en el granate, aplicándose esta correlación por el hecho de ser el granate, en muchas de estas rocas, el único mineral presente que alberga cantidades relativamente importantes de Ca. La disponibilidad de Ca condiciona, por tanto, la cantidad de grosularia en el granate. En las rocas carbonatadas estudiadas, la elevada concentración de Ca ($\text{CaO} > 7\%$), elude cualquier restricción en la disponibilidad de este elemento, y la existencia de calcita sinmetamórfica

garantiza, en principio, la saturación del componente cálcico en el granate predominantemente almandínico. Este hecho ha sido observado en granates de composición intermedia en todas las facies metamórficas (véase NEMEC, 1967).

En los granates estudiados la cantidad máxima de Ca admitida en el granate está determinada, fundamentalmente, por el grado de solución sólida existente entre los componentes de la serie pirospita y el componente grosularia. La existencia de granates de composición intermedia entre grosularia y almandino, con ausencia o contenidos minoritarios de los restantes componentes, se ha puesto de manifiesto tanto en diferentes ambientes naturales (NEMEC, 1967) como en trabajos de síntesis experimental (HARIYA y NAKANO, 1972; CRESSEY et al. 1978).

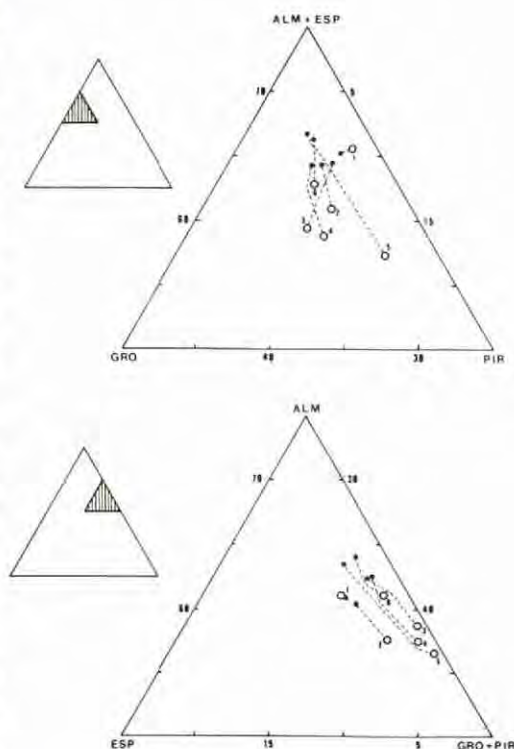


Fig. 2.— Composición de los granates de las rocas metacarbonatadas del manto del Mulhacén (●) centro, (O) periferia.

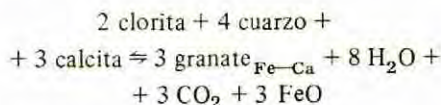
Los granates de la serie almandino-grosularia han mostrado desviaciones moderadas de la solución sólida ideal, aún en las condiciones de alta temperatura (del orden de 1000°C) y alta

presión (13 a 20 Kb) en que se han realizado las síntesis experimentales. Estas desviaciones son negativas en los términos más ricos en Fe de la serie y positivas en el resto, lo que implica la existencia de una tendencia a la formación de compuestos del tipo $Fe_2CaAl_2Si_3O_{12}$ (CRESSEY et al. 1978). En el campo de P-T que reina en la mayor parte de los ambientes naturales la solución sólida de grosularia en granates esencialmente almandínicos está bastante restringida, como lo demuestra el hecho de la escasez de rocas con granates de composiciones intermedias entre grosularia 35 y grosularia 65. ATHERTON (1965) indica que los valores máximos de sustitución de Fe por Ca son del 12% (expresado como CaO), lo que equivale a una proporción de grosularia de aproximadamente el 33%. Valores análogos (30-35%) son los que

se han propuesto habitualmente (NEMEC, 1967; HSU, 1980) como límite de la formación de granate de "composición común" en la naturaleza.

Los granates de rocas metacarbonatadas de Sierra Nevada muestran contenidos en grosularia entre el 27 y 32% (a los que habría que añadir una pequeña cantidad de componente andradita), lo que indica que son valores del mismo orden que la incorporación máxima posible de Ca en granate almandínico para las condiciones de P-T en que se han formado.

La formación de granate almandínico durante el metamorfismo progresivo de rocas metapelíticas se relaciona con reacciones que involucran a clorita y alguna(s) otra(s) fase(s) tales como biotita, moscovita, cuarzo, cloritoide, etc. (véase WINKLER, 1974). Sin embargo, la clorita no contiene prácticamente Ca y, por tanto, la formación de granate con elevadas proporciones de grosularia debe implicar a otras fases que aporten Ca. Algunas reacciones con fases ricas en Ca (epidota, calcita y componente anortita de la plagioclasa) han sido discutidas por BROWN (1969), BOETTCHER (1970), CRAWFORD (1966, 1974) y KAMINENI (1976), sin embargo estas reacciones no describen adecuadamente las asociaciones mineralógicas observadas en las rocas carbonatadas de Sierra Nevada. El estudio petrográfico de estas rocas pone de manifiesto dos hechos importantes relativos a la génesis del granate: a) la plagioclasa es de composición albita (oligoclasa) y, además, es poco abundante o incluso puede estar ausente, b) la zoisita/clinozoisita no participa activamente en las reacciones que dan lugar al granate, al menos durante la mayor parte de la etapa de crecimiento del mismo. Se encuentra como inclusiones orientadas, a veces en gran cantidad, especialmente en la parte central de los porfiroblastos de granate. Por consiguiente, estas dos fases cálcicas deben descartarse como fuente principal de Ca, y se propone como principal reacción responsable de la aparición de granate en las rocas metacarbonatadas la siguiente:



esta reacción procede hasta que se consume toda la clorita y concuerda con la correlación observada entre el contenido en material de naturaleza metapelítica en la roca carbonatada y la cantidad de granate por unidad de volumen en la misma.

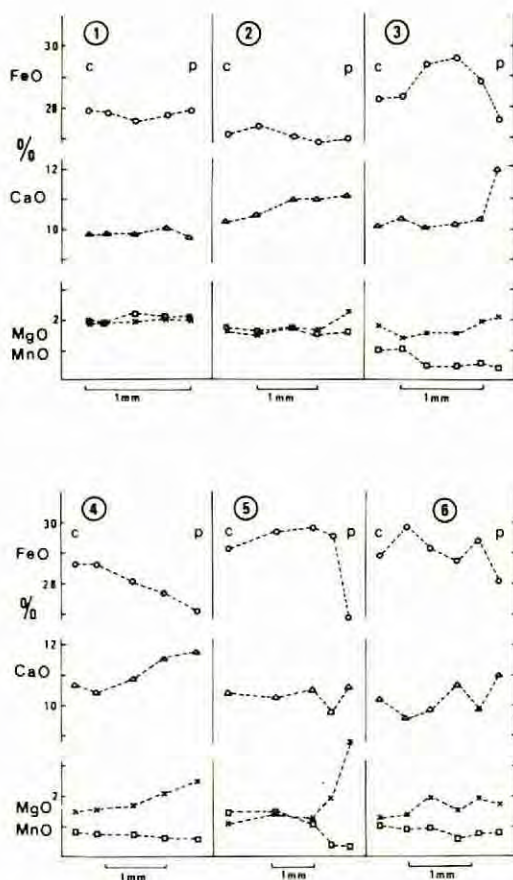


Fig. 3. — Perfiles de zonación composicional a través de varios cristales de granate (C) centro, (P) periferia.

- peratures. *J. Petrology* 11, 337-379.
- BROWN, E.H. (1969).— *Some zoned garnets from the greenschist facies*. *Amer. Mineral*, 54, 1662-1677.
- CARMICHAEL, D.M. (1970).— *Intersecting isograds in the Whetstone Lake area, Ontario*. *J. Petrology* 11, 147-181.
- CRAWFORD, M.L. (1966).— *Composition of plagioclase and associated minerals in some schists from Vermont, USA, and south Westland, New Zealand, with inferences about the peristerite solvus*. *Contrib. Mineral Petrol.* 13, 269-294.
- CRAWFORD, M.L. (1974).— *Calcium zoning in almandine: a model based on plagioclase equilibria*. In: W.S. Mackenzie and Z. Zussman (ed): *The Feldspar*. Manchester Univ. Press. 629-644.
- CRAWFORD, M.L. (1977).— *Calcium zoning in almandine garnet*. *Wissahickon Formation, Philadelphia, Pennsylvania*. *Canadian Mineral.* 15, 243-249.
- CRESSEY, G.; SCHMID, R. y WOOD, B.J. (1978).— *Thermodynamic properties of almandine-grossular garnet solid solutions*. *Contrib. Mineral Petrol.* 67, 397-404.
- CYGAN, R.T. y LASAGA, A. (1982).— *Crystal growth and formation of chemical zoning in garnet*. *Contrib. Mineral Petrol.* 79, 187-200.
- ERNST, W.G. (1972).— *CO₂ poor composition of the fluid attending Franciscan and Sanbagawa low-grade metamorphism*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 497-504.
- FERRY, J.M. (1982).— *A comparative study of pelitic schists and metamorphosed carbonate rocks from South-Central Maine, USA*. *Contrib. Mineral Petrol.* 80, 59-72.
- GOMEZ-PUGNAIRE, M.T. (1979).— *Evolución del metamorfismo alpino en el Complejo Nevado-Filábride de la Sierra de Baza (Cordillera Bética, España)*. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 317 pp.
- GOOSSENS, P.J. (1970).— *Le comportement des grenats dans les séries métamorphiques de Zermatt (Suisse)*. *Schweiz Min. Petr. Mitt.* 50, 291-320.
- HARIYA, Y. y NAKANO, S. (1972).— *Experimental study of the solid solution between the grossular-almandine series*. *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ.* 15, 173-178.
- HOLLISTER, L.S. (1966).— *Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model*. *Science* 154, 1647-1651.
- HSU, L.C. (1980).— *Hydration and phase relations of grossular-spessartine garnets at PH₂O = 2Kb*. *Contrib. Min. Petr.* 71, 407-415.
- KAMINENI, D.C. (1976).— *Coexisting garnet and chlorite in crystalline rocks*. *N. Jb. Miner. Mh.* 174-185.
- LEE, D.E.; COLEMAN, R.G. y ERD, R.C. (1963).— *Garnet types from Cazadero area, California*. *J. Petrology*, 4, 460-492.
- MC ATEER, C. (1976).— *Formation of garnets in a rock from Mallaig*. *Contrib. Mineral Petrol.* 55, 293-301.
- MELSON, W.G. (1966).— *Phase equilibria in calc-silicate hornfels, Lewis and Clark County, Montana*. *Amer. Mineral.* 51, 402-421.
- MIYASHIRO, A. y SHIDO, F. (1973).— *Progressive compositional change of garnets*. *Mineral. Mag.*, 36, 389-402.
- NEMEC, D. (1967).— *The miscibility of the pyralspite and grandite molecules in garnets*. *Mineral. Mag.*, 36, 389-402.
- NEWTON, R.C. (1966).— *Some calc-silicate equilibrium relations*. *Amer. Jour. Sci.* 264, 204-222.
- PUGA, E. (1971).— *Investigaciones petrológicas en Sierra Nevada occidental*. Tesis doctoral. Univ. Granada 2ª imp. 275 pp.
- PUGA, E. y DIAZ DE FEDERICO, A. (1978).— *Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética). Implicaciones geodinámicas*. Reunión sobre la Geodinámica de la Cordillera Bética y mar de Alborán. Granada 1976, pp. 79-111.
- PUGA, E.; DIAZ DE FEDERICO, A. y FONTBOTÉ, J.M. (1974).— *Sobre la individualización y sistematización de las unidades profundas de la Zona Bética*. *Estudios Geol.* 30, 543-548.
- SCHONEVELD, Chr. (1977).— *A study of some typical inclusion pattern in strongly paracrystalline-rotated garnet*. *Tectonophysics*, 39, 453-471.
- STORRE, B. (1970).— *Stabilitätsbedingungen grossular-führender paragenesen im system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O*. *Contrib. Mineral Petrol.* 29, 145-162.
- TANNER, P.W.G. (1976).— *Progressive regional metamorphism of thin calcareous band from the Mooina rocks of NW Scotland*. *J. Petrology*, 17, 100-134.
- VELILLA, N. (1983).— *Los granates del Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética)*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 441 pp.
- WINKLER, H.G.F. (1974).— *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer-Verlag, Berlin.
- WINKLER, H.G.F. y NITSCH, K.N. (1962).— *Zoisitbildung bei der experimentellen metamorphose*. *Naturwissenschaften*, 49, 602.

MINERALOGÍA Y GENESIS DE LA HALOISITA DE HARO (LA RIOJA)

E.M. SEBASTIAN PARDO*, M. RODRIGUEZ GALLEGO* y F. PEREZ LORENTE**

* Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Granada

** Departamento de Geología. Colegio Universitario de La Rioja

ABSTRACTC. — A very white halloisite occurs as the only mineral phase of a clayey deposit in Haro, Rioja (Spain), lying on a bauxitic level; their maximum thickness is about 5 m. Both materials appear interbedded in an Albian quartz-sand bed.

Halloisite has been investigated by x-ray diffraction, DTA, TG, electron microscopy and chemical analysis. Halloisite was (and probably is being) formed by silicification of gibbsite in relation with a silica-rich freatic mantle, under a moderate alkaline pH.

RESUMEN. — La haloisita, de color blanco muy puro, aparece como la única fase mineral constituyente de unos depósitos de arcillas que descansan sobre niveles de bauxita. La potencia máxima observada de la haloisita es de 5 m. Ambos materiales se encuentran intercalados en un potente banco de arenas silíceas de edad Albense. La haloisita ha sido estudiada mediante difracción de rayos X, ATD, TG, microscopía electrónica y análisis químico. La formación de la haloisita está probablemente relacionada con la silicificación de la gibsitita, por la acción de agua subterráneas ricas en sílice, y en un medio ligeramente alcalino. Este proceso parece reciente e incluso cabe pensar que continúa en la actualidad.

Introducción

A raíz de la construcción de la autopista del Ebro (tramo de Bilbao a Zaragoza), uno de los desmontes efectuados dejó al descubierto un depósito de arcillas de color blanco muy puro, con un espesor cercano a los 40 cms. Su estudio preliminar por difracción de rayos X puso de manifiesto que se trataba de haloisita. El posterior reconocimiento de la zona nos condujo al hallazgo, unos pocos kms. al N del anterior, de un nuevo depósito de haloisita de mayor importancia, ya que su potencia era muy superior, aproximadamente de unos cinco metros, y, por otra parte, aparecía claramente asociada a un depósito de bauxitas.

La exhaustiva investigación de campo no se

ha visto recompensada con nuevos hallazgos. El hecho se debe a varios factores: la tupida vegetación de la zona, su abrupto relieve y, principalmente, la rápida alteración en aspecto y color del mineral en superficie. Actualmente se está llevando a cabo la investigación de la zona mediante sondeos mecánicos y métodos geofísicos, examen que estamos persuadidos nos proporcionará datos suficientes para resolver algunas incógnitas que en estos momentos están planteadas, fundamentalmente en relación a los depósitos de bauxitas asociados a la haloisita.

La zona donde aparece este mineral corresponde al borde N de la Depresión Terciaria del río Ebro, en un área muy próxima a la población de Haro (provincia de La Rioja) (figura 1). El depósito de mayor importancia se encuentra exactamente en el paraje denominado "Las Campas", al N de San Felices.

En esta región los materiales más antiguos que afloran son del Keuper y se compone en su mayor parte de arcillas versicolores, ofita y yesos. También aparecen mezcladas dolomías, posiblemente del Muschelkalk.

Encima se sitúan unas potentes capas de arenas silíceas que contienen delgadas intercalaciones de lechos de carbones, arcillas de color rojo y un paquete de calizas en cuya base se localizan los niveles de bauxita y haloisita. La edad de este conjunto de materiales es Albense. Más modernas son las calizas y dolomías, mayoritariamente de grano fino del Cenomanense. Ya de edad Cenomanense-Turonense afloran unas calizas de color predominantemente rosado que alternan con otras amarillas y lilas, con una estratificación muy patente; la separación entre bancos se efectúa mediante unos niveles de margas de potencia inferior a 1 cm. Las calizas son esparíticas, a veces con oolitos y casi siempre conteniendo intraclastos micríticos y pellets. Es interesante destacar que contienen fragmentos angulosos de cuar-

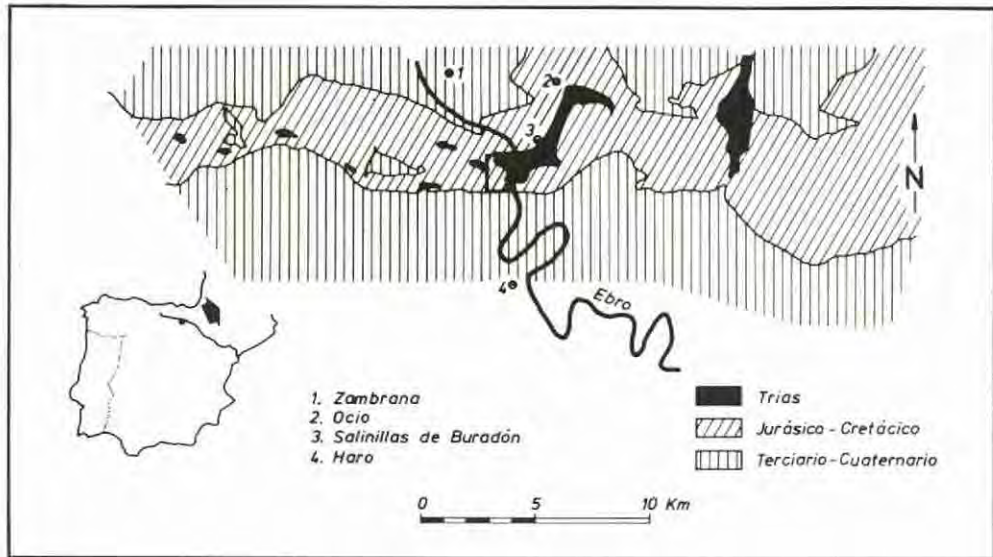


Fig. 1.— Mapa de situación de la zona donde aparecen las mineralizaciones de haloisita estudiadas.

zo, plagioclasas, feldespatos sin maclar, turmalinas (verdes amarillentas a marrones) y circones.

Coronando la serie aparecen varios niveles carbonatados; los más bajos son calizas nodulosas conteniendo microfauna que permite datarlas como Turonense, hacia arriba evolucionan a calizas dolomíticas de colores rojo amarillentos, de edad Coniacense-Santonense.

Por último, en el punto donde se tomaron las muestras, se encuentran depósitos cuaternarios que constituyen, en su mayor parte, terrazas del río Ebro.

El nivel de haloisita, que visiblemente no presenta estratificación, se acomoda encima de un depósito de bauxitas cuya mineralogía se compone de gibsita, goethita, anatasa e indicios de haloisita y calcita. Estos datos no son definitivos ya que éste es uno de los aspectos que se está investigando en la actualidad. La transición entre bauxita y el nivel de haloisita es gradual, y en este sentido se comprueba que la composición mineralógica de la zona intermedia se limita exclusivamente a gibsita y haloisita.

Este último mineral presenta un color blanco muy puro, un aspecto céreo a nacarado y con fractura concoide, ligeramente untoso al tacto. Estas son las características que presenta un corte fresco, ya que en contacto con el aire se altera con relativa rapidez y adquiere un color ceniciento y aspecto eflorescente.

Discusión de los resultados

A) Análisis por difracción de rayos X

La primera identificación de este mineral se

logró al abordar su estudio por difracción de rayos X. En la figura 2 se presentan los difractogramas obtenidos mediante diferentes tratamientos de la muestra. Cuando los agregados orientados se solvatan con DMSO y EG, la reflexión 001 se desplaza desde 9,98 Å hasta aproximadamente 11,04 Å —en el caso de solvatación con DMSO— y algo menos al tratar con EG, aunque en este último caso es preciso considerar que la glicolación se efectúa a 80°C y como consecuencia parte de la haloisita ha perdido el agua situada entre láminas, pasando a ser meta-haloisita. Esta transformación es total cuando el A.O. se somete a un calentamiento de 80°C.

Los difractogramas de la muestra orientada no presentan picos agudos, que es lo normal en el caso de la caolinita. El parámetro b_0 , cuyo valor es igual a 8,91 Å (calculado a partir del espaciado 060), y la razón de intensidades de la reflexión 7,4 respecto a 4,45 Å que es menor de 2, son también típicos de haloisita (BRINDLEY, 1961). NAGASAWA (1969) indica que los valores del eje b_0 de las haloisitas del Japón caen en el intervalo 8,88 a 8,93, mientras que los de caolinitas desordenadas lo hacen entre 8,93 y 8,94 Å. Por otra parte, la simetría del pico a 4,45 Å indica un orden estructural bajo o bien un curvamiento del cristal. La estabilidad del agua interlamina puede ser estudiada a partir de la razón altura de la reflexión a 10 Å en relación al área de dicha reflexión. Este valor, de acuerdo con NAGASAWA y MIYAZAKI (1975) oscila desde 0,1 a 1,3. En el caso que estamos tratando dicha razón es 0,18, lo cual

indica que el agua interlamilar es relativamente inestable.

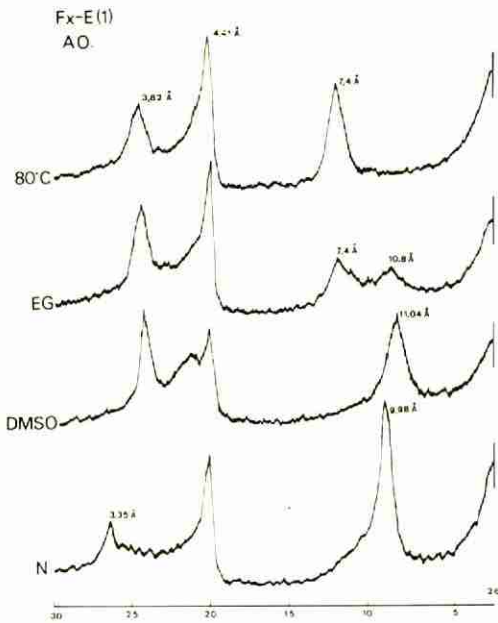
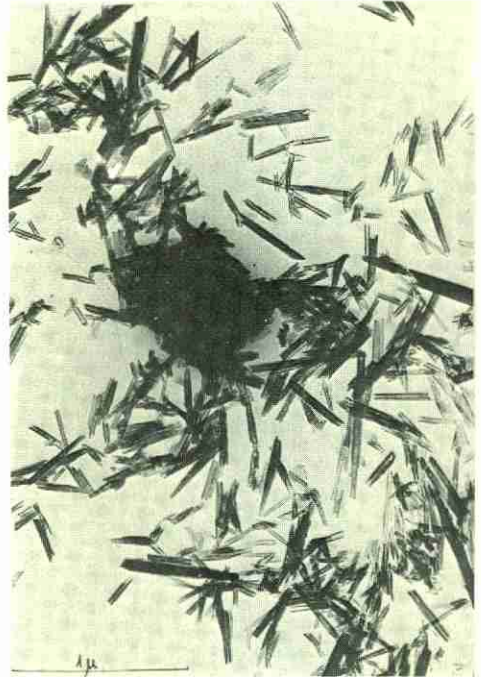


Fig. 2. — Difractogramas de una muestra de haloisita (Fx-E-1) sometida a diferentes tratamientos. (N: agregado orientado sin tratamiento; DMSO: agregado orientado solvatado con dimetilsulfóxido; E.G.: idem con etilen-glicol, 80°C: idem calentado durante una hora a 80°C.

B) Microscopía electrónica

Las observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión señalan la presencia masiva de microagregados con formas tubulares, e incluso las formas en destornillador características de la haloisita. La longitud de estos tubos es sistemáticamente inferior a 1μ (microfotografías 1 y 2). No se observa la presencia de geles de hierro libre.

TAZAKI (1982) al estudiar la relación genética que existe entre morfología y composición química, señala que las haloisitas de hábito tubular están claramente libres de hierro, lo cual implica que, o bien se efectúa una eliminación del Fe durante la formación de la haloisita, o bien la materia prima que da lugar a este mineral, tiene un contenido muy bajo en hierro. A partir de los datos de análisis químico se advierte que las haloisitas de Haro contienen unos valores de Fe extremadamente bajos, de acuerdo con los que cabe esperar de su morfología.



Fotografías 1 y 2. — Cristales de haloisita con formas tubulares.

C) *Análisis térmico*

En la curva de ATD (figura 3) se aprecian dos picos endotérmicos a 100°C y 540°C que representan, respectivamente, la pérdida de agua de hidratación localizada entre láminas y la deshidroxilación. Este último pico muestra una razón asimétrica próxima a 3,1, característica de la haloisita según BRAMAO et al. (1952). La mencionada razón varía entre 2,5 y 3,8 para la haloisita, mientras que el caso de la caolinita oscila desde 0,78 a 2,39.

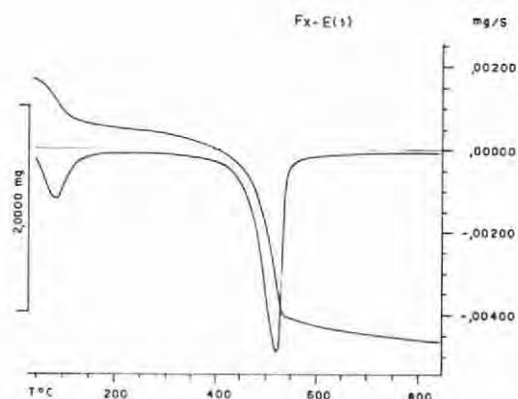


Fig. 3.— Curvas de ATD y TG de una muestra de haloisita. Se ha utilizado una termobalanza Metler TG-50. Velocidad de calentamiento: 10°/minuto; límite de temperaturas: 35-850°C; TG realizado en atmósfera dinámica de aire puro con un flujo de 100 ml x min⁻¹. La cantidad de muestra empleada ha sido de 15,798 mg.

D) *Análisis químico*

En la tabla 1 se presentan los datos del análisis químico. Los valores de la columna 1 corresponden a una muestra tomada en el techo de la mineralización de haloisita, mientras que los de la columna 2, pertenecen a una muestra situada en la zona más baja. En los dos casos, a partir de los análisis de difracción de rayos X y de microscopía electrónica se comprueba que la haloisita presenta un grado de pureza muy elevado. Los valores en ambos casos son muy semejantes; merece destacarse, sin embargo, el ligero aumento en Fe y Ti que presenta la haloisita que se ubica directamente encima de los depósitos de bauxita. Este hecho apoya la hipótesis genética que se atribuye a esta mineralización.

De acuerdo con los datos de la columna 1, se propone la siguiente fórmula en base a 18 oxígenos estructurales:

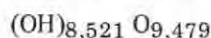
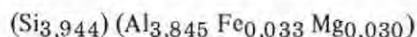


TABLA I
Análisis químico de la haloisita

	1	2
SiO ₂	43,77	42,48
Al ₂ O ₃	36,21	36,09
TiO ₂	--	0,09
Fe ₂ O ₃	0,49	1,38
MgO	0,23	0,49
MnO	0,02	0,02
CaO	0,17	0,26
Na ₂ O	0,27	0,30
K ₂ O	0,13	0,74
H ₂ O+	14,18	14,01
H ₂ O-	4,08	4,01
P ₂ O ₅	--	--
TOTAL	99,55	99,87
Razón Al/Si	0,97	1,00

Origen de la haloisita

A partir de los datos de que disponemos hasta el momento, la hipótesis más factible acerca del origen de esta haloisita es que se formó e incluso se puede estar formando actualmente, mediante un proceso de silicificación e hidratación de la gibsita que sistemáticamente acompaña a los depósitos de bauxitas situados inmediatamente debajo de la haloisita. Se justifica este mecanismo por la circulación de aguas de infiltración conteniendo sílice.

El proceso de formación propuesto ha sido invocado anteriormente por numerosos autores. Así, CURTIS y SPEARS (1971) afirman que los compuestos de aluminio formados en suelos lateríticos, tienden a silicificarse espontáneamente en todos los ambientes sedimentarios. BARDOSSY (1966) y BARDOSSY y MARCK (1967) señalan la presencia de haloisita epigenética en varios depósitos de bauxitas en Hungría,

así como en los del Cretácico superior en Kiona Range (Grecia).

La concentración de sílice no tiene por qué ser alta ya que a partir de los cálculos de GARRELS y CHRIST (1965) se sabe que las concentraciones en Al^{3+} y H_4SiO_4 , necesarias para dar lugar a la formación de fases químicamente afines a la haloisita (caolinita), son extremadamente bajas. Según VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE y LA IGLESIA (1978) dicho mineral se forma únicamente a partir de soluciones ligeramente sobresaturadas respecto al contenido final de caolinita que se obtiene.

En nuestro caso, pensamos que es muy posible que la formación de la haloisita haya tenido lugar en un medio ligeramente alcalino. En este sentido destaca el hecho de que todas las mineralizaciones de haloisita por nosotros estudiadas, aparecen asociadas a un nivel carbonatado, situado inmediatamente encima, por lo que parece lógico suponer que las aguas de infiltración que han dado lugar a la silicificación de la gibsita, tuvieran un pH ligeramente alcalino. Se añade, además, la circunstancia de que en las bauxitas infrayacentes siempre se detectan pequeñas diseminaciones de calcita.

Por otra parte, a partir de los diagramas teóricos de equilibrio de VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE y LA IGLESIA (1978) se concluye que es posible la génesis de minerales del grupo de la caolinita a pH ligeramente alcalino. Aunque dichos autores únicamente consiguen, para estas condiciones de pH, sustancias pobremente cristalizadas, no identificables, o bien tectosilicatos (zeolitas), se debe tener en cuenta que en sus experiencias parten de geles de Al precristalinos, los cuales hacen reaccionar con una solución de Na_2SiO_3 . En las mineralizaciones aquí estudiadas, sin embargo, suponemos que la haloisita se ha formado a partir de gibsita y no de geles de Al (aunque no se puede descartar totalmente esta posibilidad a pesar de

que no se han detectado dichos geles) lo cual implica la preexistencia de unidades estructurales de Al hexacoordinado que van a orientar más fácilmente la polimerización de las láminas de sílice.

Estos mismos autores indican, asimismo, que ha sido imposible situar el campo de estabilidad, dentro de sus diagramas teóricos para la haloisita, aunque señalan que se situaría, obviamente, entre la caolinita y un gel de Al-Si. Para ellos, una línea general en la evolución hacia caolinita de baja $T^\circ C$ sería:

Gel $Al^{VI}-Si$ (O, OH, H_2O) \rightarrow haloisita \rightarrow metahaloisita \rightarrow caolinita desordenada de baja T°

La formación de la haloisita, en cualquier caso, es relativamente reciente, ya que si no fuera así es muy improbable que hubiera permanecido sin modificarse a metahaloisita o incluso a caolinita. BARDOSSY (1982) señala que la haloisita en depósitos de bauxitas de origen cársico se encuentra, únicamente, en concentraciones elevadas en depósitos del Cuaternario, en menores proporciones en los del Mioceno-Plioceno y solamente en casos muy esporádicos y siempre como trazas en bauxitas más antiguas. Muy parecida es la relación que existe entre la gibsita y la edad de los depósitos de bauxitas. Según este último autor su porcentaje de distribución respecto a la asociación de minerales de aluminio, en bauxitas cársicas comienza a ser apreciable en el Cretácico (alrededor del 11% en el Cretácico superior) llegando a ser prácticamente el único mineral de aluminio en el Mioceno-Plioceno y en el Cuaternario. La presencia, por tanto, de gibsita nos indica la ausencia tanto de una diagénesis intensa y deformaciones estructurales importantes, como de prolongados períodos de depósito de sedimentos, puesto que la carga litostática hubiera favorecido la aparición de fases tipo bohemitita o incluso diáspora.

BIBLIOGRAFIA

- BARDOSSY Gy (1966).— *Les minéraux hydrosilicatés (argileux) de la bauxite*. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. Budapest. 10, 133-248.
- BARDOSSY Gy und MACK, E. (1967).— *Zur Kenntnis der Bauxite des Parnass-Kona Gebirges*. Miner. Depos. 2, 334-348.
- BARDOSSY Gy (1982).— *Karst Bauxites. Bauxite deposits on carbonate rocks*. Elsevier Scientific Publ. Co. 441 pp.
- BRAMAO, L.; CADY, J.G.; HENDRIDCKS, S.B. and SWERDLOW, M. (1952).— *Characterization of kaolin minerals*. Soil. Sci. 73, 273-287.
- BRINLEY, G.W. (1961).— *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. (G. Brown Ed.) Mineralogical Society, London.
- CURTIS, C.D. and SPEARS, D.A. (1971).— *Diagenetic development of kaolinite*. Clays Clay Min. 19, 210-237.
- GARRELS, R.M. and CHRIST, C.L. (1965).— *Solutions, minerals and equilibria*: Harper and Row, New York, 450 pp.
- NAGASAWA, K. (1969).— *Kaolin minerals in Cenozoic sediments of central Japan*. Int. Clay Conf. Tokyo (Ed. L. Heller) Israel Univ. Press. 1, 15-30.

- NAGASAWA, K. and MIYAZAKI, S. (1975).— *Mineralogical properties of halloysite as related to its genesis*. Proc. Int. Clay Conf. Mexico (Ed. S.W. Bailey) Applied Publ. Ltd. pp. 257-265.
- TAZAKI, K. (1982).— *Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes-morphology and composition of halloysite*. Proc. VII Intern. Clay Conf. Bologna and Pavia (Italy). (Ed. Van Olphen-Venidie) Elsevier, pp. 573-585.
- VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, M.C. and LA IGLESIA, A. (1978).— *Kaolinite synthesis. I. Crystallization conditions at low temperatures and calculation of thermodynamic equilibria*. Application to laboratory and field observations. Clays and Clay Min. 26, 397-408.

CARACTERISTICAS DE LOS APATITOS UBICADOS EN LOS MATERIALES METAMORFICOS DEL GUADARRAMA ORIENTAL (MADRID)

GARCIA GUINEA, J.; MEDINA NUÑEZ, J.A.;
GARCIA GIMENEZ, R. y LEGUEY, S.

Departamento de Geología y Geoquímica.
Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

ABSTRACT.— The apatites from several Guadarrama Oriental places have been located. They have the common factor of being found into discordante hydrothermal veins with host-structures, on one hand in pegmatites and on other hand in segregation veins with aluminosilicates.

The results of the analyses are of two types: manganohydroxiapatites and manganofluorapatites. Both having corrosion figures that show other deuteric processes after their formation, probably synchronically to sphene deposition.

The flow of hydrothermal fluids between the metapelitic and gneissic host-rocks, has produced a phosphorous, titanium and manganese enrichment (because the abundant manganio-ilmenites detected by S.E.M.-EDAX) and afterwards a manganioapatites and sphenes deposition during the several pulses of pneumatolitic-hydrothermal processes above mentioned.

RESUMEN.— Se localizan apatitos de diversos tipos en diferentes puntos del Guadarrama Oriental, todos ellos con el factor común de encontrarse en venas hidrotermales discordantes con la estructuras encajantes relacionadas con materiales competentes, en unos casos pegmatitas y en otros, venas de segregación con silicoaluminatos.

Los análisis muestran que se trata de manganohidroxiapatitos y manganofluorapatitos con figuras de corrosión que delatan otros procesos deutéricos posteriores a su formación, probablemente sincrónicos a la deposición de esfena.

La circulación de fluidos hidrotermales entre las metapelitas y gneises encajantes, determina su enriquecimiento en fósforo, titanio y manganeso (éstos, a partir de las abundantes manganioilmenitas que se detectaron por M.E.B.-EDAX) y posterior deposición de manganioapatitos y esfenas en varias pulsaciones de los mismos procesos pneumatolíticos-hidrotermales.

Antecedentes y encuadre geológico

La existencia de numerosos indicios de apatitos en los materiales metamórficos al S.E. del macizo de Somosierra, supone una novedad des-

de el punto de vista mineralógico, de aquí, el interés en realizar un estudio detallado de los mismos, tratando de correlacionar su génesis con los diferentes procesos acacidos en el transcurso de la evolución geológica.

Los fenómenos relativos al metamorfismo han sido estudiados por WAARD (1950), HEIM (1952), APARICIO y GARCIA CACHO (1970), FUSTER y GARCIA CACHO (1973) y LOPEZ RUIZ et al. (1975), donde establecen las diferentes unidades del metamorfismo. Paralelamente se han analizado aspectos tectónicos y estratigráficos (SOERS, 1972; SANCHEZ DE LA FUENTE et al., (1971); FERNANDEZ CASALS (1974, 1976, 1979), etc.

En la actualidad se profundiza en temas de petrogénesis del metamorfismo (ARENAS, 1979, ARENAS et al. 1981), relación de grandes fracturas con aspectos particulares del metamorfismo (accidente dúctil Berzosa con inversión del metamorfismo, CAPOTE et al., 1982), se tratan algunas litologías concretas, por ejemplo las anfibolitas de la región de Buitrago del Lozoya (CASQUET y FERNANDEZ CASALS, 1982), así como geotermómetros y geobarómetros de este área (APARICIO y GARCIA CACHO, 1982).

Al estudiar algunos de estos aspectos, se comprueba la existencia de una serie de episodios hidrotermales póstumos que han afectado a todo el Guadarrama Oriental, por ejemplo, fenómenos de uralitización, esfenzización y removilización de feldespatos en pegmatitas de Somosierra, cloritización de turmalinas y formación de bolsas de sustitución en pegmatitas del Cerro de San Pedro, etc... Entre estos procesos destacan por su interés las apatizaciones que se describen en el presente trabajo. Como consecuencia de las variedades de apatitos existentes en función de las sustituciones en los grupos fosfatos y en los elementos halóge-

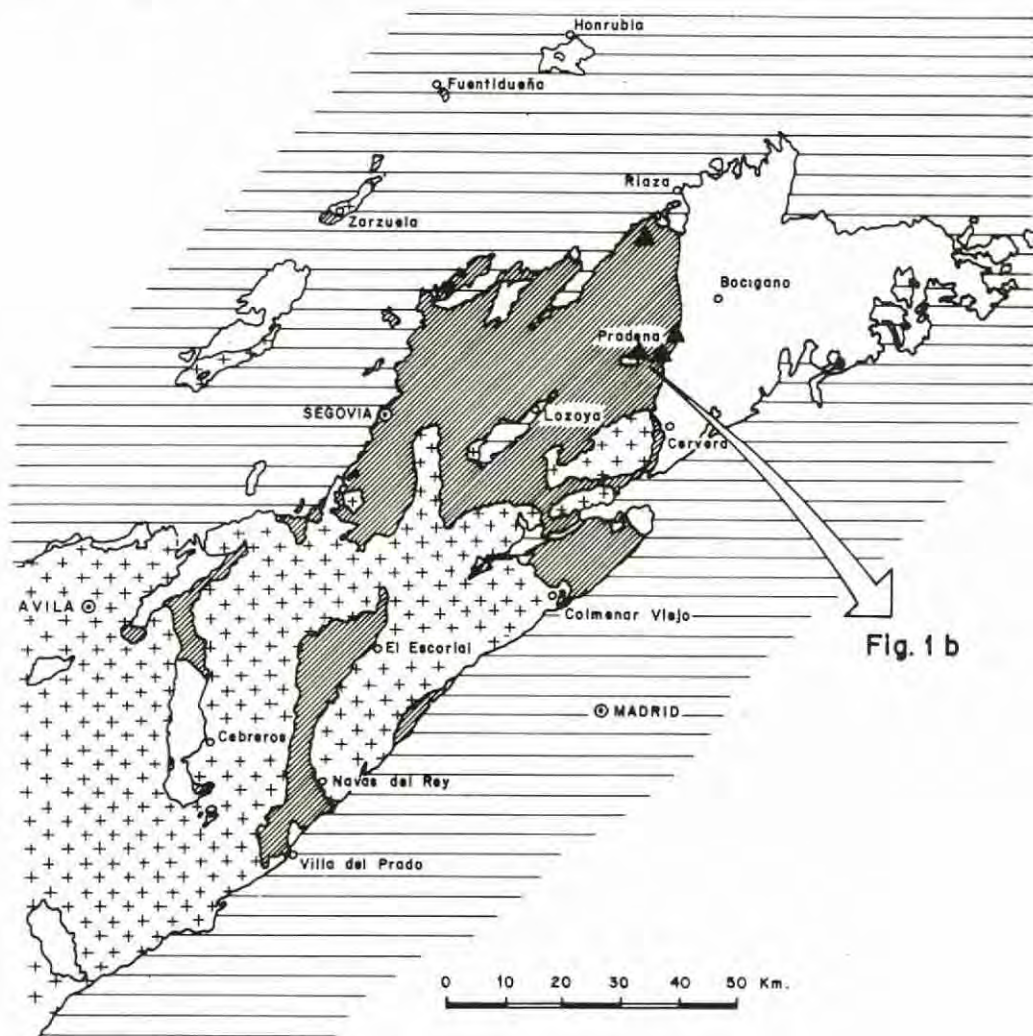


Fig. 1 a. — Croquis de situación de los puntos con Apatito. El área rayada es la zona de la Sillimanita según LOPEZ RUIZ et al., 1975.

nos, parece necesario estudiar en detalle las características de los mismos.

Estos procesos hidrotermales de apatización, son fenómenos claramente postmetamórficos y afectan a las series metapelíticas (Montejo de la Sierra, Madrid, El Cardoso Guadalajara) y gneísicas (Gandullas, Madrid), ambas dentro de la zona de la sillimanita del Guadarrama Oriental (Fig. 1-a).

Aunque se investigaron diversos puntos con presencia de apatitos en venas de segregación, se seleccionaron solamente dos en base a su paragénesis y tamaño de cristales que permitiesen el estudio de sus propiedades fisicoquímicas:

cas:

a) *Gandullas, Madrid.*

Se encuentran los apatitos en pegmatitas discordantes en los gneises del área de Buitrago, en las proximidades del centro de telecomunicaciones, a menos de 1 km del Cerro Piñuecar. Para esta zona, son interesantes los trabajos de FERNANDEZ CASALS (1974, 1976, 1979), sobre tectónica de los gneises, de CASQUET y FERNANDEZ CASALS (1982) sobre las anfibolitas de la región de Buitrago del Lozoya, y el antes citado de CAPOTE et al. (1982) sobre los grandes complejos estructurales del Sistema

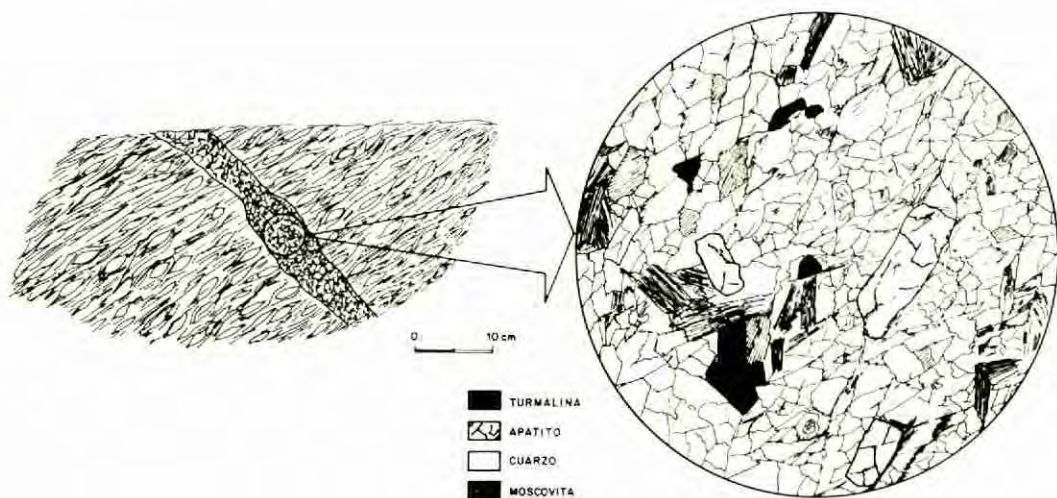


Fig. 1 b. — Detalles de las Pegmatitas de Gandullas (Madrid) y de los Apatitos estudiados.

Central Español, donde presentan los gneises de Buitrago como la unidad 3, y señalan la "existencia de una ventana compleja donde por debajo de las formaciones profundas de gneises glandulares, de origen principalmente vulcanosedimentario, afloran paragneises bandeados con cuarcitas, mármoles y rocas de silicatos cálcicos".

b) Montejo de la Sierra (Madrid) y El Cardoso (Guadalajara)

Los apatitos se presentan asociados a venas de segregación con silicoaluminatos en la zona de milonitización de la falla de la Berzosa.

Se analizaron casos en las dos subzonas delimitadas por la falla, la subzona de la distena en el labio levantado al oeste y la subzona de la andalucita en el labio hundido al este. En ambos casos los apatitos cortan a las estructuras F_2 y a los silicoaluminatos siendo posteriores a éstos.

Para esta otra zona, son interesantes todos los trabajos sobre este metamorfismo, cabiendo señalar ARENAS et al. (1981) al estudiar la petrogénesis del metamorfismo en la parte Norte de la banda de la distena (zona de Riaza), ponen de manifiesto la presencia de apatito en metapelitas y en sus venas de segregación asociadas, y que GARCIA GUINEA et al. (1983), analizan la mineralogénesis de la andalucita de estas venas de segregación en el sector de Montejo de la Sierra-El Cardoso, observando la presencia de apatito asociado a la moscovitización hidrotermal de los silicoaluminatos.

Descripción de afloramientos

La diferente competencia entre las venas pegmatíticas y los gneises encajantes en Gandullas, determinan que en la reactivación tectónica alpina, se produzca una refracción de las fisuras con mayor apertura y distanciamiento en la pegmatita. Análogamente, ocurre en el caso de Montejo entre el esquisto y las venas de segregación con la complicación adicional de una mayor fracturación por acción de la falla de la Berzosa.

Las pegmatitas de Gandullas donde se localizan los apatitos, encajan en gneises glandulares que muestran mayor proporción de moscovita que de biotita (cloritizada); fenoblastos de pequeños feldespatos potásicos, en ocasiones peritizados; cuarzos biácicos y como componente más interesante tienen sillimanita, que se adapta perfectamente a la foliación. Se trata de los gneises de la zona metamórfica de la sillimanita.

Las pegmatitas aparecen en venas centimétricas, (Fig. 1-b), sin zonaciones y con los contactos netos, se trata de venas de diferenciación, llegando a constituir en algunos casos cuerpos pegmatíticos algo zonados del tipo A-Microclina (según nomenclatura de SOLODOV (1959)). Ocasionalmente, muestran turmalinización de borde y pueden considerarse moscovíticas. La asociación de minerales que presentan es, cuarzo, microclina, oligoclasa y moscovita como componentes mayoritarios, siendo únicamente los apatitos y algunas turmalinas posteriores y de origen hidrotermal.

Los cuarzos se presentan alotriomorfos, heterocristalinos y biáxicos, los feldespatos peritéticos donde la parte más abundante es microclina con $K_2O/Na_2O = 3,2$ (datos según EDAX) respecto del total y las lamelas de exsolución que aparecen en cantidades minoritarias son plagioclasas polisintéticas de tipo oligoclasa, (analizada por EDAX). Los granates y chorlos están bastante zonados y la sillimanita de tipo muy fibroso presenta un alto contenido en óxidos de hierro y se ubica preferentemente en las fisuras, en donde al abrirse para dar paso a los fluidos hidrotermales tapiza ambos lados de las vénulas de cuarzo-apatito que parecen ser engañosamente anteriores a la sillimanita (Foto 1).

En ocasiones, dentro del mismo cortejo pegmatítico aparecen pequeñas venas aplíticas con texturas panalotriomorfas heterocristalinas-granudas sin orientaciones que incluyen proporciones equivalentes de cuarzos biáxicos y microclinas sericitizadas y oligoclasas y andesinas en maclas polisintéticas. La moscovita, biotitas cloritizadas con circones y sillimanita son minoritarias y los apatitos y turmalinas accesorios.

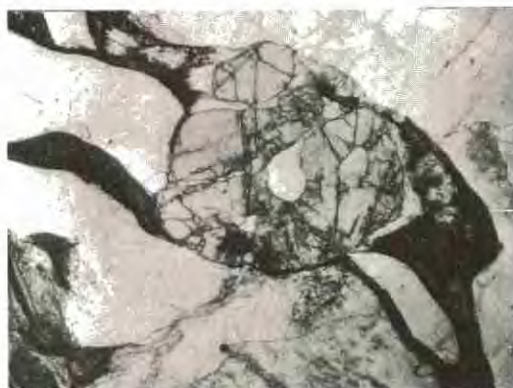


Foto 1.— Apatito fracturado cortando a las fibras de sillimanita. Pegmatitas de Gandullas. Nícoles paralelos.

En el área de Montejo de la Sierra y El Cardoso, los apatitos muestran una particular tendencia a emplazarse en las venas de segregación asociadas a las metapelitas correspondientes al límite entre las zonas de la estaurolita y la sillimanita, donde se localiza el mencionado accidente dúctil sin- F_2 Berzosa. Estos fenómenos afectan por igual a las dos subzonas, la del labio occidental de la distena y a la del labio oriental de la andalucita.

Los materiales encajantes son esquistos con estaurolita y granate y gran cantidad de illita, presentan circones e ilmenitas manganosíferas como accesorios. La gran cantidad de clorita

que contienen es retrógada a partir de biotitas de la paragénesis metamórfica.

Los apatitos se desarrollan preferentemente en las proximidades de los silicoaluminatos, (cortando fundamentalmente sillimanita y andalucita), que deformadas por episodios tectónicos previos son más fácilmente penetrables por los fluidos hidrotermales.

Características de los apatitos

Las observaciones de campo ponen de manifiesto que los apatitos de Gandullas llegan a tener los 2 cm como máximo, son de diversos tonos verdes, translúcidos a opacos, bastante fracturados en general y relativamente escasos. Se presentan en formas tabulares, asociados a feldespatos, y contienen unos puntos blancos que son restos de los mismos.

Los que aparecen en las pegmatitas de otros puntos del área, por ejemplo en el río Cocinillas, Somosierra, etc..., son de características muy similares, pero más pequeños, pues rara vez superan los dos o tres milímetros.

Los apatitos de Montejo y El Cardoso aparecen en tipos más variados:

— En la banda de la distena se encuentran de hasta 3 cm, amarillos, transparentes, fracturados, redondeados y bastante escasos (Foto 2, cortando a las fibras de sillimanita).

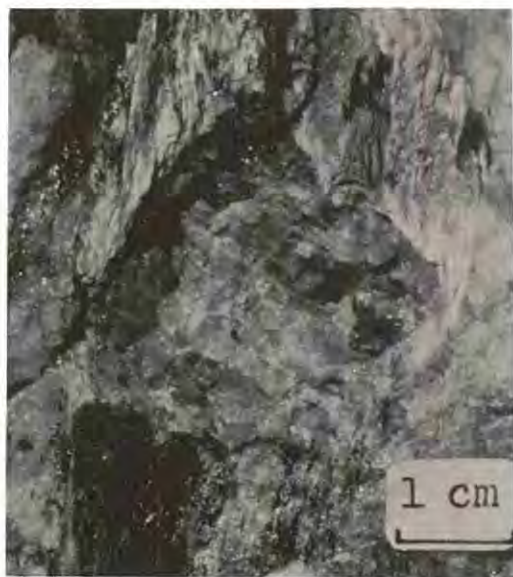


Foto 2.— Apatito cortando a las fibras de Sillimanita. Subzona de la distena. Montejo de la Sierra. Madrid.

— En las venas de segregación de andalucita, se encuentran de hasta 1 cm, blancos, opacos, fracturados, ameboides y poco frecuentes cortando también a las andalucitas.

En el microscopio los apatitos de Gandullas aparecen fisurados, rodeados por las fibras de sillimanita, que tapizan las paredes de la grieta. Con frecuencia los apatitos muestran forma ameboides con rellenos de cuarzo, (Foto 1), mientras que en otras ocasiones pseudomorfeizan parcial o totalmente a los feldespatos, mediante una previa disolución de los feldespatos por los fluidos hidrotermales y una posterior deposición de apatitos en los huecos.

Los apatitos del área de Montejo y El Cardoso, se localizan preferentemente cortando a las fibras de sillimanita (Foto 2) y a los cristales de andalucita, coexistiendo con importantes fenómenos de moscovitización.

Es posible observar restos de las transformaciones de biotita a clorita, y de clorita a moscovita con segregación de óxidos de hierro, así como la presencia de pequeñas venas de cuarzo con esfena que cortan al conjunto de minerales anteriormente citados. (Foto 3).

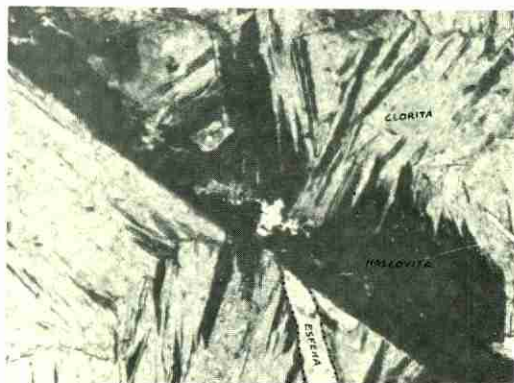


Foto 3. Cloritización de biotitas, exoluciones de óxidos de hierro y vênula posterior con esfena. N.C. x 100.

Asimismo, es significativa la existencia de diminutos agregados tabulares de diáspora (Foto 4), que se intercalan con la moscovita entre las grietas de la andalucita, y que se reconocen mediante M.E.B.

Los apatitos de la zona de Montejo muestran con frecuencia zonaciones y fenómenos de corrosión, con cavidades irregulares que se desarrollan paralelas al eje senario (Foto 5), lo que juntamente con la zonación de los chorlos denuncia que los procesos hidrotermales son dis-

contínuos en tiempo, intensidad y/o fundamentalmente geoquímico.

Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades físicas, índices de refracción, densidad y parámetros de la celdilla elemental, medidas en muestras seleccionadas figuran en la tabla 1. Estos datos corresponden aproximadamente, en el caso de Gandullas con un hidroxiapatito y en el caso de Montejo con un fluorapatito. Las líneas de difracción también tienen una correspondencia similar, para ambos casos con los tipos citados (Tabla 2).

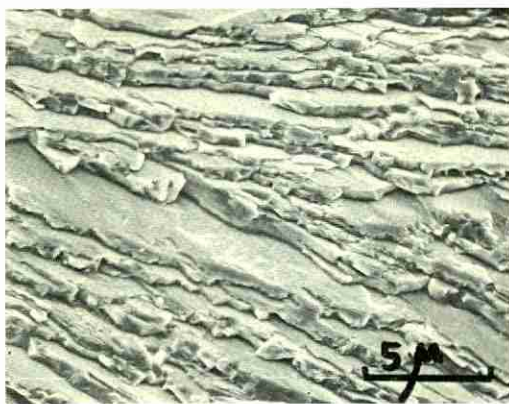


Foto 4. Diáspora de las fisuras de andalucita en venas de segregación de "El Cardoso".

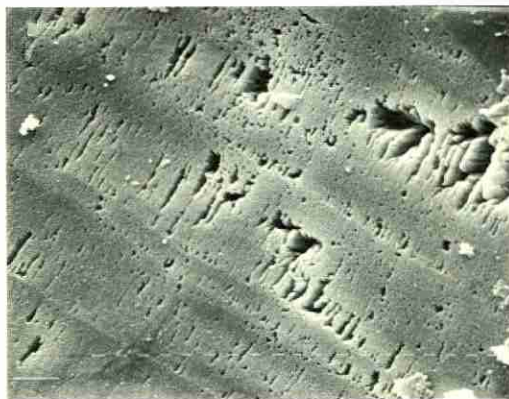


Foto 5. Zonaciones y pozos de corrosión en un Manganifluoro-apatito. Subzona de la distena. Montejo de la Sierra. Madrid.

Los apatitos se han analizado químicamente, por vía húmeda y por el sistema EDAX. Los resultados de estos análisis son los siguientes:

	Grandullas	Montejo
P ₂ O ₅	40,13	38,88
CaO	57,10	56,97
MnO	1,14	0,37
Fe ₂ O ₃	0,72	0,15
Al ₂ O ₃	—	1,62
H ₂ O	0,91	2,01

TABLA I

	PROPIEDADES FISICAS DE LOS APATITOS	
	MONTEJO	GRANDULLAS
n_D	1,409 (±1) %	1,427 (±1) %
n_D	1,620 (±1) %	1,659 (±1) %
Peso espec.	3,15	3,16
η_H	1,681	1,644
η_g	1,657	1,640

Por ambos sistemas de análisis no ha sido posible la determinación del contenido en fluor, por lo que se recurrió a la espectroscopía de infrarrojo para su caracterización. Se tomaron cristales puros de cada una de las zonas y previa pulverización se hizo una pastilla de BrK cuyos espectros se representan en la Fig. 2.

En el espectro del apatito de Grandullas aparecen una banda de absorción a 3540 cm⁻¹ correspondiente a los enlaces O-H. Según GONZALEZ y SANTOS (1978) existe una desviación de la posición de esta banda con respecto a la de un hidroxapatito puro, pues en éste, la banda está situada en 3572 cm⁻¹.

Según estos autores, esta desviación puede

ser debida a dos causas, la presencia de flúor como sustituyente de los OH y enlazado a estos por un puente de hidrógeno O-H...F, y/o a la formación de pirofosfatos P₂O₇4-. La presencia de pirofosfato en un hidroxapatito se manifiesta en el espectro I.R. por una banda de absorción situada a 715 cm⁻¹ y otra a 670 cm⁻¹, que corresponden a los enlaces P-O-P del pirofosfato.

En este caso, aparece una banda en 740 cm⁻¹ y otra a 670 cm⁻¹, que según los autores citados, este corrimiento de la banda a 740

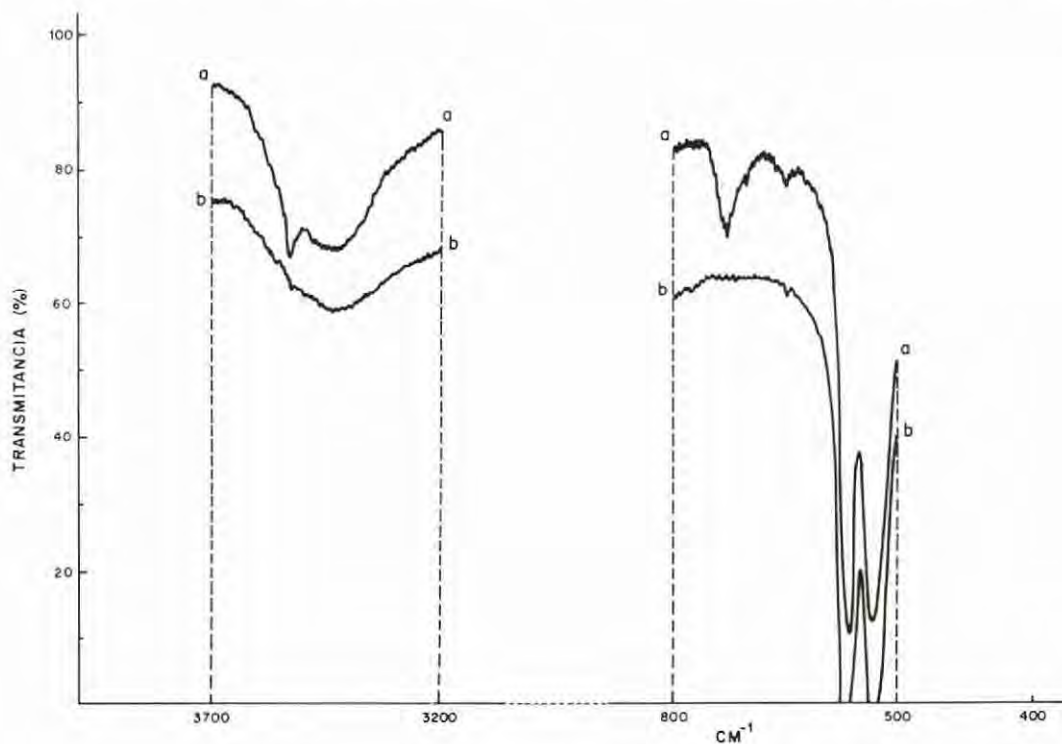
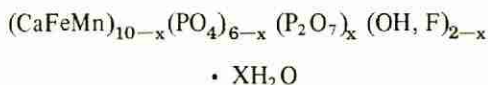


Fig. 2.— Espectros I.R. de apatitos. (a).— Grandullas; (b).— Montejo.

cm⁻¹ es consecuencia así mismo de la presencia de flúor en la estructura.

De esta forma, se puede concluir que el citado apatito de Gandullas es un hidroxiapatito con flúor, en el que hay iones pirofosfato incluidos en la estructura. Además, parte del Ca²⁺ está sustituido por Mn y por Fe según se deduce del análisis químico: una fórmula general del mismo podría ser:



En el apatito de Montejo se observa una muy débil banda de absorción correspondiente a los OH situados en 3540 cm⁻¹, lo cual indica que estos grupos están presentes en la estructura en poca cantidad y su desviación será debida a la presencia de flúor.

De igual forma, las bandas a 670 y 715 cm⁻¹ del pirofosfato tampoco aparecen, ni las correspondientes a los grupos CO₃²⁻ que se presentan en el espectro en la zona comprendida entre 1200 y 1500 cm⁻¹.

Según esto, cabe esperar que se trate de un fluorapatito en el que los grupos OH están casi totalmente sustituidos por F⁻.

TABLA II

Diagramas de Poivre de los apatitos de Gandullas y Montejo con otros de la A.S.F.M.
Las segundas columnas corresponden a las intensidades, expresándose las cifras en tantos por ciento.

Apatito de Gandullas	Hidroxi Apatito 9-432	Apatito de Montejo	Fluor Apatito 15-876
4.05 10	4.07 10	4.09 5	4.05 8
3.86 10	3.88 10	3.91 5	3.87 8
3.43 50	3.51 2		3.49 1
3.34 -	3.44 40	3.48 40	3.44 40
3.16 5	3.17 10	3.17 10	3.17 14
3.06 10	3.08 10	3.08 8	3.07 18
2.80 100	2.81 100	2.82 100	2.80 100
2.77 50	2.78 60	2.78 50	2.77 55
2.70 40	2.72 60		2.70 60
2.62 20	2.63 25	2.61 20	2.62 30
2.51 5	2.53 6	2.53 4	2.52 6
	2.29 8	2.29 5	2.29 8
2.26 10	2.26 20	2.26 30	2.25 20
2.22 20	2.23 2	2.22 3	2.22 4
2.19 5	2.15 10	2.15 5	2.14 6
2.11 8	2.13 4		2.13 4
	2.06 2	2.06 4	2.06 6
2.03 5	2.04 2		2.03 2
2.00 2	2.00 6	2.00 4	2.00 4
1.97 -	1.94 30	1.95 30	1.94 25
1.91 25	1.89 16	1.89 20	1.88 14
1.88 15	1.87 6	1.87 5	1.86 4
1.83 5	1.84 40	1.85 30	1.84 30
1.82 25	1.81 20	1.81 15	1.80 16
	1.78 12		1.77 14
1.75 10	1.75 16	1.75 15	1.75 14
1.73 10	1.72 20	1.72 30	1.72 16
1.70 8	1.68 4		1.68 1
	1.64 10	1.64 5	1.64 6
1.62 5	1.61 8	1.61 8	1.61 4
1.59 2	1.59 4	1.59 2	1.58 2

Las bajas birrefringencias que muestran (0,004) se corresponden con los valores dados por McCONNEL (1973) para apatitos sin susti-

tuciones CO₃, lo que está de acuerdo con los análisis químicos e infrarrojos.

Los índices de refracción del apatito de Montejo, coinciden exactamente con los fluorapatitos manganesíferos de Varutraask (Suecia), (PALACHE et al., 1951), variando ligeramente los parámetros de celdilla.

Discusión de resultados y conclusiones

Los procesos de cristalización de apatito son relativamente abundantes en todo el Guadarrama Oriental. Se forman mediante fluidos pneumatolítico-hidrotermales que afectan preferentemente a las litologías más competentes constituida por venas de segregación de cuarzo con silicoaluminatos y pegmatitas en gneisses. Están relacionados con la denominada fase tectónica F₃ propuesta por CAPOTE et al., (1982).

En estos procesos son muy interesantes las cristalizaciones de apatitos y las moscovitizaciones de las masas de silicoaluminatos.

Estos fenómenos van acompañados de modificaciones de feldespatos hacia términos más sódicos.

Paralelamente con la formación de moscovitas a partir de la andalucita se puede observar una secuencia de transformaciones en filosilicatos donde se origina clorita a partir de biotitas y las cloritas a su vez se transforman en moscovitas con segregación de hidróxidos de hierro. Esta moscovitización generalizada sería cogenética con la formación de diáspora, (GARCIA GUINEA et al., 1983).

La presencia de diáspora se puede relacionar con un proceso semejante al de la formación de hidróxidos anteriormente descrito pero más probablemente sería a partir de andalucita.

También resulta interesante la existencia de venas de cuarzo con esfena que afectan a materiales ya hidrotermalizados, siendo por ello posteriores a los mismos. Se pueden considerar formadas en diferentes pulsaciones del mismo proceso pneumatolítico-hidrotermal, ya que estas vénulas con esfena cortan, por lo que son posteriores, a las masas de rocas hidrotermales con apatito. Este hecho se confirma además con las corrosiones observadas, tanto en los apatitos de Gandullas (formas ameboides al microscopio de polarización) como en los de Montejo-El Cardoso (zonados y huecos de corrosión observados con el microscopio electrónico, así como la presencia de radicales de pirofosfato detectada por espectroscopía de I.R.).

Los análisis químicos de los apatitos muestran que son diferentes en cuanto a las fases volátiles, así los de Gandullas, son hidroxilados y los de Montejo fluorados, pero en todo caso

TABLA III

Diagrama blastesis-deformaciones para los minerales encontrados en el área estudiada.

	PRE-F ₁	F ₁	INTERFASE	F ₂	INTERFASE	F ₃	ALTERACION
MOSCOVITA	*****			*****		*****	
BIOTITA	*****			*****			
ESTAURILITA	****		*****	*****			
GRANATE	*****		*****	*****			
PLAGIOCLASA			*****				
ALBITA						*****	
CIANITA			*****				
APATITO						*****	
ANDALUCITA			*****				
ILMENITA		*****					
CLORITA					*****	*****	*****
RUTILO		*****					
ESFENA						*****	
DIASPORA						*****	

Figura tomada de López Ruiz et al., 1975 Modificada.

se trata de mangano-apatitos.

Hay que recordar que los esquistos encajantes contienen abundantes ilmenitas manganesíferas, por lo que se puede concluir que el enriquecimiento en fósforo, manganeso y titanio de los fluidos hidrotermales se produce por circulación de estos entre los esquistos infra-yacentes y determina la posterior deposición de manganoapatitos y esfenas en varias pulsaciones de los mismos episodios pneumatolítico-hidrotermales. (GARCIA GUINEA et al., 1983).

Las diferencias en volátiles de los apatitos son difícilmente explicables sin efectuar mayor número de análisis por la sensibilidad y complejidad de los mecanismos genéticos.

En la Tabla 3, se resumen las etapas de cristalización de minerales de acuerdo con las fases tectónicas. Se ha usado como base el diagrama blastesis-deformaciones de LOPEZ RUIS et al., (1975), y se le ha añadido aquellos minerales de tipo hidrotermal incluyéndolos en la denominada fase F₃ por CAPOTE et al., (1982).

BIBLIOGRAFIA

- APARICIO, A. y GARCIA CACHO, L. (1970).— "Estudio geológico de la zona metamórfica de Honrubia (Sistema Central Español)". Estudios Geol., 26, 297-315.
- APARICIO, A. y GARCIA CACHO, L. (1982).— "Geotermómetros y geobarómetros en el área metamórfica del Sistema Central Español". Boletín Geológico y Minero., 93, 426-435.
- ARENAS MARTIN, R. (1979).— "Petrogénesis de las formaciones metamórficas del sector de Riaza". Tesis de licenciatura. Univ. Complutense de Madrid, 145 pp.
- ARENAS, R.; GONZALEZ LODEIRO, F. y PEINADO, M. (1981).— "La zona de cizalla de Berzona-Riaza en el sector septentrional. Influencia sobre la configuración de las zonas metamórficas". Cuadernos de Lab. Xeoloxico de Laxe., 3, 123-162.
- BARD, J.P.; CAPDEVILLA, R. y MATTE, Ph. (1970).— "Les grands traits stratigraphiques, tectoniques, métamorphiques et plutoniques des Sierras de Gredos et de Guadarrama (Espagne Centrale)". C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 2630-2633.
- BARD, J.P.; CAPDEVILA, R. y MATTE, Ph. (1971).— "Sobre el tipo del metamorfismo regional progresivo hercínico en el Guadarrama".

- ma oriental. (Sistema Central Español)". Acta Geol. Hispánica, 6, 46-48.
- CAPOTE, R.; CASQUET, C. y FERNANDEZ CASALS, M.J. (1982).— "Los grandes complejos estructurales del Sistema Central: Modelo de evolución tectonometamórfica. Rev. R. Acad. C. Exactas, Físicas y Naturales, 76, 313-331.
- CASQUET, C. y FERNANDEZ CASALS, M.J. (1981).— "Las anfibolitas de la región de Buitrago de Lozoya (Sistema Central Español)". Actas de la VII Reunión sobre Geología del Oeste peninsular. Madrid.
- FERNANDEZ CASALS, M.J. (1974).— "Significado geotectónico de la formación de la Morcuera". Studia Geol., 7, 87-106.
- FERNANDEZ CASALS, M.J. (1976).— "Estudio meso y microtectónico de la zona de tránsito Paleozoico-metamórfica de Somosierra (Sistema Central Español)". Tesis Doctoral. Fac. de Ciencias. Univ. Complutense de Madrid 305 pp.
- FERNANDEZ CASALS, M.J. (1979).— "Las deformaciones Hercínicas en Somosierra-Guadarrama (Sistema Central)". Estudios Geol., 35, 169-191.
- FUSTER, I.M. y GARCIA CACHO, L. (1970).— "Sobre el metamorfismo regional progresivo en el Guadarrama oriental (Sistema Central Español)". Estudio Geol., 26, 327-130.
- FUSTER, J.M. y GARCIA CACHO, L. (1971).— "Discusión sobre el metamorfismo regional del Guadarrama oriental (Sistema Central Español)". Acta Geol. Hispánica, 5, 123-130.
- GARCIA CACHO, L. (1973).— "Evolución temporal del metamorfismo y procesos de blastesis sucesiva en el sector oriental del Sistema Central Español". Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Complutense de Madrid.
- GARCIA GUINEA, J.; MEDINA, J.A. y LEGUEY, S. (1983).— "Mineralogical characteristics of andalusite from "El Cardoso" (Guadalajara, Spain)". (En prensa).
- GONZALEZ DIAZ, P.F. y SANTOS, M. (1978).— "The hydrogen motion in nonstoichiometric hydroxylapatites". Journal of Solid State Chemistry., 23, 265-269.
- HEIM, R.C. (1952).— "Metamorphism in the Sierra de Guadarrama". Min. Geologisch Inst. Rijks Univ. Utrech. Holland. 66 pp.
- LOPEZ RUIZ, J.; APARICIO, A. y GARCIA CACHO, L. (1975).— "El metamorfismo de la Sierra de Guadarrama". Memoria del IGME, núm. 86, 127 pp.
- McCONNEL, D. (1973).— "Apatite-its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrence". Springer-Verlag, Wien. New York, 1073 pp.
- PALACHE, Ch.; BERMAN, H. y FRONDEL, C. (1951).— "The system of mineralogy". John Wiley and Sons, Inc. York (Volume II), 1124 pp.
- SANCHEZ DE LA FUENTE, J.; VALLEJO PEREZ DE AYALA, G.; MARTINEZ LOPEZ, R. y BAEZA ROJANO DIAZ, L.J. (1971).— "la serie metamórfica de Hiendelaencina y su cobertura paleozoica". I. Congr. Hispano-Luso-Americano de Geología Económica. Sec., 1 435-450.
- SOERS, E. (1972).— "Stratigraphie et geologie structurale de la partie orientale de la Sierra de Guadarrama". Studia Geológica, 4, 7-94.
- SOLODOV, N.A. (1959).— "Certain Regularities of rare elements in sharply zoned granitic pegmatites". Geochemistry. Ann. Arbor, 4, 388-405.
- WAARD, D. de (1950).— "Palingenetic structures in augen-gneiss of The Sierra de Guadarrama, Spain". Bull. Com. Geol. Finlande, 23, 51-66.

ESTUDIO GEOQUIMICO DE LOS "SKARNS" CALCÓ-SILICATADOS DEL MACIZO MONTSENY-GUILLERIAS (CORDILLERA PRELITORAL CATALANA)*

E. de BRU de SALA, A. ALVAREZ PEREZ

Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad Autónoma de Barcelona

ABSTRACT.— A mineralogical and geochemical study of the marbles belonging to the contact metamorphic aureole of the Montseny-Guilleries Massif (Catalonian Coastal Ranges) has been carried out in order to determine: a) the physico-chemical conditions during the skarn development, b) the modifications under zone by the primitive limestones, and c) the possible correlation with the associated ore sulfide deposits.

RESUMEN.— El estudio mineralógico y geoquímico de los mármoles que forman los "skarns" localizados en la aureola metamórfica de contacto, desarrollada en el macizo Montseny-Guilleries (Cordillera Prelitoral Catalana), nos permitirá precisar las condiciones físico-químicas de su formación, las modificaciones que sufrieron las rocas carbonatadas primitivas y su posible relación con los yacimientos de sulfuros metálicos asociados.

Introducción

Son numerosas las mineralizaciones asociadas a los "skarns" en las zonas de contacto de las intrusiones graníticas antiguas de época tardihercínica. Algunas de estas mineralizaciones han sido explotadas en Cataluña en épocas más o menos recientes. Sin embargo todavía no se ha llegado a establecer un modelo claro de estos yacimientos.

En el macizo Montseny-Guilleries de la Cordillera Prelitoral Catalana existen diversos "skarns" de tipo calco-silicatado. Gualba y El Pasteral-La Cellera son los puntos más importantes y donde se hallan en la actualidad algunas canteras en explotación.

A parte de algunos trabajos de geología general (VILADEVALL 1978) no existen estu-

dios dedicados de un modo específico a los "skarns" y todas las referencias son muy generales, y únicamente suelen dar cuenta de su presencia en la zona.

En este trabajo se pretende estudiar la distribución de minerales dentro del paquete de calizas marmorizadas y las correlaciones que puedan existir en elementos mayoritarios y minoritarios. Para ello nos basaremos en el estudio óptico de láminas delgadas, el análisis químico de las muestras y la aplicación de algunos programas de geoestadística. Este estudio permitirá tener una idea máx aproximada del mecanismo que ha regulado la formación de estas mineralizaciones y su posible relación con los yacimientos de sulfuros asociados.

Situación geológica

El macizo Montseny-Guilleries forma parte de la Cordillera Prelitoral Catalana, y está constituido por restos de antiguas formaciones hercínicas, pertenecientes a la rama norte del arco ibero-armoricano (JULIVER 1981). Los materiales paleozoicos han sido intruidos por un batolito granítico que sobresale principalmente en la vertiente norte y que ha originado una estrecha aureola metamórfica. La estructura se caracteriza por pliegues estrechos alineados en dirección NW-SE (JULIVERT 1980).

El movimiento alpino produce fracturas importantes y los bloques fracturados se hunden unos respecto a otros y dan lugar a muchos accidentes transversales que rompen el conjunto. A su vez dan lugar a las dos grandes fallas longitudinales, de unos 200 km de largo, que

(*) Este trabajo ha sido realizado en parte con la ayuda de una Beca de Investigación, otorgada por el organismo de la C.I.R.I.T. de la Generalitat de Catalunya.

rodean la Depresión Prelitoral. Una falla que pasa por la riera de Arbucias y por la riera Mayor, separa entre sí las dos unidades más importantes: el macizo del Montseny y el de Las Guillerias.

TABLA I
Gualba

	PIRITA	ESFALERITA	CUARZO	TREMOLITA	DIOPSIDO	FORSTERITA	GROSULARIA	1 DOCRASA	WOLLASTONITA
1a	o		o		o	o	o		
1b						o			
2a			o	o	o	o			
2b	o		o	o		o	o		
2c	o		o						
3a	o			o				o	
3b	o		o		o		o		
4a				o	o	o			
4b	o			o	o	o		o	
5a	o			o	o	o		o	o
5b				o	o	o		o	
5c	o			o	o	o		o	
5d	o			o				o	o
5e	o					o		o	o
5f	o				o	o	o	o	o
5g	o				o	o	o	o	o
5h	o				o	o	o	o	o
5i	o				o	o	o	o	o
6b ₁	o	o				o		o	o
6b ₂	o	o				o		o	o
6b ₃	o	o		o	o	o		o	o
7a				o		o		o	
7-1	o				o	o		o	
7-3					o	o		o	
7-4					o	o		o	o
8	o						o	o	
8-1	o			o	o		o	o	
8-2	o				o	o		o	
8-3	o					o		o	
8-4	o							o	
8-5	o							o	
9-1	o					o		o	
9-2	o					o		o	
9-3			o					o	
9-5	o					o		o	
9-6	o			o	o	o		o	
9-7	o			o	o	o		o	
11	o				o			o	

En la zona se halla la única área con metamorfismo regional de alto grado de las Sierras Costeras Catalanas. En Las Guillerias está representada por gneisses, mármoles, rocas calcosilicatadas con niveles de anfibolitas (lo mismo que en el Montseny) y esquistos de tipo diverso.

Los mármoles, objeto de este estudio, forman un "skarn" en el que aparecen niveles de tipo exoeskarn, en el cual las soluciones del magma utilizan en gran parte elementos que se

encuentran en los sedimentos. También aparecen elementos que deben referirse a un endoeskarn poco desarrollado. Morfológicamente estos "skarn" aparecen como cuerpos lenticulares, que en el caso de Las Guillerias se hallan bordeando el paquete de gneisses. Los minerales de origen metamórfico que aparecen con más frecuencia son granates, piroxenos y forsterita. La wollastonita y la tremolita son más ocasionales y se hallan muy localizados. Entre los sulfuros podemos indicar la presencia de piritita, pirrotina, esfalerita, galena, marcasita, calcopirita y molibdenita, repartidos de modo desigual y cuya presencia debe atribuirse a distintas causas. Recientemente en Gualba ha aparecido plata nativa.

Mineralogía

La mineralogía de estas rocas viene determinada por las proporciones relativas de calcita, dolomita y cuarzo existentes en las rocas primitivas, así como por las condiciones de presión y temperatura que han originado los diversos tipos de metamorfismo que han actuado en la zona (WILLIAMS 1968). El metamorfismo ha sido polifásico, pues a un metamorfismo regional se superpone un metamorfismo de contacto al que sigue uno hidrotermal y otro dinámico muy tardío con respecto a los anteriores (VILADEVALL 1978).

TABLA II
La Cellera

	PIRITA	ESFALERITA	CUARZO	TREMOLITA	DIOPSIDO	FORSTERITA	1 DOCRASA	WOLLASTONITA	EPTIOTA	ESFENA
-2	o		o							
-1			o							
1			o							
2	o		o							
3	o		o							
4			o							
5			o							
6	o		o							
7	o		o		o			o		
8	o		o			o				
9	o		o		o					
10	o		o			o				
11	o		o					o		
12	o		o		o					o
13	o		o							
14	o	o	o							
15	o		o		o	o				
16	o		o							
17	o		o		o					
18	o		o							
19	o		o							
20	o		o							o

Es estudio mineralógico ha sido realizado ópticamente sobre lámina delgada y los minerales determinados aparecen en las tablas I, II y III.

El conjunto de datos analizados nos permite formular las siguientes observaciones:

– En las muestras aparece frecuentemente pirita y en mucha menor proporción esfalerita. Ello es debido a que los sulfuros, excepto la pirita, aparecen en forma de filones o venillas, siempre muy localizados y apenas diseminados en los mármoles.

– La actuación de diversos tipos de metamorfismo hace que las asociaciones representativas no estén, por lo general, bien delimitadas. De acuerdo con los modelos propuestos por WINKLER (1973), podemos establecer las secuencias siguientes:

• los estadios muy débil y débil (tanto en el metamorfismo regional como en el de contacto) vienen determinados por la presencia de la biotita y la clorita.

• el estadio medio coincidiría con la presencia de estauroлита, cordierita y andalucita, a presiones de 2 kb y temperaturas entre 520-525°C.

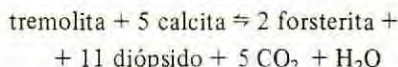
TABLA III
El Pasteral

	PIRITA	CURCZO	TREMOLITA	DIOPSIDO	FORSTERITA	IDOCRASA	WOLLASTONITA	ESFENA
1		o						
2	o	o						
3	o	o						
4	o	o		o				
5	o	o		o	o		o	o
6	o	o		o				o
7	o	o		o		o		o
8	o	o						
9		o						
10	o	o						
11	o	o		o				
12		o						
13	o	o						
14	o	o						
15		o						
16		o		o				
17				o				

La entrada de andalucita a partir de estauroлита (relictas) indica un aumento de temperatura hasta 575°C. En este estadio deben situarse las rocas carbonatadas de Gualba, con la aparición

de isogradas de forsterita y diópsido que, a presiones elevadas de CO₂, coinciden con las condiciones de P y T que dieron lugar a la entrada de estauroлита, cordierita y andalucita en otras rocas.

• el clímax alcanzado en estos mármoles y dentro del metamorfismo regional progresivo, viene marcado por la reacción:



en condiciones muy parecidas a la entrada de la andalucita en los esquistos suprayacentes.

• a este metamorfismo regional progresivo se le superpone un metamorfismo térmico originado por el cuerpo granítico. Las reacciones minerales funcionarían en sentido inverso (derecha a izquierda) iniciándose un retrometamorfismo incrementado por un aumento de la actividad del agua aportada por el cuerpo granítico. En las rocas carbonatadas los efectos de este metamorfismo indican la aparición de fases minerales que no se dieron anteriormente, debido a un cambio en las presiones parciales de CO₂ y H₂, en condiciones de presión total y de temperatura similares a las que se dieron hasta entonces. Así puede explicarse la aparición de grosularia (X_{CO₂} = 0,1 kb, P = 2 kb y T = 570°C), idocrasa y wollastonita (X_{CO₂} = 2 kb, P = 2 kb y T = 580°C).

– El metamorfismo de contacto es tardío con respecto a las fases deformativas, pero anterior a las fases tardías de "kink-bands".

– La deformación de los mármoles y la parcial serpentización de la forsterita indican las últimas actuaciones del metamorfismo en la zona.

– El grado de reaccionabilidad de estos mármoles ha sido elevado, pues hay abundancia de minerales de origen metamórfico y es muy escasa la presencia de sílice libre, en especial en la zona de Gualba.

Geoquímica

Para el estudio geoquímico se ha realizado una selección en cuanto a los elementos a analizar. Se han escogido elementos directamente relacionados con los carbonatos y elementos relacionados con las principales mineralizaciones. En el grupo de los carbonatos, y de acuerdo con los principales autores (GOLDSCHMIDT 1954), entre los iones que se incorporan a ellos hemos escogido para su análisis Mg, Mn, Sr y por supuesto Ca. En el segundo grupo, teniendo en cuenta el tipo de mineralizaciones que han aparecido en la zona, se han considerado el Pb, Ag, Zn y Cu.

Para la determinación del Ca se ha utilizado complexometría con EDTA. Los demás elementos han sido determinados por absorción atómica. La disolución de las muestras se ha llevado a cabo mediante ataque con CIH diluido al 10%, a fin de disolver únicamente el carbonato cálcico, compuesto sobre el que se han realizado los análisis. Los minerales de metamorfismo, el cuarzo y otros componentes de los mármoles han quedado, de este modo, fuera de la disolución. Su presencia ha sido determinada por observación óptica en lámina delgada.

Tratamiento de los datos

El conjunto de datos obtenidos ha sido sometido a un tratamiento geoestadístico por medio de ordenador. Se ha realizado un análisis factorial de correlación entre las muestras y las variables analizadas (ocho en total). Este tipo de análisis no presupone ninguna hipótesis sobre las leyes de distribución de las variables.

Se calcula la matriz definida por los coeficientes de correlación y los valores y vectores propios de esta matriz. Los valores propios, ordenados de mayor a menor y reducidos al tanto por ciento acumulativo, dan información sobre el número de variables independientes, en el sentido que determinado número de variables, cualesquiera que ellas sean, si son independientes, dan un determinado porcentaje de la información total que puede establecerse con el análisis de todas las variables (GUILLAUME 1977).

TABLA IV
Gualba

	Mg	Ca	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb
Mg	1.00	-0.95	-0.68	0.56	-0.60	0.40	-0.49	-0.80
Ca		1.00	0.66	-0.53	0.61	-0.36	0.46	0.83
Mn			1.00	-0.43	0.52	-0.30	0.29	0.52
Cu				1.00	-0.52	0.75	-0.31	-0.44
Zn					1.00	-0.54	0.25	0.70
Sr						1.00	-0.17	-0.26
Ag							1.00	0.67
Pb								1.00

Las tablas IV y V representan respectivamente las matrices de los coeficientes de correlación para las muestras de Gualba y para las de El Pasteral-La Celler. Los porcentajes acumulativos de los valores propios vienen dados en la tabla VI.

TABLA V
Pasteral - La Celler

	Mg	Ca	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb
Mg	1.00	0.05	0.41	0.17	-0.16	-0.03	0.20	-0.27
Ca		1.00	0.27	0.04	0.11	-0.07	0.16	0.35
Mn			1.00	0.18	0.01	0.29	0.11	-0.17
Cu				1.00	0.17	0.26	0.66	-0.12
Zn					1.00	-0.08	0.09	0.19
Sr						1.00	0.08	-0.38
Ag							1.00	0.01
Pb								1.00

Interpretación y conclusiones

Las matrices de correlación nos muestran que, si bien en Gualba aparecen elementos altamente correlacionados, como Ca - Mg (-0,95) y Ca - Pb (0,83), en el caso de El Pasteral-La Celler el coeficiente de correlación más elevado es del orden de 0,66 (Ag - Cu), siendo los demás inferiores a 0,5 y, por lo mismo, de escasa significación.

TABLA VI

Porcentajes acumulativos de los valores propios

	91,11	74,80	54,41	41,02	27,81	18,75	10,45	100,00
GUALBA								
PASTERAL LA CELLERA	26,48	47,21	63,01	75,75	86,12	91,80	96,31	100,00

La zona de El Pasteral-La Celler precisa, por lo tanto, de un muestreo más amplio para poder llegar a algún tipo de conclusiones válidas. El porcentaje acumulativo de valores propios corrobora esto, en el sentido de que para lograr un elevado grado de información (91,80%) precisamos por lo menos de seis variables de un total de ocho, es decir, la casi totalidad de análisis efectuados.

Los resultados obtenidos en Gualba nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

— El Ca y el Mg presentan una correlación negativa muy elevada, lo cual, dados los porcentajes medios de cada uno de ellos: 38% de Ca y 1,0% de Mg, nos indica que nos hallamos ante calcita magnésiana de bajo contenido en Mg y que las variaciones relativas de ambos elementos son de signo contrario, cosa, por otro lado, perfectamente normal en este tipo de calizas.

— El Pb, Zn y Mn se comportan del mismo modo respecto al Ca y respecto al Mg, aunque con distinto grado de correlación. Todos ellos

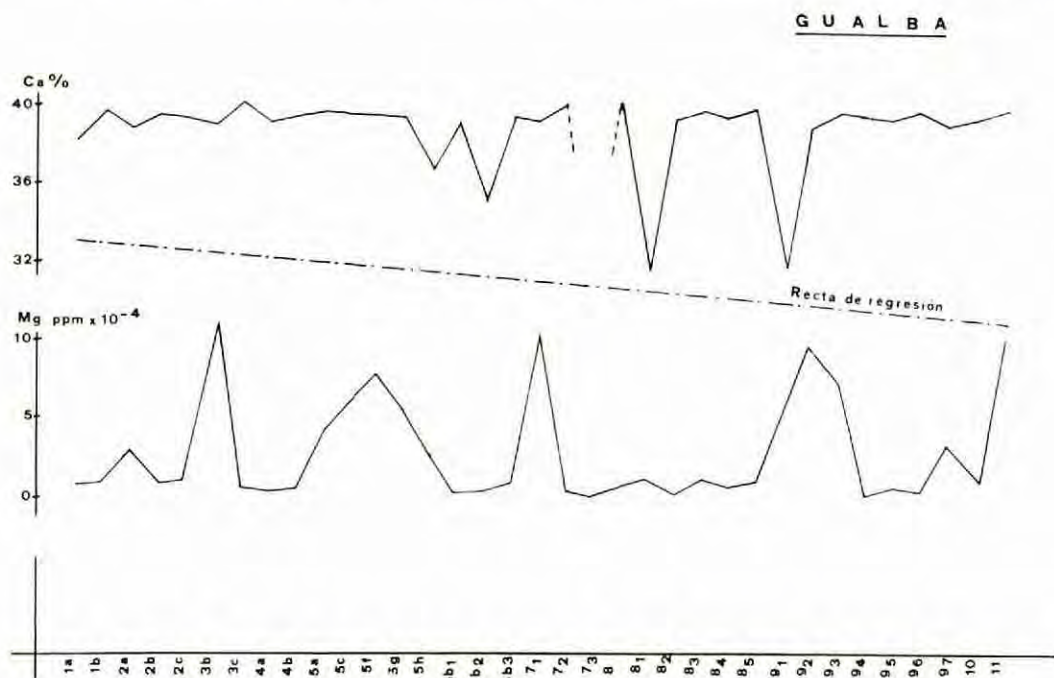


Fig. 1.— Porcentajes de Ca en tanto por ciento y de Mg en ppm $\times 10^{-4}$ de Gualba. Recta de regresión del Ca sobre el Mg.

aumentan al aumentar el Ca y disminuyen al aumentar el Mg (correlación de signo negativo). La casi perfecta igualdad de coeficientes de correlación en uno y otro caso: Pb-Ca (0,83) y Pb-Mg (-0,80); Zn-Ca (0,61) y Zn-Mg (-0,60); Mn-Ca (0,66) y Mn-Mg (-0,68), nos indica que el Ca, Pb, Zn y Mn actúan de un modo conjunto y siempre en el mismo sentido frente al Mg.

— La Ag únicamente presenta una correlación significativa con el Pb (0,67). Con los demás elementos su coeficiente de correlación es inferior a 0,50. De todos modos es sabida su afinidad con el Pb.

— El Zn y el Pb también presentan un alto grado de correlación (0,70), lo cual confirma una vez más la tendencia de ambos elementos a formar yacimientos conjuntos (esfalerita-galenita), aunque, en el caso de Gualba, sólo hayan aparecido esporádicamente pequeños filoncillos de dichos minerales.

— El Sr presenta un coeficiente de correlación bastante elevado respecto al Cu (0,75) y ambos ofrecen un comportamiento muy parecido. En efecto, si tenemos en cuenta los coeficientes de correlación frente a los elementos del grupo Ca, Pb, Zn y Mn, y frente al Mg (Tabla VII), veremos que en el primer caso son todos negativos y en cambio, frente al Mg son positivos. Aunque no podamos concretar más, debido

al valor de los coeficientes de correlación, próximos o por debajo de 0,5, si que podemos afir-

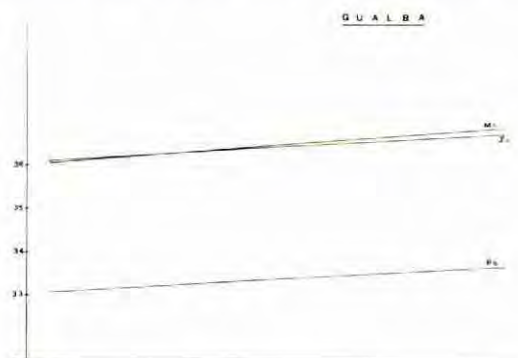


Fig. 2.— Rectas de regresión para las muestras de Gualba del Ca sobre Mn, Zn y Pb.

TABLA VII
Coeficientes de correlación

	Ca	Pb	Zn	Mn	Mg
Sr	-0,36	-0,26	-0,54	-0,30	0,40
Cu	-0,53	-0,44	-0,52	-0,43	0,56

mar para ellos un comportamiento parecido al del Mg.

Aceptando como factores más importantes en la interpretación de los fenómenos que han ocurrido en Gualba las relaciones establecidas entre 1) Ca y Mg; 2) Ca y Mg con Pb, Zn y Mn; 3) Pb y Ag; 4) Zn y Pb, partimos de cuatro factores independientes que nos suministran el 91.02 por ciento del total de información posible (LAFITTE 1972). Esta interpretación cae dentro de límites muy razonables. Por el contrario, para obtener unos límites de interpretación semejantes en la zona de El Pasteral - La Celler, con los datos analizados deberíamos partir de seis variables o de seis hipótesis de correlación entre ellas, lo cual, ciertamente, no simplifica el problema.

En la figura 1 se han representado los valores de las concentraciones de Ca y Mg del yacimiento de Gualba a escalas convenientes. Su correlación negativa queda reflejada de un modo más claro por medio de la recta de regresión del Ca sobre el Mg, de ecuación $y = -0.07x + 37.03$. La correlación negativa entre ambas variables viene determinada por la pendiente negativa de la recta de regresión entre ambas.

Las relaciones entre Ca y Pb, Zn y Mn también quedan más claramente expuestas por medio de las rectas de regresión del Ca sobre cada uno de los demás y de ecuaciones.

$$\text{Ca} - \text{Pb} \quad y = 0.05x + 33.16$$

$$\text{Ca} - \text{Zn} \quad y = 0.05x + 36.1$$

$$\text{Ca} - \text{Mn} \quad y = 0.08x + 36.00$$

que han sido representadas en la figura 2.

BIBLIOGRAFIA

- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954).— *Geochemistry*. Clarendon Press. Oxford.
- GUILLAUME, A. (1977).— *Introduction à la géologie quantitative*. Masson. Paris.
- JULIVERT, M. (1981).— *Los problemas de correlación que plantean los macizos premesozoicos del ámbito mediterráneo*. Programa internacional de correlación geológica. Real Academia de Ciencias exactas, físicas y naturales. Madrid.
- JULIVERT, M. y MARTINEZ, F.J. (1980).— *The Paleozoic of the Catalan Coastal Ranges (Northwestern Mediterranean)*. Newsletter, núm. 2 (F.P. Sassi edit.) IGCP, núm. 5. Padua.
- LAFITTE, F. (1972).— *Traité d'informatique géologique*. Masson, Paris.
- VILADEVALL, M. (1978).— *Estudio petroológico y estructural de las rocas metamórficas y graníticas del sector N-oriental del macizo del Montseny (Provincias de Barcelona-Gerona)*. Tesis. Universidad de Barcelona.
- WILLIAMS, H; TURNER, F.J. y GILBERT, Ch. M. (1968).— *Petrografía*. Cia. Edit. Continente. México.
- WINKLER, H. G. F. (1973).— *La genèse des roches métamorphiques*.

ESTUDIO DE LA EVOLUCION QUIMICO-MINERALOGICA DEL PLUTON ADAMELLITICO DE TRUJILLO (CACERES, ESPAÑA)

J. GUIJARRO GALIANO*, G. MONSEUR*, J. MARTIN DE VIDALES*
y J. MARTIN RUBI**

* Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias,
Universidad Autónoma de Madrid.

** Laboratorio de fluorescencia de Rayos X. Instituto Geológico y
Minero de España. Madrid.

ABSTRACT.— During the microscopic studies of the porphyry adamellites and microadamellites of the batholith of Trujillo (Cáceres, Spain), the paragenesis and the sequence of the constitutive minerals is specified for the two types of plutonic rocks, considering for each one three important stages of crystallization.

The stage of alteration, in which in each case the magmatic evolution finishes, is analyzed in detail.

The crystallization of the porphyry microadamellite was later than that of the porphyry adamellite although the two phenomena were not completely separated in the course of time, owing to the similitude of the process (same order and same stages of crystallization) which took place starting from a same original granitic magma.

The average chemical composition and the distribution of the oligoelements in the porphyry adamellites and microadamellites confirm with the aforesaid evolutionary phenomenon during the magmatic crystallization and particularly the progressive concentration of some elements when we pass from a coarse plutonic facies to a fine plutonic facies.

We understand consequently that this evolutionary process will lead hereafter to mineral concentrations associated with adamellitic plutons.

RESUMEN.— Durante los estudios microscópicos de las adamellitas y microadamellitas del batolito de Trujillo (Cáceres; España), se ha precisado la paragénesis y el orden de aparición de los minerales constitutivos para los dos tipos de rocas intrusivas, considerando para cada uno tres fases importantes de cristalización.

La fase de alteración, que termina en cada caso la evolución magmática, ha sido analizada detalladamente.

La cristalización de la microadamellita porfídica ha tenido lugar posteriormente a la de la adamellita porfídica, aunque los dos fenómenos no se sucedieron muy separados en el tiempo, debido a la similitud de los procesos (mismo orden y mismas fases de cristalización) que se produjeron a partir de un mismo magma granítico original.

La composición química media y la distribución de los oligoelementos en las adamellitas y microadamelli-

tas porfídicas confirman el fenómeno evolutivo evocado durante la cristalización magmática y en particular la concentración progresiva de ciertos elementos cuando se pasa de una facies intrusiva gruesa a una facies intrusiva fina.

Se comprende por tanto que este fenómeno evolutivo conducirá ulteriormente a concentraciones minerales ligadas a los plutones adamellíticos.

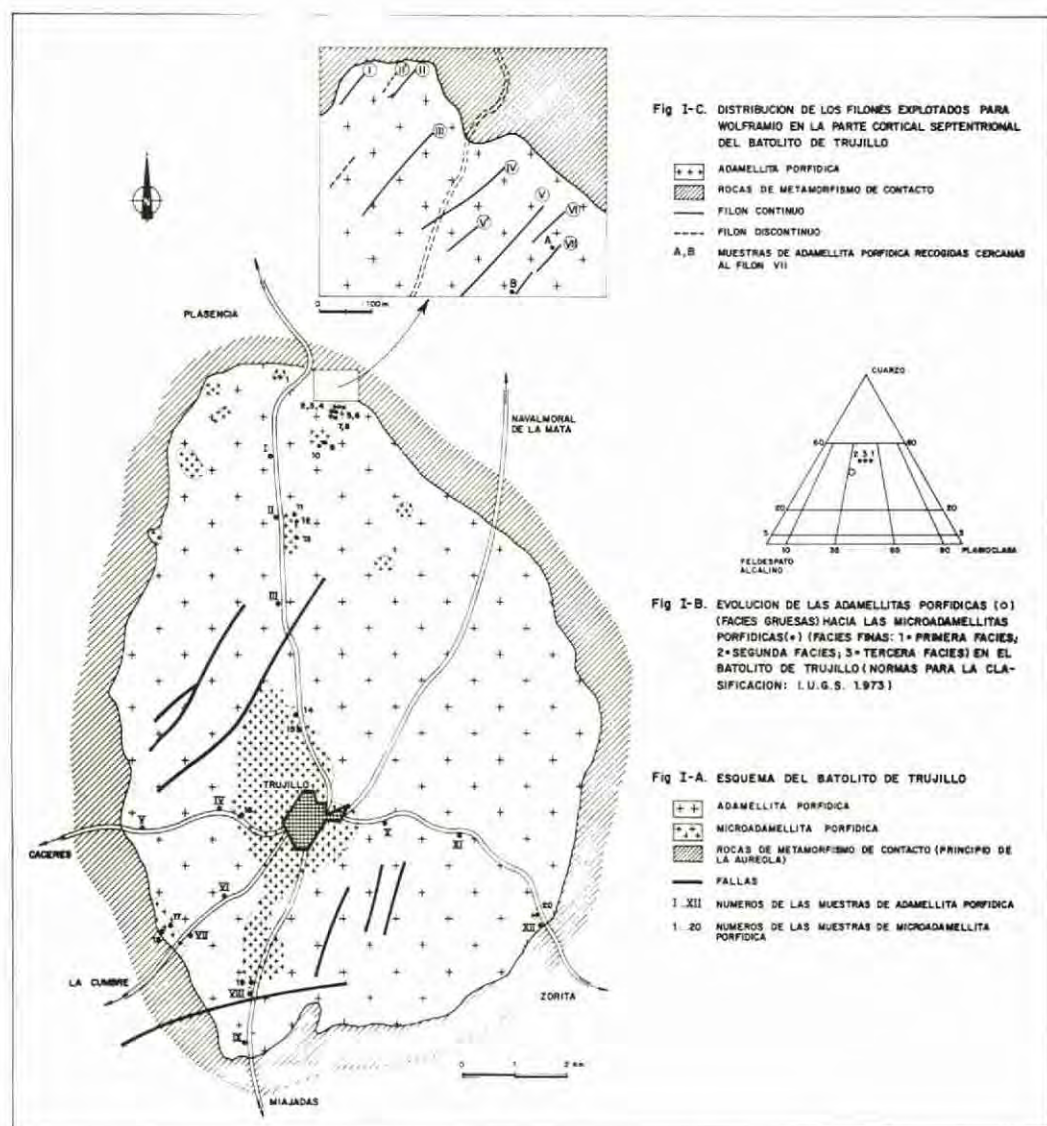
1. Introducción

El batolito de Trujillo, motivo de nuestras investigaciones, se encuentra situado geográficamente en Extremadura, al S.E. de la Provincia de Cáceres y geológicamente en la Zona Central Ibérica (LOTZE, 1970; JULIVERT, FONTBO-TE, RIBEIRO y CONDE, 1974).

Las rocas sedimentarias, rodeando a dicho batolito, se integran en una serie monótona pizarrosa-grauváquica, azoica, metamorfozada, a veces fuertemente plegada y que pertenece, según varios estudios realizados en una amplia área al N.NE y al E. de nuestra zona de trabajo (SOS BAYNAT, 1962; LLOPIS LLADO y SANCHEZ DE LA TORRE, 1965; BOUYX, 1970; ARRIBAS, JIMENEZ Y FUSTER, 1971; SAN JOSE, 1971; MORENO, 1977; ROIZ, 1979), al Precámbrico superior (Alcudiense) Infracámbrico.

La serie sedimentaria está afectada por un metamorfismo regional cuyo grado más elevado corresponde a los desarrollos de biotita y epidota (SAAVEDRA, BLANCO, GARCIA y RODRIGUEZ, 1975) es decir un metamorfismo que no sobrepasa nunca la facies de esquistos verdes o de grado bajo según WINKLER (1970).

El metamorfismo de contacto —que se traduce por una aureola relativamente ancha y que definiremos en un trabajo ulterior— nunca es de



alto grado a pesar de sus características variables. La asociación mineralógica (cordierita generalmente incipiente pero localmente bien desarrollada - biotita - moscovita) (SAAVEDRA y cols., 1975) permite definir un metamorfismo de grado débil a medio (WINKLER, 1970).

Si varios autores (RAMIREZ, 1953, 1954, 1974; CORRETGE, 1969, 1971, 1972; GARCIA DE FIGUEROLA, CORRETGE y SUAREZ, 1971; GUTIERREZ ELORZA y VEGAS, 1971; PENHA y ARRIBAS, 1974; SAAVEDRA, 1976, 1977; CORRETGE y MARTINEZ, 1978; ARRIBAS, 1979;...) han estudiado los granitos del S.W. de la Zona Central Ibérica en

relación con la orogenia hercínica, relativamente pocos (HERNANDEZ PACHECO, 1957; RAMIREZ, 1971; BEA, 1975;...) han investigado el batolito de Trujillo propiamente dicho.

Sin embargo en 1975, SAAVEDRA, BLANCO, GARCIA y RODRIGUEZ han estudiado detalladamente el granito de esta localidad y dentro de sus conclusiones tomaremos en consideración las más destacadas para nuestro propósito:

1) De las ocho facies diferenciadas (I a VIII), siete se integran en dos facies principales [facies cordierítica - biotíticas (I, II, III, IV); adamellita de grano medio a muy grueso y con

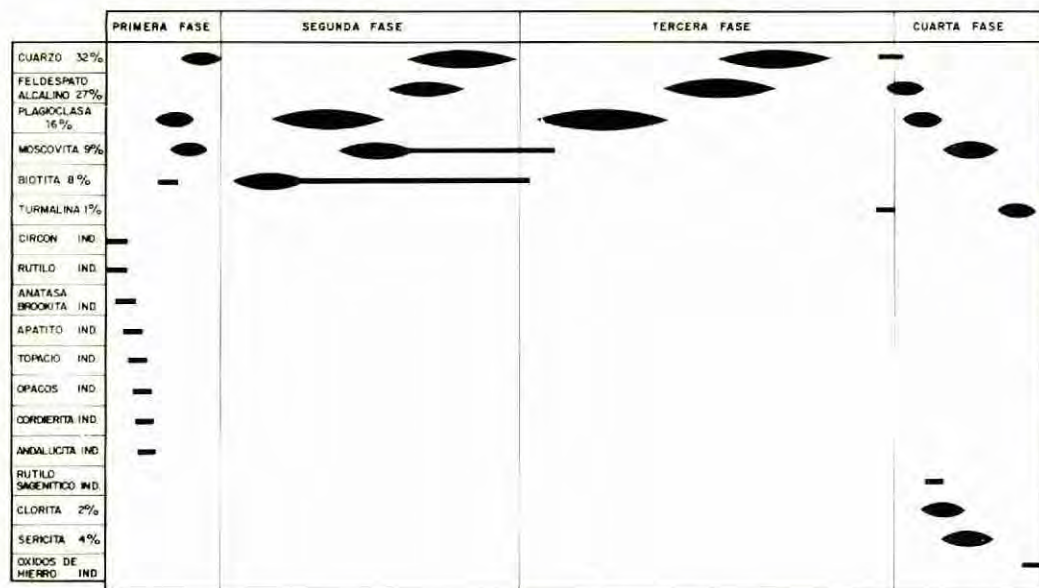


Fig. 2.— Orden de cristalización de los componentes mineralógicos de la adamellita porfídica de Trujillo.

tendencia porfiroide más o menos acusada —facies leucocráticas con moscovita dominante (V, VI y VII): adamellita de grano medio a grueso y a veces con cierto carácter porfídico (VII)] y una consiste en granito de grano fino a medio (VIII). Estas ocho facies indican variaciones graduales en unos casos (facies biotíticas y cordieríticas) y bruscas en otros.

2) Durante la cristalización de los minerales, según una secuencia definida, los silicatos aluminicos, (cordierita, andalucita) son precoces, al igual que parte del cuarzo y la moscovita.

3) Las relaciones geoquímicas muestran evoluciones diferentes entre los granitos de facies biotíticas y moscovíticas, con variaciones graduales para los primeros. Las facies VII y VIII suponen un cambio radical respecto a las otras.

4) Las paragénesis mineralógicas apoyan el origen granítico a profundidades relativamente elevadas, con rápido ascenso y escasa variación de temperatura, produciéndose el emplazamiento a menos de 7 km de profundidad; durante este ascenso se producen los fenómenos que dan lugar a una preconcentración de elementos metálicos culminando en la microclivación.

5) Posteriormente a este emplazamiento se desarrollan ampliamente los fenómenos de albitización que conducen ya a las acumulaciones estanníferas.

Durante el presente estudio, intentaremos precisar la evolución mineralógica, química y geoquímica del plutón de Trujillo, evolución conducente finalmente a la formación de mineralizaciones filonianas intraplutónicas que definiremos en un trabajo ulterior.

2. Observaciones microscópicas

2.1. Adamellita porfídica

La adamellita de dos micas, con textura porfídica* más o menos acusada, representa el 80% del plutón.

Se caracteriza por la presencia de microcristales ($<500\mu$) y de fenocristales ($>3500\mu$) inmersos en una matriz cristalina con seriación de tamaño de grano (mesocristales desde 500μ a 3.500μ) y por la composición mineralógica global siguiente (fig. 2): cuarzo (4 generaciones) 32%, feldespato alcalino (3 generaciones) 27%

(*) La textura porfídica esta subrayada a la vez por la presencia de fenocristales y de mesocristales de gran tamaño.

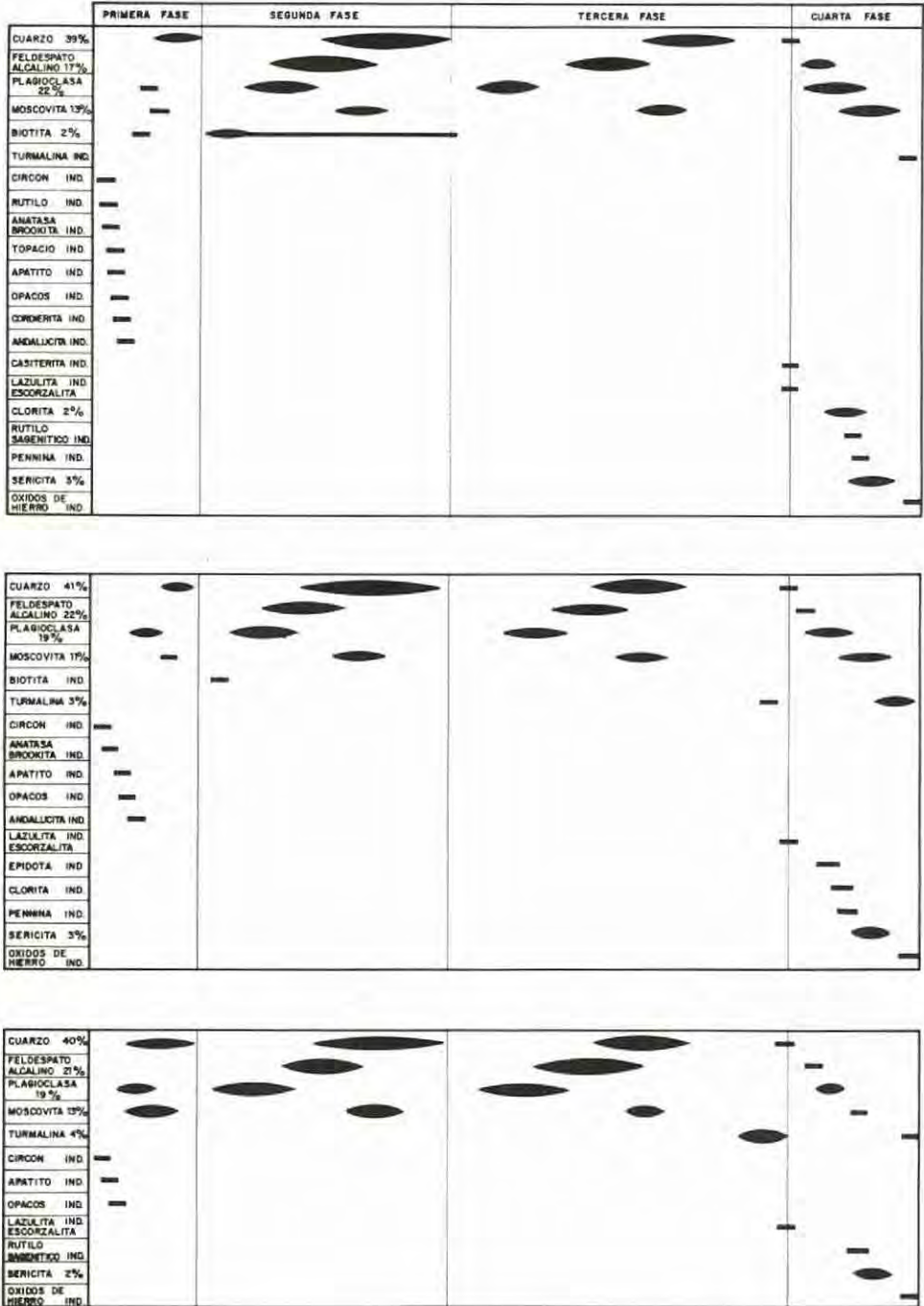


Fig. 3.— Orden de cristalización de los componentes mineralógicos en la primera facies (cuadro superior), la segunda facies (cuadro intermedio) y la tercera facies (cuadro inferior) de la microadamellita porfídica de Trujillo.

plagioclasa* (4 generaciones) 16%, moscovita (3 generaciones) 9%, biotita (2 generaciones) 8%, sericita 4%, clorita 2%, turmalina (2 generaciones) 1% y como indicios circón, rutilo, anatasa, brookita, apatito, topacio, opacos, cordierita, andalucita, rutilo sagenítico y óxidos de hierro.

Su cristalización se ha producido en tres fases con sus características texturales y mineralógicas, mientras aparece una cuarta fase tardía de alteración autometamórfica, posiblemente hidrotermal (fig. 2).

Examinaremos sucesivamente las diferentes fases de esta evolución magmática.

Primera fase. Se caracteriza por la cristalización precoz de los minerales pesados y de los silicatos aluminicos: por tanto la textura porfídica es poco desarrollada.

El 7% aproximadamente del material que ha cristalizado en esta fase se reparte así según el orden de aparición de los componentes minerales (fig. 2):

- Circón como inclusión en biotita, clorita y menos frecuentemente en turmalina; también aparece en la matriz, siempre como microcristales.

- Rutilo incluido en biotita y clorita.

- Anatasa (color azulado) como inclusión en biotita.

- Brookita (color marrón) como inclusión en biotita y clorita.

- Apatito casi siempre como inclusión en biotita y clorita, aunque también aparece en la matriz.

- Topacio como inclusión en la biotita.

- Opacos (posiblemente ilmenita y magnetita) en inclusión en la biotita y la clorita o como microcristales en la matriz.

- Andalucita.

- Cordierita. Con frecuencia ésta casi completamente alterada en pinnita al mismo tiempo que se producen la moscovitización de biotita y clorita y la sericitización de feldespato alcalino.

- Primera generación de biotita (indicios).

- Primera generación de plagioclasa (1,5%) apareciendo con alteración débil.

- Primera generación de moscovita (porcentaje 1,5%).

- Primera generación de cuarzo (porcentaje 4%). Los microcristales de cuarzo se hallan como inclusiones en la biotita y la plagioclasa perteneciendo a la segunda generación.

Segunda fase. Corresponde a la cristalización en abundancia de biotita, plagioclasa, moscovita, feldespato alcalino y cuarzo; la textura porfídica es notable.

El 42% aproximadamente del material que ha cristalizado en esta fase se reparte así según el orden de aparición de los componentes minerales (fig. 2).

- Segunda generación de biotita (proporción 8%). La biotita se encuentra en forma de cristales tabulares, con alto contenido en hierro, presentando intenso color rojizo.

- Segunda generación de plagioclasa con un cierto grado de alteración (porcentaje 6%).

- Primera generación de feldespato alcalino bajo la forma de microclina sana o poco sericitizada (porcentaje 8%).

- Segunda generación de moscovita en forma de cristales tabulares (porcentaje 5%).

- Segunda generación de cuarzo (porcentaje 15%).

Tercera fase. Indica una cristalización importante de plagioclasa, feldespato alcalino y cuarzo; la textura porfídica es acusada.

El 37% aproximadamente del material que ha cristalizado en esta fase se reparte así según el orden de aparición de los componentes minerales (fig. 2):

- Tercera generación de plagioclasa (porcentaje 6%) con un grado de alteración elevado; en algunos casos, las plagioclasas están casi totalmente transformadas en sericita.

- Segunda generación de feldespato alcalino (porcentaje 18%). Existen también cristales de microclina y albita intercrecidas (fenómeno de desmezcla) dando lugar a la textura peritítica; este fenómeno sólo se ha observado en la microclina de esta segunda generación. A veces los fenocristales más o menos sericitizados han sufrido una alteración zonada según capas concéntricas paralelas a los lados del cristal.

- Tercera generación de cuarzo (porcentaje 13%). En las tres primeras generaciones, el cuarzo aparece de forma subredondeada y cuando está en forma de fenocristales como en el caso presente, se observan en su interior el rutilo sagenítico de manera esporádica así como abundantes inclusiones fluidas de las cuales hemos hablado en un reciente trabajo (GUIJARRO, HOYOS y CASAS, 1982).

- Primera generación de turmalina. Este mineral se encuentra sólo como indicios y

(*) Naturaleza de la plagioclasa: albita-oligoclasa sódica [análisis: SiO₂ (67,87%), Al₂O₃ (20,31%), CaO (0,62%), Na₂O (10,91%), K₂O (0,14%), total 99,85%]. Expresamos nuestro agradecimiento al Dr. J. LOPEZ RUIZ, Investigador del C.S.I.C. de Madrid, por sus análisis efectuados con la microsonda electrónica.

TABLA I

*Análisis de los elementos mayores y menores (% en peso) en la adamellita porfídica de Trujillo
(Localización de las muestras en la fig. 1-A)*

	II	III	V	VI	VIII	X	Media*	Según datos analíticos de Saavedra, Blanco, García y Rodríguez (1975)**
SiO ₂	73,40	74,60	74,57	72,17	73,58	74,01	73,72	72,39
Al ₂ O ₃	14,71	14,27	14,22	15,32	14,95	15,13	14,77	15,13
Fe ₂ O ₃	1,25	1,28	1,33	1,22	1,40	1,05	1,26	1,47
TiO ₂	0,23	0,21	0,19	0,11	0,13	0,14	0,17	0,25
MnO	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04
P ₂ O ₅	0,35	0,31	0,40	0,37	0,23	0,33	0,33	0,20
MgO	0,33	0,34	0,35	0,34	0,39	0,20	0,34	0,31
CaO	0,41	0,34	0,40	0,36	0,39	0,42	0,39	0,60
Na ₂ O	3,21	3,49	3,38	4,06	3,51	3,52	3,53	3,47
K ₂ O	4,39	3,90	3,97	4,13	4,16	4,15	4,12	4,62
M.V	1,63	1,20	1,14	1,29	1,26	0,98	1,25	1,31
TOTAL	99,93	99,96	99,98	99,40	100,04	100,01	99,90	99,79

*Según nuestros análisis [Espectrofotometría de absorción atómica (Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O); colorimetría (SiO₂, P₂O₅); pérdida por calcinación (M.V. = materias volátiles)]

**Media de las medias (a partir de 80 muestras).

sus cristales son pequeños y más o menos prismáticos.

Cuarta fase. El 13% aproximadamente de material que interviene en esta fase se reparte así según el orden de aparición de los procesos de alteración (fig. 2): formación escasa de cuarzo mirmequítico; microclinización de las plagioclasas (1% de microclina) dándose en los bordes de los cristales de albita; albitización de los fenocristales de microclina (2.5% de albita), apareciendo esta cuarta generación de albita de tipo fisural; cloritización de la biotita de la segunda generación (2% de clorita); moscovitización de la biotita y de la clorita (2.5% de moscovita); pinnitización de la cordierita; sericitización de los feldespatos (4% de sericita); formación de rutilo sagenético por alteración de biotita: turmalinización de las biotitas (fotos 2 y 4) y de los feldespatos dando el 1% de turmalina; aparición de óxidos de hierro procediendo de la alteración de la biotita.

En particular, respecto a los fenómenos de alteración producido por los vapores y fluidos responsables de las mineralizaciones filonianas intraplutónicas, se puede decir (GULJARRO, 1982) —considerando las modificaciones en la adamellita porfídica cercana al filón VII (fig. 1-C)— que, en esta roca de contacto, los procesos de alteración evocados anteriormente se acentuaron, apreciándose una cierta silicificación, moscovitización y turmalinización así

como una desaparición total de biotita y a veces de feldespato; sin embargo, la granulometría de la roca alterada no ha variado con respecto al encajante sano.

2.2. Microadamellita porfídica

La microadamellita —que representa el 19% del plutón— está formada de microcristales (<200 μ) y de fenocristales (>1.000 μ) inmersos en una matriz cristalina con seriación de tamaño de grano (desde 200 μ a 1.000 μ). El tamaño medio de sus componentes minerales varía entre 250 μ y 650 μ, siendo su valor medio global de 470 μ. Posee textura porfídica, pues existen numerosos fenocristales de microclina, albita y cuarzo, con tamaños superiores a 1.000 μ (llegando incluso a 5.624 μ) en la matriz cristalina.

Su paragénesis comporta: cuarzo (4 generaciones), feldespato alcalino (3 generaciones), plagioclasa (4 generaciones), moscovita (3 generaciones), biotita (2 generaciones), turmalina (2 generaciones), circón, anatasa, brookita, rutilo, topacio, opacos, apatito, cordierita, andalucita, rutilo sagenético, clorita, sericita, pennina, casiterita, lazulita —escorzalita y óxidos de hierro.

La microadamellita porfídica se halla representada bajo tres facies petrogenéticamente bien diferenciadas, siendo todas posteriores a la formación de la adamellita porfídica. Por otra

TABLA II

Análisis de los elementos mayores y menores (% en peso) en la adamellita porfídica cercana al filón VII (Trujillo) (Localización de las muestras A y B, en la fig. I-C).

	A	B.	Media	M ₁ *	M ₂ **
SiO ₂	73,97	74,21	74,09	73,72	72,39
Al ₂ O ₃	14,16	14,60	14,38	14,77	15,13
Fe ₂ O ₃	1,62	1,48	1,55	1,26	1,47
TiO ₂	0,20	0,15	0,18	0,17	0,25
MnO	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04
P ₂ O ₅	0,30	0,33	0,32	0,33	0,20
MgO	0,35	0,36	0,36	0,34	0,31
CaO	0,37	0,31	0,34	0,39	0,60
Na ₂ O	4,04	3,22	3,63	3,53	3,47
K ₂ O	3,65	3,78	3,72	4,12	4,62
M.V.	1,38	1,51	1,45	1,25	1,31
TOTAL.	100,08	99,99	100,06	99,90	99,79

*Media de los elementos mayores y menores (% en peso) en la adamellita porfídica ya mencionada en la Tabla I.

**Media de las medias (a partir de 80 muestras) (según datos analíticos de Saavedra, Blanco, García y Rodríguez, 1975)

parte, cada facies comporta —como en el caso de la adamellita porfídica— tres fases de cristalización y una cuarta fase de alteración (fig. 3).

Examinaremos sucesivamente estas tres fases tomando en consideración para cada una las características propias, la composición mineralógica global, las fases de cristalización y la fase de alteración.

Primera facies (fig. 3)

Se caracteriza por su contenido en biotita aunque generalmente en menos proporción que en la adamellita porfídica, obteniendo porcentajes entre indicios y el 8%; no posee turmalina o con cantidades inferiores al 1%, es decir que o no ha comenzado, o se está iniciando la turmalinización de las biotitas; el porcentaje de las plagioclasas* es algo superior al del feldespato alcalino, debido a una intensa albitización de las microclinas, la cual no sólo es fisural como en la adamellita porfídica, sino masiva, dando dentro del feldespato alcalino manchas extensas de un material más blanco que es la albita; en esta facies se observa moscovitización de la biotita y sericitización de los feldespatos, así como clorización de la biotita (fig. 3).

Su composición mineralógica global consiste

en: cuarzo (39%), plagioclasa (22%), feldespato alcalino (17%), moscovita (13%), sericita (3%), biotita (2%), clorita (2%) y como indicios turmalina, circón-rutilo, anatasa, brookita, topacio, apatito, opacos, cordierita, andalucita, casiterita, lazulita, escorzalita, rutilo sagenético, pennina y óxidos de hierro.

En cuanto a las tres fases de cristalización y a la fase de alteración, indicaremos sintética y sucesivamente el porcentaje de material que ha cristalizado en cada fase así como el orden de aparición de los componentes minerales (fig. 3).

Primera fase (17%). Orden de cristalización: circón, rutilo, anatasa, brookita, topacio, opacos, apatito, cordierita, andalucita, primera generación de biotita (indicios), primera generación de plagioclasa (2%), primera generación de moscovita (4%), primera generación de cuarzo (10%).

Segunda fase (52%). Orden de cristalización: segunda generación de biotita (2%), segunda generación de plagioclasa (9%), primera generación de feldespato alcalino (15%), segunda generación de moscovita (2%) y segunda generación de cuarzo (24%).

Tercera fase (13%). Orden de cristalización:

(*) Naturaleza de la plagioclasa: albita-oligoclasa sódica [análisis: SiO₂ (67,73%), Al₂O₃ (20,24%), CaO (0,58%), Na₂O (11,08%), K₂O (0,11%), total 99,74%]. Análisis efectuados con la microsonda electrónica por el Dr. J. LOPEZ RUIZ.

TABLA III

*Análisis de los elementos mayores y menores (% en peso) en la microadamellita porfídica de Trujillo.
(Localización de las muestras en la fig. I-A)*

	1	2	3	4	5	6	Media*	Según datos analíticos de Saavedra, Blanco, García y Rodríguez (1975)**
SiO ₂	76,60	74,98	73,62	75,77	74,71	73,18	74,81	72,70
Al ₂ O ₃	13,74	15,17	15,33	13,87	14,90	15,38	14,73	15,54
Fe ₂ O ₃	0,57	0,40	0,83	0,49	0,77	1,18	0,71	0,98
TiO ₂	0,09	-	0,01	0,09	0,02	0,19	0,07	0,12
MnO	0,01	0,01	0,10	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04
P ₂ O ₅	0,31	0,32	0,71	0,26	0,37	0,29	0,38	0,43
MgO	0,13	0,10	0,08	0,18	0,19	0,37	0,18	0,14
CaO	0,29	0,26	0,32	0,43	0,31	0,47	0,35	0,50
Na ₂ O	3,42	3,16	3,53	3,10	3,12	3,22	3,26	3,76
K ₂ O	3,67	4,40	3,74	4,37	4,26	4,42	4,18	4,52
MV	0,96	1,12	1,64	1,43	1,59	1,19	1,32	1,42
TOTAL	99,99	99,92	99,91	100,01	100,30	99,91	100,01	99,95

*Según nuestros análisis.

**Media de las medias (a partir de 14 muestras)

tercera generación de plagioclasa (3%), segunda generación de feldespato alcalino (2%), tercera generación de moscovita (3%), tercera generación de cuarzo (5%), casiterita (indicios), lazulita-escorzalita (indicios).

Cuarta fase (17%). Orden de aparición de los procesos de alteración: cuarzo mimetítico (indicios), microclinización (indicios), albitización (8%), rutilo sagenético (indicios), cloritización (2%), pennina (indicios), lazulita-escorzalita (indicios), moscovitización (4%), sericitización (3%), pennitización (indicios), turmalinización (indicios) y óxidos de hierro (indicios).

Segunda facies (fig. 3)

Esta facies contiene muy poca biotita y clorita sólo como indicios lo cual puede indicar que haya existido un aumento de la moscovitización aunque los porcentajes de moscovita en la primera y segunda facies son bastante parecidos. Lo que sí se observa es un incremento en turmalina desde indicios al 4%, lo cual justifica que la turmalinización es más intensa en esta facies. El porcentaje de feldespato alcalino es similar o algo superior al de plagioclasa; pues la albitización es mucho menor en esta facies. La sericitización de los feldespatos es similar a la facies anterior (fig. 3).

Su composición mineralógica global consiste en: cuarzo (41%), feldespato alcalino (32%), plagioclasa (19%), moscovita (11%), turmalina (3%), sericita (3%) y como indicios biotita, circón, anatasa, brookita, apatito, opacos, andalucita, lazulita-escorzalita, clorita, pennina y

óxidos de hierro.

En cuanto a las tres fases de cristalización y a la fase de alteración, indicaremos sintética y sucesivamente el porcentaje de material que ha cristalizado en cada fase así como el orden de aparición de los componentes minerales (fig. 3).

Primera fase (11%). Orden de cristalización: circón, anatasa, brookita, apatito, opacos, andalucita (indicios), primera generación de plagioclasa (2%), primera generación de moscovita (2%) y primera generación de cuarzo (6%).

Segunda fase (54%). Orden de cristalización: primera generación de biotita (indicios), segunda generación de plagioclasa (8%), primera generación de feldespato alcalino (13%), segunda generación de moscovita (6%) y segunda generación de cuarzo (27%).

Tercera fase (25%). Orden de cristalización: tercera generación de plagioclasa (6%), segunda generación de feldespato alcalino (9%), tercera generación de moscovita (1%), tercera generación de cuarzo (8%) y primera generación de turmalina (1%).

Cuarta fase (10%). Orden de aparición de los procesos de alteración: cuarzo mimetítico (indicios), microclinización (indicios), albitización (3%), cloritización (indicios), moscovitización (2%), sericitización (3%), pennina y lazulita-escorzalita (indicios), turmalinización (2%) y óxidos de hierro (indicios).

Tercera facies (fig. 3)

Esta facies carece totalmente de biotita con abundancia de turmalina, lo cual nos lleva a

TABLA IV

*Análisis de oligoelementos (en p.p.m.) en la adamellita porfídica de Trujillo.
(Localización de las muestras en la fig. I-A)*

	II	III	V	VI	VIII	X	Media*	Media**	Limite inf. y sup. de variación*	Limite inf. y sup. de variación**
Li	64	89	83	73	78	80	78	97	64-89	71-111
Rb	332	374	353	366	348	369	360	394	332-386	363-419
Cs	92	124	108	116	96	104	107	51	92-124	38-57
Ba	158	123	160	164	139	116	143	206	116-164	161-256
Sr	50	40	48	48	44	44	46	61	40-50	51-74
Pb	20	25	28	22	23	22	25	29	22-28	27-30
Zn	62	67	66	59	61	60	63	84	59-68	81-88
Sn	20	30	20	10	10	30	20	18	10-30	14-20
Nb	<40	<40	<40	<40	<40	<40	-	10	-	-
Ag	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
Cu	4,5	4,7	5,0	4,1	4,6	16,4	7	-	-	-
Mo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	-	-	-	-
Bi	11	14	<10	11	12	14	11	-	5-14	-
W	10	20	10	20	10	10	13	-	10-20	-
Ta	<20	<20	<20	<20	<20	<20	-	-	-	-
F***	1700	2400	1650	1900	1450	2000	1850	-	1450-2400	-
B***	100	150	125	62	131	113	114	-	62-150	-

* Según nuestros análisis (Fluorescencia de Rayos X: Rb, Sr, Ba, Mo, Bi, Sn, W, Nb y Ta; Espectrofotometría de absorción atómica: Cs, Pb, Zn, Ag, Cu; Espectrofotometría de llama: Li).

** Según datos analíticos de Saavedra, Blanco, García y Rodríguez (1975).

*** Elementos analizados (Electrodo sensible a los iones F⁻: F; Colorimetría: B) por el Dr. J. Saavedra, Colaborador Científico del C.S.I.C. de Salamanca; le expresamos nuestro agradecimiento.

pensar en un aumento de la turmalinización de la biotita. La moscovitización de posibles biotitas o cloritas anteriores, se intuye en ciertas moscovitas pero es difícilmente cuantificable. La turmalina alcanza porcentaje del 1% al 12%, siendo por lo general más abundante que en todas las facies anteriores e incluso que en la adamellita porfídica. Los feldespatos alcalinos suelen estar en mayor proporción que las plagioclasas; pues el proceso de albitización sigue disminuyendo. La sericitización de los feldespatos es similar a las facies anteriores.

Su composición mineralógica global consiste en: cuarzo (40%), feldespato alcalino (21%), plagioclasa (19%), moscovita (15%), turmalina (4%), sericita (2%) y como indicios circón, apatito, opacos, lazulita, escorzalita, rutilo saagenítico y óxidos de hierro.

En cuanto a las tres fases de cristalización y a la fase de alteración, indicaremos sintética y sucesivamente el porcentaje de material que ha cristalizado en cada fase así como el orden de aparición de los componentes minerales (fig. 3).

Primera fase (21%). Orden de cristalización: circón, opacos, apatito, (indicios), primera generación de plagioclasa (3%), primera generación de moscovita (6%), primera generación de cuarzo (12%).

Segunda fase (45%). Orden de cristalización: segunda generación de plagioclasa (8%), primera generación de feldespato alcalino (12%), segunda generación de moscovita (6%) y segunda generación de cuarzo (19%).

Tercera fase (29,5%). Orden de cristalización: tercera generación de plagioclasa (7%), segunda generación de feldespato alcalino (9%), tercera generación de moscovita (1%), tercera generación de cuarzo (9%), primera generación de turmalina (3,5%).

Cuarta fase (3,5%). Orden de aparición de los procesos de alteración: Cuarzo mirmequítico (indicios), microclinización (indicios), albitización (1%), moscovitización (indicios) sericitización (2%), rutilo saagenítico, turmalinización (0,5%) y óxidos de hierro (indicios).

3. Análisis químicos

3.1. *Adamellita porfídica*

Los análisis de los elementos mayores y menores (tanto por ciento en peso) (tabla I) están de acuerdo con las composiciones mineralógicas (tanto por ciento en volumen) ya establecidas (minerales principales y accesorios: 32% de cuarzo, 27% de feldespato alcalino, 16% de plagioclasa, 9% de moscovita, 8% de biotita). Basándonos en la clasificación de I.U.G.S. (1973), podemos decir que el granitoide de Trujillo corresponde a una adamellita (fig. I-B).

En cuanto a los procesos de alteración ya mencionados en la zona de contacto entre el filón mineralizado VII y la roca encajante (fig. I-C), el examen comparativo de los análisis en elementos mayores y menores en la adamellita porfídica alejada y cercana al dicho filón (tabla II), indica un ligero aumento en SiO₂ (0,37%), Fe₂O₃ (0,29%), Na₂O (0,10%) y una ligera dis-

minución en Al_2O_3 (0,40%) y K_2O (0,40%) en la roca plutónica cercana a la mineralización.

3.2. Microadamellita porfídica

Los análisis de los elementos mayores y menores (tanto por ciento en peso) (tabla III) están de acuerdo con las composiciones mineralógicas (tanto por ciento en volumen) ya establecidas (minerales principales y accesorios: 39-41% de cuarzo; 17-21% de feldespato alcalino; 19-22% de plagioclasa; 11-15% de moscovita; 0-2% de biotita). Basándonos en la clasificación de I.U.G.S. (1973) podemos decir que las tres facies del microgranitoide de Trujillo se integran en la familia de las adamellitas (fig. 1-B).

Por otra parte, comparando los resultados analíticos correspondientes a la adamellita (tabla I) y microadamellita (tabla III) porfídica se observa una ligera evolución química desde la facies plutónica gruesa hacia la facies plutónica fina que se traduce en un aumento en SiO_2 (1,09%) y una disminución en Fe_2O_3 (0,55%), Na_2O (0,27%), MgO (0,16%) y en TiO_2 (0,10%).

4. Análisis geoquímicos

4.1. Adamellita porfídica alejada de un filón mineralizado

Respecto al fondo geoquímico medio de los

TABLA V

Análisis de oligoelementos (en p.p.m.) en la adamellita porfídica cercana al filón VII (Trujillo). (Localización de las muestras A y B en la fig. I-C)

	A	B	Media*
Li	109	120	115
Rb	561	524	545
Cs	136	136	136
Ba	82	111	97
Sr	26	32	29
Pb	19	20	20
Zn	68	64	66
Sn	170	150	160
Nb	<40	<40	-
Ag	0,12	0,22	0,17
Cu	66,6	73,1	71
Mo	<10	<10	-
Bi	47	33	39
W	320	80	200
Ta	<20	<20	-
F**	3.900	4.300	4.100
B**	725	125	425

* Según nuestro análisis.

** Elementos analizados por el Dr. J. Saavedra.

granitos (TUREKAN y WEDEPOHL 1964; KRAUSKOPF 1967) la distribución de un cierto número de oligoelementos [evaluados en cantidades medias (en p.p.m.) en las adamellitas porfídicas se realiza de la manera siguiente:

- Aparecen en cantidades claramente superiores con sus respectivos coeficientes de enriquecimiento: Ca (26), B(11) y Sn-W (6).

- Se presentan en cantidades ligeramente superiores con sus respectivos coeficientes de enriquecimiento: Li-Rb (≥ 2) y F (2).

- Se observan en cantidades inferiores: Sr: 46 p.p.m. en el lugar de 270 p.p.m. (granito); Ba: 143 p.p.m. en el lugar de 630 p.p.m. (granito).

Existen pues probablemente notables preconcentraciones en Cs, B, Sn y W en el magma inicial porque los contenidos en estos oligoelementos en los productos menos diferenciados (adamellitas porfídicas) son muy superiores al fondo geoquímico de los granitos en la corteza terrestre.

4.2. Adamellita porfídica cercana a un filón mineralizado

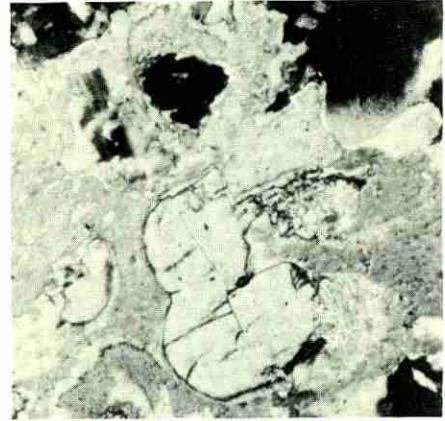
Si se compara la distribución de un cierto número de oligoelementos [evaluados en cantidades medias (en p.p.m.) en las adamellitas porfídicas alejadas (tabla IV) y en las adamellitas porfídicas cercanas (tabla V) al filón VII (fig. I-C) con una paragénesis propia (wolframita 39%; arsenopirita 21%; pirita 16%; calcopirita 8%; blenda 3%; estannina 2%; casiterita indicios; pirrotina indicios; cubanita indicios; molibdenita indicios; bismutinita indicios; schapbachita indicios; marcasita indicios; goethita indicios; covellina 5%; escorodita 5%) (GUIJARRO, 1982), parece que algunos oligoelementos son más abundantes en la zona de contacto pero con un coeficiente de enriquecimiento diferente, es decir: 15 para el W, 10 para el Cu, 8 para el Sn, 3,7 para el B y 2,2 para el F.

Así se ve claramente que la "alteración geoquímica" de la roca encajante, en contacto con el filón, refleja bastante bien la paragénesis observada. Sin embargo, a pesar de la presencia de blenda (3%) en la mena wolframífera, el Zn no ofrece un coeficiente de enriquecimiento.

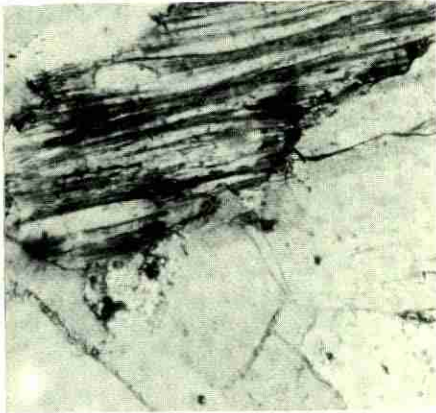
Por otra parte, al contrario de los oligoelementos mencionados antes, el Ba y el Sr presentan unos contenidos que sufren, respecto a la adamellita porfídica alejada de toda mineralización, una cierta disminución en la adamellita cercana al filón (Ba pasa de 145 a 97 p.p.m. y Sr de 46 a 29 p.p.m.).



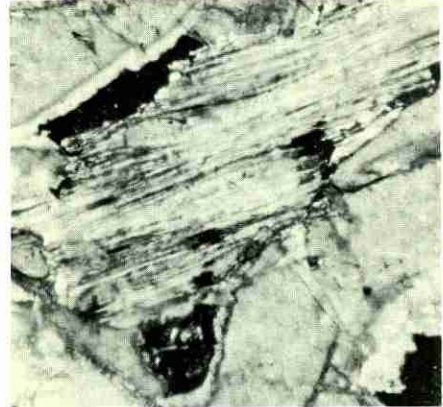
1.- Damouritización de andalucita.



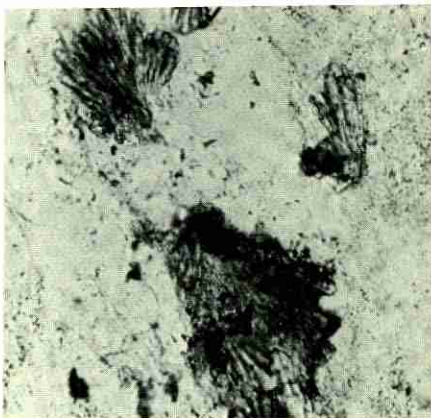
2.- Foto anterior con nicoles cruzados.



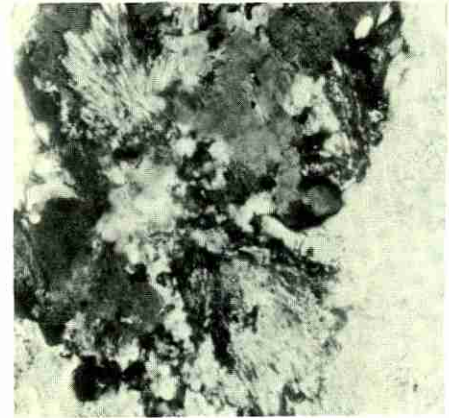
3.- Turmalinización de biotita.



4.- Foto anterior con nicoles cruzados.



5.- Aspecto de la lazulita-escorzalita $[(Mg, Fe)(Al, OH)_2(PO_4)_2]$. Análisis realizado por microscopio electrónico de barrido con Edax incorporado: P_2O_5 44,85%, Al_2O_3 29,94%, FeO 16,72% MgO 8,04% y MnO_2 0,45%. Aparece en indicios en la microdamellita porfídica (fig. 3)].



6.- Foto anterior con nicoles cruzados.

TABLA VI

*Análisis de oligoelementos (en p.p.m.) en la microadamellita porfídica de Trujillo.
(Localización de las muestras en la fig. 1-A)*

	1	2	3	4	5	6	Media*	Media**	Límite inf. y sup. de variación.*	Límite inf. y sup. de variación**
Li	47	24	542	79	156	46	149	140	24-542	54-284
Rb	535	449	1184	556	789	294	635	525	294-1184	394-819
Cs	104	76	328	86	184	84	143	97	76-328	58-195
Ba	<30	<30	<30	<30	37	175	-	122	-	50-241
Sr	91	26	271	26	177	50	107	60	26-271	50-72
Pb	19	23	19	18	22	26	21	26	18-26	24-29
Zn	50	55	85	55	68	61	62	71	50-85	48-100
Sn	30	10	300	60	140	<10	91	46	5-300	13-128
Nb	40	<40	40	40	40	<40	30	12	10-40	10-34
Ag	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
Cu	4,0	4,5	5,6	4,6	7,5	4,2	5	-	4-7,5	-
Mo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	-	-	-	-
Bi	13	14	12	11	10	13	12	-	10-14	-
W	20	10	20	20	10	10	15	-	10-20	-
Pa	<20	<20	20	<20	<20	<20	-	-	-	-
P***	1700	900	6900	2550	3950	1200	2867	-	900-6900	-
B***	137	713	187	300	137	75	258	-	75-713	-

*Según nuestro análisis

**Según datos analíticos de Jaavedra, Blanco, García y Rodríguez (1975)

***Elementos analizados por el Dr. J. Saaveira.

4.3. Adamellita y microadamellitas porfídicas alejadas de toda mineralización

La comparación de la distribución de un cierto número de oligoelementos [evaluados en cantidades medias (en p.p.m.)] en las adamellitas porfídicas (tabla IV) y en las microadamellitas porfídicas (tabla VI) permite observar que algunos oligoelementos se concentran más en las microadamellitas porfídicas y eso con sus coeficientes respectivos de enriquecimiento; Sn (4.5), Sr (2.3), B (2.2), Li (1.9) Rb (1.7), F (1.5), Ca (1.3) y W (1.1).

5. Conclusiones

5.1. Aspectos mineralógicos

Tanto en las adamellitas de grano grueso como en las de grano fino, que se caracterizan por una misma paragénesis y un mismo orden de aparición de los minerales constitutivos, se pueden distinguir tres fases importantes de cristalización y una fase de alteración. Sin embargo la microadamellita porfídica se presenta bajo tres facies petrogenéticamente bien diferenciadas.

Tanto en la adamellita como en la microadamellita porfídica aparecen los fenómenos de desmezcla (pértitas) en la segunda generación de microclina durante la tercera fase de cristalización y el proceso de albitización durante la cuarta fase de alteración.

Desde la adamellita hacia la microadamellita

porfídica se observa la evolución mineralógica siguiente:

- Aumento del cuarzo del 32% al 39% (primera facies); 41% (segunda facies) y 40% (tercera facies).

- Aumento de la albita total del 16% al 22% (primera facies); 19% (segunda facies) y 19% (tercera facies).

- Aumento de la moscovita del 9% al 13% (primera facies); 11% (segunda facies) y 13% (tercera facies).

- Aumento de la turmalina del 1% al 3% (segunda facies) y 4% (tercera facies).

- Disminución de la microclina del 27% al 17% (primera facies); 22% (segunda facies) y 21% (tercera facies).

- Disminución de la biotita del 8% al 2% (primera facies); indicios (segunda facies) y ausencia (tercera facies).

5.2. Aspectos geoquímicos

La comparación de la distribución de un cierto número de oligoelementos [evaluados en cantidades medias (en p.p.m.)] en las adamellitas porfídicas (tabla IV) y en las microadamellitas porfídicas (tabla VI) hace resaltar que algunos oligoelementos se concentran más en las microadamellitas porfídicas y eso de la manera siguiente:

- Sn aumenta fuertemente (coeficiente de enriquecimiento: 4.5) de acuerdo con los resultados de SAAVEDRA y cols (1975). Para estos autores este aumento es del orden de dos y media y en las biotitas, perteneciendo a los dos

tipos de rocas plutónicas, han notado también un ligero incremento en el mismo sentido (biotita de las adamellitas porfídicas: 113 p.p.m.; biotitas de las microadamellitas porfídicas: 140 p.p.m.).

— Li, Rb y Cs aumentan ligeramente [menos de dos veces: Li (1.9), Rb (1.7), Cs (1.3)] en conformidad con los estudios de SAAVEDRA y cols (1975). Este resultado se encuentra confirmado por estos autores para el Cs y el Rb contenidos en las biotitas de los dos tipos de rocas plutónicas (biotitas de las adamellitas porfídicas: Rb 1118 p.p. m.; Cs 406 p.p.m. — biotitas de las microadamellitas porfídicas: Rb 1465 p.p.m.; Cs 620 p.p.m.). Por otra parte, se observa que el Rb y el Cs se concentran mucho más en las biotitas que en las adamellitas porfídicas [alejadas de toda mineralización (tabla IV) y alteradas (tabla V) por vapores y soluciones mineralizadores] y que en las microadamellitas porfídicas.

— Sr aumenta claramente (más de dos veces: 2.3) mientras que para SAAVEDRA y cols (1975), este oligoelemento se mantiene constante.

— B aumenta claramente (coeficiente de enriquecimiento: 2.2) mientras F y W crecen ligeramente [coeficiente de enriquecimiento: 1.5 (F), 1.1 (W)].

— Zn aumenta ligeramente (coeficiente de enriquecimiento: 1.35) en las biotitas pertenecientes a los dos tipos de rocas plutónicas (biotitas de las adamellitas porfídicas: Zn 999 p.p.m. — biotitas de las microadamellitas porfídicas: Zn 1.355 p.p.m.). Además, se observa que el Zn se concentra mucho más en las biotitas que en las adamellitas porfídicas [alejadas de toda mineralización (tabla IV) y alteradas (tabla V) por vapores y soluciones mineralizadores] y que en

las microadamellitas porfídicas (según datos geoquímicos de SAAVEDRA y cols. 1975).

— Nb aumenta ligeramente (coeficiente de enriquecimiento: 1.11) en las biotitas de los dos tipos de rocas plutónicas (biotitas de las adamellitas porfídicas: Nb 96 p.p.m. — biotitas de las microadamellitas porfídicas: Nb 108 p.p.m.). Por otra parte, aparece que el Nb se concentra más en las biotitas que en las adamellitas porfídicas (tabla IV) y que en las microadamellitas porfídicas (según datos geoquímicos de SAAVEDRA y cols. 1975).

Finalmente, al contrario de los oligoelementos mencionados antes, el Ba se concentra más en las adamellitas porfídicas (143 p.p.m.) que en las microadamellitas porfídicas (45 p.p.m.) en conformidad con los trabajos de SAAVEDRA y cols. (1975). También, según estos mismos autores, el contenido en Ba en las biotitas pertenecientes a las adamellitas porfídicas (Ba 214 p.p.m.) es más elevado que en las biotitas de las microadamellitas porfídicas (Ba 183 p.p.m.).

EN RESUMEN, al término de este estudio se puede decir que la cristalización de la microadamellita porfídica ha sido posterior a la de la adamellita porfídica, pero los dos fenómenos no se sucedieron muy separados en el tiempo, debido a la similitud de los procesos (mismo orden y mismas fases de cristalización) que se produjeron a partir de un mismo magma granítico original.

Por otra parte, hemos subrayado la evolución mineralógico-geoquímica desde la facies intrusiva gruesa hacia la facies intrusiva fina, fenómeno evolutivo que, bajo la influencia de varios factores conduce a la concentración de las mineralizaciones ligadas a los plutones adamellíticos.

BIBLIOGRAFIA

- ARRIBAS, A.; JIMENEZ, E. y FUSTER, J.M. (1971).— *Hoja núm. 52, Talavera de la Reina*. Esc. 1/200.000, Memoria del Mapa Geológico de España.
- ARRIBAS, A. (1979).— *Mineral paragenesis in the variscan metallogeny of Spain*. *Studia Geologica*. XIV, 225-260.
- BEA, F. (1975).— *Caracterización geoquímica y esquema petrogenético de los granitoides hercínicos del área Salamanca-Cáceres*. Tesis doctoral, Univ. de Salamanca.
- BOUYX, E. (1970).— *Les formations ante-oroviciennes de la province de Ciudad Real (Espagne méridionale)*. Thèse Doct. Sc. París. Mem. Inst. Geol. y Miner. de España, Madrid, núm. 73.
- CORRETGE, L.G. (1969).— *Las diferencias aplíticas cupuliformes en la tonalidad de Zarza la Mayor — Ceclarin (Cáceres) y su interpretación petrogenética*. *Acta geológica hispánica*, IV, núm. 5, 119-123.
- CORRETGE, L.G. (1971).— *Estudio petrológico del batolito de Cabeza de Araya (Cáceres)*. Tesis doctoral. Universidad de Salamanca.
- CORRETGE, L.G. (1972).— *Contribución para el conocimiento del batolito de Cabeza de Araya (Cáceres — España). El microgranito granatífero cordierítico con megacrístales feldespáticos*. *Studia Geológica* III, 43-65.

- CORRETGE, L.G. y MARTINEZ, F.J. (1978).— *Problemas sobre estructura y emplazamiento de los granitoides: aplicación a los batolitos hercínicos del Centro Oeste de la Meseta Ibérica*. Cuadernos del Seminario de Estudios Cerámicos de Sargadelos. Homenaje a I. Parga Pondal. Ediciones del Castro. Sada (La Coruña).
- GARCIA DE FIGUEROLA, L.C.; CORRETGE, L.G. y SUAREZ, D. (1971).— *Estudio petrológico de la formación plutónica de Zarza la Mayor (provincia de Cáceres)*. Boletín Geológico y Minero. Madrid, LXXXII, III, IV, 217 — 233.
- GUIJARRO GALIANO, J. (1982).— *Las mineralizaciones de W-Sn ligadas a los plutones graníticos de Trujillo y Logrosán (Cáceres — España)*. Tesis doctoral. Fac. Ciencias, Univ. Autónoma, Madrid 510 p.
- GUIJARRO, J.; HOYOS, M.A. y CASAS, J. (1982).— *Estudio de las inclusiones fluidas en los filones wolframíferos de Trujillo (Cáceres — España)*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 6, 49-62.
- GUTIERREZ ELORZA, M. y VEGAS, R. (1971).— *Consideraciones sobre la estratigrafía y tectónica del E. de la provincia de Cáceres*. Est. Geol. Inst. Lucas Mallada, Madrid, XXVII.
- HERNANDEZ PACHECO, F. (1957).— *Mapa Geológico de España. Escala 1.50.000. Hoja núm. 705. Trujillo*. Inst. Geol. y Min. de España. Madrid.
- JULIVERT, M.; FONTBOTE, J.M.; RIBEIRO, A. y CONDE, L. (1974).— *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Inst. Geol. y Min. de España. Madrid 113 p.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967).— *Introduction to geochemistry*. New York. International Student Edition.
- LLOPIS LLADO, N. y SANCHEZ DE LA TORRE, L. (1965).— *Sur les caractères morphotectoniques de la discordance précambrienne du Sud de Toledo (Espagne)*. Comp. R.S. Soc. Geol. Fr. fase 7.
- LOTZE, F. (1970).— *Das Kambrium Spaniens*. Math. Nat. Klasse, 1961. Traducción española por J. Gómez de Larena. Mm. Inst. Geol. y Miner. España, Madrid.
- MORENO, F. (1977).— *Estudio Geológico de los Montes de Toledo Occidentales*. Tesis, Univ. Complutense de Madrid, Fac. Ciencias Geológicas.
- PENHA, M.H. y ARRIBAS, A. (1974).— *Datación geocronológica de algunos granitos uraníferos españoles*. Boletín Geológico y Minero. Madrid, LXXXV — III, 271 — 173.
- RAMIREZ, E. (1953).— *Proyecto de investigación y estudio de los yacimientos wolframostanníferos de España*. Not. y Comn. del Inst. Geol. y Min. de España, núm. 31.
- RAMIREZ, E. (1954).— *Yacimientos de wolframita en Campanario y de galena y blenda en Orellana la Vieja (Badajoz)*. Not. y Comn. del Inst. Geol. y Min. de España, núm. 35.
- RAMIREZ, E. (1971).— *Mapa geológico de España. Escala 1.200.000, Hoja núm. 51. Cáceres*. Inst. Geol. y Min. de España, Madrid.
- RAMIREZ, E. (1974).— *Ensayo de un análisis de posibilidades en mineralizaciones de la provincia de Cáceres*. Bol. Geol. Min., LXXXV, 171-181.
- ROIZ, J.M. (1979).— *La estructura y la sedimentación hercínica, en especial el Precámbrico superior en la región de Ciudad Real, Purtollano*. Tesis, Univ. Complutense de Madrid. Fac. Ciencias Geológicas.
- SAAVEDRA, J.; BLANCO, C.A.; GARCIA, A. y RODRIGUEZ, S. (1975).— *Estudio del granito de Trujillo (Cáceres)*. II Congreso Ibero-Americano de Geología Económica, Buenos Aires IV, 315-340.
- SAAVEDRA, J. y GARCIA SANCHEZ, A. (1976).— *Geología del granito de Albalá (Extremadura Central, España)*. Tecniterrae núm. 14, 10-23, Madrid.
- SAAVEDRA, J. (1977).— *Sobre la presencia de silicatos aluminicos (cordierita, andalucita, silimanita y granate) en granitos de Extremadura Central*. Acta Geol. Hisp., XII, núm. 4-6, 108-112.
- SAN JOSE, M.A. (1971).— *Hoja núm. 60 Villanueva de la Serena*. Esc. 1/200.000, Memoria del Mapa Geológico de España.
- SOS BEYNAT, F. (1962).— *Sobre la tectónica sinclinal en el silúrico de Extremadura*. Rev. Geológica Asturiana, Oviedo, núm. 1-4, 75.
- TUREKIAN, K.K. y WEDPOHL, K.H. (1964).— *Distribution of elements in some majors units of the earth's crust*. Geol. Soc. America Bull 72, 186.
- WINKLER, H. (1970).— *Abolition of metamorphic facies. Introduction to four divisions of metamorphic stage and of a classification based on isograd in common rocks*. N. Jahrbuch F. Mineralogie, Manatshefte.

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DE LA MANGANITA - γ - $MnOOH$ - y LEPIDOCROCITA - γ - $FeOOH$ - MEDIANTE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (D.S.C.)

R. GOMEZ VILLACIEROS, L. HERNAN, J. MORALES y J.L. TIRADO

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba

ABSTRACT.— In the present work, thermal decomposition studies on manganite (γ - $MnOOH$) and lepidocrocite (γ - $FeOOH$) synthetic samples by Differential Scanning Calorimetry (D.S.C.) are exposed.

The main effects in manganite D.S.C. diagrams are two endothermic (placed at 280-290°C and 560-570°C) and one exothermic (at 300-310°C) peaks. The occurrence of Mn_5O_8 and Mn_3O_4 in N_2 atmosphere, β - MnO_2 in O_2 atmosphere, and Mn_5O_8 and β - MnO_2 mixtures with ratios depending on sample texture and crystallinity in air, are corroborated by X-ray diffraction data.

On the other hand, lepidocrocite D.S.C. diagram is characterized by one endothermic (270-275°C) and other exothermic (445-450) peaks of known nature. At the same time, a third weakly exothermic peak (310-330°C) is observed. This effect is caused by a textural evolution of the sample, as X-ray diffraction, electromicroscopy and specific surface data show.

RESUMEN.— En el presente trabajo, se realiza un estudio de la descomposición térmica de muestras sintéticas de manganita (γ - $MnOOH$) y lepidocrocita (γ - $FeOOH$), mediante calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.).

Los principales efectos en los diagramas D.S.C. de la manganita son dos de naturaleza endotérmica (situados a 280-290°C y a 560-570°C) y uno exotérmico (a 300-315°C). La identificación de los intermedios formados por difracción de rayos X confirma la aparición de Mn_5O_8 y Mn_3O_4 en atmósfera de N_2 , γ - MnO_2 en atmósfera de O_2 , y mezclas de Mn_5O_8 y β - MnO_2 en aire, en proporciones que dependen de la textura y cristalinidad de las muestras.

En el caso de la lepidocrocita, el diagrama D.S.C. se caracteriza por la presencia de un efecto endotérmico (270-275°C) y otro exotérmico (445-450°C) de naturaleza conocida. Asimismo, se observa un tercer pico débilmente exotérmico, situado entre 310 y 330°C, cuyo origen se debe a una evolución textural, según ponen de manifiesto los datos de difracción de rayos X, microscopía electrónica y superficie específica.

Introducción

Los oxihidróxidos de Fe y Mn se encuentran

ampliamente distribuidos en suelos y sedimentos bien como partículas discretas o recubriendo la superficie de otros minerales. Dada su importancia, muchos investigadores han estudiado la descomposición térmica de estos sistemas, utilizando como técnica más habitual el análisis térmico diferencial (A.T.D.). Este estudio exhaustivo no conduce a un conocimiento claro y preciso de los procesos que tienen lugar, puesto que basta comparar diferentes diagramas incluidos en algunas revisiones (1) para observar aspectos marcadamente diferentes para un mismo compuesto. En algunos casos, por ejemplo en la descomposición térmica de la lepidocrocita, γ - $FeOOH$, se duda de la significación de pequeños picos exotérmicos presentes en algunos diagramas o se justifican en base a características del equipo instrumental o a propiedades caloríficas de la muestra (1).

Para muestras de manganita, γ - $MnOOH$, han sido publicadas por KULP y PARETTI (2) y MACKENZIE (1) curvas de A.T.D. de muy diferente contenido en cuanto a las reacciones que parecen indicar. En nuestra opinión, el origen de la divergencia observada resulta difícil de justificar, si se tiene en cuenta que en ambos casos las curvas termodiferenciales se han registrado en atmósfera estática de aire. El propio MACKENZIE (1) reconoce la necesidad de investigaciones adicionales del comportamiento térmico de este compuesto, bajo condiciones de trabajo estrictamente controladas y empleando métodos que permitan la caracterización de los productos resultantes de las diferentes reacciones reflejadas en el diagrama.

En el presente trabajo se exponen los primeros resultados obtenidos de un amplio estudio iniciado en el Departamento de Química Inorgánica de Córdoba sobre descomposición térmica de hidróxidos y oxihidróxidos de metales de transición, en el que se incluyen tanto la

cinética de los procesos como la evolución de las características morfológicas, texturales y estructurales de los compuestos formados. La técnica empleada ha sido la calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.), que frente al A.T.D., proporciona resultados cuantitativos al permitir la evaluación del calor de la reacción.

Materiales y métodos experimentales

Las muestras de γ -MnOOH (designadas 1 y 2) se obtuvieron de acuerdo con el método descrito por GIOVANOLI y LEUENBERGER (3). Para la muestra 1 el precipitado obtenido se sometió a reflujo durante 30 horas a 100°C. El difractograma de rayos X del sólido marrón obtenido (figura 1), presenta todas las líneas características de la fase γ -MnOOH. Las únicas reflexiones no asignables a la manganita son muy débiles y sus espaciados pueden corresponder a groutita, α -MnOOH. En el caso de la muestra 2, la única variación en el procedimiento de síntesis consistió en un menor tiempo de calentamiento a reflujo (unas 20 horas). El correspondiente diagrama de difracción presenta las mismas líneas que el anterior, si bien las intensidades son notablemente inferiores.

Las muestras de lepidocrocita, γ -FeOOH (designadas A y B), se sintetizaron según el procedimiento de GIOVANOLI y BRUTSCH (4), empleando oxígeno en lugar de aire como agente oxidante. Los difractogramas de ambas muestras presentan exclusivamente las líneas características de la lepidocrocita, siendo éstas más intensas en el caso de la muestra A. Las diferencias que presentan los cristales al observarlos al microscopio electrónico —los pertenecientes a la muestra B son más transparentes a los electrones, poseen menor grosor, y presentan una superficie de mayor complejidad que los de la muestra A— se deben probablemente a la difícil reproducibilidad de algunas condiciones experimentales del método de síntesis, en particular el mantener constante la temperatura y el pH de la disolución, así como la velocidad de flujo de la corriente de oxígeno utilizada.

Los diagramas de D.S.C. se obtuvieron en un calorímetro diferencial de barrido, Mettler TA 3000, que alcanza una temperatura máxima de 600°C. El aparato va provisto de una unidad básica TC 10 TA Processor para la evaluación y análisis de los picos de la curva termodiferencial. El calibrado se realizó con una muestra de Indio metal. Los valores obtenidos para la temperatura y calor de fusión fueron 156.2°C y 28.2 J/gr respectivamente, en buen acuerdo con los recogidos en tablas termodinámicas (5).

Los diagramas de difracción de rayos X se

obtuvieron con un difractómetro Phillips PW 1130, empleando para el compuesto de Fe radiación $\text{Co K}\alpha$ y filtro de Fe, y para el compuesto de Mn radiación $\text{Cr K}\alpha$ y filtro de V.

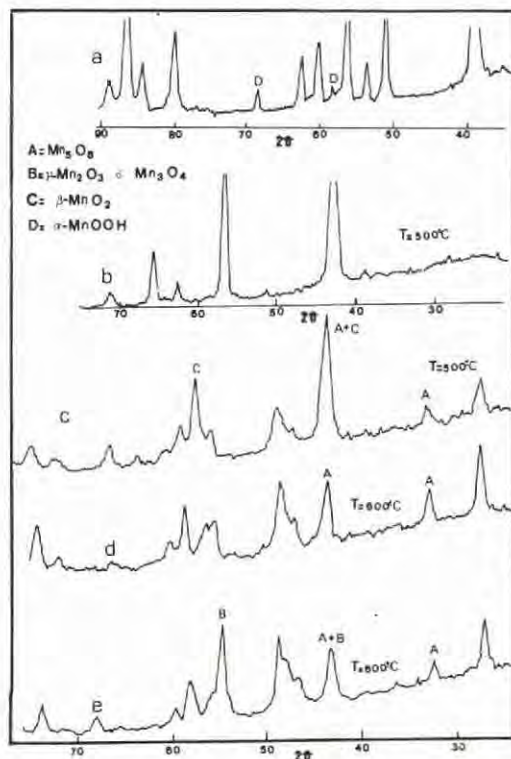


Fig. 1.— Diagramas de polvo de difracción de rayos X de la muestra 1 de manganita: a) original, b) atmósfera de O_2 , c) y d) atmósfera de aire, e) atmósfera de N_2 . Las temperaturas corresponden a la posición en que se ha interrumpido la curva D.S.C.

Las microfotografías electrónicas de las muestras se obtuvieron en un microscopio de transmisión Phillips EM 300. Para preparación de las rejillas, las muestras se disolvieron en acetona mediante un aparato de ultrasonido y se depositaron en rejillas de cobre, cubiertas de una delgada lámina de carbón.

La superficie específica se determinó por el método B.E.T. (6), siendo el adsorbato N_2 , a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77°K). Se utilizó un aparato de vacío en vidrio Pirex, calibrándose los volúmenes muertos con gas helio. Los valores de las presiones se obtuvieron mediante un manómetro digital APR-010 (margen de error: ± 0.1 mbar).

Resultados y discusión

a) Descomposición térmica de la manganita, γ -MnOOH

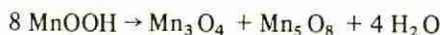
El análisis térmico de las dos muestras de manganita, en diversas condiciones experimentales se ilustra en la figura 2. El diagrama calorimétrico de la muestra 1, realizado en atmósfera de aire (figura 2a), muestra fundamentalmente la presencia de tres efectos energéticos, dos de naturaleza endotérmica, situados a 282 y 563°C y uno exotérmico a 282°C. Datos termogravimétricos (7) indican que el primer efecto endotérmico está asociado a una pérdida de peso resultante del proceso de deshidroxilación.

El diagrama de la muestra 2 (figura 2b), realizado en condiciones experimentales análogas,

se asemeja, en parte, al de la muestra 1, observándose, no obstante, cambios apreciables, tanto en la temperatura de los picos como en los valores de las intensidades respectivas. El pico de naturaleza endotérmica que se sitúa a 238°C, ha sufrido una notable reducción de intensidad, haciéndose en cambio más acusado el pico exotérmico que aparece a 282°C.

En orden a facilitar la interpretación de estos efectos y sus variaciones, se procedió a registrar los diagramas D.S.C. de la muestra 1, en atmósfera de O_2 y N_2 (figura 2c y d respectivamente). Para examinar los compuestos formados en estas reacciones, se programaron experiencias, cortando los diagramas D.S.C. a temperaturas seleccionadas e interpretando la composición de las muestras térmicamente tratadas mediante difracción de rayos X. En la figura 1, se muestran algunos de los difractogramas más significativos encontrados. Aún cuando existe una notable semejanza en los valores numéricos de las intensidades y espaciados de algunos de los posibles compuestos resultantes del proceso de descomposición del oxihidróxido, en particular para los óxidos Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y Mn_5O_8 (tablas de A.S.T.M.: 18-803, 16-154 y 20-718, respectivamente), el análisis detallado de los datos de difracción de rayos X permite obtener algunas conclusiones sobre la naturaleza de los compuestos formados.

Lo más significativo del diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la muestra estudiada en atmósfera de N_2 (figura 1 e), cuya curva D.S.C. presenta únicamente un efecto endotérmico asociado al proceso de deshidroxilación (figura 2 d), es la aparición de un pico a 4.10 Å, assignable exclusivamente al compuesto Mn_5O_8 (8). Puesto que al formarse este compuesto, el manganeso ha sufrido un proceso de oxidación parcial, y dado que la reacción transcurre en ausencia de O_2 , es necesario admitir un proceso paralelo de reducción, que podría conducir a la formación de Mn_3O_4 . El difractograma revela claramente la presencia de este compuesto y, en consecuencia, el pico endotérmico observado en la curva D.S.C. puede asociarse a la reacción:



Estos resultados difieren de los encontrados por SATO et al. (9) al estudiar la descomposición de la γ -MnOOH en atmósfera de N_2 hasta temperaturas de 640°C. Para estos autores, el producto final de la descomposición es el sexquióxido γ - Mn_2O_3 , de estructura tipo C, cuyo difractograma (tabla A.S.T.M. 10-69) difiere marcadamente del diagrama de la figura 1 e. En nuestro caso, la descomposición de la γ -

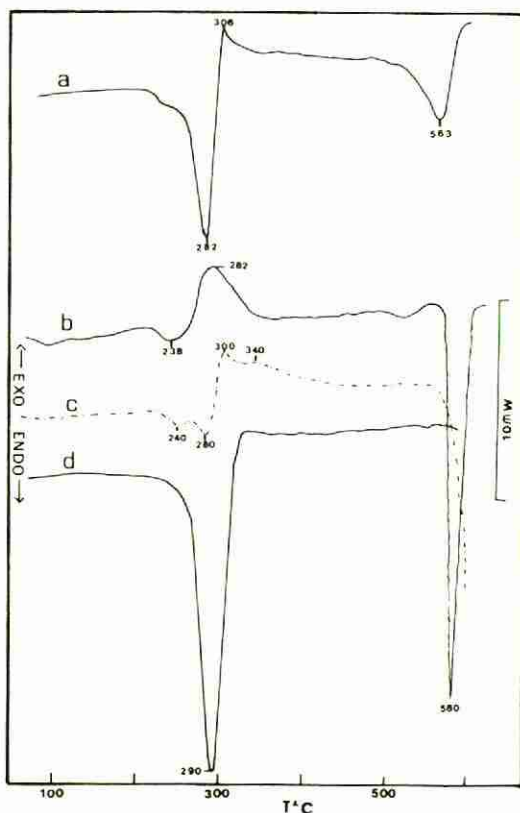


Fig. 2. — Curvas de D.S.C. para muestras de manganita: a) muestra 1, b) muestra 2; ambos diagramas se registraron en atmósfera estática de aire. c) muestra 1, atmósfera de O_2 (velocidad de flujo 110 ml/min), d) muestra 1, atmósfera de N_2 (velocidad de flujo 120 ml/min). En todos los casos, el peso de muestra empleado fue de aproximadamente 9 mgrs.

MnOOH en atmósfera de N_2 parece transcurrir en forma similar a la encontrada recientemente por STONE et al. (7) en vacío, utilizando como técnica de estudio análisis termogravimétrico.

A pesar de la complejidad que parece mostrar el diagrama D.S.C. de la descomposición de la γ -MnOOH realizado en atmósfera dinámica de O_2 (figura 2 c), la única fase observada hasta temperaturas próximas a $600^\circ C$ es β -MnO₂ (pirolusita), no habiéndose encontrado en los difractogramas de muestras procedentes de experiencias D.S.C. cortadas a $270^\circ C$ (posición situada entre el efecto endotérmico y el exotérmico) la formación de intermedios de menor contenido de oxígeno (figura 1 b). La formación de pirolusita por oxidación de γ -MnOOH vía γ -Mn₂O₃, sugerida por SATO et al. (9), no resulta aceptable en base a los resultados obtenidos en el presente trabajo.

A temperaturas próximas a $600^\circ C$ comienza la aparición de un pico de naturaleza fuertemente endotérmica, figura 2 c, que no ha podido registrarse completamente, dada la imposibilidad de alcanzar valores superiores a la citada temperatura con el equipo instrumental utilizado. El difractograma de la muestra que resulta de esta experiencia, además de mostrar una disminución en la intensidad de las líneas asociadas a la fase β -MnO₂, presenta una reflexión situada a 4.10 \AA , únicamente asignable al Mn₅O₈. Estos resultados parecen demostrar que el origen del pico endotérmico está asociado a una liberación de oxígeno de la pirolusita vía la formación de Mn₅O₈, aún cuando otros compuestos de menor contenido de este elemento, vgr. Mn₂O₃, no deben descartarse.

El difractograma de la experiencia D.S.C. de la muestra de manganita 1, realizada en atmósfera estática de aire, después de aparecer el pico exotérmico, figura 1 c, presenta la banda característica del Mn₅O₈, ($d = 2.10 \text{ \AA}$), además de otras asignables solamente a la fase β -MnO₂. En consecuencia, la descomposición de la γ -MnOOH a presiones de oxígeno relativamente bajas, implica la liberación de moléculas de agua y posterior ganancia de oxígeno de la fase gaseosa. En estas condiciones suaves de oxidación, el proceso parece ser más complejo que en atmósfera de O_2 , detectándose la presencia de fases formadas por Mn (III) y Mn (IV).

El origen del pico endotérmico situado entre 500 - $600^\circ C$, que aparece en los diagramas D.S.C. registrados en atmósfera estática de aire puede interpretarse con relativa facilidad del estudio comparativo de los difractogramas c y d de la figura 1. La diferencia más importante entre ambos difractogramas, al producirse el pico endotérmico, radica en un aumento de la inten-

sidad de las líneas asignables a la fase Mn₅O₈ y la desaparición de los picos asociados a la pirolusita. Estos resultados muestran que el citado pico endotérmico es consecuencia de un proceso de descomposición de la fase β -MnO₂, con liberación de oxígeno y transformación en Mn₅O₈. No obstante, a la luz del diagrama d de la figura 1, la formación de otras fases de menor contenido de oxígeno $-\gamma$ -Mn₂O₃, Mn₃O₄—no puede descartarse.

El origen del hombro que se observa junto al pico correspondiente al proceso de pérdida de agua ($T = 245^\circ C$) resulta difícil de precisar a partir de los datos de difracción de rayos X. En este sentido, es interesante anotar que el proceso de deshidroxilación de muestras de γ -MnOOH, supuestamente puras, se desarrolla en dos etapas (7) aún cuando no se ha propuesto ninguna interpretación para el hecho experimental observado. En nuestro caso, es probable que este primer efecto térmico sea debido a la descomposición de la groutita, α -MnOOH, que aparece como impureza en las muestras de γ -MnOOH sintetizadas. La ausencia de líneas en el difractograma de rayos X correspondientes a la fase α -MnOOH de muestras procedentes de experiencias en el calorímetro, cortadas inmediatamente después de aparecer la inflexión, apoyaría esta interpretación. No obstante, no hay que descartar la presencia de grupos hidroxilo unidos al retículo por fuerzas de intensidad ligeramente distinta, al igual que ocurre en otros oxihidróxidos (vgr. goetita, α -FeOOH).

La descomposición de la muestra 2 en aire transcurre de forma ligeramente diferente, no observándose en los difractogramas la presencia de la reflexión de espaciado 4.10 \AA , característica de la fase Mn₅O₈. El único producto de descomposición que claramente se detecta en el intervalo de temperatura 238 y $560^\circ C$ es pirolusita (β -MnO₂). La práctica transformación del compuesto en pirolusita se refleja en el acusado pico endotérmico que se desarrolla entre 570 y $600^\circ C$, y asociado al igual que en la muestra 1 en O_2 . La analogía en los diagramas D.S.C. resulta evidente, aún cuando en la última muestra la descomposición de la pirolusita se registra a temperaturas ligeramente superiores, debido a la mayor presión de oxígeno empleada en la experiencia.

Esta divergencia de comportamiento de ambas muestras de γ -MnOOH frente al proceso de oxidación, reflejada en los diagramas D.S.C., debe asociarse a diferencias en el grado de cristalinidad o en las propiedades de tamaño y textura de las partículas. Las microfotografías electrónicas indican un menor tamaño de los cristales

en forma de agujas de la muestra 2, mostrando por otra parte una superficie de mayor rugosidad que los de la muestra 1. Los valores encontrados para la superficie B.E.T. -26 y $34 \text{ m}^2/\text{g}$ para las muestras 1 y 2, respectivamente—estarían de acuerdo con las características de los cristales observados al microscopio electrónico. Actualmente no disponemos de datos cuantitativos sobre las propiedades de cristalinidad de ambas muestras de $\gamma\text{-MnOOH}$. No obstante, las reflexiones del difractograma de la muestra 1 presentan intensidades notablemente más altas, comportamiento atribuible a una mayor cristalinidad del precipitado.

b) Descomposición térmica de la lepidocrocita, $\gamma\text{-FeOOH}$

En la figura 3 se incluyen los diagramas D.S.C. de las muestras de lepidocrocita A y B. Ambas curvas se registraron en atmósfera estática de aire, empleando pesos de muestra similares y a una velocidad de calentamiento de $8^\circ\text{C}/\text{min}$. Los diagramas se caracterizan por dos claros efectos energéticos. El primer pico, de naturaleza endotérmica, está asociado al proceso de deshidratación de la lepidocrocita y su transformación en maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Puesto que el pico no presenta hombros adicionales, la deshidratación de este oxihidróxido de hierro, en las condiciones experimentales estudiadas, tiene lugar en una única etapa, y en consecuencia, el agua que se pierde se encuentra unida al retículo por el mismo tipo de enlace. Este comportamiento contrasta con el observado para la deshidratación de otros oxihidróxidos de análoga estequiometría (goetita, $\alpha\text{-FeOOH}$ y akaganeita, $\beta\text{-FeOOH}$). Como ejemplo, en la figura 3 se incluye la curva D.S.C. de una muestra de goetita sintética. Además del pico principal, que aparece a 275°C , se observan curvaturas adicionales a 190 , 228 y 250°C , atribuidas por algunos autores a reacciones de deshidroxilación superficial (10). Por otra parte, el fenómeno descrito por MACKENZIE et al. (1) en las curvas A.T.D. de la goetita, consistente en una recuperación del pico endotérmico por encima de la línea de base, lo que significa un débil efecto exotérmico, no se observa en el diagrama D.S.C. de la muestra C (figura 3). En consecuencia, los posibles cambios texturales que puede sufrir la hematites resultante al elevar la temperatura no son detectados por el calorímetro diferencial.

Al elevar la temperatura, la maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sufre un cambio estructural, transformándose en la fase hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este proceso es de naturaleza exotérmica y se desa-

rolla entre 400 y 520°C .

En la tabla I se recogen los valores calculados para los calores de reacción y temperaturas mediante la memoria TC 10 del sistema.

TABLA I

Muestra	Peso (mg)	r. deshidratación		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		ΔH (J/g)	T ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)	T ($^\circ\text{C}$)
A	0.2	270	278	133	459
	0.5	269	274	138	460
	0.2	265	280	130	461
B	0.1	243	272	134	447
	0.2	250	270	136	480

La variabilidad de los datos de la tabla con la historia de la muestra resulta poco acusada, y en el caso de los calores de reacción, las diferencias que se producen se sitúan en el margen de error (5%) que afecta a los datos termoquímicos proporcionados por el calorímetro.

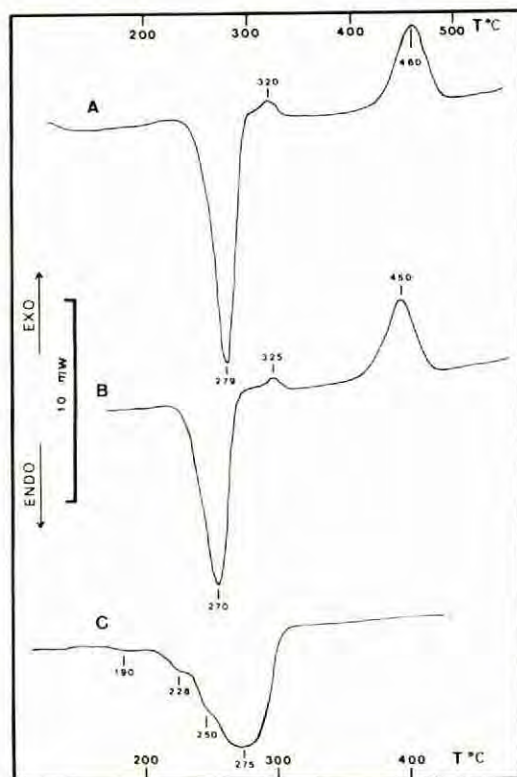


Fig. 3.—Curvas de D.S.C. de las muestras de lepidocrocita A y B. El diagrama C corresponde a una muestra de goetita.

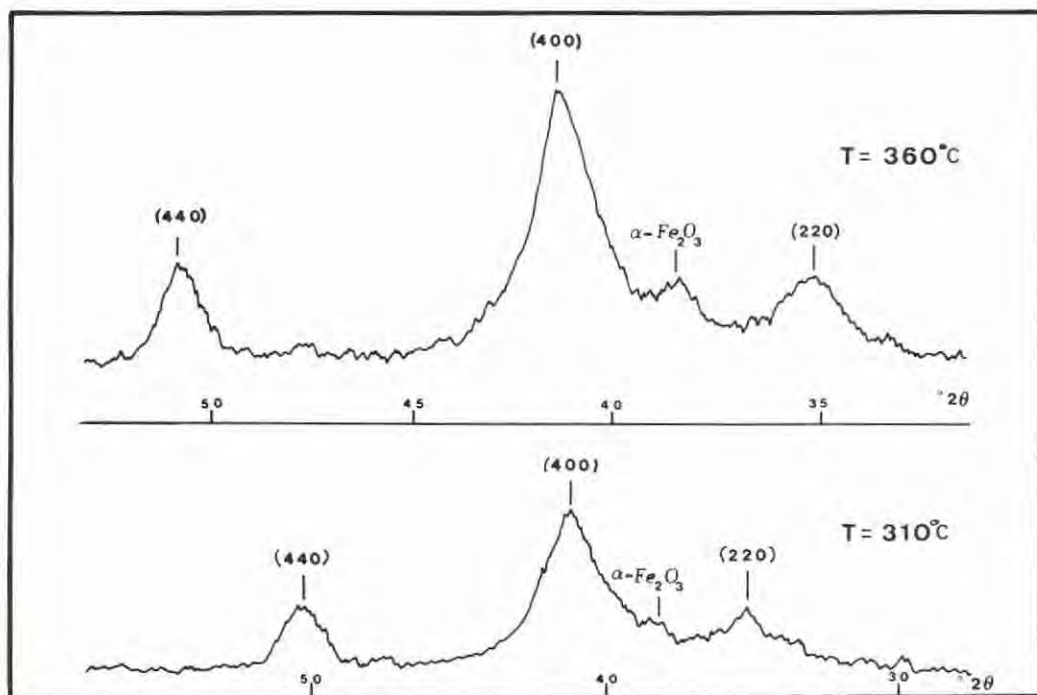


Fig. 4.— Diagramas de polvo de difracción de rayos X de muestras de maghemita procedentes de la deshidratación de la muestra B de lepidocrocita. Las temperaturas corresponden a la posición en la que fue interrumpida la curva.

Desgraciadamente, no se han encontrado en la bibliografía consultada los calores de formación de $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con objeto de evaluar el calor de la reacción de deshidratación y, de este modo, justificar la validez de los datos encontrados en el presente trabajo. El calor de reacción obtenido para la transformación de fase: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sim 136\text{J/g}$), es superior en unos 45 J/g al evaluado por SENNA y col. (11) también mediante la técnica D.S.C. Los únicos datos termodinámicos encontrados en la bibliografía se refieren a la energía libre de formación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, -4656 y -4549 J/g (12). Si aceptamos como válidos estos valores, la variación de energía libre para la transformación resulta ser de -107 J/g . Puesto que la maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, presenta una estructura más desordenada que la hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se produciría una disminución de entropía en el transcurso de la transformación y, en consecuencia, sería de esperar un valor superior a 107 J/g para el calor del cambio de fase.

Además de los dos picos comentados, los cuales aparecen también en los diagramas de A.T.D. de la lepidocrocita publicados (13) (14), las curvas de D.S.C. de la figura 3 presentan un fenómeno energético adicional de naturaleza

débilmente exotérmica que aparece a temperaturas ligeramente superiores al proceso de deshidratación. El valor de la entalpía asociada a este pico resulta ser de aproximadamente 5 J/g de lepidocrocita.

Para interpretar la naturaleza de este pico exotérmico las curvas D.S.C. se interrumpieron antes e inmediatamente después de aparecer el proceso energético, con objeto de obtener muestras para analizar los posibles cambios texturales y estructurales sufridos por el sólido durante la pequeña liberación de calor. Para este estudio se eligió la muestra de lepidocrocita B y las técnicas empleadas fueron: microscopía electrónica, rayos X y medidas de superficie específica.

En la Fig. 4 se incluyen los difractogramas de ambos productos, que pueden interpretarse de acuerdo con la formación de maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. También presentan una débil reflexión a $2,69\text{ \AA}$ que correspondería al plano de máxima intensidad (104) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El aumento que se observa en la intensidad de este plano, una vez registrado el efecto exotérmico, no debe tomarse como origen de este fenómeno, puesto que este aumento es general para todos los planos. Por otra parte, tendría

poca justificación que una determinada cantidad de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se transforme en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperaturas de unos 330°C , y el resto lo haga a temperaturas bastante superiores (pico exotérmico más intenso de la curva D.S.C.).

Los resultados del análisis del ensanchamiento de los planos (220) y (440) parecen indicar que en el transcurso del pico exotérmico se produce un aumento considerable del tamaño de los dominios de difracción coherente (Tabla II), no alterándose, en cambio, de manera apreciable el contenido de microtensiones de los cristales (15).

TABLA II

Condiciones	Superficie específica (m^2/g)	Tamaño dominio de difracción coherente (nm) (\AA)
Muestra original	96	-
Antes del pico ($T=310^\circ\text{C}$)	106	48
Después del pico ($T=360^\circ\text{C}$)	68	81

En la tabla II se han incluido también los valores de la superficie específica (BET), observándose un aumento apreciable de este parámetro al perder el oxihidróxido las moléculas de agua y adquirir la estructura de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Los microcristales de la muestra B sin descomponer, Fig. 5a, de dimensiones aproximadas $3.000\text{ \AA} \times 500\text{ \AA}$, presentan una superficie externa accidentada, con claras hendiduras, características indicativas de la presencia de poros. Estos parecen desarrollarse en dirección paralela a la dimensión de mayor elongación de la partícula y adoptan la forma de rendija (slit-shaped).

Al transformarse la lepidocrocita en maghemita, la forma geométrica de las partículas básicamente no se altera, Fig. 5b, apareciendo, en cambio, un sistema de poros de orientación diferente, y más complejo que el mostrado por los cristales de la muestra sin calentar.

La muestra obtenida después de registrar el pequeño pico exotérmico que aparece en el diagrama D.S.C., Figura 3, presenta una apreciable reducción de la superficie específica (tabla II). Los microcristales mantienen la forma geométrica original, Figura 5c, y no se observan fenómenos apreciables de sinterización. Sin embargo, las fotos del microscopio electrónico, Figura 5c, pone claramente de manifiesto un aumento del tamaño de los poros, siendo difícil precisar, a partir de las imágenes mostradas, sus dimensiones reales, dada la forma irregular que presentan. Este mayor tamaño de los poros que se han formado durante el proceso de deshidratación, sería el responsable de la disminución

observada para la superficie específica así como en los tamaños de los dominios coherentes de difracción (tabla II).

De acuerdo con estos resultados, el débil fenómeno exotérmico mostrado por los diagramas D.S.C. de magnitud aproximada 5 J/g , es-

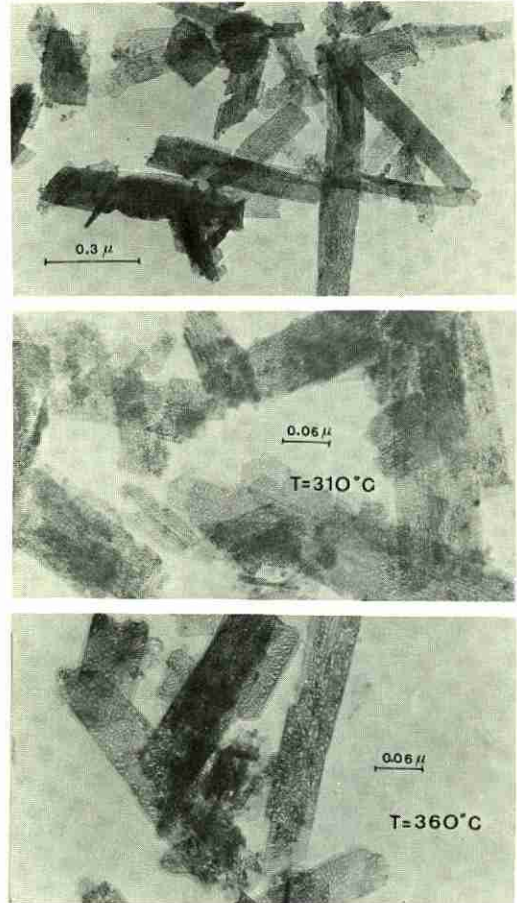


Fig. 5. — Microfotografías electrónicas para a) muestra B de lepidocrocita, b) y c) cristales de maghemita procedentes de experiencias D.S.C. realizadas sobre la muestra B, (las temperaturas de corte de las curvas se indican en las fotografías).

taría asociado a una liberación de energía superficial debida al aumento del tamaño del sistema de poros y a la consiguiente reducción que se produce en la superficie específica.

Agradecimientos.— Los autores desean agradecer las facilidades prestadas por el Dpto. de Edafología de la E.T.S.I.A. de la Universidad de Córdoba, el C.E.B.A.C. de Sevilla y el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Córdoba.

BIBLIOGRAFIA

- R. C. MACKENZIE y G. BERGGREN (1970).— *Differential Thermal Analysis*. Vol. I, Cap. 9. Ed. R.C. Mackenzie. Acad. Press. London.
- J.L. KULP y J.N. PERFETTI (1950).— *Mineralog. Mag.* 29, 239.
- R. GIOVANOLI y U. LEUENBERGER (1969).— *Helvetica Chimica Acta* 29, 233.
- R. GIOVANOLI y R. BRUTSCH (1975).— *Thermochim. Acta* 13, 15.
- Handbook of Chemistry and Physics (1976), 57th Edition.
- S. BRUNAUER, P.H. EMMET y E. TELLER (1939).— *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309.
- J.A. LEE, C.E. NEWNHAM, F.S. STONE y F.L. TYE (1980).— *J. Solid State Chem.* 31, 81.
- H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT y M.J. WAMPETICH (1965).— *Nature* 207, 72.
- M. SATO, K. MATSUKI, M. SUGAWARA y T. ENDO (1973).— *Nippon Kagaku Kaishi* 9, 1655.
- E. PATERSON y R. SWAFFIELD (1980).— *J. Thermal Anal.* 18, 161.
- H. IMAI y M. SENNA (1978).— *J. Appl. Phys.* 49, 4433.
- D. SADIQ y M.W. LINDSAY (1979).— *Colorado State University Experimental Station. Tech. Bull.* 134.
- U. SCHWERTMANN y R.M. TAYLOR (1979).— *Clay Minerals* 14, 285.
- J. SUBRT, F. HANOUSEK, V. ZAPLETAL, J. ZAPLETAL, J. LIPKA y M. HUCL (1981).— *J. Thermal Anal.* 20, 61.
- GOMEZ VILLACIEROS, R. (1982).— Tesis de Licenciatura. Universidad de Córdoba.

EVOLUCION DEL "OXIDO DE HIERRO HIDRATADO" COLOIDAL MEDIANTE CALENTAMIENTO

JUAN CORNEJO y MARIA C. HERMOSIN

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto
C.S.I.C. Apdo. 1052 E.P. Sevilla

ABSTRACT.— A poor crystalline compound similar to the known "protoferrihydrite" has been obtained from a ferric salt. When this compound was subject to thermal treatment the ferrihydrite was produced. If a little higher temperature is applied to the original sample a not well defined hematite is obtained similar to the known as "pseudohematite" or "protohematite". At higher temperature than used before hematite finally was obtained increasing its crystallinity degree with temperature. Those processes were followed by x-ray diffraction, infrared spectroscopy and electron microscopy.

RESUMEN.— Se ha obtenido, por precipitación de una sal férrica, un compuesto de pobre cristalinidad que posee las características de la "protoferrihidrita". Cuando este compuesto se somete a tratamientos térmicos crecientes evoluciona a ferrihidrita, posteriormente a una hematite mal cristalizada, que podría ajustarse a la denominada "pseudohematite" o "protohematite", y finalmente a hematite, cuyo grado de perfección cristalina aumenta conforme se incrementa la temperatura. Estos procesos se han seguido mediante difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica.

Introducción

Los óxidos de hierro hidratados sintéticos o naturales siguen teniendo un gran interés desde el punto de vista de su estructura, propiedades fisicoquímicas y comportamiento térmico. Desde que VAN DER GIESSEN (1966) describió a estos geles como sustancias formadas por partículas muy pequeñas asociadas formando aglomerados, con formas más o menos redondeadas, aspecto algodonoso y carácter parcialmente cristalino, se han realizado diversos trabajos con objeto de obtener mayor información acerca de los mismos. Posteriormente TOWE y BRADLEY (1967) y más tarde CHUKHROV et al. (1971) indicaron que estos geles poseían estructura hexagonal compacta relacionada con la hematite. A este tipo de sustancias CHUKH-

ROV et al. (1971) las denominó "protoferrihidrita", las cuales al dejarlas envejecer se transforman en ferrihidrita, "pseudohematite" y hematite, sucesivamente (TOWE y BRADLEY, 1967; CHUKHROV et al., 1973).

En el presente trabajo se examinan los datos obtenidos al calentar el gel de óxido de hierro hidratado a diferentes temperaturas, correlacionando la información suministrada por los análisis de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica.

Materiales y métodos

A una solución 0,1 M de cloruro férrico (Merck) recién preparada se le añadió una cantidad de hidróxido amónico (r.a.), agitando continuamente, hasta alcanzar un pH final de 8,5. El precipitado formado se dializó con agua destilada hasta eliminación de cloruros, y posteriormente se secó al aire y temperatura ambiente (a). El producto obtenido se calentó durante 24 h al aire a 100 (b), 150 (c), 250 (d) y 350°C (e). Los diagramas de rayos X se obtuvieron, utilizando la técnica de polvo, en un aparato Philips PW 1010 y radiación Cr K α . Los espectros IR se registraron en un aparato Perkin-Elmer 580 B, de doble rayo, utilizando pastillas de las muestras diluidas en KBr. Para el estudio por microscopía electrónica, las muestras se dispersaron por ultrasonido en n-butanol, colocando la suspensión resultante en una malla cubierta de carbón y examinándolas en un aparato Siemens Elmiscope 102.

Resultados y discusión

El "óxido de hierro hidratado" (a) presenta dos bandas a 2,52 y 1,50 Å. Un difractograma de estas características correspondería según CHUKHROV et al. (1973), a la "protoferrihidrita", sustancia considerada como la etapa ini-

cial del proceso de cristalización de la ferrihidrita. Cuando este gel se calienta al aire durante 24 h a 100°C (b), permanecen las dos difracciones fundamentales anteriores, la banda centrada a 2,23 Å se transforma en un pico bien definido y aparecen otras nuevas a 2,46; 1,97 y 1,47. La difracción a 1,97 Å es característica de la ferrihidrita y sirve para diferenciarla de los demás óxidos y oxohidróxidos de hierro.

Si el tratamiento térmico progresa y se somete a la muestra original a 150°C durante 24 h (c), el difractograma correspondiente muestra difracciones de intensidad media a 3,66; 2,68; 2,51; 2,20; 1,83; 1,69 y 1,45 Å típicas de la hematite, aunque indicando por su forma un mal estado de cristalización además de no presentar otras difracciones de la hematite. A un material de estas características se le viene llamando "pseudohematite" (CHUKHROV et al., 1973) o "protohematite" (MACKENZIE y BERGGREN, 1970). Sometiendo la "protoferrihidrita" a un tratamiento de 250°C (d) en las mismas condiciones que las anteriores muestras, se obtiene un difractograma que corresponde perfectamente al de la hematite, siendo aún más intensos los picos cuando la citada muestra se calienta a 350°C (e). Los difractogramas correspondientes se encuentran recogidos en la figura 1.

Los espectros infrarrojos del gel y de sus productos tras los correspondientes tratamientos térmicos se presentan en la figura 2. Para el gel sin calentar (a), el espectro IR muestra absorciones a 1.620 cm^{-1} y una amplia banda a 3.390 cm^{-1} debido a las vibraciones "bending"

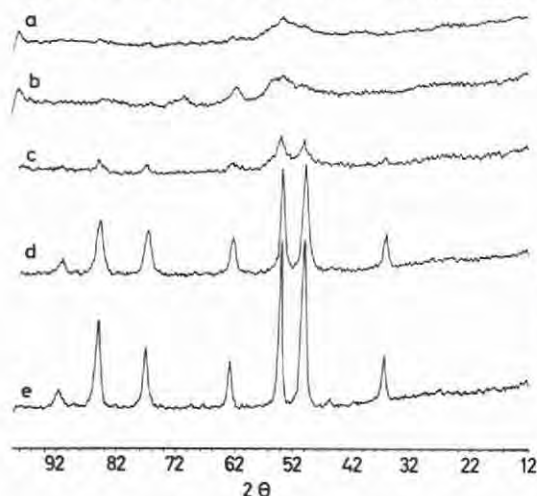


Fig. 1.— Diagramas de rayos X del "óxido de hierro hidratado"; a) 25, b) 100, c) 150, d) 250, e) 350°C.

y "stretching" del HOH, respectivamente, indicando la existencia de agua molecular unidas por enlaces de hidrógeno. La ausencia de bandas en la región 600-1.100 cm^{-1} confirma que no existen impurezas de otros oxohidróxidos de hierro, que sí las presentan. Por otro lado, la banda centrada a 580 cm^{-1} sugiere la existencia de una ordenación hexagonal compacta similar a la de la hematite, aunque de menor orden cristalino, como sugiere la anchura de la misma; este tipo de espectro sería el asignable a la "protoferrihidrita". Después de calentar la muestra (a) a 100°C (muestra b), las bandas permanecen prácticamente invariables, sólo se aprecia una mejor definición de las mismas, especialmente las de 470 y 570 cm^{-1} , lo que indica la aparición de una fase más ordenada, que puede adscribirse a la ferrihidrita. Según CHUKHROV (1973), los espectros IR de la "protoferrihidrita" y de la ferrihidrita son idénticos, y efectivamente las diferencias que se encuentran en este trabajo no son ostensibles, por lo que por sí mismos los espectros IR no sirven para identificar estas dos "variedades". La figura 2c muestra un espectro IR que podría identificar a una sustancia de características intermedias entre la ferrihidrita (figura 2b) y la hematite (figura 2d), aunque más parecido a esta última. Este tipo de sustancia ha sido denominado en la bibliografía como "pseudohematite" (CHUKHROV, 1973) o "protohematite" (MACKENZIE y BERGGREN, 1970, y YARIV y MENDELOVICI, 1979). Cuando el gel obtenido originalmente se calienta a 250°C, se obtiene una sustancia cuyo espectro IR (figura 2e) coincide con el de la hematite, siendo las bandas más agudas y mejor definidas si el calentamiento se realiza a 350°C, lo que indica una mejor cristalinidad del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

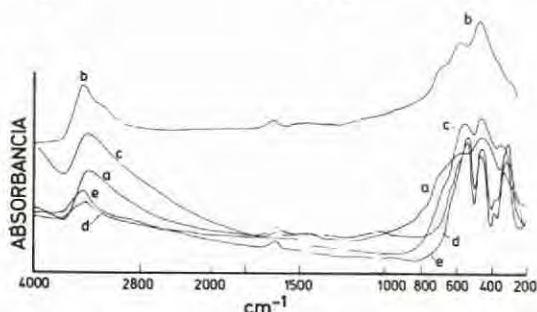
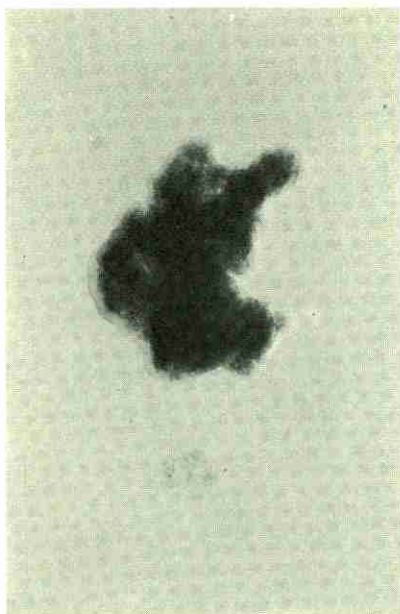


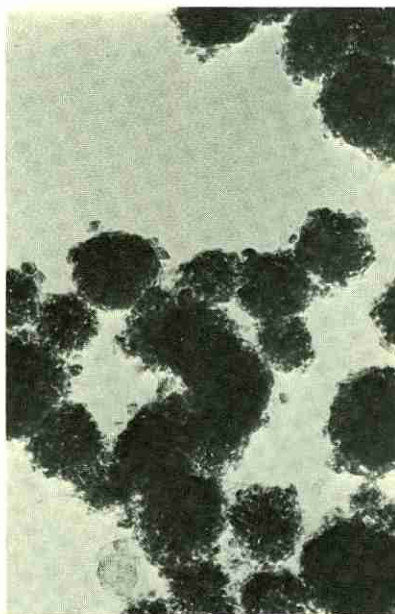
Fig. 2.— Espectros IR del "óxido de hierro hidratado"; a) 25, b) 100, c) 150, d) 250, e) 350°C.

Las figuras 3a, b, c, d y e, muestran microfotografías electrónicas de las muestras estudiadas. En la figura 3a se observa la existencia

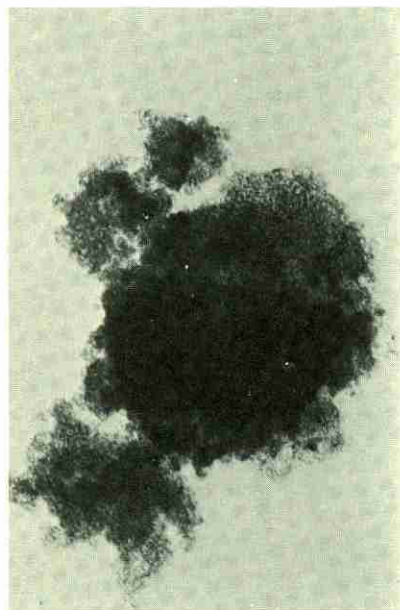
a)



b)



c)



d)

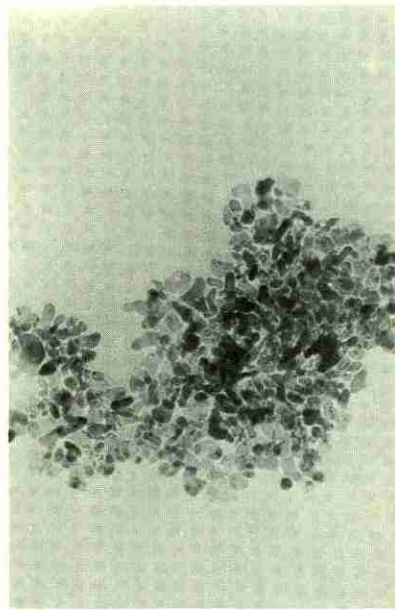


Fig. 3. – Microfotografías electrónicas de las muestras a), b), c), d) descritas en el texto, x 100.000.

e)



Fig. 3.— Microfotografía electrónica de la muestra e), descrita en el texto, x 100.000.

de un aglomerado formado por pequeñas partículas. En el agregado parece observarse distintos grados de condensación de las partículas en el gel, poseyendo éstas una morfología esférica similar a la mostrada por TOWE y BRADLEY (1967). Esta estructura se advierte mejor en la figura 3b, correspondiente a la ferrihidrita en la que los aglomerados adoptan formas más o menos redondeadas y se ve que están formados por condensación de partículas muy pequeñas, de tamaño alrededor de 100 Å de diámetro. La microfotografía de la figura 3c muestra aún el carácter de aglomerado de partículas, aunque éstas pueden distinguirse individualmente, indicando una mejor organización cristalina, siendo su forma y tamaño similar a las fases anteriores. No obstante, cuando se observa la muestra calentada a 250°C (figura 3d), ya se puede distinguir una distribución de cristalitos con dife-

rentes tamaños y formas indicando la presencia de una sustancia cristalina, que cuando se calienta a 350°C (figura 3e) aumenta de tamaño por crecimiento de los cristales y, probablemente, por soldadura de varios más pequeños.

Los nombres "protoferrihidrita" y "pseudohematite" o "protohematite" se han entrecomezado debido a que ninguno de los nombres ha sido reconocido como para designar unas variedades minerales definidas. El primero no es fácilmente distinguible de la ferrihidrita, ya que sus espectros IR y microfotografías electrónicas son prácticamente idénticos. Sólo el difractograma de rayos X de la ferrihidrita presenta una difracción a 1,97 Å que lo diferencia de la llamada "protoferrihidrita". Por otro lado, la "pseudohematite" o "protohematite" presenta un espectro IR y un difractograma de rayos X muy parecido a la hematite. Cuando la geotita se calienta a 200-250°C se obtiene una hematite defectuosa desde el punto de vista cristalino (RENDON et al., 1980, 1983) cuyo espectro IR y diagrama de rayos X, son similares a los de la denominada "protohematite". En relación con lo anteriormente expuesto, RENDON y SERNA (1981) han conseguido obtener espectros IR distintos de hematites formadas por calentamiento a distintas temperaturas, y previamente identificadas por rayos X. Estas diferencias fueron atribuidas y correlacionadas con variaciones del tamaño y forma de las partículas. Parece pues, que las denominaciones "protoferrihidrita" y "pseudohematite" o "protohematite" deberían designar no una variedad cristalina distinta de la ferrihidrita o hematite, respectivamente, sino una situación amplia de formación de estas dos últimas sustancias, y que pueden encontrarse cuando se sintetizan estos minerales por distintos procedimientos así como en la naturaleza.

En resumen, los resultados presentados indican la formación de una variedad de oxihidróxido de hierro, la ferrihidrita, tras el tratamiento térmico a 100°C de un gel, que podría considerarse una ferrihidrita defectuosa, desde el punto de vista cristalino, que cuando se calienta a 150°C pasa por una situación próxima a la hematite, para formarse ésta a 250°C y a temperaturas superiores.

BIBLIOGRAFIA

CHUKHROV, F.V.; ZVYAGIN, B.B.; GORSHKOV, A.I.; ERMILOVA, L.P. and RUDNITSKAYA, E.S. (1971).— *Towe-Bradley's phase, a product of hypergenesis alteration of ores*. Izv. Akad. Nauk. SSSR (Sec. Geol.), n^o 1, 3-13.

CHUKHROV, F.V.; ZVYAGIN, B.B.; GORSHKOV, A.I.; ERMILOVA, L.P. and RUDNITSKAYA, E.S. (1973).— *New data of iron oxides in the weathering zone*. Proc. Int. Clay Conf. 1972. Madrid. (Ed. J.M. Serratos), 333-341.

- MACKENZIE, R.C. and BERGGREN, G. (1970).— *Differential Thermal Analysis*. (Ed. R. C. Mackenzie). Vol. 1, Cap. 9, 271-302. Academic Press, London.
- RENDON, J.L.; CORNEJO, J. and ARAMBARRI, P. (1980).— *The effect of heating on the surface area of goethite: microporosity evolution*. 4'th Meeting Europ. Clay Groups. 1980. Freising (FRG) (Ed. E. Murad), 115-116.
- RENDON, J.L.; CORNEJO, J.; ARAMBARRI, P. and SERNA, C.J. (1983).— *Pore structure of thermally treated Goethite (α -FeOOH)*. J. Colloid Interface Sci. 92, 508-516.
- RENDON, J.L. and SERNA, C.J. (1981).— *IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape*. Clay Miner. 16, 375-381.
- TOWE, K.H. and BRADLEY, W.F. (1967).— *Mineralogical constitution of colloidal "Hydrous Ferric Oxides"*. J. Colloid Interface Sci. 24, 384-392.
- VAN DER GIESSEN, A.A. (1966).— *The structure of iron (III) oxide-hydrate gels*. J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2155-2159.
- YARIV, S.H. and MENDELOVICI, E. (1979).— *The effect of degree of crystallinity on the infrared spectrum of hematite*. Appl. Spectrosc. 33, 410-411.

EFFECTO DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO EN VACIO EN LA EVOLUCION DE LA POROSIDAD DE LA GOETHITA

JUAN CORNEJO, PABLO DE ARAMBARRI y MARIA C. HERMOSIN

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. C.S.I.C.
Apartado 1052 EP. Sevilla

ABSTRACT.— The surface properties of hematite (α -Fe₂O₃) obtained through thermal decomposition of goethite (α -FeOOH) are different depending on temperature and atmosphere used. Effects of heating time of goethite under vacuum and 200°C on its textural properties have been studied. The BET surface area increased with heating time mainly due to the contribution of microporosity (t-method) because no change in external surface was observed. This process may be related to the dehydration mechanism.

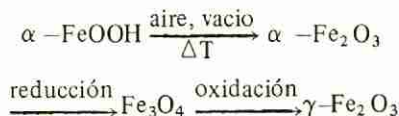
RESUMEN.— Las propiedades superficiales de la hematite (α -Fe₂O₃) obtenida por descomposición térmica de la goethita (α -FeOOH), varían según la temperatura y atmósfera utilizada. Se ha estudiado la influencia del tiempo de calentamiento de la goethita en vacío a 200°C, en el desarrollo superficial del sólido resultante. Al aumentar el tiempo de calentamiento se comprueba un aumento de la superficie específica, medida por el método BET, a expensas del incremento debido a microporos, calculado por el método t, permaneciendo la superficie externa constante. Este proceso parece estar relacionado con el mecanismo de deshidratación.

Introducción

La goethita es la variedad de los compuestos de hierro más frecuentes en los suelos, siendo además la más estable termodinámicamente bajo la mayoría de las condiciones del suelo. No obstante, en los suelos de climas cálidos es la hematite la forma más estable y común.

La transformación de goethita (α -FeOOH) en hematite (α -Fe₂O₃) puede realizarse por diversos procedimientos, como descomposición térmica (FRANCOMBRE y ROOKSBY, 1959; RENDON et al., 1978), molienda (RENDON et al., 1983a) y naturalmente en el suelo (SCHWERTMANN y TAYLOR, 1977). El proceso más conocido es el de la transformación térmica, pudiéndose obtener hematite con diferentes propiedades superficiales dependiendo de la temperatura a que se realice.

Además de la temperatura a la que tiene lugar el proceso, la atmósfera en que tiene lugar puede jugar un papel importante en la transformación, así, por ejemplo:



Limitándonos a la primera etapa de las transformaciones anteriores, es posible que el tiempo que dure el tratamiento térmico pueda influir en el desarrollo superficial de la hematite obtenida.

En el presente trabajo se muestra la influencia del tiempo de calentamiento de la goethita a 200°C y en vacío (presiones inferiores a 10⁻⁴ mmHg) en el desarrollo superficial del sólido resultante, observándose también éste por debajo y por encima de la citada temperatura.

Materiales y métodos

La goethita utilizada ha sido obtenida por el método de ATKINSON et al. (1967), siendo de gran pureza y cristalinidad, como mostró su difractograma de rayos X.

Las muestras descompuestas térmicamente se obtuvieron calentando la goethita original en vacío a diferentes temperaturas durante 2 h y a 200°C durante diferentes períodos de tiempo (2,4 y 8 h). Se ha escogido esta temperatura porque RENDON et al. (1980) han comprobado que entre 200-250°C la goethita muestra su mayor desarrollo superficial, debido a la presencia de microporos.

Los difractogramas de rayos X de la muestra original y de las descompuestas se realizaron en un aparato Philips PW 1010, utilizando radiación Cr K α , y la técnica de polvo.

TABLA I
Parámetros texturales de diversas muestras de α -FeOOH deshidratadas

Muestra	Tratamiento		S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Constante C de BET	$S_t (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$			V_{mp} $\text{ml}(\text{liq}) \text{g}^{-1}$	d_b A	d_o
	$^{\circ}\text{C}$	hr			Total	Externa	Microp			
a	25	2	32,0	120	31,8	-	-	-	-	-
b	150	2	40,0	138	41,5	-	-	-	-	-
c	200	2	64,2	250	63,6	37,2	26,4	0,0118	0,89	1,78
d	200	4	86,1	432	87,4	39,4	48,0	0,0202	0,84	1,68
e	200	8	95,3	409	98,2	40,3	57,9	0,0231	0,79	1,59
f	300	2	70,5	109	71,0	-	-	-	-	-
g	600	2	25,6	115	25,1	-	-	-	-	-

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (99,9% de pureza) se obtuvieron en un sistema volumétrico convencional, a presiones inferiores a 10^{-4} mm de Hg, utilizando baño de nitrógeno líquido (77°K). La superficie específica se calculó utilizando el método BET (BRUNAUER et al., 1938) y la representación t (LIPPENS y DE BOER, 1965), siendo este último usado también para el cálculo de la microporosidad.

Resultados y discusión

Es conocido que la transformación de α -FeOOH en α -Fe₂O₃ tiene lugar cuando se calienta la muestra al aire a temperaturas 250°C (FRANCOMBE y ROOKSBY, 1959; RENDON et al., 1978; RENDON et al., 1983b), obteniéndose hematite con estructura cada vez más ordenada conforme aumenta la temperatura. Cuando la transformación térmica se realiza en vacío se observa que ésta tiene lugar a temperaturas similares o ligeramente inferiores que en aire, lo que podría justificarse al forzar el vacío el proceso de deshidratación de la goethita. Por otro lado, se ha querido estudiar el posible efecto que en la textura de la muestra original causarían un tratamiento más prolongado que el standard (2 hr), a la misma temperatura y en vacío.

La estructura cristalina de las muestras estudiadas (Tabla I) se examinaron mediante los correspondientes difractogramas de rayos X, mostrados en la figura 1. Se comprueba que las difracciones de la muestra a corresponden a la α -FeOOH (SMITH, 1962). Cuando se calienta la muestra a 150°C durante 2 hr (b) el difrac-

tograma correspondiente muestra una disminución de las intensidades de los picos de la goethita, mientras que a 200°C , 2 hr, (c) además aparecen otros, aunque mal definidos, que corresponden a la hematite. Este hecho se confirma aún mejor en la muestra d, calentada a 200°C durante 4 hr. Si la goethita original (a) se someta a 200°C durante 8 hr (e) desaparecen la mayoría de las difracciones de ésta, apareciendo simultáneamente los picos más característicos de la hematite. Esto indica que los ejes a, b y c de la celda de goethita se transforman, mediante una reacción topotáctica, en las direcciones c, a y (1 $\bar{1}$ 0) de la celda de hematite, respectivamente, si bien la ordenación del Fe³⁺ es incompleta y, por tanto, a esta temperatura aún no se ha conseguido una red totalmente desarrollada lo que va ocurriendo, como se dijo anteriormente, a temperaturas superiores, 300°C , 2 hr (figura 1f), y sobre todo a 600°C , 2 h (figura 1g).

A la vista de los resultados expuestos anteriormente, es de suponer que la superficie específica y porosidad de la goethita sometida a los tratamientos descritos hayan experimentado unos cambios notables. La figura 2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras a-g. Estas isotermas pertenecen al tipo II de acuerdo con la clasificación BDDT (BRUNAUER et al., 1940), no mostrando histeresis incluso a altas presiones relativas. Este es un hecho diferente del observado con otras muestras de goethita, obtenidas por otros procedimientos (RENDON et al., 1983b). Por otro lado, se observa que las isotermas se mueven hacia arriba conforme progresa el tratamiento térmico y el tiempo del mismo, lo que es de-

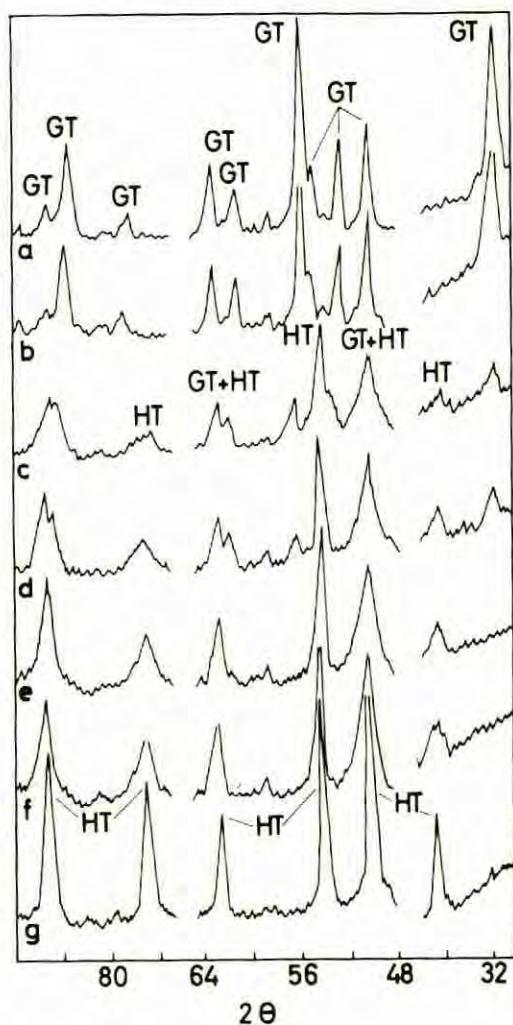


Fig. 1.— Diagramas de rayos X de las muestras de goetita, a) 25/2, b) 150/2, c) 200/2, d) 200/4, e) 200/8, f) 300/2, g) 600/2.

bido al aumento de la superficie, mientras que a altas temperaturas (figura 2g), las isotermas se mueven a regiones más bajas, debido a todo lo contrario (columna 3, Tabla I). Para esclarecer el fenómeno anteriormente descrito se ha determinado el tipo de porosidad de las muestras estudiadas, para lo cual se han construido las representaciones t (LIPPENS y DE BOER, 1965) de las mismas.

Las representaciones t se muestran en la figura 3. Para construir estas representaciones se ha obtenido el valor de t (espesor estadístico de la capa absorbida de N_2 , en la superficie no porosa de referencia) de las isotermas standard, calculadas por LECLOUX y PIRARD (1979)

para diferentes parámetros de la constante C de la ecuación BET. Como puede verse en la figura 3, se obtiene dos tramos rectos para las muestras c, d y e, mientras que para las muestras a, b, f y g, sólo se obtiene una línea recta que pasa por el origen. La intersección en las representaciones compuestas por dos líneas rectas se encuentran aproximadamente a 0,45 nm, independientemente del tipo de tratamiento. Ello indica la presencia de microporos de aproximadamente idéntico tamaño para estas muestras. En los casos en que la representación t correspondiente da origen a una línea recta que pasa por el origen, indica ausencia de microporosidad.

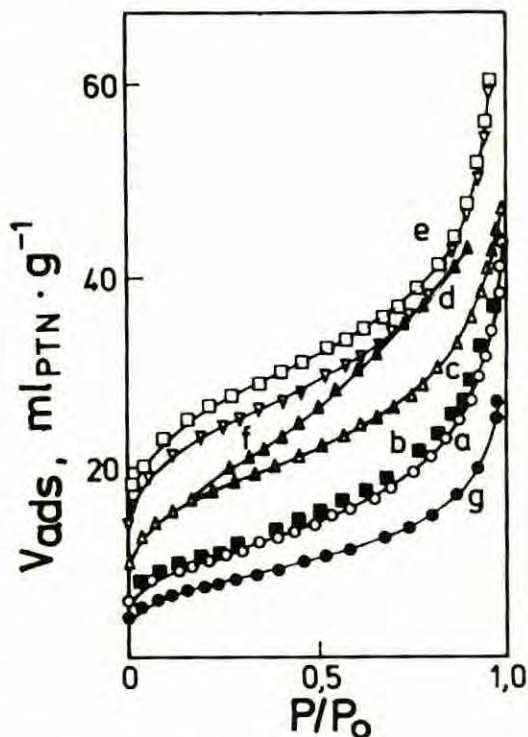


Fig. 2.— Isotermas de absorción de N_2 sobre goetita, a) 25/2, b) 150/2, c) 200/2, d) 200/4, e) 200/8, f) 300/2, g) 600/2.

Las áreas superficiales obtenidas por el método BET, S_{BET} , y el método t , S_t , (Tabla I) son muy parecidas, lo que indica que las isotermas standard escogidas son correctas.

El cálculo de la superficie total S_T y del área externa S_{ex} , se obtuvo de las pendientes del tramo de recta inicial que pasa por el origen, y de la final, después de la intersección, respectivamente. El volumen de microporos, V_{mp} se

determina extrapolando la recta de menor pendiente con la ordenada de la presentación t. Estos valores se muestran en la Tabla I, junto a los de S_{mp} , calculados como diferencia entre S_{BET} y S_{ex} . Comparando estos valores se comprueba que la formación de microporos no afecta fundamentalmente a la superficie externa.

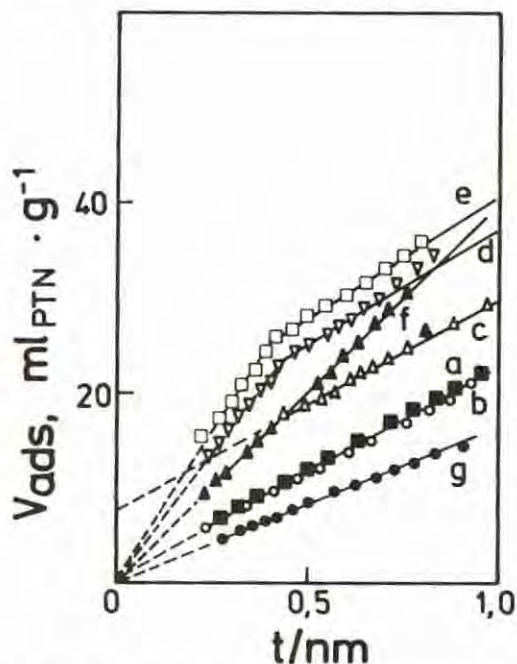


Fig. 3.— Representaciones t, de las muestras estudiadas. Véase figuras 1 y 2.

La forma de los microporos podríamos reducirla, a efectos de discusión, a las dos más frecuentes: cilíndrica y en forma de rendija. Como se ha dicho anteriormente, sea cual fuere la forma de los mismos, el tamaño es prácticamente uniforme, ya que el espesor de capas adsorbido es prácticamente el mismo, 4,5 nm, obtenido de

la intersección de las rectas correspondientes en la representación t. Así pues, y utilizando las conocidas expresiones

$$d_s = \frac{2V_{mp}}{S_{mp}} \quad \text{y} \quad d_c = \frac{4V_{mp}}{S_{mp}}$$

para el cálculo de la anchura del poro en caso de rendija (d_s) y cilíndrico (d_c), se han calculado los valores que se recogen en la Tabla I, observándose que el valor medio de la mitad de la anchura de poro en forma de rendija, en las muestras que lo contienen (0,42 nm) coincide bastante bien con el valor de t que resulta de la intersección de las rectas de la figura 3. Ello indica claramente que la forma de estos microporos es la denominada de rendija (slit-shaped).

A la vista de las consideraciones expuestas y los resultados mostrados en la Tabla I, podemos deducir como en otros trabajos previamente publicados (RENDON et al., 1980, 1983b) aunque se trata de una goetita distinta, que la superficie aumenta conforme se incrementa la temperatura, hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual disminuye. El máximo aludido (en el presente estudio a 200°C y 8 hr de tratamiento) coincide normalmente con la transición goetita-hematite. No obstante, es de señalar que el aumento de superficie total es debido a la presencia de microporos y que el incremento de aquella se realiza exclusivamente a expensas del aumento de los citados microporos y no de la superficie externa. Además, el porcentaje de microporos aumenta con el tiempo de calentamiento bajo vacío, a la misma temperatura, lo que induce a pensar en una eliminación lenta y progresiva de agua desde el interior de la red hacia el exterior, probablemente mediante un mecanismo de difusión (CORNEJO y RENDON, 1981) con la consiguiente creación de microporos, los cuales desaparecen a temperaturas más altas, al unirse entre ellos y formar parte de la superficie externa, con la consiguiente disminución de la superficie total.

BIBLIOGRAFIA

- ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M. and QUIRK, J.P. (1967).— *Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface*. *J. Phys. Chem.* 71, 550-558.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. and TELLER, E. (1938).— *Adsorption of gases in multi-molecular layers*. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E. and TELLER, E. (1940).— *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.
- CORNEJO, J. y RENDON, J.L. (1981).— *Estudio comparativo de diversos mecanismos de deshidratación de goetita*. *Soc. Esp. Minerología*. Vol. ex. 2, 75-80.
- FRANCOMBE, M.H. and ROOKSBY, H.P. (1959).— *Structure and transformations effected by the dehydration of diaspor, goethite and delta ferric oxide*. *Clay Miner. Bull.* 4, 1-14.

- LECLOUX, A. and PIRARD, J.P. (1979).— *The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids.* J. Colloid Interface Sci. 70, 265-281.
- LIPPENS, B.C. and DE BOER, J.H. (1965).— *Studies on pore systems in catalysts. V The t-method.* J. Catalysis. 4, 319-323.
- RENDON, J.L.; CORNEJO, J. y ARAMBARRI, P. (1978).— *Influencia del tratamiento térmico en el área superficial de óxidos de hierro.* 75 Aniv. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. (Simp. Química Agrícola). Madrid. 73-74.
- RENDON, J.L.; CORNEJO, J. and ARAMBARRI, P. (1983a).— *Grinding-induced effects on goethite (α -FeOOH).* J. Colloid Interface Sci. 94, 546-551.
- RENDON, J.L.; CORNEJO, J.; ARAMBARRI, P. and SERNA, C.J. (1983).— *Pore structure of thermally treated Goethite (α -FeOOH).* J. Colloid Interface Sci. 92, 508-516.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M. (1977).— *Minerals in Soil Environments.* (Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed). Cap. V, 145-180. Soil. Soc. Am. Madison. USA.
- SMITH, J.V. (1962).— *Index to the X-Ray Powder Data File, ASTM.* (Ed. J.V. Smith).

ESTADO ESTRUCTURAL Y GEOTERMOMETRIA DE LOS FELDESPATOS ALCALINOS DEL GRANITO DE AYA EN EL SECTOR DE ENDARA (NAVARRA)

GIL, P.P.; PESQUERA, A.; VELASCO, F.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias
Universidad del País Vasco. Apartado 644. Bilbao

ABSTRACT.— The composition of twelve samples of K-feldspars and plagioclases belonging to the granitic stock of "Peña de Aya" (Endara Sector) is calculated by XRD and optical methods (universal stage) in order to apply the Stormer's geothermometer. Before this application the K-feldspars structural state has been determined.

The average composition in albite of the alkali feldspars is about Ab_{24} for the two facies studied, and their structural state is maximum microcline for the acid facies and medium microcline for the intermediate facies. The plagioclases are zoned and only the external zones, whose average compositions are Ab_{76} to Ab_{93} , have been used to the geothermometer application.

The temperature values obtained for the feldspars of the intermediate facies is $624^{\circ}C$ and for those of the acid facies $538^{\circ}C-600^{\circ}C$.

RESUMEN.— Se ha calculado la composición de los feldespatos potásicos y plagioclasas de 12 muestras graníticas pertenecientes al Stock Granítico de Peñas de Aya, en el Sector de Endara, con el objeto de aplicar el geotermómetro de Stormer. Las composiciones han sido determinadas por difracción de rayos-X para los feldespatos potásicos, y con platina universal en las plagioclasas. Para aplicar este geotermómetro ha sido necesario determinar previamente el estado estructural del feldespato potásico.

Los feldespatos alcalinos dan una composición media, en albita, de aproximadamente un 24% para las muestras de las dos facies estudiadas, y su estado estructural es de microclina máxima para las facies ácidas y de microclina intermedia para las intermedias. Las plagioclasas aparecen zonadas, teniendo en cuenta, para la aplicación del geotermómetro, sólo la composición de las zonas de borde cuyas composiciones medias están comprendidas entre 76% y 93% en albita.

Las temperaturas obtenidas son de $642^{\circ}C$ para los feldespatos de la facies intermedia y de $538^{\circ}C$ a $600^{\circ}C$ para los de la facies ácida.

Introducción

El estudio de la composición y del estado

estructural de los feldespatos alcalinos es de gran importancia por las implicaciones geológicas que conlleva. A partir de BARTH (1934, 1951), quien estableció un termómetro geológico en base a la distribución de albita entre dos feldespatos coexistentes se han realizado numerosos trabajos en este sentido, (SMITH, 1974; STORMER, 1975; WHITNEY y STORMER, 1977a y 1977b; PARSONS, 1978; VOGEL y WIDMAYER, 1979 y otros).

El objeto del presente trabajo es determinar la temperatura de formación de los feldespatos alcalinos existentes en una serie de muestras del sector centro-oriental del Granito de Aya. No obstante datos petrográficos, como la presencia de pertitas "patch" (en manchas), revelan la existencia de fenómenos tardíos que de algún modo van a quedar reflejados en las temperaturas obtenidas.

Descripción general del Macizo Granítico de Aya-Sector de Endara

La zona meridional del Granito de Aya ocupa parte de las provincias de Navarra y Guipúzcoa, situándose su extremo septentrional en territorio francés. Presenta una forma ovalada, con elongación según una dirección NNE, con una extensión cartográfica menor de 100 Km^2 (figura 1). Intruye en materiales carboníferos del Macizo Paleozoico de Cinco Villas en los cuales produce una estrecha aureola de metamorfismo de contacto (CAMPOS, 1976).

En el Sector de Endara, situado en la parte centro-oriental del Stock de Peñas de Aya se pueden diferenciar tres facies petrográficas: facies ácida, facies intermedia y facies básica.

La facies ácida ocupa la parte más externa del stock y está formada por leucogranitos y granitos con biotita que presentan texturas heterogranulares subautomorfas que localmente

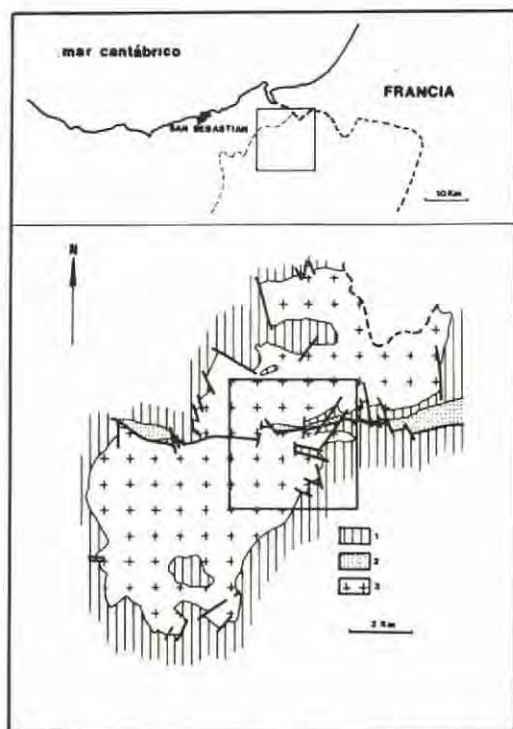


Fig. 1.— Mapa geológico esquemático del granito de Aya. En el recuadro se indica el Sector de Endara.

se pueden hacer porfídicas. El feldespato alcalino que aparece en estas rocas es siempre pertítico y se encuentra formando cristales automorfos o subautomorfos que pueden alcanzar hasta 1 cm de longitud.

La facies intermedia se extiende irregularmente entre la ácida y la básica. Está formada por granitos con hornblenda, granodioritas y localmente por tonalitas. Las texturas que aparecen son subautomorfos heterogranulares de grano fino a medio. El feldespato alcalino es, como en el caso de la facies ácida, pertítico y su tamaño de grano oscila entre fino y grueso.

La facies básica aparece en las zonas más intermedias del stock y presenta una textura subautomorfa. Está formada por cuarzogabros y gabros de colores oscuros y grano fino, siendo la plagioclasa el componente mayoritario aunque la fracción melanocrática es bastante importante. En algunos casos se pueden encontrar pequeños granos de cuarzo y de feldespato alcalino con carácter intersticial.

Métodos analíticos

Los feldespatos alcalinos de las muestras es-

tudiadas han sido separados a mano, tiñéndose las rocas, previamente, con cobaltinitrito sódico.

La triclinicidad y el estado estructural de los feldespatos fue obtenida a partir de espectros de difracción de rayos-X usando muestras sin homogeneizar. De estas muestras se tomó una fracción que fue homogeneizada en crisol de platino tapado a 1.050°C durante 24 h, con objeto de estudiar la composición. La radiación usada fue $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) usando monocromador.

El estado estructural de los feldespatos potásicos ha sido determinado por el método de WRIGHT (1968), usando las reflexiones $2\theta_{204}$, $2\theta_{060}$, $2\theta_{201}$ para $\text{CuK}\alpha$.

La proporción de fase potásica en las microclinas ha sido calculada, a partir de muestras homogeneizadas, utilizando los métodos de JONES et al. (1969) y PARSONS (1968), a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{Or} = 163,761 - 88,495 (2\theta_{201} \text{ del } \text{FdK} - 2\theta_{101} \text{ del } \text{BrO}_3\text{K})$$

$$\% \text{Or} = 465,5 \times d_{201} (\text{Å}) - 1.877,5$$

El bromato potásico utilizado como patrón debe ser previamente calibrado con SiO_2 . El porcentaje de ortosa considerado es la media de los valores obtenidos por estos dos métodos.

La composición en anortita de las lamelas pertíticas ha sido calculada por métodos difractométricos (SMITH y GAY, 1958), a pesar de los inconvenientes que presenta el medir amplios picos de difracción. Sin embargo, las determinaciones ópticas del contenido en anortita en las pertitas en manchas, están de acuerdo con los datos obtenidos por este método.

La composición de las plagioclasas se ha establecido por el método de SUWA et al. (1974) utilizando una platina universal de cuatro ejes. Para aplicar el geotermómetro de Stomer es necesario tener en cuenta que las plagioclasas utilizadas estén total o parcialmente rodeadas por feldespato potásico, no presenten alteraciones importantes ni mirmekitas o bordes albicitios muy desarrollados. En las plagioclasas zonadas hemos tomado la composición de los bordes más extremos, en contacto con el feldespato potásico.

Resultados

Estado estructural y distribución del aluminio en posiciones T

En la figura 2 aparecen representadas las re-

TABLA I
*Triclinicidad, $2V_{\alpha 1}$ contenido de aluminio en
 posiciones T y parametros de Thompson*

MUESTRA	Δ	$2V_{\alpha}$	T_{2m}	T_{2o}	T_{1m}	T_{1o}	X	Y	Z	
F. ACTIVA	PG-45	0,75	81	0,01	0,03	0,04	0,92	0,02	0,88	0,92
	GH-6	0,76	82	0,01	0,03	0,03	0,93	0,02	0,90	0,92
	PG-44	0,74	81	0,01	0,03	0,04	0,92	0,02	0,88	0,92
	HH-1	0,72	80	0,01	0,03	0,06	0,90	0,02	0,84	0,92
	HT-11	0,68	79	0,01	0,03	0,08	0,88	0,02	0,80	0,92
	GK-4	0,77	83	0,00	0,01	0,02	0,97	0,01	0,95	0,98
	PG-32	0,68	79	0,01	0,03	0,08	0,88	0,02	0,80	0,92
	GK-1	0,72	80	0,01	0,03	0,06	0,90	0,02	0,84	0,92
F. INT.	HI-7	0,63	78	0,01	0,03	0,10	0,86	0,02	0,76	0,92
	PG-8	0,57	75	0,02	0,06	0,14	0,78	0,04	0,64	0,84
	PG-33	0,52	73	0,03	0,07	0,18	0,72	0,04	0,54	0,80
	PG-26	0,57	75	0,02	0,06	0,14	0,78	0,04	0,64	0,84

flexiones $2\theta_{204}$ frente a las reflexiones $2\theta_{060}$ para $\text{CuK}\alpha$ (método de Wright) de los diferentes feldespatos potásicos analizados. En ella observamos que los estados estructurales corresponden a microclinas máximas y microclinas intermedias, para las facies ácida e intermedia respectivamente.

GOLDSCHMIDT y LAVES (1954), utilizando la ecuación:

$$\Delta = 12,5 (d_{131} - d_{\bar{1}31}),$$

varía entre 0,52 y 0,67 para las microclinas de la facies intermedia y entre 0,68 y 0,77 para las de las facies ácidas.

Conviene recordar que el grado de orden de un feldespato alcalino viene determinado por la distribución del aluminio en las posiciones T. Este ha sido calculado, en las muestras objeto de estudio, a partir de $2V$, de acuerdo con la gráfica establecida por DE PIERI (1979). Los resultados, indicados en la tabla 1, muestran lógicamente un mayor desorden para los feldespatos de la facies intermedia.

La migración del aluminio entre una estructura completamente desordenada, con 0,25Al en cada una de las posiciones T (T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} , T_{2m}), a una estructura perfectamente ordenada con 1Al en posición T_{1o} , puede producirse en una sola etapa ($Sa \rightarrow Mb$), en dos etapas ($Sa \rightarrow Sb \rightarrow Mb$) o bien en cualquiera de las secuencias posibles entre estos dos extremos (figura 3).

En el primer caso los átomos del aluminio se mueven simultáneamente desde T_{1m} , T_{2m} y T_{2o} , de tal forma que la simetría del feldespato es siempre triclinica. En el segundo caso, los átomos de aluminio pasan en una primera etapa de T_2 a T_{1m} conservándose la simetría monoclinica, la cual se destruye al pasar el aluminio, en una segunda etapa, de T_{1m} a T_{1o} , adoptándose entonces una simetría triclinica.

Es posible determinar el tipo de evolución de

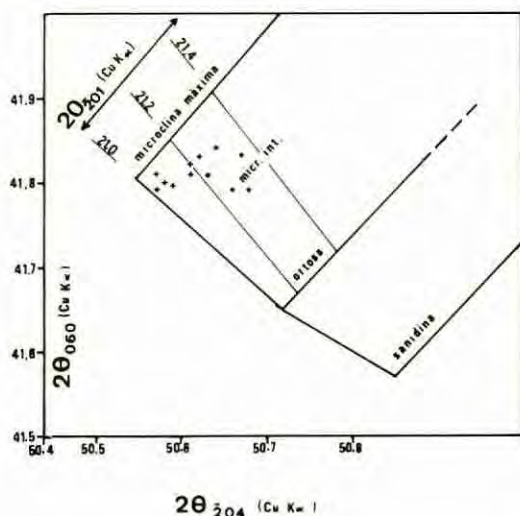


Fig. 2. — Diagrama de WRIGHT (1968), para la determinación del estado estructural, de las reflexiones $2\theta_{060}$ frente a $2\theta_{204}$ para el $\text{CuK}\alpha$ (Cruces = facies ácida; Puntos = facies intermedia).

El índice de triclinicidad de los feldespatos estudiados, obtenido según la relación de

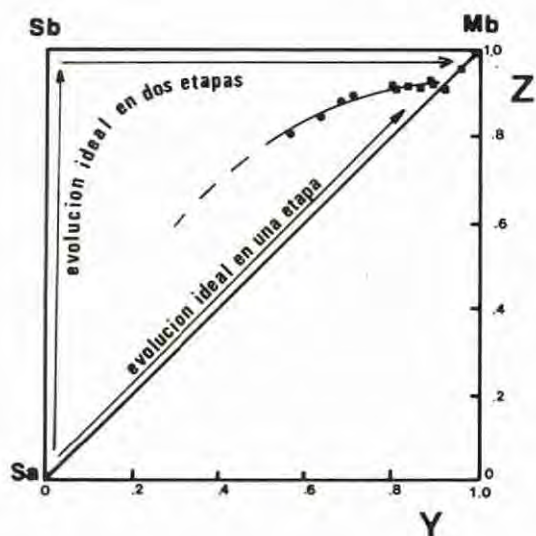


Fig. 3.— Evolución de la ordenación del aluminio en los feldespatos. (Cuadros = facies ácida; Puntos = facies intermedia).

los procesos de orden aplicando los parámetros de THOMPSON (1969): X, Y, Z. Estos parámetros (Tabla 1) se han calculado usando las siguientes ecuaciones:

$$X = N_{Al}(T_2O) - N_{Al}(T_2m)$$

$$Y = N_{Al}(T_1O) - N_{Al}(T_1m)$$

$$Z = N_{Al}(T_1O) + N_{Al}(T_1m) - (N_{Al}(T_2O) + N_{Al}(T_2m))$$

Representando estos valores (figura 3) se observa que los procesos de orden en las muestras analizadas reflejan una tendencia intermedia entre los dos modelos extremos.

Composición de los feldespatos alcalinos

En cuanto a la composición de los feldespatos alcalinos, la tabla 2 indica que en los feldespatos potásicos el porcentaje en anortita es casi siempre inferior al 3%, con contenidos en albita de aproximadamente 24%, mientras que en las plagioclasas la composición es de alrededor de 85% en albita.

En esta misma tabla se observa que mientras la composición de los feldespatos potásicos permanece prácticamente constante, con las excepciones de las muestras PG-32 y CK-1, la de las plagioclasas varía desde albita, en la facies ácida, hasta oligoclasa en la facies intermedia.

Geotermómetro de Stormer

BARTH, (1934, 1951, 1968), fue el primer autor que estableció un geotermómetro de feldespatos, basado en el reparto de albita entre un feldespato potásico y una plagioclasa coexistentes en base a la ley de distribución de Nernst. Posteriormente STORMER (1975), modificó el geotermómetro de Barth al considerar

TABLA II
Composición y temperatura de formación de los feldespatos estudiados

MUESTRA	$X_{or,FP}$	$X_{ab,FP}$	$X_{an,FP}$	$X_{ab,PL}$	T°C (Stormer)	T°C (Powell y Powell)
PG-45	0,715	0,262	0,0230	0,930	608	518
GI-6	0,760	0,221	0,0190	0,932	597	498
PG-44	0,733	0,259	0,0080	0,940	600	530
HH-1	0,744	0,236	0,0200	0,912	609	512
HI-11	0,767	0,226	0,0070	0,936	593	513
GK-4	0,754	0,226	0,0200	0,940	595	498
					$\bar{T} = 600^\circ\text{C}$	$\bar{T} = 512^\circ\text{C}$
PG-32	0,897	0,100	0,0030	0,900	528	434
CK-1	0,881	0,115	0,0040	0,880	548	412
					$\bar{T} = 538^\circ\text{C}$	$\bar{T} = 423^\circ\text{C}$
HI-7	0,702	0,262	0,0360	0,750	669	569
PG-38	0,731	0,231	0,0270	0,730	660	563
PG-33	0,733	0,230	0,0320	0,790	526	582
PG-26	0,754	0,220	0,0260	0,790	512	540
					$\bar{T} = 642^\circ\text{C}$	$\bar{T} = 569^\circ\text{C}$

también la presión, deduciendo una ecuación para una solución de sanidina-albita alta. De forma análoga, WHITNEY y STORMER (1977), desarrollaron otra expresión para soluciones de microclina-albita baja. La escasez de datos impide que se pueda formular otra ecuación semejante a las establecidas para la microclina y la sanidina para soluciones sólidas de ortosa con estados estructurales intermedios.

Las temperaturas obtenidas, para una presión de 2Kb, de los diferentes feldespatos estudiados, también aparecen en la tabla 2. Para aquellos feldespatos con estados estructurales intermedios, los resultados representan una media entre los valores obtenidos con las fórmulas correspondientes a la microclina y a la sanidina. Hay que tener en cuenta que con el grado de orden existente, podemos tener errores de hasta 20°C. Al aplicar este geotermómetro consideramos que toda la plagioclasa del feldespato potásico es albita pura.

La revisión del geotermómetro de Stormer planteando la influencia de la fase cálcica en el feldespato alcalino fue realizada por POWELL y POWELL (1977). Al emplear la fórmula propuesta por estos autores, las temperaturas resultan ser inferiores a las obtenidas con las fórmulas de STORMER (1975) y WHITNEY y STORMER (1977) (Véase tabla 2).

Discusión-conclusiones

Las temperaturas más altas, aproximadamente 640°C, corresponden lógicamente a feldespatos menos ordenados pertenecientes a rocas de las facies intermedias, mientras que aquellos encontrados en rocas ácidas dan valores comprendidos entre 600°C y 520°C. Es evidente que estas temperaturas no representan las del "solidus", sino que probablemente indican reajustes en condiciones "subsólidas".

En caso de rocas intermedias, suponiendo que la fracción de albita en equilibrio entre feldespato potásico y plagioclasa sea de 0,27 y 0,76 respectivamente y que estos valores representen la composición del sólido, las presiones correspondientes serían del orden de 8 Kb las cuales son excesivamente altas respecto a las consideradas (figura 4).

Por otro lado, teniendo en cuenta la curva de sólido para una granodiorita, la temperatura sería aproximadamente de 700°C a una presión de 2 Kb. Si el feldespato potásico estuviera en equilibrio en la plagioclasa a esta temperatura, esto implicaría una composición $X_{ab,FP} = 0,35$ suponiendo que la $X_{ab,PL}$ se mantiene constante, lo cual indica una pérdida de albita en el

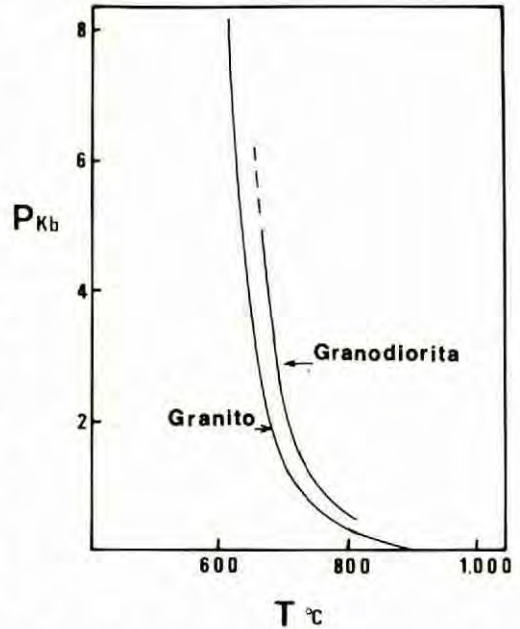


Fig. 4.— Curvas de solidus para granodioritas y granitos, en presencia de exceso de agua.

feldespato potásico del orden de 0,08 moles%. Esta suposición es válida para las presiones estimadas, de 2 Kb; a presiones más altas la pérdida sería aún menor.

Este mismo razonamiento puede aplicarse a feldespatos de rocas más ácidas; donde, para un granito podemos estimar una temperatura de 675°C a una presión de 2 Kb, lo cual significaría una composición de $X_{ab,FP} = 0,50$ para $X_{ab,PL} = 0,93$, lo que supone una pérdida del orden de 0,25 moles% de albita en el feldespato potásico. Las pérdidas en las muestras CK-1 y PG-32 son mayores, hecho que se puede constatar por las observaciones petrográficas. No obstante, resulta arbitraria la premisa de que la composición de albita en la plagioclasa se mantiene constante durante los procesos tardíos.

Una secuencia de cristalización indicada por los feldespatos alcalinos podría ser la siguiente:

1) Temperatura de emplazamiento desconocida, con una cristalización en equilibrio entre feldespato potásico y plagioclasa en el sólido de la granodiorita y del granito respectivamente.

2) Reequilibrio en estado subsólido a 642°C y 600°C para los dos tipos de roca considerados.

3) Procesos tardíos relacionados con fluidos magnéticos a temperaturas entre 520°C y 540°C.

4) Pérdida de coherencia, con aparición de a temperaturas inferiores a 400°C (PARSONS, pertitas entrelazadas (braid), que se produciría 1978).

BIBLIOGRAFIA

- BARTH, T.F.W. (1934).— *Polimorphic phenomena and crystal structure*. Am. Jour. Sci., 5, 273-286.
- BARTH, F.T.W. (1951).— *The feldspars geological thermometers*. Neues Jahrb. Mineral., 82, 143-154.
- BARTH, T.F.W. (1968).— *Additional data for the two-feldspars geothermometer*. Lithos, 1, 305-306.
- CAMPOS, J. (1976).— *Estudio geológico al oeste del río Bidasoa*. Tesis Doctoral. Universidad de Bilbao.
- DE PIERI, R. (1979).— *Cell dimensions, optic axial angle and structural state in triclinic K-feldspars of the Adamello Massif (Northern Italy)*. Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova. XXXII.
- GOLDSCHMIDT, J.R. y LAVES, F. (1954).— *The microcline-sanidine stability relations*. Geoch. Cosmoch. Acta., 5, 1-19.
- JONES, J.B.; NESBITT, R.W. y SLADE, P.G. (1969).— *The determination of the orthoclase content of homogenized alkali feldspar using the 201 X-ray method*. Min. Mag., 37, 489-496.
- PARSONS, I. (1968).— *An experimental study of ordering in sodium-rich alkali feldspars*. Min. Mag., 36, 1.061-1077.
- PARSONS, I. (1978).— *Feldspars and fluids in cooling plutons*. Min. Mag., 42, 1-17.
- POWELL, M. y POWELL, R. (1977).— *Plagioclase-alkali feldspar geothermometry revisited*. Min. Mag., 41, 253-256.
- SMITH, J.V. (1974a).— *Feldspars Minerals. 1, Crystal structure and physical properties*. Springer-Verlag, 690 p. New York.
- SMITH, J.V. (1974b).— *Feldspars Minerals. 2, Chemical and textural properties*. Springer-Verlag, 627 p. New York.
- SMITH, J.V. y GAY, P. (1958).— *The powder patterns and the lattice parameters of plagioclase feldspars: II. of alkali feldspars*. Am. Min., 40, 733-747.
- STORMER, J.C. (1975).— *A practical two-feldspar geothermometer*. Am. Min., 60, 667-674.
- SUWA, K.; MIZUTANI, S. y TSUZUKI, Y. (1974).— *Proposed optical method of determining the Twinning Laws of plagioclase*. Mem. of the Geol. Soc. of Japan, 11, 167-250.
- THOMPSON, J.B. (1969).— *Chemical reactions in crystals*. Am. Min., 54, 341-375.
- VOGEL, T.A. y WIDMAYER, R.E. (1979).— *Feldspar geothermometry of the Hell Canyon Pluton, Boulder Batholith, Montana*. Contr. Min. Petr., 71, 151-155.
- WHITNEY, J.A. y STORMER, J.C. (1977a).— *Two feldspars geothermometry, geobarometry in mesozonal granitic intrusions: Three examples from the Piedmont of Georgia*. Contr. Min. Petr., 63, 51-64.
- WHITNEY, J.A. y STORMER, J.C. (1977b).— *The distribution of NaAlSi₃O₈ between coexisting microcline and plagioclase and its effect on geothermometric calculations*. Am. Min., 62, 687-691.
- WRIGHT, T.L. (1968).— *X-ray and optical study of alkali feldspars: II. An X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 2θ values for three reflections*. Am. Min., 53, 88-104.

RECONOCIMIENTO MINERALOGICO DE CERAMICAS PRECOLOMBINAS

J.L. BALCAZAR;* A. GERONIMO** y A. DE ANDRES**

* Departamento de Geología. Universidad de Alcalá de Henares

** Instituto "El Huyar". C.S.I.C. Madrid

RESUMEN.— Se investiga la composición mineralógica de muestras de cerámica de la Cultura Valdivia, ecuatoriana precolombina, mediante DRX. Además del cuarzo, feldespato y minerales de arcilla, se han encontrado compuestos de transformación térmica y derivados de aditivos desgrasantes, principalmente fosfatos, cuya provisión se debe a concheros del lugar. Las temperaturas de cocción se han establecido entre los 600°C y los 900°C.

Introducción

Los estudios sobre cerámicas prehistóricas están orientados a establecer un conocimiento actual de las diversas civilizaciones que se han ido sucediendo, desde el neolítico, así como el desarrollo de las sociedades establecidas desde entonces.

Un aporte a ese conocimiento son los estudios realizados por los arqueólogos de las cerámicas más antiguas del continente americano, que se han encontrado en las concheras de Valdivia, en el Ecuador (1), que la técnica del C¹⁴ ha fijado a partir del año 3150±150 a. de C., correspondiendo a una costa de recolección de marisco, utilizados para la alimentación humana, antes de establecerse el período agrícola, con la formación de concheros o deshechos de animales marinos.

Los desperdicios, valvas y caparazones, junto con restos del poblamiento allí afincado, permitirán averiguar el desarrollo vital de ellos, aunque es aún un enigma la aparición de la cerámica de la Cultura Valdivia, dada su perfección en la elaboración; sus bordes engrosados y acabados en una especie de almenado y su decoración, con incisiones de pasta blanda, indican su grado de madurez. EVANS y ESTRADA (2) se inclinan por la idea de que dicha cerámica fue llevada a las costas de Ecuador por pescadores japoneses desviados de su ruta marina, por su parecido con la cerámica de la Cultura Jomón

japonesa y especialmente de la isla de Kiushu.

Junto al estudio tipológico y con lupa binocular para reconocer la morfología externa de las muestras de cerámica explicadas en (3), y que son las muestras estudiadas en este trabajo, se ha aplicado la técnica de la difracción de rayos X para conocer la composición mineralógica (4), y ver si es posible comprobar alguno de los postulados teóricos planteados por GUINEA y GALVAN (5) sobre cerámicas.

Estos autores establecen que:

La mineralogía de una cerámica cualquiera corresponde con la mineralogía de las arcillas características de la zona en que se fabricó.

El patrón mineralógico que se obtiene de las cerámicas ordinarias es el que caracteriza el área.

La discordancia de la composición mineralógica de las cerámicas decoradas aparecidas en un área, con la composición característica de las cerámicas ordinarias de ésta, es evidencia de comercio.

Por otra parte tenemos que señalar que las muestras estudiadas en este trabajo parecen ser genuinas, punto importante a reseñar por la copia sistemática, con ánimo de falsificación, que se suele realizar en toda el área hispanoamericana, con las cerámicas procedentes de culturas antiguas.

La composición general de las arcillas, dentro de su variabilidad cuantitativa, puede establecerse a partir de su mineralogía típica, como caolinita, montmorillonita, illita, halloysita, etc., además de cuarzo y feldespatos. Todas ellas tienen espectros característicos, que se van transformando al tratarlos térmicamente, apareciendo nuevos espectros que corresponden a minerales transformados e íntimamente relacionados con la temperatura de cocción. Hay que tener en cuenta que el cuarzo- α mantiene su estructura hasta 870°C, variando a partir de

esta temperatura a su forma polimórfica de tridimita (6) y que los feldespatos no se descomponen hasta temperaturas superiores a los 1.160°C. Este trabajo intenta reconocer estas y otras transformaciones y como consecuencia poder establecer la temperatura de cocción, entre otras conclusiones.

Trabajo experimental

En el trabajo citado (3), se describe la tipología y morfología de nueve piezas de cerámica, CV, y quince piezas de pequeños figurines, V, pertenecientes a la Cultura Valdivia. Muestras que de cada una de ellas se obtuvieron trozos que se trituraron y tamizaron, introduciéndolos en capilares de vidrio Lindemann. Se realizaron los diagramas de polvo en una cámara Debye-Scherrer, de 114.6 mm de diámetro, con radiación de cobre-K α , obteniéndose 24 películas, en las que se calcularon los valores de los espaciados, en Å, de las líneas de cada una de ellas.

A continuación se realizó el análisis mineralógico de las muestras y para ello se compararon las líneas de cada espectrograma con las principales de los minerales que es posible encontrar en las cerámicas, como cuarzo, feldespatos, micas y los típicamente arcillosos: montmorillonita, dickita, illita, nacrita, halloysita, sepiolita y otros silicatos (7), procedentes de transformaciones estructurales debidas al calor (8) y otros óxidos cuya presencia es más o menos presumible para intentar poder establecer la temperatura de tratamiento dado a la cerámica, por ejemplo la presencia o ausencia de sillimanita y mullita (9) o poder observar si hay γ -Al₂O₃, que procede de la descomposición de diferentes silicatos, entre otros, la caolinita y la boehmita.

Los óxidos de hierro, los cationes alcalinos y alcalinotérreos, etc., intervienen en la formación de silicatos complejos, así como los aniones que proceden de los aditivos desgrasantes, como arena sílicea, feldespatos, en nuestro caso material de concheros, ricos en calcio y fosfatos, escorias o carbón y otras sustancias.

Del estudio de los espectrogramas obtenidos de las muestras de cerámica del grupo 1C: CV1a, CV4b, CV5, CV6 y CV7, hay presencia de cuarzo, feldespatos (microclina y anortita), mica (flogopita), algo de talco, silicatos (caolinita, illita y gehlenita), óxidos metálicos. La presencia de fosfatos se comprobó mediante análisis químico, con molibdato amónico.

En cuanto a la posible temperatura de cocción de estas cerámicas, puede pensarse que hayan sido tratadas a temperaturas comprendidas entre los 450°C y 850°C, no superando

esta última al no aparecer espaciados característicos de las micas tratadas entre 800°C y 1.000°C (8), ni tampoco los característicos de la sillimanita o de la mullita (9). Por otra parte, al aparecer γ -alúmina, indica que se ha superado los 450°C en la cocción. Esta puede proceder de la boehmita, que se descompone entre 450°C y 500°C o de silicatos del grupo del caolín, que se descomponen a los 800°C (8).

TABLA I

Espaciados e intensidades relativas de las muestras estudiadas por difracción de rayos X, de cerámica y figurines de la Cultura Valdivia

Grupo 1P		Grupo 2P		Grupo 1C		Grupo 2C	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
11.94	d	-	-	-	-	-	-
-	-	11.33	d	-	-	-	-
10.70	d	-	-	11.05	d	-	-
-	-	-	-	-	-	10.28	d
8.19	d	-	-	-	-	-	-
6.56	d	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	6.42	d	-	-
5.90	d	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	5.87	d	-	-
-	-	-	-	4.55	d	-	-
4.54	+	-	-	-	-	-	-
-	-	4.48	m	-	-	-	-
4.33	f	-	-	4.39	f	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
4.05	+	4.04	d	4.04	m	4.23	f
3.68	d	3.68	d	3.68	m	3.68	d
3.35	ff	3.35	ff	3.35	ff	3.35	ff
3.18	f	3.18	f	3.18	f	3.18	f
3.02	d	-	-	3.02	m	-	-
2.94	d	2.94	m	-	-	2.94	m
2.91	m	-	-	-	-	-	-
2.84	d	-	-	2.84	d	-	-
-	-	-	-	2.71	m	-	-
2.56	-	2.56	m	2.56	m	-	-
-	-	-	-	2.48	f	2.48	m
2.44	m	-	-	-	-	-	-
-	-	2.28	m	-	-	-	-
2.27	m	-	-	2.27	f	2.27	m
-	-	-	-	2.25	m	2.25	ff
2.18	m	-	-	-	-	-	-
2.15	m	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2.14	m	-	-
2.12	m	2.12	m	-	-	2.12	f
-	-	-	-	2.03	d	-	-
-	-	1.98	m	1.98	m	-	-
1.97	m	-	-	-	-	1.97	m
-	-	-	-	1.92	d	-	-
-	-	-	-	1.86	d	-	-
-	-	1.82	m	1.82	f	1.82	f
1.80	f	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1.67	m	1.67	m
1.66	m	1.66	f	-	-	-	-
-	-	-	-	1.61	d	-	-
1.55	f	-	-	1.55	m	1.55	m
-	-	-	-	1.46	m	1.46	m
1.44	m	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1.42	d	-	-
-	-	1.38	m	1.38	f	-	-
1.37	m	-	-	-	-	1.37	m
-	-	-	-	-	-	1.31	m
1.29	m	1.29	f	1.29	m	1.29	m
1.26	m	1.26	m	1.26	m	1.26	m
1.23	d	1.23	d	-	-	1.23	m
1.21	m	1.21	m	-	-	-	-
-	-	-	-	1.20	f	1.20	m
1.18	m	1.18	f	1.18	f	1.18	m
1.16	m	-	-	1.16	m	1.16	m

El grupo de cerámicas 2C corresponden a las muestras CV1b, CV2, CV3 y CV4a, tienen como componentes esenciales similares a los del grupo anterior: cuarzo, feldespatos, micas (flogopita y moscovita), silicatos diversos y óxidos; desaparecen la sepiolita, caolinita y gehlenita.

La temperatura de tratamiento puede estar comprendida entre los 800°C y 1.000°C. Suposición que parece estar de acuerdo con la apari-

ción de un espaciado alrededor de los 10 Å, debido a la presencia de micas tratadas, en ese intervalo de temperaturas, especialmente la moscovita (8). La ausencia de caolinita puede deberse a su descomposición en sílice y γ -alúmina, cuando ésta se calienta por encima de los 850°C.

El intervalo de temperatura no parece sobrepasar los 1.000°C, ya que no se detecta la presencia de sillimanita y de mullita, y estaría de acuerdo con las conclusiones establecidas por otros autores (4), también para cerámicas precolombinas.

El grupo 1F, figurines de cerámica, está formado por las muestras: V1, V3, V5, V6, V7, V9, V11, V13, V14 y V15. Los componentes detectados han sido: cuarzo, feldespatos (microclina y anortita), micas (flogopita), sepiolita, illita, paligorskita, gehlenita, caolinita y anfíboles, además de los óxidos.

De la presencia de algunos de estos componentes y de la ausencia de otros, se puede deducir que estas cerámicas han sido tratadas en un intervalo de temperaturas comprendidas entre los 450°C y 850°C. No ha desaparecido la caolinita, illita y gehlenita. El espaciado próximo a los 10 Å tampoco se encuentra, de lo que se deduce que no alcanzaron temperaturas superiores a los 850°C. La presencia del ión fosfato ha sido puesta de manifiesto y analizada químicamente. Dentro de las muestras de este grupo, se presentan variaciones notables en las intensidades de las líneas cuyos espaciados son: 4.54 Å, 4.05 Å y 2.56 Å, (Tabla 2). Estas diferencias de valores de intensidades pueden atribuirse a la presencia de: la primera de γ -alúmina; la segunda de feldespatos y la tercera de illita. Su explicación, a las variaciones de temperatura y tiempos de cocción, según las muestras consideradas, dentro de los intervalos que se han indicado para este grupo.

Por último el grupo 2F, integrado por: V2, V4, V8 y V10, tiene por composición: cuarzo, feldespatos (anortita), mica (flogopita), illita, caolinita y otros óxidos. Se deduce que el intervalo de temperaturas es similar al del grupo 1F.

Conclusiones

La concordancia de la mineralogía de todas

las muestras es patente, si bien hay algunas dife-

TABLA II

Variación de las intensidades relativas de las reflexiones señaladas con + en la tabla 1, de las muestras del grupo 1F.

Espaciados	4.53 Å	4.05 Å	2.56 Å
Muestras			
V1	d	f	d
V3	m	m	m
V5	m	m	d
V6	m	d	m
V7	m	m	d
V9	m	d	d
V11	m	d	m
V12	m	d	d
V13	m	m	d
V14	m	m	m
V15	m	m	d

rencias entre ellas, como la presencia de anfíboles (3) en algún grupo indicando posible procedencia distinta, aunque no de manera concluyente. Se está de acuerdo, pues, con los postulados planteados por GUINEA y GALVAN (5).

Las arcillas naturales están presentes en muestras de los grupos 1C, 1F y 2F, por no haberse alcanzado temperaturas superiores a los 850°C.

Se confirma la utilización de desgrasantes y entre ellos el material de los concheros, por la presencia de fosfatos de aluminio y hierro. También es posible la utilización de carbón o escoria de los hornos, pues la mayor parte de las muestras presentan un color negruzco en toda su masa y que no parece ser debido solamente a la cocción en atmósfera reductora.

Para alcanzar esas temperaturas de cocción en estas cerámicas, se utilizaron hornos similares a las de otras culturas precolombinas posteriores a la de Valdivia (4), e indica con ello el conocimiento tan avanzado que poseían estos. Es posible, según la idea que ESTRADA apunta, de que a su vez la Cultura Valdivia pudiera estar relacionada con culturas orientales que llegaron a las costas de Ecuador y que irradian su saber e influencia al resto del continente sudamericano.

BIBLIOGRAFIA

LUCENA, M. (1978).— *Del barro de Valdivia al oro de los Chibchas*. Historia 16. VI. 89-100. (1)
 ESTRADA, E. (1980).— *Nuevos elementos de*

la Cultura Valdivia. Cuadernos Prehispánicos. Casa Colón. Valladolid. 8. 127-137. (2)
 MARTINEZ MORAN, A. y DOMINGUEZ PEPPELA, E.— *Figurillas y cerámica de Valdi-*

- via. Departamento de Antropología Americana. Universidad Complutense. Madrid. (3)
- GALVAN, J.R. y SANCHEZ, E. (1972).— *Aplicación de las técnicas de ME y DRX, al estudio de cerámicas arqueológicas (Peruanas)*. XL Congreso Internacional de Americanistas. Roma. (4)
- GALVAN, J.R.; GUINEA, M. y GARCIA, M.C. (1974).— *Análisis por ME y DRX de la cerámica de Esmeraldas*. XLI Congreso Internacional de Americanistas. Méjico. (5)
- SALMANG, H. (1955).— *Fundamentos físicos y químicos de la Cerámica*. Editorial Reverté. (6)
- RIVIERE, A. (1949).— *Etude Roentgenographique et identification minéralogique des argiles céramiques*. Bull. Soc. Franc. Cér. Congrès Technique de l'Industrie Céramique. Paris. 2. 7-11. (7)
- BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (1980).— *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Soc. Londres. (8)
- KEYSER, W.L. (1951).— *Contribution to the Study of Sillimanite and Mullite by X-ray*. Trans. Brit. Cer. Soc. 50. 349. (9)

ARIDOS REACTIVOS. ACCION DE HIDROXIDOS ALCALINOS SOBRE MINERALES OPALINOS

M.A. BUSTILLO*, J. SORIANO**, C. BARBA** y L. RIESGO**

* Instituto de Geología, C.S.I.C., José Gutiérrez Abascal, 2, Madrid-6

** Laboratorio de Estructuras y Materiales, MOPU. Alfonso XII, 3, Madrid-7

ABSTRACT.— The potentially chemical reactivity of opals with alkalis, commonly found in portland cement, have been studied by means of: ASTM test number 289, aggressive action of alkali hydroxides at room temperature, and surface reactivity.

A detailed study of the mineralogy of opal samples, before and after the alkali hydroxides attack, was performed by semiquantitative X-ray diffraction, optical and scanning electron microscope. The elemental composition of selected silica phases and silicates were determined by energy-dispersive X-ray. The attacks by alkali hydroxides allow us to show different grades of reactivity, which may be related with textures and ultrastructure of the opal rocks.

RESUMEN.— Se estudia la reactividad potencial de ciertos minerales opalinos, considerados como áridos reactivos frente a los álcalis del cemento Portland, mediante los siguientes métodos: a) MELC 4. 11-a; b) evaluación por proporciones mineralógicas y c) reactividad en superficie.

El estudio de la mineralogía de las rocas opalinas, antes y después del ataque con hidróxidos alcalinos, se realizó por difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido. La composición elemental de los minerales y de los residuos sólidos obtenidos por evaporación de los líquidos resultantes del ataque se obtuvo mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

Los métodos ensayados permiten establecer una escala de reactividad posiblemente relacionada con la textura de la roca.

1. Introducción

Ciertos tipos de rocas y minerales susceptibles de ser utilizados como áridos en el hormigón, se caracterizan por presentar cierta reactividad química frente a los álcalis del cemento Portland. Esta reactividad se conoce con el nombre de "reacción álcali-árido" y a esas rocas y minerales como "áridos reactivos". Como consecuencia de la citada reacción, entre los áridos y los álcalis del cemento, se produce la formación e hidratación de un gel de sílice (MAC

CONNELL et al., 1950) y silicatos alcalinos (NIXON et al., 1979) que van a ser la causa de importantes deterioros en el hormigón.

Ante la importancia de los deterioros en estructuras de hormigón, se ha intentado poner a punto una serie de ensayos, más o menos rápidos, con el objeto de predecir la reactividad potencial de este tipo de áridos. No obstante, hay que señalar que ninguno de estos ensayos satisface plenamente pues es un hecho comprobado que áridos que de acuerdo con dichos ensayos no deberían presentar reactividad, en la práctica, si la han presentado y viceversa. Entre todos los métodos propuestos los más aceptados, debido a su porcentaje de éxitos, son el método de las barras de mortero (C-227ASTM) y el método químico (MEL C 4.11-a).

El presente trabajo trata de intentar establecer la influencia de factores mineralógicos y petrológicos en la reactividad potencial de las rocas opalinas. Para ello se estudian los minerales que componen ciertas rocas opalinas, con sus caracteres estructurales y texturales y se determina su reactividad ante diferentes métodos de ataque. En este sentido podemos citar como antecedentes, el trabajo de GOLDMAN (1959) que hace una revisión de la reactividad de los minerales de la sílice y realiza las pruebas de barras de mortero sobre cherts y el de JORGENSEN (1970) que estudia la disolución de rocas silíceas de diferente mineralogía, durante el tratamiento con CO_3Na_2 , a diferentes temperaturas.

Las técnicas utilizadas en el presente trabajo han sido: microscopía óptica, difracción de rayos X (Rigaku, modelo Geigerflex D/MAX), microscopía electrónica de barrido (I.S.I., modelo DS-130) en combinación con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (KEVEX, modelo 7000), así como las relativas a los ensayos establecidos en el método químico.

2. Características petrológicas de las rocas opalinas

Según los datos obtenidos por difracción de rayos X, las rocas opalinas que sirven de partida a este estudio están constituidas fundamentalmente por ópalo C-T, presentando cuarzo en porcentajes variables desde indicios a un 30%. Tienen en algunos casos cantidades inferiores a un 5% de calcita, sepiolita y montmorillonita.

Por petrografía en lámina delgada se advierte que pueden existir en pequeñas cantidades, detríticos de cuarzo, feldspatos y micas (estos dos últimos en proporciones inferiores a 1%), así como óxidos de hierro dispersos.

Petrográficamente se diferencian dos tipos básicos de ópalo: homogéneo o gelatinoide y perlítico globular (BUSTILLO, 1976; BUSTILLO y SORIANO, 1982). Aunque en la mayoría de las muestras coexisten ambos tipos en proporciones variables, en P-1, P-3 y P-5 hay mayor cantidad de ópalo gelatinoide, mientras que en P-6, P-7 y P-8 predomina el perlítico-globular. El cuarzo que es el otro componente que se encuentra en algunas muestras en cantidades significativas (hasta un 30%) se forma en la cementación de huecos y por procesos de envejecimiento. Se presenta fundamentalmente con textura fibrosa (calcedonita) o constituyendo mosaicos micro y criptocristalinos.

Hay que considerar también como componente en alguna de las muestras (P-1, P-3 y P-5), a la sílice amorfa, de acuerdo con las observaciones del M.E.B. (Lám. III).

El mineral mayoritario es el ópalo C-T (según nomenclatura de JONEST y SEGNET, 1971). El pico atribuible a la cristobalita dentro de esta estructura de ópalo C-T aparece en nuestras muestras entre 4.08 y 4.10 Å. Sin embargo hay que señalar que no siempre se trata de un único pico definido y hay que hablar de dobles (véase Tabla I).

La reflexión atribuible a la tridimita dentro de la estructura del ópalo C-T varían entre 4.30 y 4.35 Å. En los últimos años algunos autores han expuesto que en rocas opalinas además del ópalo C-T puede existir tridimita independiente (IJIMA y TADA, 1981), quedando ésta enmascarada por la reflexión del ópalo C-T. Sin embargo los criterios para determinar esta tridimita independiente no están bien establecidos. Los anteriores autores señalan que el ópalo C-T cambia a cristobalita después de calentar a 1.000°C por varios días, mientras que la tridimita queda inalterable. Por otra parte, JONEST y SEGNET (1971) afirman que este cambio no sucede hasta los 1.150°C.

Después de calentar a 1.050°C las muestras

de este estudio, no presentan modificaciones en lo que se refiere al pico atribuible a la tridimita. Debido entonces a la falta de pruebas concluyentes hemos optado por considerar que existe simplemente ópalo C-T.

La presencia de ópalo A, es también difícil de probar, sin embargo en todas las muestras la base del pico del ópalo C-T se ensancha demasiado y de acuerdo con las estimaciones de RAD et al. (1977) es posible que exista una pequeña proporción de ópalo A en todas ellas.

3. Análisis de la reactividad potencial por ensayos químicos

3.1. Método MELC 4.11-a

Este método de ensayo es el establecido por la legislación vigente para la determinación de la reactividad de los áridos con los álcalis del cemento, y se basa en la reacción del árido con una solución valorada de hidróxidos alcalinos. Coincide, en su parte esencial, con la Norma C-289 de la A.S.T.M. Su explicación aparece en la publicación N° 114 del Laboratorio Central de Ensayos de Materiales de Construcción (1960), por lo que omitimos su descripción.

Los resultados obtenidos al someter las rocas opalinas a este ensayo aparecen reflejadas en la figura 1. En ella se observa que todas las muestras estudiadas se encuentran en la zona correspondiente a los áridos potencialmente agresivos,

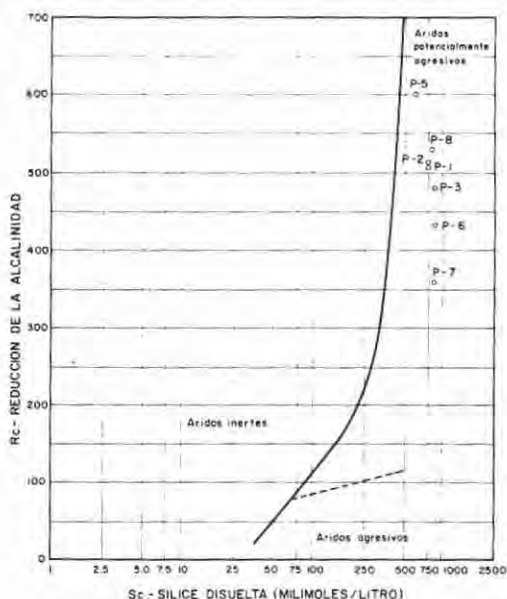


Fig. 1.— Situación de los ópalos en el gráfico de la norma C 289-82 de ASTM.

TABLA I
Variación de datos obtenidos por D.RX con los tratamientos

	Ópalo sin tratamiento				Después del tratamiento con hidróxido sódico 1N hasta la observación de ataque				Después del tratamiento con hidróxido potásico 1N hasta la observación de ataque					
	Ópalo C-T		%Q _R	%C _D	Tiempo	Ópalo C-T		%Q _R A	%Q _R -Q _R	Tiempo	Ópalo C-T		%Q _R K	%Q _R -Q _R
	d(101) C _D	Tr			d(101) C _D	Tr				d(101) C _D	Tr			
P-1	4.08A ^o	4.34A ^o	13%	87%	25 días	4.10A ^o	4.34A ^o	18%	5%	18 días	4.13A ^o	4.36A ^o	18%	5%
P-3	4.08A ^o 4.14A ^o	4.30A ^o	5%	95%	26 días	4.11A ^o	4.34A ^o	10%	5%	19 días	4.12A ^o 4.16A ^o	4.35A ^o	8%	3%
P-5	4.09A ^o 4.13A ^o	4.33A ^o	10%	90%	24 días	4.10A ^o 4.18A ^o	4.33A ^o	16%	6%	17 días	4.10A ^o 4.15A ^o	4.33A ^o	17%	7%
P-6	4.10A ^o	4.35A ^o	26%	74%	23 días	4.10A ^o	4.34A ^o	36%	10%	16 días	4.13A ^o 4.09A ^o	4.34A ^o	42%	16%
P-7	4.09A ^o	4.30A ^o	20%	80%	22 días	4.13A ^o 4.19A ^o	4.32A ^o	37%	17%	15 días	4.10A ^o	4.31A ^o	47%	27%
P-8	4.08A ^o	4.34A ^o	17%	83%	23 días	4.11A ^o 4.06A ^o	4.34A ^o	32%	15%	16 días	4.12A ^o	4.31A ^o	35%	18%

* Reflexión más intensa.

sin que pueda establecerse, de manera clara, diferentes grados de reactividad.

Hay que señalar como carácter interesante que la muestra P-2, correspondía a un ópalo transformado a cuarzo, y aunque en la actualidad sólo está constituido por cuarzo, manifiesta también reactividad potencial.

3.2. Método de valoración por proporciones mineralógicas

Este ensayo se ha experimentado por primera vez con el fin de ver las variaciones que puede experimentar la mineralogía de la roca opalina, después de ser atacada con soluciones de hidróxidos alcalinos a temperatura ambiente.

3.2.1. Metodología

Las diferentes muestras se pulverizan en una machacadora de mandíbula. El polvo resultante se hizo pasar por el tamiz 0.32 UNE 7050 y se recogió la fracción retenida por el tamiz 0.16 UNE 7050.

Sobre el polvo obtenido, y antes de proceder a su ataque, se determinó, mediante difracción de rayos X, la composición mineralógica y las características de las fases opalinas (Tabla I).

Posteriormente se pesaron 25 gramos de cada muestra y se llevaron a cubetas de polietileno, extendiéndolas a espesor homogéneo. Se vertió cuidadosamente sobre cada cubeta un volumen de 75 ml de disolución de hidróxido sódico 1N o de hidróxido potásico 1N, según el ataque. Este volumen garantiza que el producto pulverizado está sumergido en su totalidad. Por

último, el conjunto de las cubetas se cubrió con una plancha de plástico transparente, que permitió la observación del posible ataque de las muestras con el transcurso del tiempo.

Durante el tiempo de ataque las muestras permanecieron sumergidas en las disoluciones alcalinas a temperatura ambiente, próxima a los 20°C (frente a las 24 horas a 80°C que se especificaban en la norma MELC 4.11-a). Transcurrido este tiempo de ataque, se procedió a la separación de los productos sólidos, mediante una filtración en placa filtrante de poro intermedio (nº 2) y se aplicó el vacío suministrado por una trompa de agua (aproximadamente 100 mm Hg). Se retiró, en cada caso el líquido filtrado para su ulterior estudio y se sometió cada sólido recogido sobre la placa filtrante a un proceso de desecación. Se adoptó para ello el lavado con acetona pura, extrayendo rápidamente el líquido por aplicación de vacío. Después de lavar dos veces con acetona, queda un sólido suelto y seco, sobre el que se realizaron los estudios difractométricos.

El líquido separado se evaporó en estufa, a temperatura de 40°C, hasta constancia de peso en el sólido resultante. Este residuo sólido se estudió después, mediante difracción de rayos X, MEB y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (véase apartado 3.2.3.).

3.2.2. Resultados

Se hizo un análisis comparativo de las diferentes proporciones de cuarzo y ópalo C-T, antes y después de los tratamientos, así como, de la desviación del pico atribuible a la cristobalita

en el ópalo C-T. La proporción de cuarzo y ópalo C-T se determinó a partir de curvas de calibrado de ambas fases puras, sin tener en cuenta la presencia de ópalo A.

Los resultados se exponen en la Tabla I. La muestra P-2, no es considerada porque no manifiesta ataque después de los tratamientos.

Los hechos más destacables que hay que comentar son los siguientes:

a) Disminución de la intensidad de la reflexión de la cristobalita en el ópalo C-T.

Esta disminución es mayor después de los tratamientos con K OH. La cuantificación de ella se ha expresado en la Tabla I, en función del aumento del porcentaje de cuarzo de la muestra, ya que este mineral no sufre alteración.

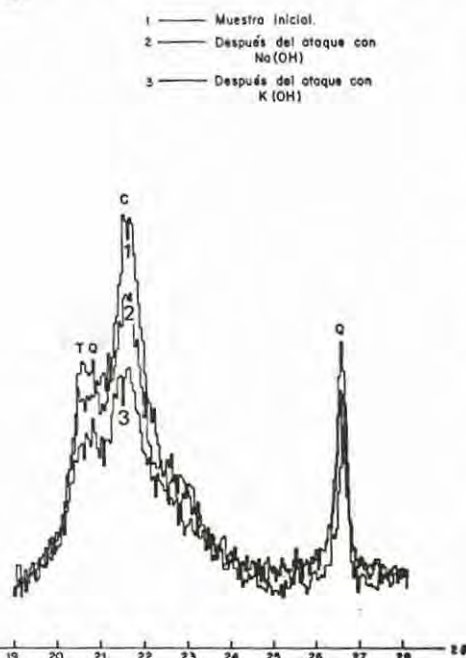


Fig. 2.— Variación de los difractogramas de las muestras opalinas con los diferentes tratamientos.

Observando las variaciones después de los tratamientos con K OH se puede establecer tres grados de reactividad.

Pequeña = La proporción de cuarzo aumenta menos de un 10% (muestras P-1, P-3 y P-5).

Media = La proporción de cuarzo aumenta entre el 16% y el 20% (muestras P-6 y P-8).

Alta = La proporción de aumento es mayor del 25% (muestra P-7).

Después del tratamiento con Na OH la escala de alterabilidad que se obtiene es parecida a la del K OH, aunque al ser los ataques menos in-

tensos las diferencias son menores. Esta escala de reactividad presenta cierta relación con el carácter textural de la roca, y así los ópalos perlítico-globulares (P-6, P-7 y P-8) son los más reactivos. Por otra parte observando el tiempo de ataque, se ve que aquellas muestras que más se disolvieron, fueron a su vez las que lo hicieron más rápidamente.

b) Desplazamiento, después de los tratamientos, de la reflexión correspondiente a la cristobalita del ópalo C-T. La desviación detectada, después del ataque con K OH está comprendida entre 0.01 y 0.05 Å, mientras que después del ataque con Na OH a veces no existe.

El incremento del espaciado (desde 4.08 Å a 4.13 Å por ejemplo) podría decirse que es el fenómeno inverso al observado en las secuencias diagenéticas naturales, donde la cristobalita según adquiere enterramiento varía de 4.11 a 4.05 Å, y se dice que presenta mayor ordenación (MURATA y NAKATA, 1974 y MIZUTANI, 1977, entre otros). Por lo tanto se podría pensar que en los tratamientos las estructuras que se disuelven son las más ordenadas.

c) Otro aspecto interesante a considerar, y que no se ha expresado en la Tabla I, es la relación entre la intensidad de la tridimita y la cristobalita en el ópalo C-T. Estas relaciones sólo se pueden establecer con seguridad en aquellas muestras con menos de un 10% de cuarzo (Tabla II) ya que en ellas es únicamente donde se puede diferenciar claramente el pico atribuible a la tridimita.

Observando la Tabla II se advierte que la relación entre la intensidad de la tridimita y la cristobalita aumenta después de los tratamientos, por lo que se puede pensar que la tridimita es relativamente más resistente al ataque que la cristobalita dentro de la estructura del ópalo C-T.

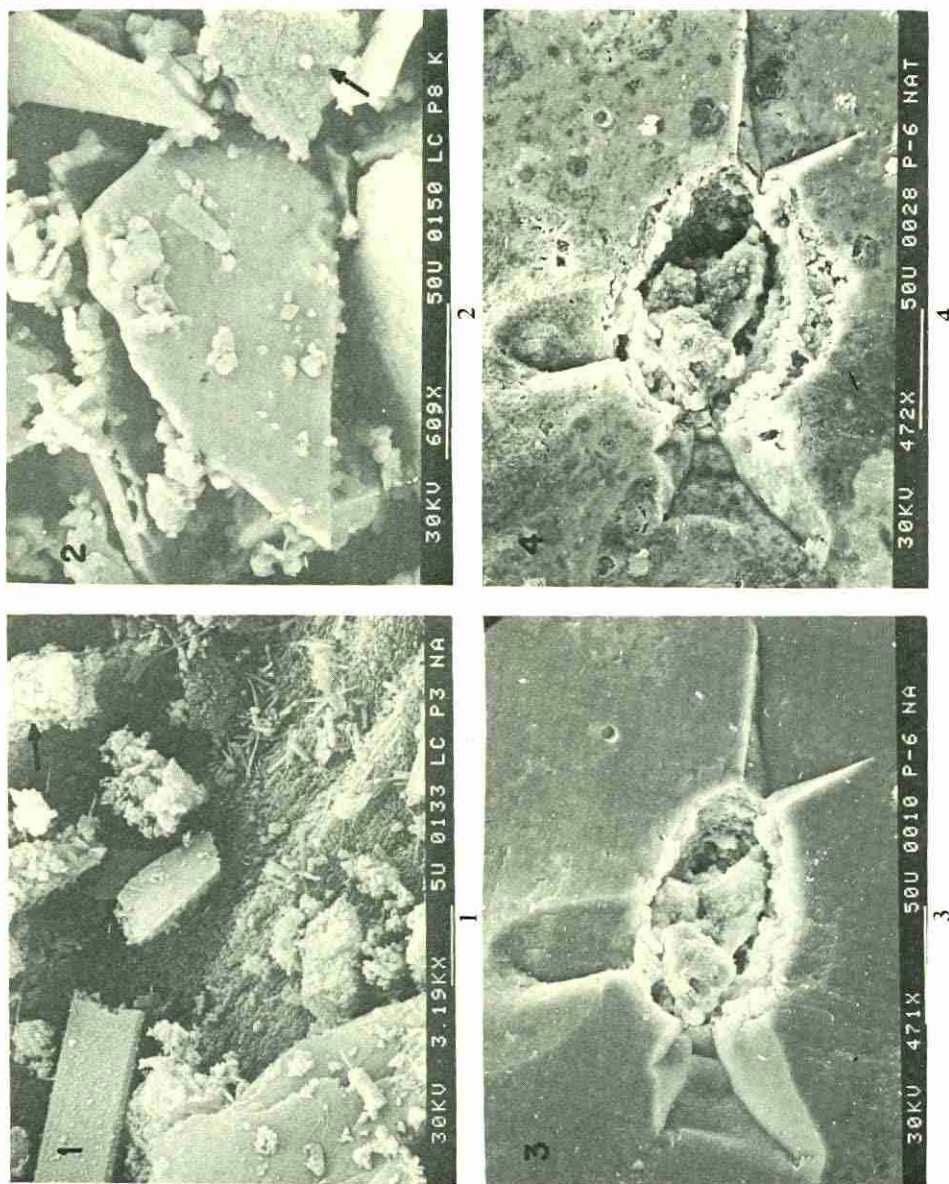
TABLA II

Relación entre las intensidades de la tridimita y la cristobalita en el ópalo C-T

Muestra	Tr/Cb	(Sin tratamiento)	Tr/Cb (Na OH)	Tr/Cb (K OH)
P-3		0,56	0,68	0,66
P-5		0,53	0,71	0,60

3.2.3. Residuo sólido obtenido por evaporación hasta sequedad de los líquidos

El residuo sólido separado de los líquidos resultantes después de los ataques con la solución de hidróxido sódico, presentaba, en todos los casos, y de acuerdo con los datos de difracción, las siguientes especies mineralógicas: hidróxido sódico (NaOH), trona ($\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{CO}_3\text{HNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y silicato sólido ($\text{Si}_4\text{O}_9\text{Na}_2$). Las mor-



LAMINA I

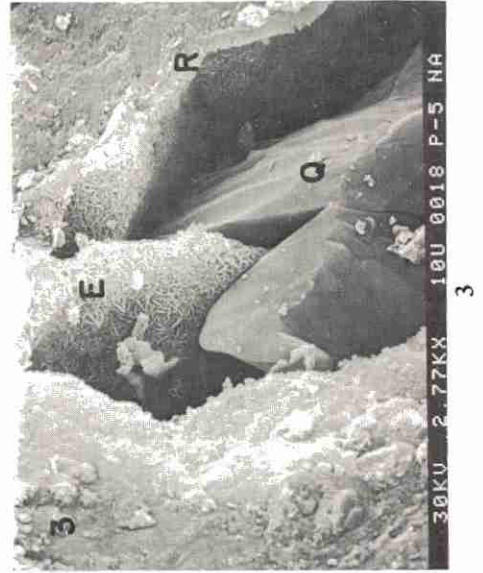
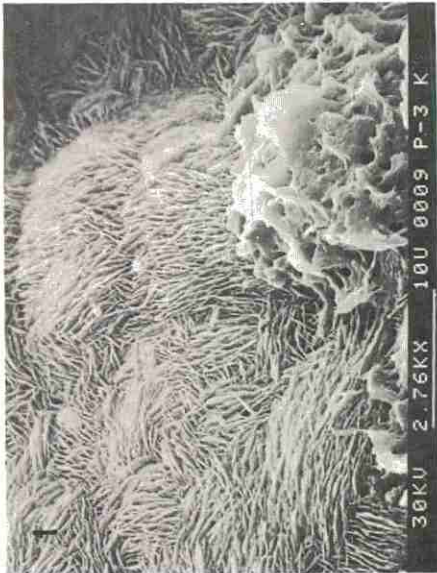
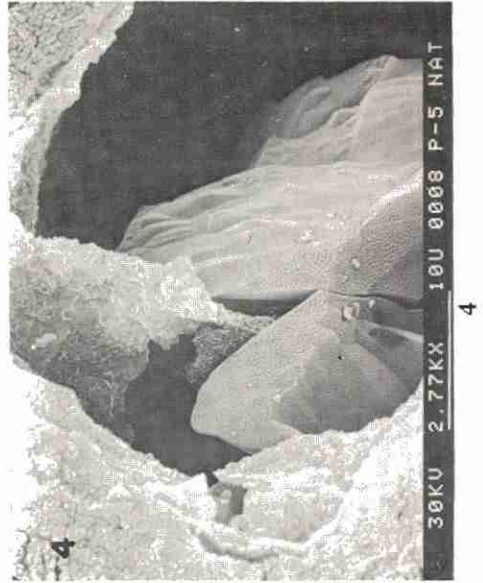
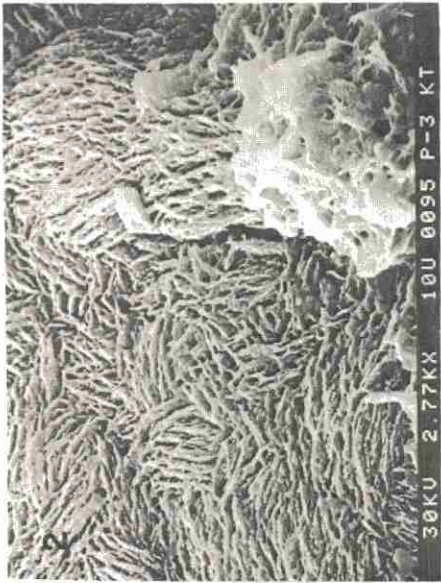
Foto 1.- Trona (cristales aciculares), silicato sódico (flecha) e hidróxido sódico (cristales laminares).

Foto 2.- Morfología del silicato potásico (flecha).

Foto 3.- Superficie masiva o compacta.

Foto 4.- Después del tratamiento con Na OH se refleja la textura interna de la roca.

EL NUMERO SITUADO A LA DERECHA DE LINEA BLANCA EN LAS FOTOS EXPRESA LAS MICRAS A QUE ESTA LINEA EQUIVALE.



LAMINA II

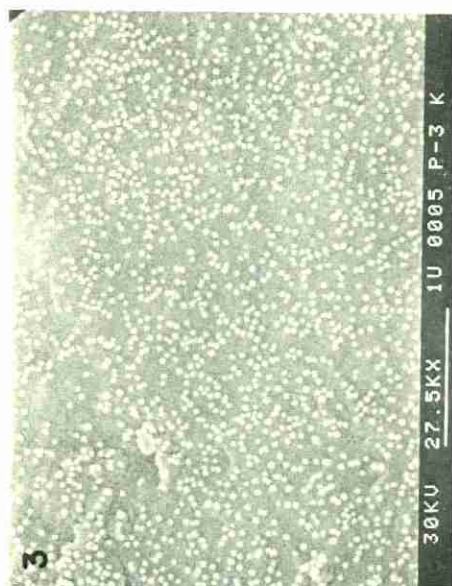
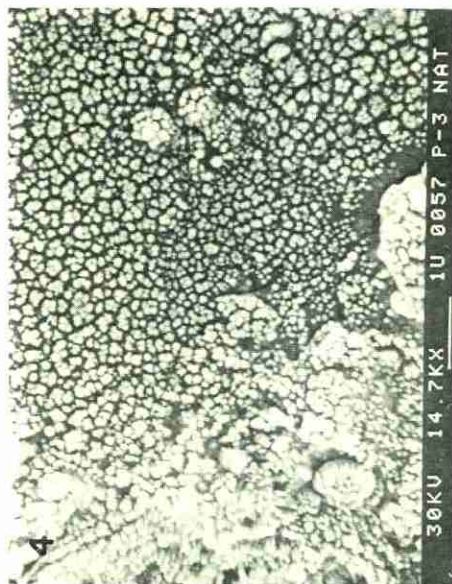
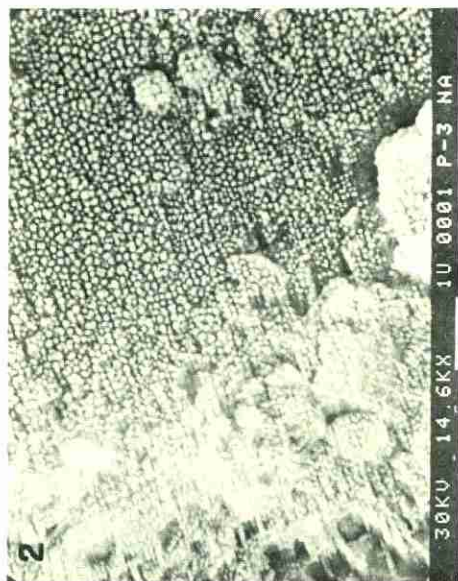
Foto 1.- Lepiesferas de ópalo C-T.

Foto 2.- Después del tratamiento con hidróxido potásico hay disolución del exterior de las láminas de ópalo C-T.

Foto 3.- Hueco en el que se observan rims (R) y estalactitas (E) de ópalo C-T, además de cristales laminares de cuarzo (Q).

Foto 4.- Después del tratamiento con hidróxido sódico hay disolución casi total de las láminas de ópalo C-T, y depósitos sílico-aluminosos con Ca sobre la superficie masiva y del cuarzo.

EL NUMERO SITUADO A LA DERECHA DE LINEA BLANCA EN LAS FOTOS EXPRESA LAS MICRAS A QUE ESTA LINEA EQUIVALE.



LAMINA III

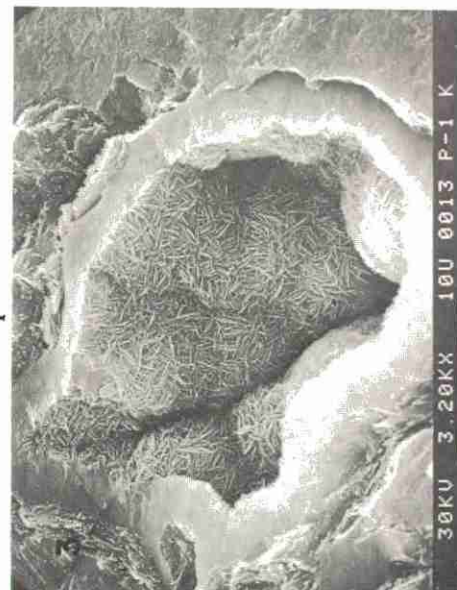
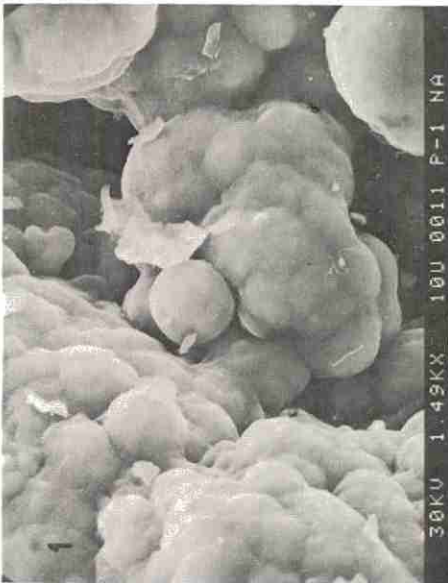
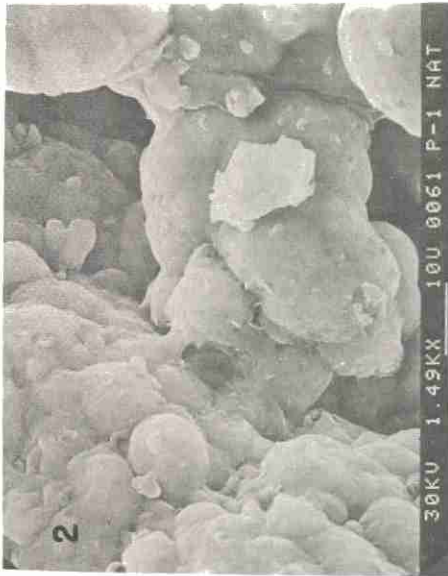
Foto 1.- Superficie moteada, formada por multitud de pequeñas partículas de sílice, posiblemente amorfa.

Foto 2.- Partículas con cierta orientación lineal.

Foto 3.- Detalle de las partículas.

Foto 4.- Después de los tratamientos con hidróxido sódico hay depósitos sílico-aluminosos con Ca, sobre la superficie (comprobar con foto 2).

EL NUMERO SITUADO A LA DERECHA DE LINEA BLANCA EN LAS FOTOS EXPRESA LAS MICRAS A QUE ESTA LINEA EQUIVALE.



LAMINA IV

Foto 1.- Esferas compactas de sílice con exterior liso.

Foto 2.- Después del tratamiento con hidróxido sódico hay ligeras disoluciones. Existen partículas ajenas a la roca.

Foto 3.- Hueco cementado por láminas de ópalo C-T en rims y lepiesferas.

Foto 4.- Después del tratamiento con hidróxido potásico, hay disolución del exterior de las láminas.

EL NUMERO SITUADO A LA DERECHA DE LINEA BLANCA EN LAS FOTOS EXPRESA LAS MICRAS A QUE ESTA LINEA EQUIVALE.

fologías de estos minerales, en el M.E.B. aparecen reflejadas en la lámina I, foto 1. A veces el silicato sódico puede presentar estructura en "honeycombe" ("panal de abeja"), mientras que la trona se manifiesta siempre en forma de cristales aciculares interpenetrados. Hay que señalar que estos minerales han sido descritos por FIGG et al. (1976) y COLE et al. (1981) al estudiar diferentes estructuras de hormigón que se encontraban seriamente dañadas.

El residuo sólido de las muestras atacadas con solución de hidróxido potásico presentaban las siguientes especies mineralógicas: hidróxido potásico (KOH), calicinita (CO_3HK) y silicato potásico. El silicato potásico sólo pudo ser determinado por espectrometría de dispersión de energía de rayos X y M.E.B. (Lám. I, foto 2).

La presencia de calicinita en estructuras deterioradas de hormigón ha sido anteriormente descrita por NIXON et al. (1979) y GLASSER y NATAOKA (1981).

3.3. Método de valoración por reactividad en superficie

Fragmentos de los diferentes ópalos fueron atacados en superficie con soluciones de hidróxidos alcalinos 1N, estudiándose mediante M.E.B. la misma superficie antes y después del ataque.

3.3.1. Tipos de superficies opalinas

En la observación al M.E.B. de los fragmentos de ópalo sin tratamiento, se definen cuatro tipos de superficies:

– Masiva o compacta (Lám. I, foto 3)

La exhiben todos los tipos de ópalos estudiados, independientemente de la textura interna que presentan al microscopio óptico (gelatinoso, perlítico-globular, etc.). Son superficies que corresponden a aquellas partes de la roca intensamente cementadas, sin porosidad.

– Cristalina

La observación de cristales se realiza en todas las muestras y preferentemente en los huecos parcialmente cementados. Los cristales más frecuentes son las placas de ópalo C-T, constituyendo tapizados o lepiesferas (Lám. II, foto 1) y los cristales laminares de cuarzo (calcedonias), (Lám. II, foto 3). A veces también se advierte monocristales normales de cuarzo.

– Moteada

Son superficies formadas por multitud de

partículas redondeadas muy pequeñas (0.14 a 0.04μ de diámetro) (lám. III, foto 1).

Por su tamaño pequeño no se detecta estructura interna y a veces se pueden alinear, manifestando ordenación (Lám. III, foto 2). Han sido descritas por AKIZUKI y SHIMADA (1979) y HARMAN y CHOVANEC (1981) entre otros y son atribuibles a sílice amorfa.

Cuando están en pequeña proporción, no llegan a constituir una superficie continua, y se observa debajo superficies masivas o cristalinas (Lám. III, foto 3).

– Esferoidal

Está constituida por esferas compactas con un diámetro medio de 11μ (Lám. IV, foto 1). FLORKE et al. (1976), consideran que son lepiesferas de ópalo C-T altamente cementadas. Según estos autores la continua precipitación de sílice entre las láminas iniciales de ópalo C-T, borra la lepiesfera y genera estas esferas de sílice estructuralmente densas, con exterior liso.

3.3.3. Reactividad superficial

En líneas generales los ataques con KOH son más intensos que los de NaOH, aunque en ciertos ópalos las diferencias son inapreciables.

En algunas ocasiones las superficies de ataque no son observables porque se recubren con depósitos (Lám. II, foto 4 y Lám. III, foto 4), que de acuerdo con los datos obtenidos, por espectrometría de dispersión de energía, son de naturaleza sílice-aluminosa con calcio. Estos depósitos aparecen sólo en aquellas muestras que en su composición inicial, poseían pequeñas cantidades de calcita.

En la susceptibilidad del ópalo C-T, ante el ataque, influye de una manera importante la textura y hábito de este mineral. Las partes más afectadas son los cristales laminares de ópalo C-T, que constituyen los "rims" o las lepiesferas en la cementación de los huecos (Lám. IV, fotos 3 y 4). Normalmente se observa disolución de las zonas exteriores de las láminas (Lám. II, foto 2), pero también puede haber destrucción completa de la forma o hábito cristalino (Lám. II, foto 4). Cuando las lepiesferas están muy cementadas y constituyen esferas de superficie lisa, el efecto de la disolución se hace menos intenso (Lám. IV, foto 2), trasluciéndose únicamente a veces, la estructura laminar interna.

Si el ópalo C-T se manifiesta de una manera masiva, sin hábito cristalino, el ataque es en general menor. Los únicos signos que se advierten, en muchos casos, son pequeñas grietas y disolu-

ciones muy locales. Otras veces, cuando la roca es más heterogénea, hay disoluciones más generalizadas, que afectan a las zonas más débiles de ella, reflejándose la textura interna de la roca (Lám. I, foto 4). En este sentido, en los ópalos perlítico-globulares, el contacto entre los glóbulos es una de las zonas preferentes de disolución.

La superficie moteada, supuestamente formada por pequeñas partículas de sílice amorfa, después de los tratamientos, aparece siempre recubierta por los depósitos sílico-aluminosos (Lám. III, foto 4) por lo que es posible que la sílice amorfa reaccione directamente durante el tratamiento y entre a formar parte de estos depósitos.

Por último señalamos que los cristales de cuarzo, incluso los laminares, no presentan ningún signo de disolución. Ello corrobora los resultados obtenidos en los ensayos realizados a temperatura ambiente, en los que el cuarzo no manifestaba reactividad.

Conclusiones

Los métodos de valoración de la reactividad de las rocas opalinas, ensayadas en este trabajo, aportan datos interesantes sobre los factores que hacen al ópalo C-T, uno de los minerales de la sílice potencialmente reactivo.

Por el método MELC 411-a, se determina esta reactividad potencial, pero no es posible cuantificarla. Si se realizan los ensayos químicos de ataque con K OH y Na OH 1N a temperatura ambiente se producen las reacciones más lentamente y es posible conocer las variaciones que van sufriendo las muestras.

Las variaciones de la composición mineraló-

gica de la roca opalina antes y después de los tratamientos con hidróxidos alcalinos, demuestran que existen diferentes grados de disolución de ópalo C-T, que se miden en función de la proporción de cuarzo, ya que este mineral no se ataca. Ordenando las muestras en función de su grado de disolución es posible establecer una escala para la valoración de la reactividad.

El estudio de la reacción en superficie manifiesta que un mismo mineral, el ópalo C-T, puede atacarse con distinta intensidad dependiendo de la forma en que aparece. Las formas con hábito cristalino son más reactivas que las formas masivas. Por otra parte se advierte que dentro de las formas masivas, un carácter texto-estructural como es el que sean perlítico-globulares, influye altamente en la reactividad. Esto se demuestra porque coinciden las muestras con mayor grado de disolución con las que presentan esta texto-estructura en mayor proporción.

La mineralogía de los residuos sólidos obtenidos por evaporación hasta sequedad de los líquidos resultantes del ataque con hidróxidos alcalinos, revela que el carácter negativo de los minerales opalinos en el cemento no sólo es debido a su disolución, sino que como consecuencia de ella se pueden generar minerales nocivos (silicato sódico, silicato potásico, etc.) que han sido observados en estructuras deterioradas de hormigón.

Agradecimientos.— Los autores expresan su agradecimiento al Dr. Alonso del Laboratorio Central (MOPU), por la realización de los diagramas de rayos X.

Igualmente señalan la participación de J.L. Casaseca y T. Ruiz, en la mecanografía y de J. Arroyo, en la delineación.

BIBLIOGRAFIA

- AKIZUKI, M. y SHIMADA, I. (1979).— *Texture and Minerals in Opal from Hosaka, Fukushima Prefecture, Japan*. Jour. Japanese Ass. Miner. Petrol. and Eco. Geol., 74, 274-280.
- BUSTILLO, M.A. (1976).— *Estudio petrológico de las rocas silíceas miocenas de la cuenca del Tajo*. Estudios Geol., 32, 451-497.
- BUSTILLO, M.A. y SORIANO, J. (1982).— *Contribución al estudio de la reacción álcalis-árido. I. Reconocimiento y caracterización de ópalos*. Pub. n.º C-5 del MOPU. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, 60 págs.
- COLE, W.; LANCUCKI, C. y SAWDY, M. (1981).— *Products formed in a aged concrete*. Cem. Concr. Res., 11, 443-454.
- FIGG, J.; MOORE, A. y GUTTERIDGE, W. (1976).— *On the occurrence of the mineral trona in concrete deterioration products*. Cem. Concr. Res., 6, 691-696.
- FLORKE, O.W.; HOLLMANN' R.; RAD, U. y RUSCH, H. (1976).— *Intergrowth and Twinning in Opal C-T lepispheres*. Contrb. Mineral Petrol., 58, 235-242.
- GLASSER, L. y NATAOKA, N. (1982).— *On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction*. Cem. Concr. Res., 12, 321-331.
- GOLDMAN, H.B. (1959).— *Franciscan chert in California concrete aggregates*. Special Report 55, California Division of Mines, 28 págs.
- HARMAN, N. y CHOVANEC, V. (1981).— *Microstructure of opal from Dubnik locality, Eastern Slovakia, and their relations to opalization*. Mineralia Slov., 13, 209-221.

- IJIMA, A. y TADA, R. (1981).— *Silica diagenesis of Neogene diatomaceous and volcaniclastic sediments in Northern Japan*. *Sedimentology*, 28, 185-200.
- JONES, J.B. y SEGNET, E.T. (1971).— *The nature of Opal. I. Nomenclature and constituent phases*. *Jour. Geol. Soc. Australia*, 18, 57-68.
- JORGENSEN, S. (1970).— *The application of alkali dissolution techniques in the study of Cretaceous flints*. *Chemical Geol.*, 6, 149-152.
- McCONNELL, D.; MIELENZ, R.; HOLLAND, W. y GREENE, K. (1950).— *Petrology of concrete affected by cement aggregate reaction*. *Geol. Soc. Am. Mem.*, Berkeley, 234-256.
- MIZUTANI, S. (1977).— *Progressive Ordering of Cristobalitic Silica in the Early Stage of Diagenesis*. *Contrib. Mineral Petrol.*, 61, 129-140.
- MURATA, K.J. y NAKATA, J.K. (1974).— *Cristobalitic Stage in the diagenesis of diatomaceous shale*. *Science*, 184, 567-568.
- NIXON, P.; COLLINS, R. y RAYMENT, P. (1979).— *The concentration of alkalies by moisture migration in concrete. A factor influencing alkali-aggregate reaction*. *Cem. Concr. Res.*, 9, 417-423.
- RAD, U.; RIECH, V. y ROSCH, H. (1977).— *Silica diagenesis in continental margin sediments of Northwest Africa*. *Initial Reports of D.S.D.P.*, 41, 879-905.

MINERALOGIA DE LAS PIZARRAS CARBONIFERAS DE INTERES CERAMICO DE SIERRA MORENA OCCIDENTAL

R. GONZALEZ QUESADA, J.M^a MESA, P.J. SANCHEZ SOTO y G. GARCIA RAMOS

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla

ABSTRACT.— Carboniferous sediments from six basins of Western Sierra Morena have been studied. From a mineralogical point of view two types of materials can be distinguished: kaolinitic-micaceous clays and micaceous clays, which contain variable amounts of kaolinite. The organic matter content is variable, reaching up to 20% (carbonaceous shales). The clays are carbonate-free and contain abundant quartz and smaller proportion of feldspars.

The ceramic properties of the clays belonging to the first group can be used as the base for ceramic enamels without the addition of fillers and even for low temperature refractories. The clays from the second group are used in the preparation of ceramic stoneware covering because of their red colour and high content of micaceous mineral.

RESUMEN.— Se estudia una serie de sedimentos carboníferos en seis cuencas de Sierra Morena Occidental; (Villanueva del Río y Minas, San Nicolás del Puerto, Malcocinado, Guadalcanal, Fuente del Arco y Casas de Reina). Desde el punto de vista mineralógico se pueden distinguir dos tipos de materiales: arcillas caolinítico-micáceas y arcillas micáceas. La cantidad de materia orgánica es muy variable y llega a alcanzar hasta el 20% en algunas muestras de Villanueva del Río y Minas (esquistos carbonosos). Las arcillas están exentas de carbonatos y contienen cuarzo abundante y feldspatos en menor proporción.

Las propiedades cerámicas de las arcillas pertenecientes al primer grupo permiten su empleo como soporte de esmaltes cerámicos, sin adición de desgrasantes e incluso para refractarios de baja temperatura. Las arcillas del segundo grupo están indicadas para la preparación de revestimientos cerámicos gresificados por su color rojo y mayor contenido en minerales micáceos.

1. Introducción

El aprovechamiento de los esquistos hulleros y materiales estériles de lavado que se originan en gran cantidad en los lavaderos de las minas de carbón es un objetivo industrial de interés creciente ante la necesidad actual de ahorro de

energía. En esta línea se pueden citar las investigaciones y trabajos de BOUTRY (1962), FIERENS et al. (1976), ANSEAU et al. (1976), ESTRADA (1980), ELIAS CASTELL (1981 y otros.

Los yacimientos objeto del presente trabajo se encuentran situados en las provincias de Sevilla (N) y Badajoz (S), en las que existen explotaciones actuales y otras abandonadas. Entre estas últimas, las que representan una fácil extracción a cielo abierto, se están reactivando enviándose sus productos a las centrales térmicas de la región, como es la de Puentenuovo, en Córdoba. Esto ocurre con los depósitos de Villanueva del Río y Minas, Malcocinado, Charco de la Sal (Guadalcanal) y Casas de Reina.

La riqueza en caolinita e ilita, ausencia de carbonatos y el porcentaje elevado de materia carbonosa en una gran parte de los materiales procedentes de estas escombreras y yacimientos sugiere poder emplearlos como paterias primas en la industria cerámica. Por ello, el estudio de estos materiales y el de sus aplicaciones, reviste un considerable interés y entra de lleno en la línea de investigación que lleva a cabo la Sección de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, a través de los trabajos de GONZALEZ GARCIA, GARCIA RAMOS et al (1964), (1965), (1966), (1967), (1969), (1970), (1971), (1974), (1977), (1978), (1980), ROMERO (1976), MESA (1976), POYATO (1980) y otros.

2. Materiales y métodos experimentales

2.1. Síntesis geológica de las cuencas carboníferas de la región

En la zona N de la provincia de Sevilla y en su continuación con la de Badajoz aparecen una serie de pequeñas cuencas carboníferas, que por su datación mediante flora y por su evolución

pueden agruparse en dos bloques. La de Villanueva del Río y Minas (Sevilla) y Casas de Reina (Badajoz) de edad Wesfaliense y Namuriense, respectivamente, se encuentran intensamente deformadas por la orogenia hercínica. Por el contrario, las de Fuente del Arco (Badajoz) y Guadalcanal, Malcocinado y San Nicolás del Puerto, en Sevilla, son cuencas postorogénicas de edad Estefaniense y sus depósitos son de escasa potencia y permanecen sin deformaciones.

Siguiendo a MINGARRO (1962), VAZQUEZ GUZMAN y FERNANDEZ POMPA (1976) y GARCIA-LOYGORRY (1979), las cuencas objeto de estudio presentan las siguientes características:

Cuenca de Casas de Reina (Badajoz). Esta cuenca se asienta discordante sobre terrenos cámbricos y consta de una serie que comienza con un conglomerado poligénico de clastos medianos, al que sigue una alternancia de niveles lenticulares de pizarras y areniscas con varias capas de carbón que localmente alcanzan hasta los 7 m de espesor.

Todo el conjunto, que puede representar unos 500 metros de potencia, está intensamente deformado.

La flora fósil revela una edad Namuriense inferior.

Cuenca de Villanueva del Río y Minas (Sevilla). Se encuentra sobre pizarras y cuarcitas devónicas en clara discordancia.

La serie comienza con un conglomerado de cantos heterométricos con predominio de los tamaños del orden de 10-15 cm de diámetro, abundando los de naturaleza pizarrosa y cuarcítica y están representados también otros materiales metamórficos e ígneos procedentes del desmantelamiento de los relieves que circundaron la cuenca. Sobre el tramo conglomerático, de unos 20 metros de espesor, alternan pizarras y areniscas con características de sedimentos someros, con intercalaciones carbonosas. Por encima, un nuevo episodio de conglomerados, conocido como "pudinga de techo" y nueva secuencia detrítica más delgada y con lechos de carbón. La potencia estimada es del orden de los 500 metros en el centro de la cuenca.

La estructura principal es un sinclinal disimétrico de orientación NW-SE, sensiblemente oblicuo a la dirección regional y cuyo eje buza hacia el SE.

Cuencas Post-Orogénicas

Las cuencas de Fuente del Arco (Badajoz) y las de Guadalcanal, Malcocinado y San Nicolás del Puerto, en la provincia de Sevilla, han sumi-

nistrado flora estefaniense y constituyen pequeños retazos de una longitud en torno a la decena de Kms y una anchura que no sobrepasa los 3-4 Km. En su conjunto están aproximadamente alineadas NW-SE, son discordantes sobre materiales cámbricos e ígneos y sus series, muy parecidas, son inferiores a los 50 metros de espesor.

La base está formada por grauvacas de grano grueso y/o conglomerados a los que siguen lutitas y areniscas con un par de capas de carbón. Encima llevan una nueva secuencia que comienza con material fino, con o sin lechos carbonosos, para terminar en areniscas o conglomerados.

2.2. Toma de muestras

En las cuencas y yacimientos descritos se tomaron las siguientes muestras, (figura 1):

Cuenca de Villanueva del Río y Minas:

VRM-1. Estéril sin lavar, tomada en la escombrera. Esquisto negro, con abundante material arcilloso y gran cantidad de carbón.

VRM-2. Estéril lavado. Similar al anterior y más pardo. Procede del anterior por lavado. Lleva menos carbón.

VRM-3. Arenisca gris clara, de grano fino, compacta y muy silíceas, denominada "piedra de rompimiento".

VRM-4. Pizarra muy oscura, de escasa consistencia, intercalada en lechos de carbón. Es un esquisto carbonoso típico.

VRM-5. Pizarra violácea clara, compacta, muy cuarzosa y de grano fino.

VRM-6. Pizarra verdosa, compacta y de grano fino.

Cuenca de San Nicolás del Puerto:

SN-7. Pizarra arenosa, rojizo clara, blanda y de grano poco grueso con lechos de carbón muy delgados.

Cuenca de Malcocinado:

MC-8. Pizarra gris muy clara, blanda y de grano fino.

MC-9. Pizarra gris oscura, más blanda y deleznable que la anterior. Con mayor contenido en carbón.

Cuenca de Guadalcanal (Cantera de ladrillos):

CL-10. Pizarra carbonosa, gris clara, blanda y muy frágil.



Fig. 1.— Esquema general de los yacimientos y de las muestras. I: Preorogénico. II: Post-orogénico.

Cuenca de Guadalcanal (Charco de la Sal):

CS-11. Pizarra carbonosa, gris clara, fácilmente deleznable.

CS-12. Pizarra marrón, también frágil, to-

mada en la parte inferior, debajo de la anterior. Muy húmeda.

Cuenca de Fuente del Arco:

FA-13. Pizarra gris oscura, muy alterada y bastante frágil.

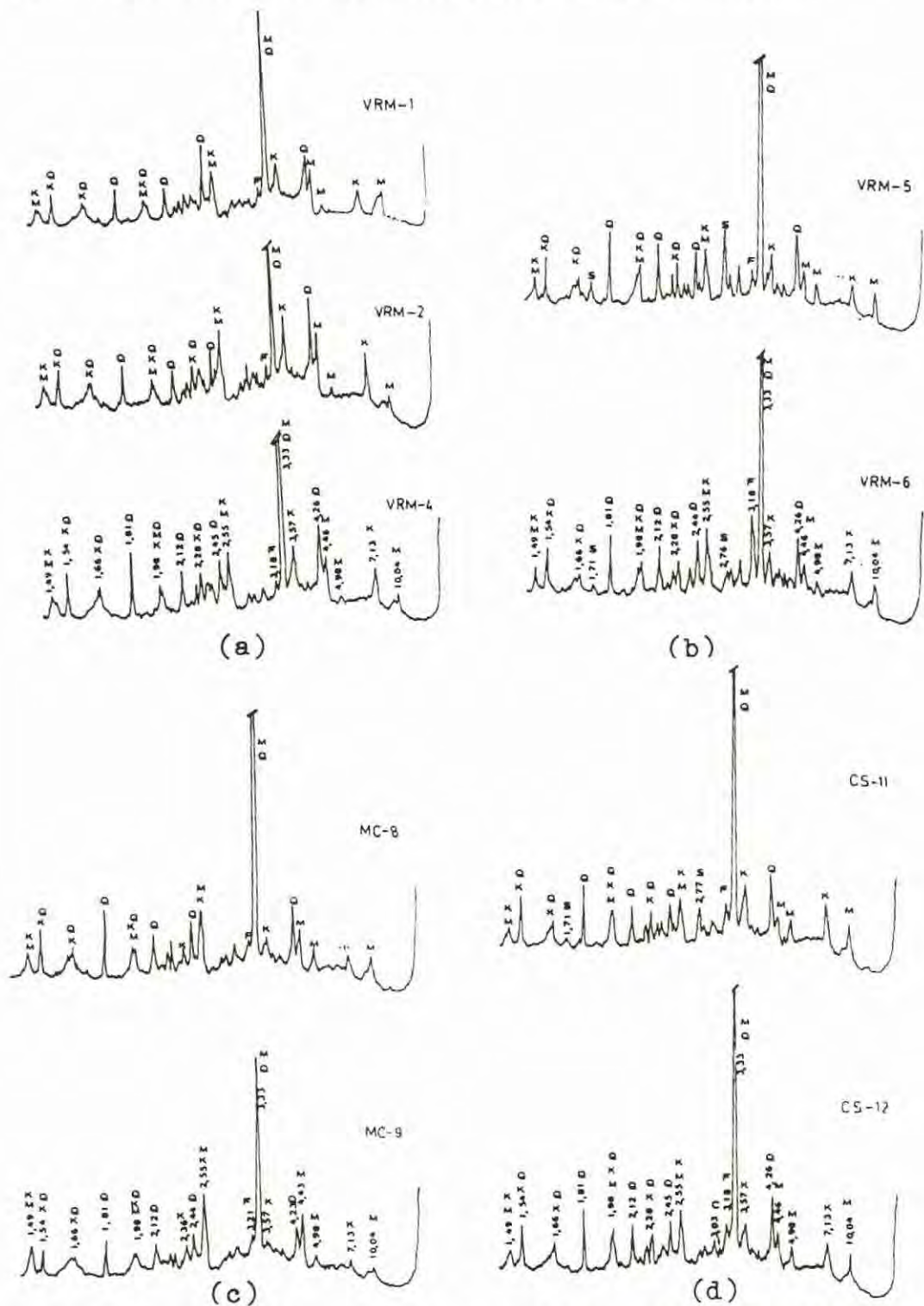


Fig. 3.— Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de Villanueva del Río y Minas, Malcocinado y Charco de la Sal.

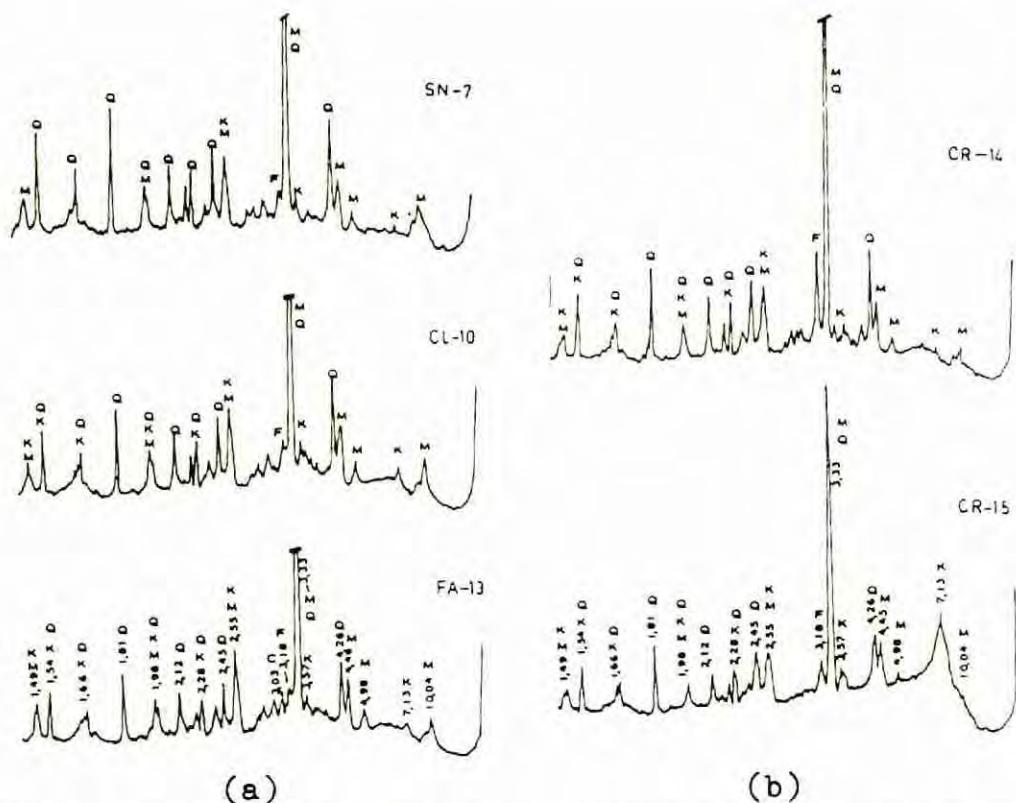


Fig. 4.— Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de S. Nicolás del Puerto, Cantera de Ladrillos, Fuente del Arco y Casas de Reina.

productos cerámicos de baja contracción. La alta riqueza en Al_2O_3 tiene un gran interés para las propiedades refractarias de los productos, en ausencia de álcalis.

Las figuras 3 y 4 incluyen los diagramas de difracción de rayos X de las muestras que se estudian.

Los esquistos carbonosos de Villanueva del Río y Minas (figura 3a), muestran diagramas muy semejantes, destacando su contenido en caolinita, mica y cuarzo, con una pequeña cantidad de feldespatos. Diagramas semejantes presentan las muestras VRM-5 y VRM-6 (figura 3b), así como las de Malcocinado y Charco de la Sal, si bien las primeras son menos caoliníticas (figuras 3c y d).

En la figura 4a se incluyen los diagramas de rayos X de las muestras de San Nicolás del Puerto, Cantera de Ladrillos (cuenca de Guadalcanal) y Fuente del Arco. Aquí, el mineral de la arcilla predominante es la mica, siguiéndole el cuarzo, la caolinita y los feldespatos.

Los diagramas de las muestras de Casas de Reina (figura 4b), aunque contienen los mismos

minerales, están en distintas proporciones, ya que la muestra CR-14 contiene más mica y feldespatos y la CR-15 (arcilla pizarrosa con carbón), es la más rica en caolinita.

El análisis mineralógico deducido de los resultados del análisis químico y de los diagramas de difracción de rayos X, considerando los poderes reflectantes de los minerales según los trabajos de Galán y Espinosa de los Monteros (1974), para los materiales caoliníticos, permite caracterizar a las arcillas constituyentes de estas muestras como fundamentalmente micáceas, con caolinita en diversa proporción, seguido de un alto contenido en cuarzo, que en alguna de las muestras (SN-7 y CR-14), es predominante. Por el contrario, tres de las muestras de Villanueva del Río y Minas y una de las de Casas de Reina son claramente caoliníticas. En todas existen feldespatos en muy variable proporción y están exentas de carbonatos.

Diagramas de gresificación

Las figuras 5, 6, 7, 8 y 9 representan los

diagramas de la capacidad de absorción de agua y de la contracción por cocción, frente a la temperatura, de estas muestras.

Los diagramas ilustran sobre las condiciones óptimas de un material para la fabricación de productos refractarios, o en su defecto para admitir un esmalte cerámico. En el extremo opuesto se encuentran las propiedades que permiten la fabricación de gres cerámico.

En el caso de materiales que se vayan a someter a un proceso de esmaltado o vidriado cerámico se precisarán productos cocidos (soportes o "bizcocho") de una alta porosidad, mantenida a valor constante entre un amplio intervalo de temperatura. Al propio tiempo es preciso que el producto cocido no sufra variaciones notables de volumen.

Para la fabricación de productos refractarios se consideran estas mismas propiedades, aunque procurando la máxima temperatura.

En los productos gresificados, tales como pavimentos y revestimientos cerámicos, hay que conseguir que la porosidad sea mínima y la contracción máxima, dentro del más amplio intervalo de temperaturas.

Para el esmaltado de piezas cerámicas se presentan como más idóneas los materiales VRM-4 y CR-15, seguidas de los señalados con CS-11, CS-12 y SN-7. Por el contrario, para la obtención de productos gresificados, la muestra MC-9 presenta las mejores características, siguiendo las señaladas como SN-7 y FA-13. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por ESCARDINO y col. (1981), en el estudio de pastas de gres para pavimentos.

En la tabla I se incluyen los valores de la capacidad de absorción de agua —% en peso— y la contracción lineal en %, de las muestras más refractarias VRM-4, Sn-10B y VRM-1B, prensadas a 400 Kg/cm² y cocidas a las temperaturas de 1.100°, 1.200° y 1.250° C.

TABLA I

MUESTRAS	TEMPERATURAS					
	1.100°		1.200°		1.250°	
	C.A.A. %	C.L. %	C.A.A. %	C.L. %	C.A.A. %	C.L. %
VRM-1B	26,60	2,6	21,48	5,4	15,81	5,6
VRM-4	25,35	2,4	14,84	6,8	4,66	8,8
SN-10B	11,25	0,8	7,74	2,6	6,63	2,8

Resistencia a la flexión

En la tabla II se incluyen los valores de la resistencia a la flexión en crudo y en materiales cocidos a las temperaturas de 900°, 1.000° y 1.100° C.

El valor más alto a 1.100° lo presenta la muestra MC-9, que sinteriza a esta temperatura y llega a soportar 723 Kg/cm² Resistencias aceptables las presentan las muestras MC-8,

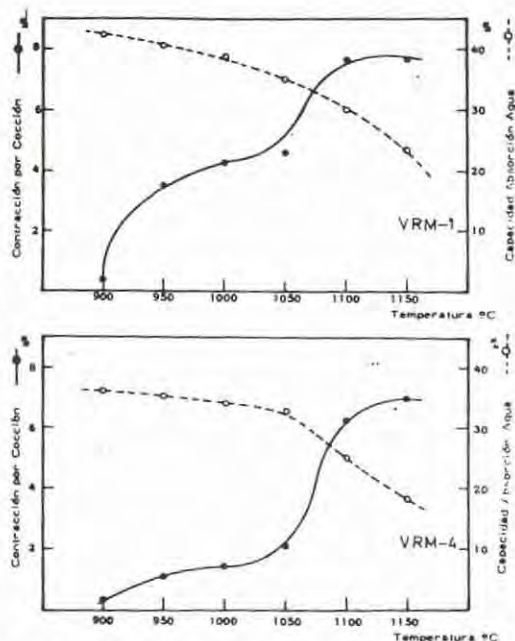


Fig. 5.— Contracción y capacidad de absorción de agua de las muestras VRM-1 y VRM-4, de Villanueva del Río y Minas.

SN-7, CL-10, FA-13, CS-11 y CR-15, superando los 400 Kg/cm².

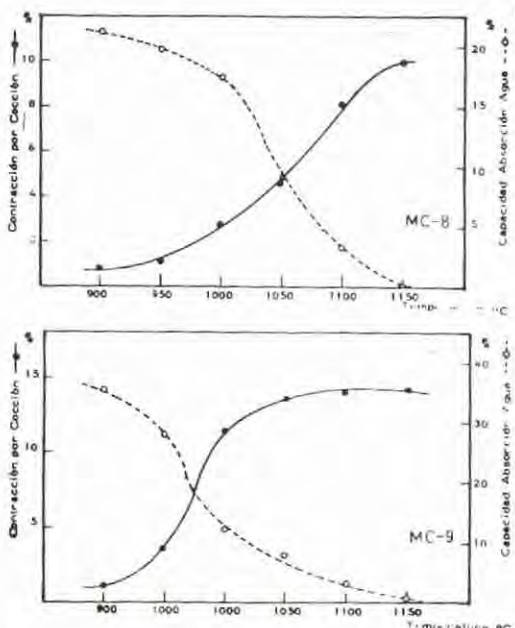


Fig. 6.— Contracción y capacidad de absorción de agua de las muestras de Malcocinado MC-8 y MC-9.

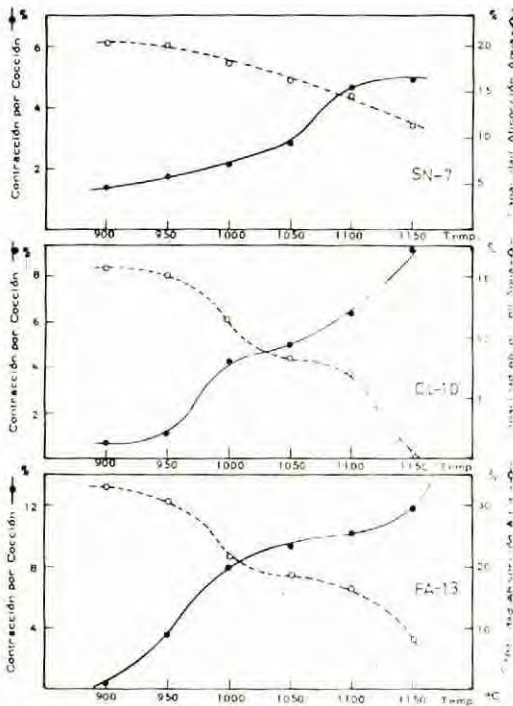


Fig. 7. — Curvas de contracción y de capacidad de absorción de agua de las muestras de San Nicolás del Puerto, Cantera de Ladrillos y Fuente del Arco.

Por su resistencia en crudo se consideran frágiles aquellas arcillas que poseen un módulo de ruptura inferior a los 10 Kg/cm², siendo buenas las que superan este valor. Según se observa en la tabla, los valores obtenidos permiten considerar a estos materiales como buenos, muy resistentes, e incluso excepcionales (MC-9 y CR-15). Esta propiedad reviste gran interés por la importancia que tiene la manipulación del material crudo en el proceso cerámico.

Estudio dilatométrico

Las figuras 10 y 11 contienen las curvas dilatométricas de estos materiales.

Los materiales arcillosos procedentes de escombreras del yacimiento de Villanueva del Río y Minas presentan unas curvas dilatométricas de aspecto caolinítico-ilítico, con marcada influencia del material micáceo, lo que se manifiesta en la forma convexa de la parte superior de la curva del material crudo a partir de los 550° dato que está de acuerdo con su composición mineralógica.

Los restantes dilatogramas muestran una gran semejanza. Su aspecto es propio del hábito

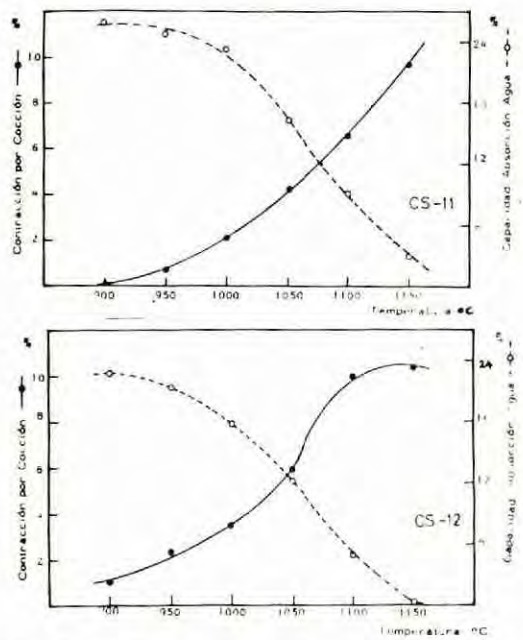


Fig. 8. — Curvas de contracción y de capacidad de absorción de agua de las muestras de Charco de la Sal.

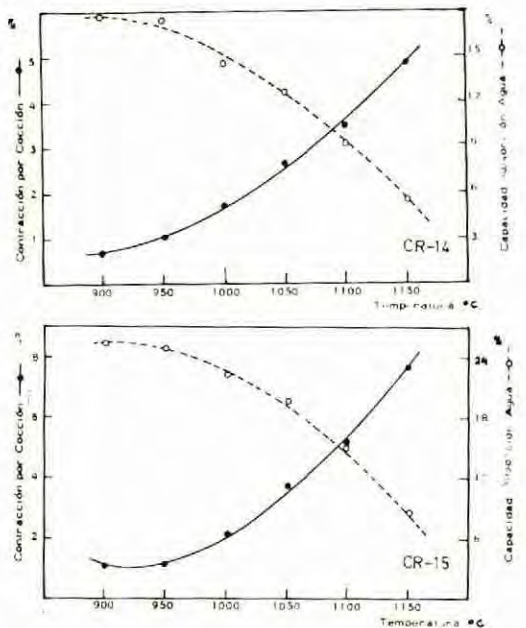


Fig. 9. — Curvas de contracción y de capacidad de absorción de agua de las muestras de Casas de Reina.

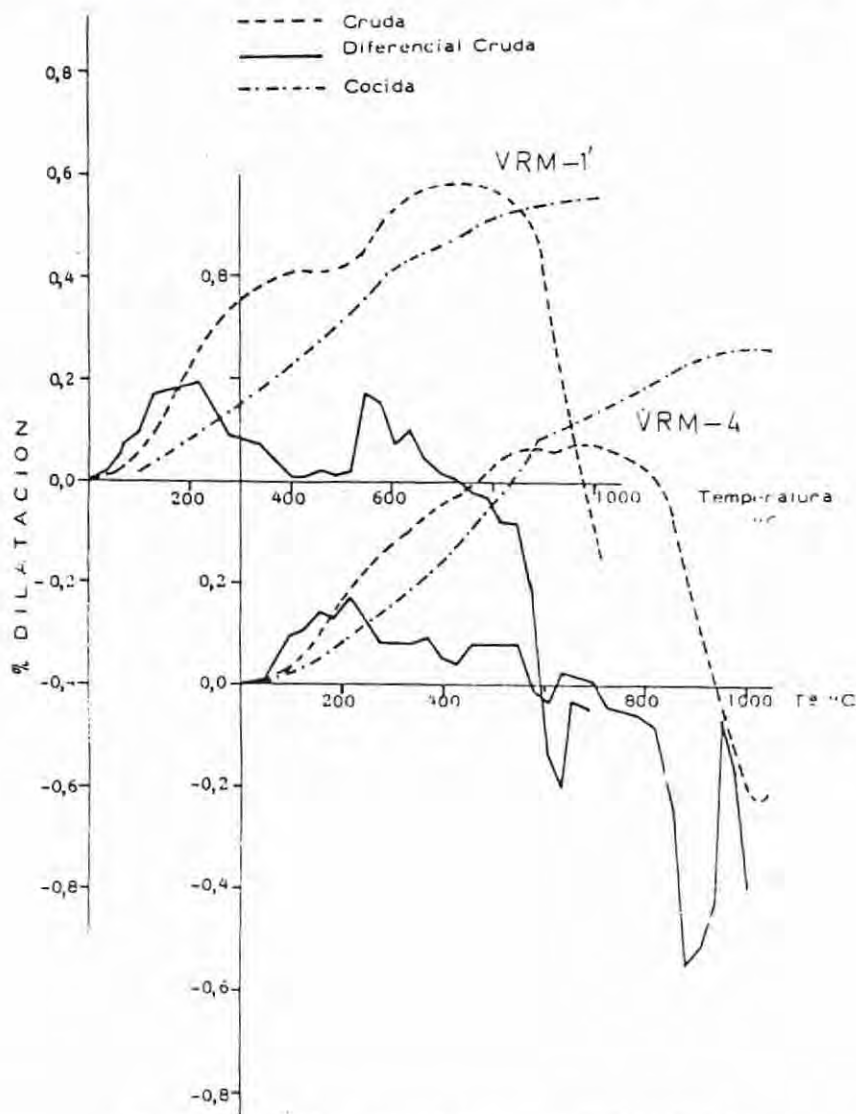


Fig. 10.— Curvas dilatométricas de las muestras VRM-1 y VRM-4.

que muestran los materiales ílticos, con medianos y hasta altos contenidos en cuarzo libre, lo que se manifiesta en la brusca inflexión de la curva dilatométrica del material cocido, así como por el fecto máximo a 575°C (transformación $\alpha \rightarrow \beta$ cuarzo) de la curva diferencial.

4.— Conclusiones

Desde el punto de vista mineralógico los materiales estudiados se pueden agrupar en: a) Materiales colinítico-micáceos. VRM-1, VRM-2, VRM-4, VRM-5, VRM-6 y CR-15.

b) Materiales micáceos, con variable contenido en caolinita. SN-7, MC-8, MC-9, CL-10, CS-11, CS-12, FA-13 y CR-14.

Las propiedades cerámicas de los materiales del primer grupo permiten su empleo como soportes de esmaltes o vidriados cerámicos, sin adición de desgrasantes. También podrían emplearse como materia prima en la fabricación de refractarios de tipo medio, con algunas adiciones, hasta 1.150°.

Los materiales incluidos en el segundo grupo pueden utilizarse en la elaboración de productos gresificados, a causa de su mayor contenido

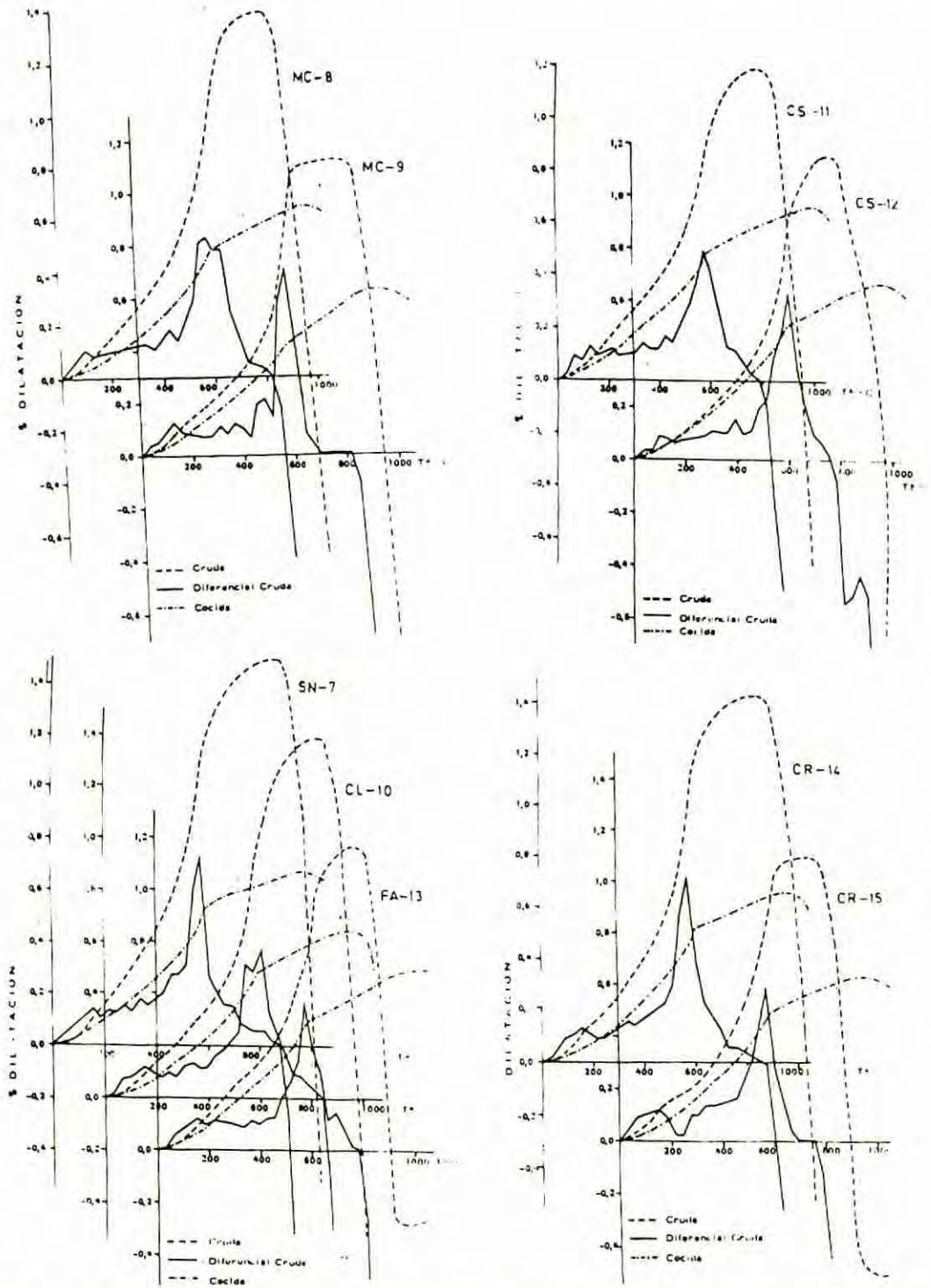


Fig. 11.- Curvas dilatométricas de las muestras de Malcocinado, Charco de la Sal, San Nicolás del Puerto, Cantera de Ladrillos, Fuente del Arco y Casas de Reina.

TABLA II
RESISTENCIA A LA FLEXION EN KG/CM²

Muestra	Verde	900°C	1000°C	1100°C
URM-4	25,4	154,9	200,1	231,3
SN-7	57,1	193,8	249,5	404,1
PC-8	49,2	216,1	276,2	525,6
PC-9	78,2	323,9	574,4	723,3
CI-10	43,6	222,1	357,4	434,6
CS-11	34,2	180,8	224,1	443,1
CS-12	50,6	192,0	300,3	374,1
FA-13	45,6	196,0	238,1	461,6
CR-14	51,9	219,7	239,2	349,3
CR-15	62,8	224,1	257,8	474,9

en minerales micáceos. Cocidos a temperaturas inferiores a los 1.000°C pueden servir como soporte de azulejos.

La potencia de alguno de estos yacimientos o escombreras y su proximidad a los centros de consumo, principalmente la ciudad de Sevilla, aumentan su interés. Asimismo, su mediano y hasta alto contenido en materia carbonosa permitiría un notable ahorro de energía en el proceso de fabricación de productos cerámicos.

BIBLIOGRAFIA

- AMOROS ALBARO, J.L.; BLASCO FUENTES, A.; ENRIQUE NAVARRO, J.E.; ESCARDINO BENLLOCH, A. (1982).— *Estudio de la compactación de soportes cerámicos de pavimento y revestimiento. I. Influencia del tamaño de gránulo de atomizado*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., 21(4), 245-250.
- ANSEAU, M.; BILOQUE, J.P.; FIERENS, P. (1978).— *Utilización de los esquistos carboníferos y del polvo de pórfido en el campo de la industria cerámica*. Cer. Información, 2, (45), 73-77.
- AZA, S. (1964).— *Defectos de prensado*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 3(4), 393-415.
- BENNET, H.; REED, R.A. (1971).— *Chemical Methods of Silicate Analysis*. Academic Press. London.
- BOUTRY, M. (1962).— *Utilisation des schistes houillers de lavoir dans l'industrie de la terre cuite*. Trans. of the VIIIth International Ceramic Congress. Copenhagen, 248-254.
- BROWN, G. (1980).— *X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals*. Mineral. Soc. London.
- CASTELL, X.E. (1981).— *Cuantificación del ahorro energético en la cocción, por A.T.D. Pastas de menor absorción de calor*. Cerám. y Vidr. 20, 1, 25-32.
- CORREO DE LA CONSTRUCCION (1979).— *Especial cerámica* (4).
- ESCARDINO BENLLOCH, A.; AMOROS ALBARO, J.L.; ENRIQUE NAVARRO, J.E. (1981).— *Estudio de pastas de gres para pavimentos*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., 20, 17-24.
- ESTRADA, D.A.; ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J. (1980).— *Ahorro de energía por el empleo de nuevas composiciones cerámicas*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., 19 (1), 17-23.
- FIERENS, P. and al. (1976).— *Silic. Indust.*, 2, 59. L'Ind. Ceram. 9, 544.
- GALAN HUERTOS, E.; ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J. (1974).— *El caolín en España*. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio. Arganda del Rey. Madrid.
- GARCIA-LOYGORRI, A. (1979).— *Panorámica general de los principales aspectos geológicos de las cuencas españolas de carbón y de otros depósitos minerales del Carbonífero*. Bol. Geol. Min., XC, 68-73.
- GARCIA RAMOS, G.; RODRIGUEZ MONTERO, R.; MESA, J.M.^a (1974).— *Materias primas y técnicas empleadas en la artesanía popular de la tierra cocida en Extremadura*. Est. Geol., 30, 407-421.
- GONZALEZ GARCIA, F.; GARCIA RAMOS, G. et al.— *Arcillas cerámicas de Andalucía*. Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr. 3, 481-502 (1964); 4, 5-22 (1965); 5, 229-245 (1966); 5, 337-359 (1966); 5, 791-821 (1966); 6, 207-238 (1967); 8, 17-46 (1969); 8, 265-296 (1970); 10, 545-572 (1971); Quím. e Ind., 20, 683-713 (1974); Bol. Soc. Esp., Cerám. Vidr., 16, 353-360 (1977); 17, 17-22 (1978); 19, 191-198 (1980); 19, 255-262 (1980).
- INSTITUTO NACIONAL DE RACIONALIZACION DEL TRABAJO.— *Normas U.N.E.*, núms. 61.032, 61.033, 61.034, 61.039 y 61.040.
- KONONOVA, M.M. (1966).— *Soil Organic Matter*. Pergamon Press.
- MESA, J.M.^a; GARCIA RAMOS, G.

- (1976).— *Estudio mineralógico y de las aplicaciones cerámicas de las arcillas caoliníticas de Oliva de Mérida y Cristina (Badajoz)*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 15, 371-377.
- MINGARRO MARTIN, F. (1962).— *Estudio del Carbonífero del N de la provincia de Sevilla*. Bol. I.G.M.E. 73, 475-599.
- POYATO, J.; GARCIA RAMOS, G.; BERNAL, A.; JUSTO, A. (1980).— *Yacimientos caoliníticos de Andalucía Occidental*. Estudio tecnológico de los materiales de interés cerámico. Bol. Geol. Min., 481-489.
- ROMERO ACOSTA, V.; JUSTO ERBEZ, A.; GARCIA RAMOS, G. (1976).— *Arcillas del Valle del Guadalquivir empleadas como soporte de azulejos en la industria sevillana*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., 15, 163-169.
- VAZQUEZ GUZMAN, F.; FERNANDEZ POMPA, F. (1976).— *Contribución al conocimiento geológico del SE de España en relación con la prospección de depósitos de magnetitas*. Memorias del I.G.M.E., 89. Madrid.

MINERALES UTILIZADOS COMO PIGMENTOS Y SOPORTES EN OBRAS DE ARTE

C. MAQUEDA*; M.P. EUGENIO*; J.L. PEREZ RODRIGUEZ* y A. JUSTO**

* Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. C.S.I.C.
Apartado 1052. Sevilla – España

** Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Sevilla – España

ABSTRACT.— The mineral composition of pigments and supports used in fine art have been studied.

Roman wall paintings: blues (egyptian blue and glaucophane); reds (cinnabar and iron oxides); yellows (iron oxides); whites (calcium carbonate). Supports (calcium carbonate). Plasters (quartz, calcium carbonate, mica and amphiboles).

Paintings from XVI and XVII Century. Pigments: blues (azurite); white (white lead); green (malachite); reds (cinnabar and iron oxides). Supports (gypsum, hemidrate, white lead and calcium carbonate with quartz and mica).

RESUMEN.— Se estudian los minerales utilizados como pigmentos y soportes en obras de arte.

Minerales Romanos. Pigmentos: azules (azul egipcio y glaucofana); rojos (cinabrio y óxido de hierro); amarillos (óxidos de hierro); blancos (carbonato cálcico). Soportes (carbonato cálcico). Morteros (cuarzo, feldspatos, algo de carbonato cálcico, mica y anfíboles).

Pinturas siglos XVI y XVII. Pigmentos: azules (azurita); blanco (albayalde); verde (malaquita); rojos (cinabrio y óxidos de hierro). Soportes (yeso, hemihidrato, anhidrita, albayalde y carbonato cálcico con algo de cuarzo y mica).

1. Introducción

El estudio de soportes y pigmentos utilizados en obras de arte antiguas es de gran interés dentro del Campo de las Bellas Artes. Su utilidad fundamental es el conocimiento de técnicas pictóricas y procesos de degradación, resultando por tanto de gran ayuda en trabajos de restauración.

En los últimos años se ha avanzado considerablemente en el conocimiento de estos materiales gracias a los medios que la ciencia pone hoy al alcance de los investigadores. Son muchas las técnicas experimentales que se emplean tales como: microscopía óptica, microfluorescencia de rayos X, activación de neutrones, espectrometría de emisión en el ultravioleta y en

el infrarrojo, cámara de grafito (en aparato de absorción atómica), análisis térmico diferencial, rayos X, espectrometría de masa, etc. La mayoría de estas técnicas sólo permiten determinar los elementos químicos presentes en las muestras, pudiendo servir como complementarias a la técnica roentgenográfica, que es la que presta una mejor ayuda para la determinación mineralógica (FITZ, 1978).

Los soportes y pigmentos, principalmente de origen inorgánico se encuentran mezclados con sustancias de ligazón o aglomerantes tales como aceites, lacas, barnices, ceras, colas, etc., presentando todas estas sustancias una gran dificultad de caracterización debido a la necesidad de utilizar técnicas no destructivas, de disponer de cantidades de muestras tan pequeñas que sólo son perceptibles a escalas microscópicas, de los procesos de transformación que han ocurrido a través del tiempo y que la mayoría de las veces son mezclas de varias sustancias muy complejas.

La bibliografía existente sobre la caracterización de pigmentos y soportes utilizados en obras de arte es muy extensa, sin embargo son pocos los trabajos realizados en España, mereciendo destacarse, en Andalucía, los realizados por GARCIA RAMOS et al. (1976), MAQUEDA et al. (1981).

Dado el gran interés que tiene el conocimiento de pigmentos y soportes antiguos, en su mayor parte minerales naturales, y debido a poder disponer de muestras procedentes de pinturas al fresco romanas, de obras de pintores de los siglos XVI y XVII (Alejo Fernández, Herrera el Viejo, etc.), el presente trabajo pretende hacer una caracterización mineralógica de los pigmentos y soportes utilizados en dichas pinturas.

2. Materiales y métodos experimentales

2.1. Materiales

Los materiales objeto de estudio son:

1. Muestras de pinturas al fresco procedentes de las ruinas de Itálica (Sevilla) y del Palatino Romano (Roma).

2. Muestras de pinturas procedentes de cuadros realizados por Herrera el Viejo y Alejo Fernández que ornamentan la catedral de Sevilla.

2.2. Métodos experimentales

2.2.1. Diagramas de difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron en cámaras Debye-Scherrer. Cuando se disponían de muestras de un tamaño adecuado se llevaban directamente al difractor.

2.2.2. Análisis químico

1) Fluorescencia de rayos X

Los correspondientes espectros de fluorescencia de las muestras se realizaron en un aparato SIEMENS SRS-200. Se han utilizado los siguientes cristales analizadores FLi 100, FLi 110, AdP, PET y Ge.

2) Análisis por vía húmeda

La digestión se realizó en autoclave de teflón, empleando una mezcla triácida (HF, HNO₃, HCl) y calentando a 140°. Las concentraciones en los distintos elementos se determinaron por espectrometría de absorción atómica.

2.2.3. Espectroscopía de infrarrojos

Los espectros de infrarrojos se realizaron empleando como soporte KBr en pastillas de 13 mm de diámetro en el caso de patrones y de 2 mm de ϕ para las muestras.

3. Discusión y resultados

3.1. Murales romanos

3.1.1. Pigmentos

3.1.1.1. Pigmentos rojos

El estudio por fluorescencia de rayos X (figura 1), de algunas de las muestras rojas, indica presencia de mercurio.

Las difracciones de una de estas muestras se recogen en la Tabla I. De su estudio se deduce que la muestra está constituida por cinabrio y carbonato cálcico. En algunas muestras existe también algo de cuarzo.

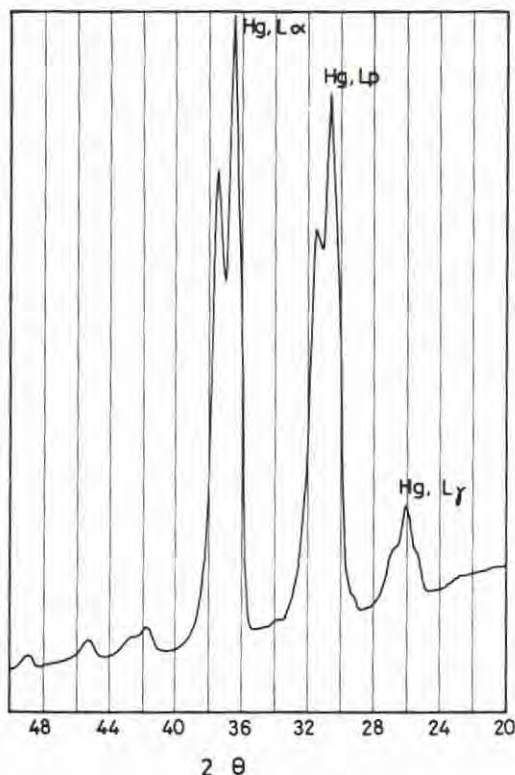


Fig. 1.- Espectro de Fluorescencia de Rayos-X de muestra Palatino Romano. Cristal analizador: FLi 100.

El análisis químico de otras muestras de color rojo no manifiestan la presencia de mercurio, pero sí de hierro, con porcentajes que varían entre 4 y 10%. Los diagramas de difracción correspondientes confirman la presencia de óxidos de hierro, y de carbonato cálcico y algo de cuarzo. En la Tabla I se dan las difracciones correspondientes a una de estas muestras (R.1.6).

3.1.1.2. Pigmentos amarillos

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras que presentan esta coloración manifiestan la presencia de óxidos de Fe, cuyos porcentajes, deducidos por análisis químico son próximos al 4%.

3.1.1.3. Pigmentos azules

El análisis químico de una de las muestras azules arroja un contenido en cobre del 2,5%, lo que indica que el pigmento está constituido a base de un compuesto de este elemento. En la Tabla II se dan los espaciados de difracción co-

TABLA I

Muestra R.1.3				Muestra R.1.6				
d(Å)	I	Cin	Cal	d(Å)	I	H	Cal	Q
3.88	d		+	4.26	m-d			+
3.57	md	+		3.88	m-d		+	
3.36	mf	+		3.67	md	+		
3.18	m-d	+		3.34	m			+
3.02	mf		+	3.04	f		+	
2.86	mf	+	+	2.69	d-m	+		
2.49	d		+	2.50	m-d	+	+	
2.36	d	+		2.46	d			+
2.26	m-d		+	2.29	m		+	+
2.10	m-d		+	2.20	d		+	
2.08	m-d	+		2.13	d			+
2.03	m-d	+		2.09	m		+	
1.91	m-d	+	+	2.03	d			+
1.88	m-d		+	1.91	m		+	
1.77	d		+	1.88	m		+	
1.74	m-d	+		1.82	d		+	+
1.68	m-d	+		1.63	d	+	+	
1.61	d	+	+	1.60	d-m	+	+	
1.56	md	+		1.54	d			+
1.53	md		+	1.52	d		+	
1.34	d	+						
1.30	d	+				H		Hematita

Cin = Cinabrio
 Cal = Calcita
 Q = Cuarzo

H = Hematita
 Cal = Calcita
 Q = Cuarzo

TABLA II

Muestra R.3.1				
d(Å)	I	A. Egip.	Q	Cal
7.58	m	+		
5.3	md	+		
4.26	d		+	
3.88	d			+
3.80	f	+		
3.36	m-f		+	
3.30	d	+		
3.20	d	+		
3.04	f	+		+
2.86	d		+	
2.53	d		+	
2.45	md		+	
2.28	m	+	+	+
2.23	md		+	
2.12	md		+	
2.09	d-m			+
1.98	md		+	
1.91	d-m			+
1.87	d-m	+		+
1.82	d		+	
1.68	d		+	
1.66	d		+	
1.60	d			+
1.54	d		+	

Cal = Calcita
 A. Egip. = Azul Egipcio
 Q = Cuarzo

TABLA III

Muestra R.3.5				Glaucofana*	
d(Å)	I	Glaucofana	Cal	d(Å)	I
8.26	d	+		8.94	m
4.05	d	+		8.16	m
3.80	d	+	+	4.85	
3.56	d	+	+	4.44	
3.42	m	+		3.84	
3.26	m	+		3.38	s
3.07	m-f	+	+	3.20	s
2.98	d	+		3.07	m
2.90	d	+		2.91	
2.75	d	+		2.68	s
2.71	f	+		2.57	
2.49	m-f	+	+	2.52	s
2.35	d	+		2.28	m
2.05	d	+	+	2.18	
1.79	d	+		2.05	
1.72	d	+		1.99	
1.58	d	+	+	1.84	
				1.68	
				1.63	
				1.58	
				1.55	
				1.48	

Cal = Calcita

* de Syros (Grecia)

TABLA IV
 Mortero muestra R.1.8

Azul Egipcio						
d(Å)	I	Q	Cal	F	Anf	M
7.63	i					+
6.07	dd				+	
5.30	d					
3.81	ii					+
3.31	iii					+
3.21	m					
3.06	i					
2.99	m					
2.63	md					
2.60	d					
2.39	md					
2.28	m					
1.89	md					
1.83	i					
1.78	md					
1.60	d					
9.92	m					+
8.34	m					+
6.32	d					
5.00	d					+
4.43	d					+
4.22	f	+				
4.01	m					
3.83	m-d		+			
3.73	m-d					
3.33	mf					
3.23	d					
3.17	f					
3.02	f		+			
2.92	d					
2.83	d					
2.48	m-d		+			+
2.45	m-f	+				
2.27	m-f	+	+			
2.23	m	+				
2.12	m	+				
2.08	m		+			+
1.97	m	+				
1.90	m		+			
1.87	m		+			
1.81	f	+				
1.67	m	+				

Q = Cuarzo
 Cal = Calcita
 F = Feldespatos
 Anf = Anfíboles
 M = Mica

respondientes a esta muestra, de su estudio, y comparándolo con los trabajos de SCHIPPA y TORRACA (1957), se deduce que se trata de azul egipcio.

Otro color azul que merece especial atención es el que presenta la muestra R.3.5. El análisis químico indica que no están presentes los elementos Cobre, Níquel y Cobalto, existiendo sin embargo una alta proporción de Hierro. La posibilidad de que fuese lapislázuli quedó desechada al realizar un estudio comparativo por espectroscopía de infrarrojos. El diagrama de rayos X es concordante con el que presenta la glaucofana. En la Tabla III se dan los espaciados de difracción de rayos X de esta muestra comparándola con una glaucofana procedente de Syros (PROFI et al., 1976).

3.1.1.4. Pigmentos blancos

El estudio de los pigmentos blancos indica que se han obtenido a base de carbonato cálcico.

3.1.2. Soportes y morteros

Los soportes sobre los que se deposita la pintura están constituidos por una capa finamente molida de carbonato cálcico, fácilmente apreciable con lupa binocular.

En la Tabla IV se dan los espaciados del diagrama de rayos X del mortero de una de las muestras estudiadas. Se deduce que está constituido por cuarzo, feldspatos, algo de carbonato cálcico, mica y anfíboles. Esta composición coincide esencialmente con la mayoría de los morteros, si bien, en algunos casos se detecta la presencia de yeso en no muy alta proporción.

De todos los componentes es el cuarzo el mineral más abundante.

3.2. Pinturas de los siglos XVI y XVII

En esta parte del trabajo se darán datos correspondientes a pinturas de Alejo Fernández y Herrera el Viejo.

3.2.1. Pigmentos

3.2.1.1. Pigmentos rojos

Los colores rojos se dan principalmente a base de cinabrio tal como se muestra en la Tabla V; se han observado otros colores rojos obtenidos mediante óxidos de hierro (Tabla VI). La mayor o menor tonalidad se consigue a base de mezclar estos compuestos con carbonato básico de plomo (albayalde). Algunas pinturas rojas llevan un colorante orgánico.

TABLA V
Pigmento rojo

d(Å)	I	Cin	Y	Hem	Anh
7.62	sd		+		
6.02	sd			+	
4.32	d-ed		+		
3.73	sd		+		
3.52	d			+	
3.39	mf	+			
3.18	d-m	+			
3.07	sd			+	
2.86	f-mf	+	+		
2.82	sd				
2.63	d-m			+	
2.38	sd				
2.24	sd				
2.10	d-m				
1.99	d-m				
1.92	d				
1.78	d-m	+			
1.74	d-m	+			
1.68	d-m			+	
1.58	d				
1.56	d	+			
1.34	d	+			
1.31	d				

Cin = Cinabrio
Y = Yeso
Hem = Hemihidrato
Anh = Anhidrita

TABLA VI
Pigmento rosado

d(Å)	I	H	G	Alb
4.50	m			+
4.228	m		+	+
3.60	f	+		+
3.27	f			+
2.71	d	+	+	+
2.62	f-mf			+
2.485	d-m	+		+
2.225	m	+	+	+
2.12	m			+
2.05	d	+		+
1.94	d		+	+
1.88	d			+
1.85	m	+		+
1.69	m	+	+	+
1.64	mf	+		+
1.61	sd			+
1.58	m-d	+		+
1.53	m-d			+
1.49	d	+		+
1.31	d	+	+	+
1.25	d	+		+
1.20	d	+		+

H = Hematita
G = Goetita
Alb = Albayalde

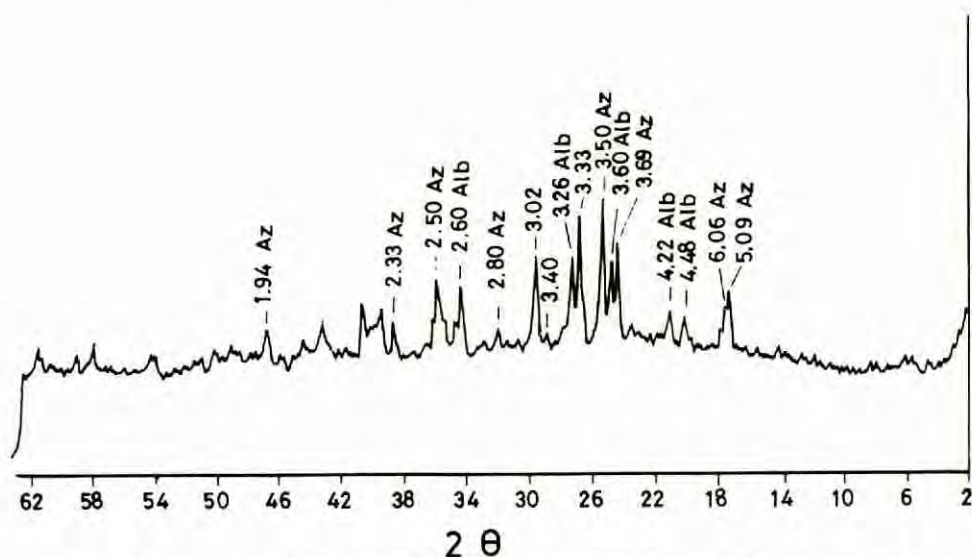


Fig. 2.— Diagrama de difracción de Rayos-X. Pigmento azul (pintura de Herrera el Viejo).

3.2.1.2. Pigmentos azules

Los colores azules están realizados a base de azurita más o menos diluida con albayalde. En la figura 2 se da un diagrama de difracción de rayos X de una muestra cuyo componente fundamental es la azurita.

3.2.1.3. Pigmentos verdes

La malaquita es el mineral utilizado para dar esta coloración.

3.2.1.4. Pigmentos blancos

El color blanco se realiza principalmente con albayalde.

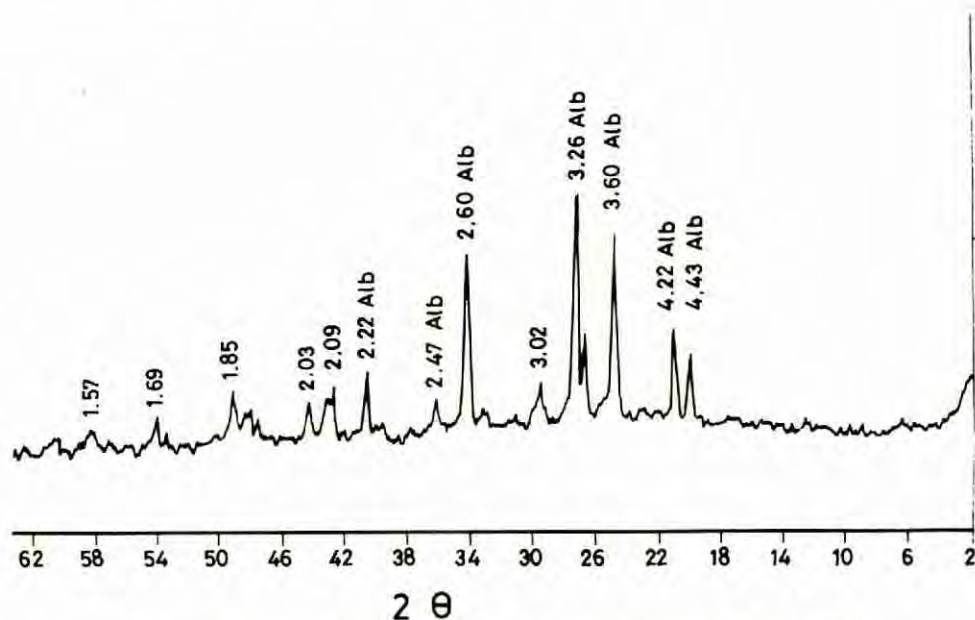


Fig. 3.— Diagrama de difracción de Rayos-X. Soporte (pintura de Herrera el Viejo).

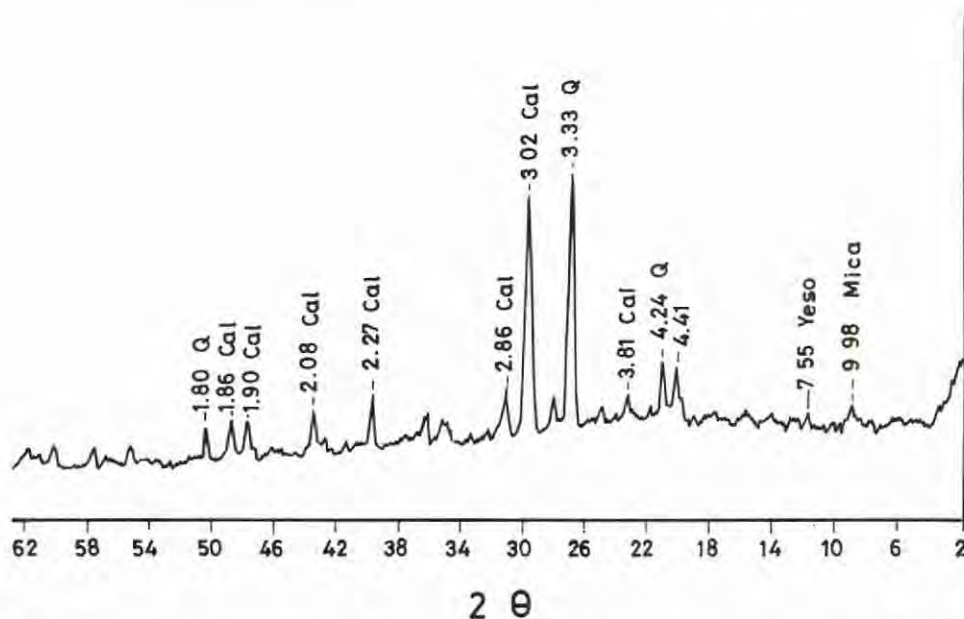


Fig. 4.— Diagrama de difracción de Rayos-X de Preparación de añadidos (pintura de Herrera el Viejo).

TABLA VII
Soporte

d(Å)	I	Y	Hem	Anh
7.62	d	*		
6.02	m		*	
4.30	d	*		
3.85	d	*		*
3.47	ef		*	*
3.01	m-f	*	*	
2.87	m	*		*
2.82	m		*	
2.59	d	*		
2.49	d	*		*
2.38	m	*	*	*
2.29	md		*	*
2.21	m	*		*
2.13	d	*	*	*
2.09	d	*	*	*
1.99	d	*	*	*
1.94	d	*		*
1.91	d		*	
1.87	m	*		*
1.85	d		*	*
1.74	d-m		*	*
1.69	d-m		*	*
1.65	d-m			*
1.56	d			*

Y = Yeso.
Hem = Hemihidrato
Anh = Anhidrita

3.2.2. Soportes

Los soportes más utilizados están hechos a base de yeso, hemihidrato y anhidrita (Tabla VII), conteniendo normalmente en la base de separación una capa de yeso de grano grueso sobre la que se deposita otra en grano más fino. Otro soporte utilizado es el albayalde, que se empleaba además de para dar color blanco como soporte de otros pigmentos o preparación.

En la figura 3 se da un diagrama de difracción de rayos X del soporte de una muestra procedente de un cuadro pintado por Herrera el Viejo que ha estado a la intemperie durante varios siglos. De su estudio se deduce que el material es albayalde. Era muy normal desmenuzar el albayalde en agua e ir separando el sedimento para el estucado (PACHECO, 1968).

Es de destacar que en todas las pinturas estudiadas no se encuentra como soporte calcita, sin embargo en el cuadro situado en la intemperie se han realizado añadidos cuya preparación se ha hecho a base de calcita con algo de cuarzo, tal como se muestra en la figura 4; esta muestra tiene también algo de yeso y mica.

4.— El empleo del Na₂S como agente sulfador ha de ser cuidadosamente regulado por sus efectos depresores.

La solución, a veces compleja, pasa por cuatro etapas:

- a) Deslamación.
- b) Ciclo de separaciones magnéticas.
- c) Flotación selectiva con sulfuración regulada.
- d) Posible preconcentración en medios densos.

En este trabajo se presenta el estudio para la elaboración de un dispositivo de deslamación de carácter experimental. Los resultados obtenidos permiten hacer la correspondiente extrapolación a nivel industrial, con sólo algunas modificaciones al proceso. La figura 1 corresponde al esquema general de trabajo propuesto para Reocín.

El dispositivo piloto de deslamación se ha desarrollado para permitir la flotación de las mineralizaciones del yacimiento de Reocín (Santander), consecuentemente los datos de molienda, formas y tamaños de grano y densidades corresponden a los minerales de este yacimiento.

Mineralogía del yacimiento de Reocín

Las muestras utilizadas en este trabajo proceden de la zona de oxidación del yacimiento y más concretamente del pozo conocido con el nombre de "La Viesca".

Estas muestras fueron previamente molidas a tamaños comprendidos entre 0,32 y 0,08 mm y posteriormente seleccionadas (tabla 2).

TABLA II

Análisis Granulométrico y Químicos de las Muestras tomadas para el estudio de la liberación

FRACCIÓN GRANULOMÉTRICA (mm)	LEYES %						
	% PESO	Zn _{ox}	Zn ₂ S	Pb _{ox}	Pb ₂ S	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0,53	0,04	3,66	4,75	0,37	0,18	17,50	1,25
0,32	21,00	4,00	3,33	0,39	0,34	20,47	3,10
0,16	43,00	3,67	3,04	0,35	0,19	16,39	2,34
0,08	30,00	3,33	3,47	0,33	0,14	14,33	2,52
<0,08	3,10	6,37	4,64	2,29	0,04	21,17	1,85
	100,00	3,77	3,53	0,43	0,26	14,65	2,34
	DISTRIBUCIÓN %						
FRACCIÓN GRANULOMÉTRICA (mm)	% PESO	Zn _{ox}	Zn ₂ S	Pb _{ox}	Pb ₂ S	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0,63	0,04	3,98	0,08	0,04	0,04	2,34	1,80
0,32	21,00	20,28	13,83	13,73	34,35	21,57	21,30
0,16	43,00	41,91	46,74	35,99	41,03	29,07	45,30
0,08	30,00	26,53	29,42	26,95	20,80	31,10	27,34
<0,08	3,10	6,31	3,27	17,07	3,86	3,00	2,14
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La muestra global presenta una asociación mineralógica bastante compleja que consiste en Dolomita y cantidades menores de Cuarzo, como ganga, mientras que la mena está constituida por Esfalerita, Smithsonita, Magnetita y Hematites y cantidades menores de Cerusita y Galena. El estudio por microscopía de luz reflejada ha puesto de manifiesto la presencia de Marcasita no detectada por difracción de rayos-X.

El análisis mineralógico semicuantitativo se ha realizado a partir del análisis químico, considerando exclusivamente las fases detectadas por rayos-X. El procedimiento seguido consiste en asignar determinados cationes a su fase mineralógica correspondiente. En el caso de fases con dos o más cationes el segundo catión se calcula usando la fórmula estequiométrica pertinente.

Para la Esfalerita que presenta sistemáticamente un cierto contenido en hierro en el yacimiento, se ha considerado el dato del 12% de FeS, según análisis previos procedentes de la explotación minera. Los resultados se reflejan en la tabla 1.

Estudios de liberación: Leyes y distribuciones

La molienda y clasificación son etapas fundamentales en los procesos de concentración, ya que su objetivo es liberar las especies que se desean concentrar y alcanzar el tamaño óptimo para concentrarlas.

Sin embargo, en estas operaciones se corre el riesgo de provocar una sobremolienda y ocasionar la producción de finos y ultrafinos y en consecuencia pérdidas de rendimiento.

Al hablar de lamas hay que distinguir entre lamas primarias producidas por la degradación de las especies alteradas y oxidadas, y lamas secundarias, producidas durante la molienda. Evidentemente, las primarias son las más nocivas y abundantes y las que aportan la mayor cantidad de sales solubles.

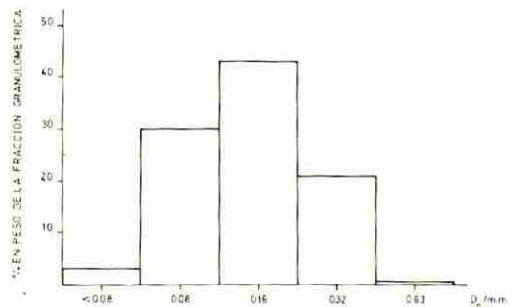


Fig. 2.— Histograma de distribución granulométrica en peso, de las muestras tomadas para los análisis de Liberación.

DISPOSITIVO PILOTO PARA DESLAMACION MINERAL Y SU APLICACION A LA CONCENTRACION POR FLOTACION DE MINERALES OXIDADOS DE PLOMO Y ZINC EN REOCIN

F.A. LOPEZ GOMEZ*; A. del VALLE*; L. REAL*; D. FERNANDEZ GARCIA*;
F. LOPEZ AGUAYO**

* Sección de Investigación de Flotación. Departamento Geología. Universidad de Valladolid.

** Departamento Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid

ABSTRACT.— Between the problems that the concentration by flotation of these minerals states, the removal of slimes produced during grinding is one of them. In this paper, the designs and calculations developed in the realization and started to point of a slimer are collected, establishing of the best conditions for the Pb-Zn oxidized minerals pre-treatment in the Reocin ore deposit.

Finally, the removal of slimes conditions and the remainder variables considered in the process (sedimentation, concentration, removal of slimes and draw ratios, ore law and loss for removal of slimes) are also described.

RESUMEN.— Entre los problemas que tiene planteados la concentración por flotación de estos minerales, uno de ellos es la eliminación de las lamas producidas durante la molienda. En este trabajo, se recogen los diseños y cálculos efectuados en la construcción y puesta a punto de un deslamador piloto, fijando las condiciones óptimas para el pre-tratamiento de minerales oxidados de Pb-Zn del yacimiento de Reocin.

Finalmente se describen las condiciones óptimas de deslamación y el resto de variables que intervienen en el diseño: Contenidos Peso-Metal o Leyes, Tasas de Sedimentación, Arrastre, Delamación y Concentración y Pérdidas Deslamación.

Introducción

En ciertos yacimientos de Plomo y Zinc la complejidad de la mineralización y sus dife-

rentes estados de oxidación, hacen conveniente establecer un proceso de deslamación.

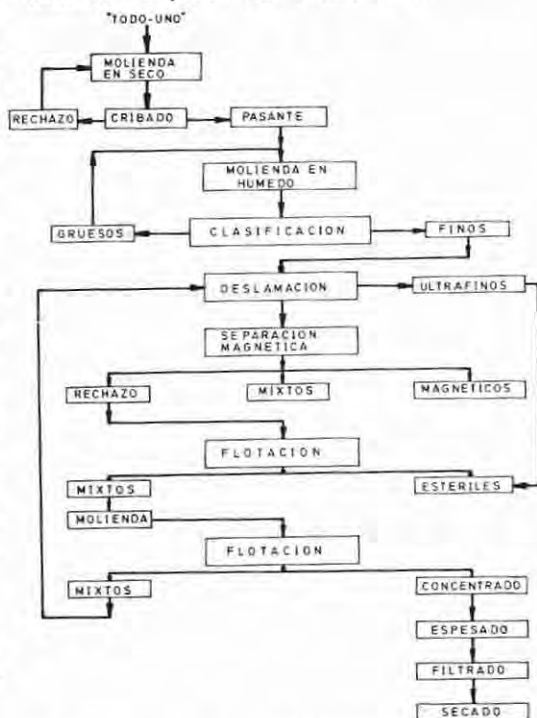


Fig. 1.— Esquema general del diseño realizado para la concentración de minerales oxidados de plomo y zinc en el yacimiento de Reocin.

TABLA I

Composición Química y Mineralógica

COMPOSICION QUIMICA	COMPOSICION MINERALOGICA
Cu ²⁺ : 11,81 %	Dolomita : 33,15 %
Mn ²⁺ : 4,46 %	Calcita : 7,35 %
Fe ³⁺ : 10,58 %	Yeso : 6,48 %
Fe ²⁺ : 2,68 %	Hematita : 20,12 %
Zn ²⁺ : 7,30 %	Magnetita : 9,44 %
Pb ²⁺ : 0,60 %	Guano : 9,75 %
SiO ₂ : 9,79 %	Silicatos : 7,23 %
Pérdida por calcinación: 10,68 %	Sulfurita : 25,5, 10% + FeS
Solubles en agua : 0,99 %	0,42%
	Cerussita : 0,52 %
	Galena : 0,23 %

Para realizar tal proceso es conveniente tener en cuenta toda la problemática que plantea la concentración de menas complejas, que puede resumirse en los siguientes puntos:

- 1.— Naturaleza compleja de la ganga.
- 2.— Presencia de óxidos de hierro.
- 3.— Presencia de lamas.

BIBLIOGRAFIA

- FITZ, S. (1978).— *Identification of pigments in paintings with X-ray powder diffraction method. Possibilities and limits*. 20, 7. 1-6.
- GARCIA RAMOS, G.; JUSTO ERBEZ, A. y ABAB CASAL, L. (1976).— *Estudio fisico-químico y mineralógico de una serie de pinturas y revestimientos minerales de Itálica (Sevilla)*. Archivo Español de Arqueología 49, 141-157.
- GETTENS, R.J. and STOUT, G.L. (1966).— *Painting materials. A short encyclopaedia*. Dover Publications, Inc., Nueva York.
- MAQUEDA, C.; PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y GARCIA RAMOS, G. (1981).— *El Retablo Mayor de la Catedral de Sevilla*. Estudio físico-químico. Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Sevilla.
- PACHECO, F. (1968).— *Arte de la Pintura*. LEDA, Barcelona.
- PROFI, S.; WEIER, L. and FILIPPAKIS, S.E. (1976).— *X-Ray analysis of Greek bronze age pigments from Knossos*. St. in Conservation, 21, 34-39.
- SCHIPPA, G. y TORRACA, G. (1957).— *Contributo alla Conoscenza del "Blue egiziano"*. Ressegna Chimica, 6, 65-72.

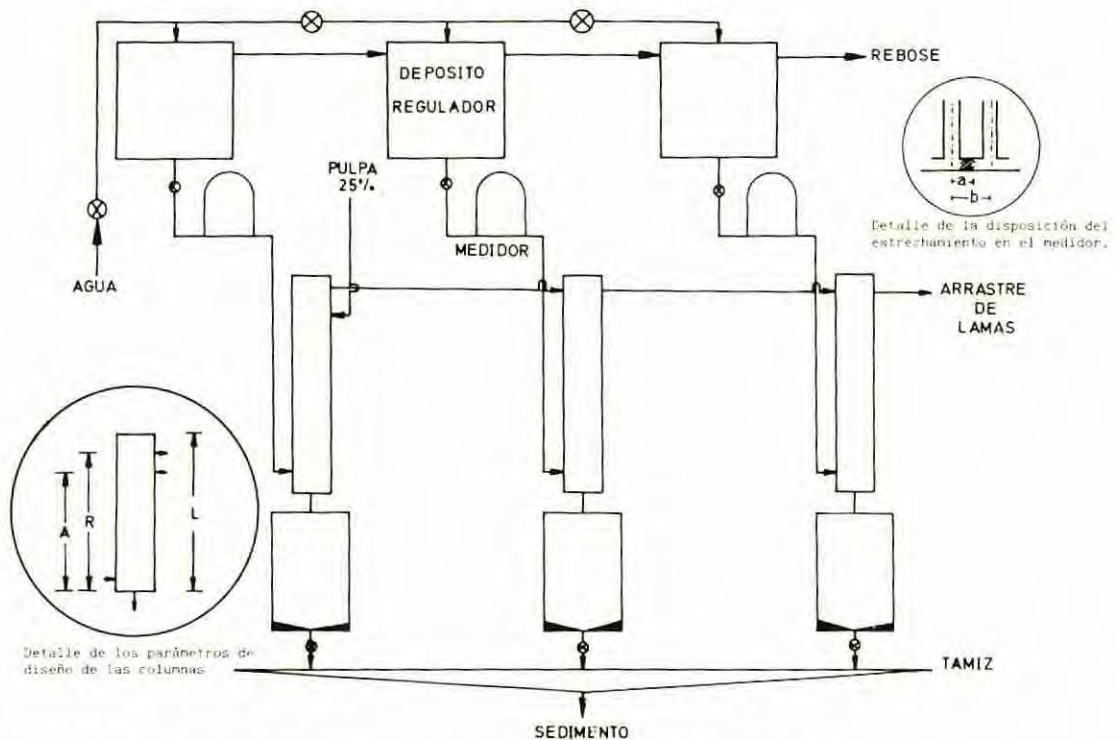


Fig. 3. — Esquema operativo de las columnas de deslamación empleadas en el proceso.

Las lamas no sólo flotan mal, sino que además recubren a los granos minerales impidiendo la acción de los colectores, consumiendo así una cantidad innecesaria de reactivos. A veces se recurre al empleo de reactivos químicos para su anulación en el proceso, SiO_3Na_2 y floculantes sintéticos, pero lo normal es recurrir a la utilización de operaciones de hidrociclado o a ambas soluciones conjuntamente.

Los estudios de liberación de las especies minerales demuestran una completa liberación de las mismas en los intervalos granulométricos de trabajo, existiendo en todos los casos un claro máximo de 0,16 mm, tal y como se observa en la tabla 2, así como en la figura 2.

No obstante, en los estudios por microscopía de luz reflejada hay una pequeña proporción de granos mixtos, fundamentalmente binarios, formados por Marcasita-Esfalerita, Esfalerita-Galena y Magnetita-Hematites, si bien en porcentajes muy bajos.

Fundamento general del diseño. Cálculo de velocidades de sedimentación

El fundamento general de diseño está basado en las leyes que rigen el movimiento de sólidos

en el seno de fluidos. Para deducir las ecuaciones que gobiernan el proceso, es necesario determinar primeramente la geometría particular de las especies mineralógicas presentes, lo que se consigue en una primera aproximación mediante observaciones microscópicas, para después distinguir entre geometrías esféricas y no esféricas.

En el seno de regímenes laminares y supuestas todas las partículas esféricas la velocidad de sedimentación viene regida por la conocida ley de STOKES, expresada por la ecuación:

$$u = g/18 \frac{\rho_s - \rho}{\mu} \cdot D^2 \quad (1)$$

Para geometrías no esféricas hay que realizar una serie de correcciones con los criterios de WADELL (1934) y CROFT (1934), obteniéndose la ecuación:

$$u_p = u_e [(V/A)_p (A/V)_e f_e/f_p]^{1/2} \quad (2)$$

en la que u_e es la velocidad calculada a partir de la ley de STOKES. En la tabla 3 se recogen los datos obtenidos para las velocidades de sedi-

TABLA III

Velocidades de Sedimentación calculadas a partir de la ley de STOKES y corrección de la misma en función de las dimensiones equivalentes.

MINERAL	TAMAÑO/cm	D _e /cm	u _e /cms ⁻¹	(Re) _p	f _e	f _p	f _e /f _p	u _p /cms ⁻¹
SMITHSONITA	3.2x10 ⁻³	6.4x10 ⁻³	43.35	4.4x10 ⁻¹	5.4x10 ¹	6.5x10 ¹	0.84	32.29
SMITHSONITA	1.6x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	10.84	5.5x10 ⁻²	4.4x10 ²	5.6x10 ²	0.78	7.80
SMITHSONITA	8.0x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻³	2.70	6.8x10 ⁻³	3.5x10 ³	3.8x10 ³	0.91	2.10
SMITHSONITA	7.0x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻³	2.07	4.6x10 ⁻³	5.2x10 ³	5.9x10 ³	0.89	1.59
ESFALERITA	3.2x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	9.56	3.10x10 ⁻²	7.74x10 ²	7.74x10 ²	1.00	9.56
ESFALERITA	1.6x10 ⁻³	1.6x10 ⁻³	2.39	5.06x10 ⁻³	3.96x10 ³	3.96x10 ³	1.00	2.39
ESFALERITA	8.0x10 ⁻⁴	8.0x10 ⁻⁴	0.60	7.60x10 ⁻⁴	3.16x10 ⁴	3.16x10 ⁴	1.00	0.60
ESFALERITA	7.0x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	0.46	5.10x10 ⁻⁴	4.71x10 ⁴	4.71x10 ⁴	1.00	0.46
CERUSITA	3.2x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	17.53	3.9x10 ⁻²	2.69x10 ²	2.69x10 ²	1.00	17.53
CERUSITA	1.6x10 ⁻³	1.6x10 ⁻³	4.38	1.1x10 ⁻²	2.18x10 ³	2.18x10 ³	1.00	4.38
CERUSITA	8.0x10 ⁻⁴	8.0x10 ⁻⁴	1.09	1.38x10 ⁻³	1.74x10 ⁴	1.74x10 ⁴	1.00	1.09
CERUSITA	7.0x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	0.84	5.87x10 ⁻⁴	4.09x10 ⁴	4.09x10 ⁴	1.00	0.84
GALENA	3.2x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	20.39	1.03x10 ⁻¹	2.33x10 ²	2.33x10 ²	1.00	20.39
GALENA	1.6x10 ⁻³	1.6x10 ⁻³	5.10	1.30x10 ⁻²	1.85x10 ³	1.85x10 ³	1.00	5.10
GALENA	8.0x10 ⁻⁴	8.0x10 ⁻⁴	1.27	1.61x10 ⁻³	1.49x10 ⁴	1.49x10 ⁴	1.00	1.27
GALENA	7.0x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	0.97	1.07x10 ⁻³	2.24x10 ⁴	2.24x10 ⁴	1.00	0.97
DOLOMITA	3.2x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	5.06	3.10x10 ⁻²	7.74x10 ²	7.74x10 ²	1.00	5.06
DOLOMITA	1.6x10 ⁻³	1.6x10 ⁻³	1.51	3.83x10 ⁻³	6.27x10 ³	6.27x10 ³	1.00	1.51
DOLOMITA	8.0x10 ⁻⁴	8.0x10 ⁻⁴	0.38	4.82x10 ⁻⁴	4.98x10 ⁴	4.98x10 ⁴	1.00	0.38
DOLOMITA	7.0x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	0.29	3.21x10 ⁻⁴	7.48x10 ⁴	7.48x10 ⁴	1.00	0.29
HEMATITES	3.2x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	17.86	5.72	6.2	6.2	1.00	17.86
HEMATITES	1.6x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	4.46	7.14x10 ⁻¹	4.0x10 ¹	4.0x10 ¹	1.00	4.46
HEMATITES	8.0x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻⁴	1.12	3.36x10 ⁻²	3.0x10 ²	3.0x10 ²	1.00	1.12
HEMATITES	7.0x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	0.85	5.95x10 ⁻²	4.4x10 ²	4.4x10 ²	1.00	0.85
MAGNETITA	3.2x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	23.44	7.50	5.4	5.4	1.00	23.44
MAGNETITA	1.6x10 ⁻³	1.6x10 ⁻³	5.86	9.38x10 ⁻¹	3.2x10 ¹	3.2x10 ¹	1.00	5.86
MAGNETITA	8.0x10 ⁻⁴	8.0x10 ⁻⁴	1.46	1.17x10 ⁻¹	2.2x10 ²	2.2x10 ²	1.00	1.46
MAGNETITA	7.0x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	1.12	7.84x10 ⁻²	3.70x10 ²	3.70x10 ²	1.00	1.12
CUARZO	3.2x10 ⁻³	6.4x10 ⁻³	36.83	23.57	2.6	5	0.52	23.50
CUARZO	1.6x10 ⁻³	3.2x10 ⁻³	9.21	2.95	1.2x10 ¹	2.0x10 ¹	0.60	6.31
CUARZO	8.0x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻³	2.30	3.7x10 ⁻¹	8.0x10 ¹	1.3x10 ²	0.62	1.60
CUARZO	7.0x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻³	1.76	2.46x10 ⁻¹	1.2x10 ²	1.9x10 ²	0.63	1.24

(D_e = Diámetro Equivalente de la partícula, f_e = Factor de fricción considerada la partícula esférica, f_p = Factor de fricción para la partícula no esférica, u_p = Velocidad de Sedimentación corregida.)

mentación de las distintas especies mineralógicas según la geometría observada.

Parámetros de diseño

Un esquema general del diseño efectuado aparece en la figura 3. El dispositivo está compuesto por tres columnas de sedimentación, ca-

da una de las cuales está alimentada por un depósito regulador de 25 l de capacidad, equipado con sus correspondientes juegos de válvulas. A la salida de cada depósito se ha instalado un medidor diferencial, que permite conocer en todo momento el flujo de agua con el que es alimentada cada una de las columnas (figura 4).

La entrada de la pulpa se realiza a contracor-

riente existiendo pues cuatro líneas fundamentales de flujo en cada una de ellas (figura 4), la alimentación de agua (V); la alimentación de pulpa (M), la línea correspondiente al sedimento (S) y el arrastre de lamas (A) que se convierte a su vez en la alimentación de pulpa para la siguiente columna. Finalmente se obtienen tres sedimentos y un arrastre final de lamas. Los sedimentos son clasificados en un tamiz vibratorio y una estación de bombeo permite la recirculación del agua al punto de alimentación de agua del proceso.

Los parámetros (de diseño) fundamentales de las columnas son los que se indican en la tabla 4.

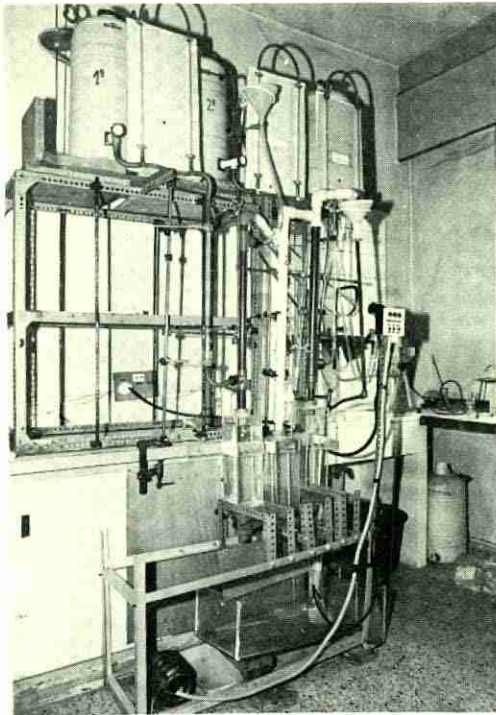


Fig. 4.- Aspecto general del dispositivo piloto empleado.

Los parámetros (de diseño) de los medidores permiten una completa versatilidad en función del flujo deseado, así para flujos bajos, los parámetros obtenidos son $a/b = 0,63$, mientras que para flujos medios ($92-300 \text{ cm}^3/\text{min}$) $a/b = 0,37$ y para flujos altos ($300-1.240 \text{ cm}^2/\text{min}$) $a/b = 0,22$.

Variables consideradas: Planteamiento matemático

Es evidente que cualquier dispositivo que se diseñe necesita de un planteamiento matemático que permita su optimización y el seguimiento de sus variables fundamentales. Así pues, si se tiene en cuenta el fundamento para el que se ha construido el aparato ya descrito, se debe formular el correspondiente planteamiento matemático, calculando las variables fundamentales del proceso.

TABLA IV

Parámetros fundamentales de diseño

Variable	Unidad	Definición	Valor
V_1	cm^3/min	Alimentación de agua	100
M	cm^3/min	Alimentación de pulpa	100
S_1, S_2, S_3	cm^3/min	Sedimentos	100
A_1, A_2, A_3	cm^3/min	Arrastres	100

Para ello es necesario definir una serie de parámetros, entre los que destacan:

- Contenidos peso-metal para cada uno de los sedimentos obtenidos y para el sedimento global.
- Tasa de sedimentación y rango normal de variación de dicha tasa, estableciendo que para $T^S < 1$ la columna no opera al flujo adecuado para que ocurra sedimentación, mientras que para valores de $T^S > 1$ la columna funciona adecuadamente.

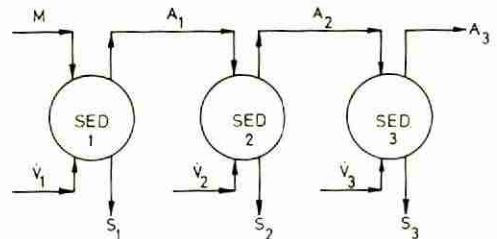


Fig. 5.- Diagrama de flujo de las columnas de deslaminación para tratamiento de arrastres.

- Tasa de concentración y rango normal de variación, para lo que se obtiene que $T^c < 0$ la columna no concentra, mientras que para $T^c > 0$ la columna es eficaz.

TABLA V

Resumen de las Formulaciones Matemáticas empleadas en el diseño y optimización de las Columnas de deslamación.

FORMULAS DE CALCULO

1.- CONTENIDOS PESO-METAL

$$C_{Pb}^n = \sum_i (\% Pb)_{S_n} (\% S'_i)_n / 100$$

$$C_{Pb}^{*n} = \sum_i (\% Pb)_{S_n} (\% Si)_n / 100$$

$$C_{Zn}^n = \sum_i (\% Zn)_{S_n} (\% S'_i)_n / 100$$

$$C_{Zn}^{*n} = \sum_i (\% Zn)_{S_n} (\% Si)_n / 100$$

$$C_{Pb}^{G,N} = \sum_{N=1}^N \left\{ \left[\sum_i (\% Pb)_{S_n} (\% S'_i)_n / 100 \right] (\% S'_n) / 100 \right\}$$

$$C_{Zn}^{G,N} = \sum_{N=1}^N \left\{ \left[\sum_i (\% Zn)_{S_n} (\% S'_i)_n / 100 \right] (\% S'_n) / 100 \right\}$$

2.- TASAS DE SEDIMENTACION

$$T_{Pb}^{S_{n,o}} = \frac{\sum_i (\% Pb)_{S_n} (\% S'_i)_n}{\sum_{o,i} (\% Pb)_o (\% P_{total})_o} = \frac{C_{Pb}^n}{C_{Pb}^o}$$

$$T_{Pb}^{S_{n,n-1}} = \frac{\sum_i (\% Pb)_{S_n} (\% S'_i)_n}{\sum_i (\% Pb)_{A_{n-1}} (\% A'_i)_{n-1}}$$

$$T_{Zn}^{S_{n,o}} = \frac{\sum_i (\% Zn)_{S_n} (\% S'_i)_n}{\sum_{o,i} (\% Zn)_o (\% P_{total})_o} = \frac{C_{Zn}^n}{C_{Zn}^o}$$

$$T_{Zn}^{S_{n,n-1}} = \frac{\sum_i (\% Zn)_{S_n} (\% S'_i)_n}{\sum_i (\% Zn)_{A_{n-1}} (\% A'_i)_{n-1}}$$

$$T_{Pb}^{S_{g,N}} = \sum_{N=1}^N \frac{\left[\sum_i (\% Pb)_{S_n} (\% S'_i)_n \right] (\% S'_n) / 100}{\left[\sum_{o,i} (\% Pb)_o (\% P_{total})_o \right] (\% P_{total}) / 100}$$

$$T_{Zn}^{S_{g,N}} = \sum_{N=1}^N \frac{\left[\sum_i (\% Zn)_{S_n} (\% S'_i)_n \right] (\% S'_n) / 100}{\left[\sum_{o,i} (\% Zn)_o (\% P_{total})_o \right] (\% P_{total}) / 100}$$

3.- PERDIDAS POR DESLAMACION

$$\% P_{d,n}^{G,Pb} = \% P_{d,1}^{Pb} \cdot S'_1 + \% P_{d,2}^{Pb} \cdot S'_2 + \dots + \% P_{d,n}^{Pb} \cdot S'_n$$

$$\% P_{d,n}^{G,Zn} = \% P_{d,1}^{Zn} \cdot S'_1 + \% P_{d,2}^{Zn} \cdot S'_2 + \dots + \% P_{d,n}^{Zn} \cdot S'_n$$

TABLA V. (Continuación)

Resumen de las Formulaciones Matemáticas empleadas en el diseño y optimización de las Columnas de deslamación.

4.- TASAS DE CONCENTRACION

$$T_{Pb}^{C_{n,o}} = \frac{\sum_i (\%Pb)_S (\%S'_i)_n - \sum_o (\%Pb)_o (\%P_{total})}{\sum_o (\%Pb)_o (\%P_{total})} = T_{Pb}^{S_{n,o}} - 1$$

$$T_{Zn}^{C_{n,o}} = \frac{\sum_i (\%Zn)_S (\%S'_i)_n - \sum_o (\%Zn)_o (\%P_{total})}{\sum_o (\%Zn)_o (\%P_{total})} = T_{Zn}^{S_{n,o}} - 1$$

$$T_{Pb}^{C_{n,n-1}} = \frac{\sum_i (\%Pb)_S (\%S'_i)_n - \sum_{o,1} (\%Pb)_{A_{n-1}} (\%A'_i)_{n-1}}{\sum_{o,i} (\%Pb)_{A_{n-1}} (\%A'_i)_{n-1}} = T_{Pb}^{S_{n,n-1}} - 1$$

$$T_{Zn}^{C_{n,n-1}} = \frac{\sum_i (\%Zn)_S (\%S'_i)_n - \sum_{o,i} (\%Zn)_{A_{n-1}} (\%A'_i)_{n-1}}{\sum_{o,i} (\%Zn)_{A_{n-1}} (\%A'_i)_{n-1}} = T_{Zn}^{S_{n,n-1}} - 1$$

$$T_{Pb}^{C_{g,N}} = T_{Pb}^{S_{g,N}} - 1$$

$$T_{Zn}^{C_{g,N}} = T_{Zn}^{S_{g,N}} - 1$$

5.- TASAS DE DESLAMACION

$$T_{D,n} = \frac{(S'_i)_o - (S'_i)_n}{(S'_i)_o} \quad 0 < T_{D,n} \leq 1$$

6.- TASAS DE ARRASTRE

$$T_{A,n} = \frac{(S'_i)_o - (S'_i)_n}{(S'_i)_o} \quad 0 \leq T_{A,n} < 1$$

TABLA VI

Abreviaturas empleadas en la formulación de las variables consideradas.

INDICE DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

- M = Peso en gramos de la alimentación mineral empleada.
 S_n = Peso en gramos del sedimento correspondiente a la columna n.
 $\% S_n$ = Porcentaje de sedimentación en la columna n.
 A_n = Peso en gramos del arrastre correspondiente a la columna n.
 $\% A_n$ = Porcentaje de arrastre en la columna n.
 P_n = Peso en gramos de pérdidas ocasionadas en la columna n.
 S_i = Peso del sedimento de granulometría i aislado del resto del sedimento para valores de i de 0,32 mm; 0,16 mm; 0,08 mm y 0,08 mm.
 $(\% S_{in})$ = Porcentaje de sedimento de granulometría i calculado con respecto a la alimentación para la columna n.
 $(\% S_i)_n$ = Porcentaje de sedimento de granulometría i calculado con respecto del peso de sedimento correspondiente para la columna n.
 $(\% A_i)_n$ = Porcentaje de arrastre de granulometría i calculado con respecto a la alimentación para la columna n.
 $(\% A_i)_n$ = Porcentaje de arrastre de granulometría i calculado respecto del peso de arrastre correspondiente para la columna n.
 $\% S'_n$ = Porcentaje en peso del sedimento n respecto del peso total de los sedimentos obtenidos.
 $(P_{TOTAL})_o$ = Precedido de Σ_o refiere el porcentaje en peso de la fracción de granulometría i calculado respecto del peso total de alimentación.
 $(\% Pb)_o$ = Porcentaje de Plomo en la fracción de granulometría i en la alimentación.
 $(\% Pb) S_n$ = Precedido de Σ_i refiere el porcentaje de Plomo en la fracción de granulometría i en el sedimento n.
 C_{Pb}^n = Contenido Peso-Metal para plomo correspondiente a la columna n calculado respecto del peso del sedimento correspondiente a la columna n.
 C_{Pb}^{*n} = Contenido Peso-Metal para Plomo en la columna n expresado respecto del peso total ($P_{sedimento} + P_{arrastre}$) en la columna n.
 $C_{Pb}^{G,N}$ = Contenido Global Peso-Metal para Plomo calculado respecto del peso del sedimento correspondiente a un número de columnas N.
 $T_{Pb}^{S_n,o}$ = Tasa de Sedimentación de la columna n calculada respecto de la alimentación.
 $T_{Pb}^{S_n,n-1}$ = Tasa de Sedimentación de la columna n calculada respecto de la columna anterior en un sistema de operación con batería de sedimentadores.
 $T_{Pb}^{S_g,N}$ = Tasa de Sedimentación Global para Plomo para un número N de columnas de sedimentación.
 $T_{Pb}^{C_n,o}$ = Tasa de concentración para Plomo correspondiente a la columna n calculada respecto de la alimentación.
 $T_{Pb}^{C_n,n-1}$ = Tasa de Concentración de la columna n calculada respecto de la columna anterior en un sistema de operación con batería de sedimentadores.
 $T_{Pb}^{C_g,N}$ = Tasa de Concentración Global para Plomo para un número N sedimentadores.
 $(S_i^*)_o$ = Contenido de la fracción < 8 micras en la alimentación.
 $(S_i^{**})_n$ = Contenido en el sedimento n de la fracción de < 8 micras expresada respecto del peso del sedimento.
 $T_{D,n}^D$ = Tasa de Deslamación de la granulometría < 8 micras para un número de n de columnas.
 $(S_i^{\diamond})_o$ = Contenido de la fracción de 0,08 mm en la alimentación
 $(S_i^{\diamond})_n$ = Contenido de la fracción de 0,08 mm en el sedimento n expresada respecto del peso de sedimento.
 $T_{A,n}$ = Tasa de arrastre (de la granulometría de 0,08 mm) para un número de n columnas.
 $\% P_{d,n}$ = Porcentaje de pérdidas por deslamación para la columna n.

NOTA: = Las abreviaturas expresadas lo han sido, a efectos de simplificación, dadas para Plomo, formas semejantes adoptan las correspondientes abreviaturas expresadas para Zinc.

TABLA VII

Parámetros óptimos de funcionamiento

COLUMNA	\bar{v} OPTIMO cm ³ /min	C _{Pb} ^{g,n}	C _{Zn} ^{g,n}	S _{Pb} ^{g,n}	S _{Zn} ^{g,n}	C _{Pn} ^{g,n}	C _{Zn} ^{g,n}	A _T ^{g,n} %	D _T ^{g,n} %	%P _{d,n} ^{g,Pn}	%P _{d,n} ^{g,Zn}
Primera individual	960	0.75	9.70	1.25	1.33	0.25	0.33	98.00	99.40	38.33	24.52
Primera en serie	1274	0.92	10.64	1.53	1.46	0.53	0.46	99.30	89.90	70.00	71.37
Segunda en serie	879	0.71	9.40	1.18	1.29	0.18	0.29	41.80	69.40	39.14	36.56
Tercera en serie	320	0.78	10.22	1.30	1.40	0.30	0.40	65.17	93.00	35.20	33.17

Relaciones de flujo óptimas

$$\bar{v}_2/\bar{v}_1 = 0.69$$

$$\bar{v}_3/\bar{v}_2 = 0.36$$

$$\bar{v}_3/\bar{v}_1 = 0.25$$

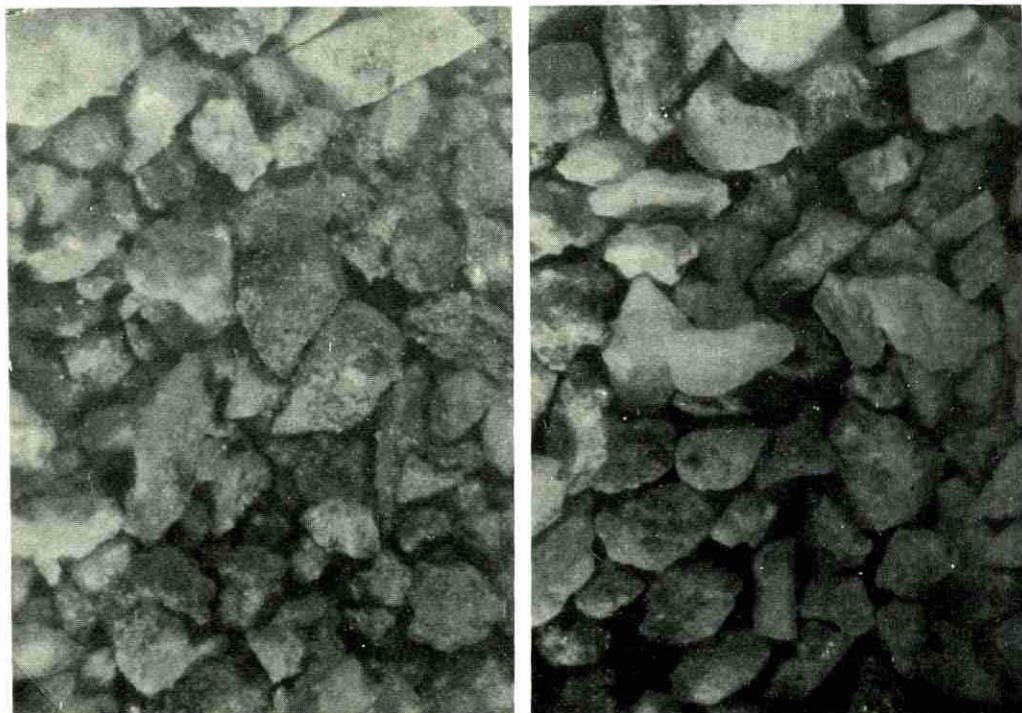


Fig. 6.— a) Aspecto general del "Todo-Uro" sometido a deslamación.
b) Aspecto general del producto deslamado a la salida de los deslamadores.

— Tasa de deslamación, definida en relación al contenido de la fracción granulométrica de 8 micras, y su margen de variación normal comprendido en el intervalo: $0 < T^D \leq 1$.

— Tasa de arrastre, definida en función del tamaño de liberación, y su margen de variación: $0 \leq T^A, n < 1$.

— Pérdidas por deslamación, en función del rendimiento, para Pb y Zn.

Finalmente, en las tablas 5 y 6 se recogen las formulaciones correspondientes a las variables definidas y las abreviaturas empleadas en las mismas.

Como consecuencia de este planteamiento se han podido establecer los criterios de optimización en orden decreciente de importancia:

- 1) Máxima Tasa de Deslamación.
- 2) Mínimas Pérdidas por Deslamación.
- 3) Máximas Tasas de Sedimentación y Concentración.
- 4) Mínima Tasa de Arrastre.

Los parámetros óptimos obtenidos después de un estudio completo para una amplia gama de flujos se recogen en la tabla 7, en la que además pueden observarse las relaciones de flujo óptimas para las columnas diseñadas.

Conclusiones

1ª.— El diseño efectuado ha demostrado su viabilidad como deslamador a escala de labora-

torio, obteniéndose productos adecuados para la realización de pruebas preliminares de concentración por flotación u otras técnicas (figura 6).

2ª.— Se han podido establecer las técnicas que han de emplearse a escala industrial, fundamentalmente Jigs e Hidrociclono y prefijar los flujos adecuados.

3ª.— La versatilidad del diseño permite dos condiciones de operación bien diferentes: el tratamiento de arrastre y el tratamiento de sedimentos, pudiéndose elegir cada uno de ellos en función de las necesidades que plantee el todo-uno a tratar.

4ª.— Esta versatilidad, permite, en el caso de mineralogías menos complejas, llevar a cabo separaciones por tamaños en tres bloques: Gruesos-Medios y Finos. También permite la separación por densidades con la adecuada optimización de los flujos en Pesados, Medios y Ligeros.

Agradecimientos.— Al Director del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, por la colaboración prestada, en la realización de los correspondientes análisis.

— A la Dirección de la Real Compañía Minera Asturiana en Torrelavega (Santander) por la colaboración prestada en la realización de esta Investigación.

BIBLIOGRAFIA

- LINDENER, H. (1982).— *Valvulería de plástico. Características constructivas y criterios de selección.* Química e Industria. Vol. 28, nº2. 99-103.
- WADDEL, H. (1934).— *The coefficient of resistance as a function of Reynolds number for solids of various shapes.* J. Franklin Inst. 217, 459-490.
- WADDEL, H. (1934).— *Some new sedimentation formulae.* Phys. 5. 281-291.

ESTUDIO MINERALOGICO TEXTURAL Y GEOQUIMICO DE LA ZONA DE ALTERACION DEL ESTRECHO DE SAN GINÉS (SIERRA DE CARTAGENA-MURCIA)

J.A. LOPEZ GARCIA y R. LUNAR HERNANDEZ

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología
Universidad Complutense

1. Introducción y antecedentes

La zona de alteración de El Estrecho de San Ginés, se encuentra situada, dentro de los yacimientos de la Sierra de Cartagena, entre la cantera de Los Blancos, donde se explotan actualmente los yacimientos de Fe, Pb, Zn allí existentes, y la localidad de El Estrecho de San Ginés (figura 1). Más concretamente, es un promontorio junto a la carretera que va desde La Unión al Cabo de Palos.

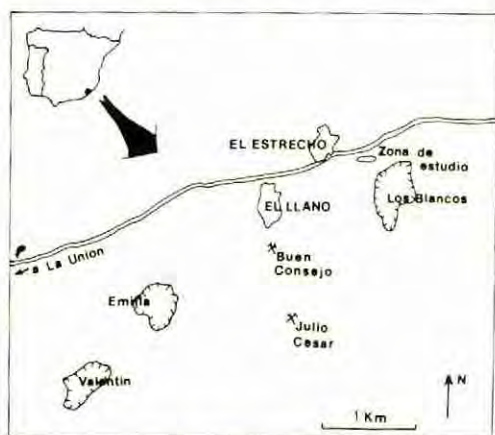


Fig. 1.— Esquema de situación de la zona de estudio.

Geológicamente, esta zona está situada en la unidad Nevado-Filábride, siendo originalmente segundo manto mineralizado similar en su paragénesis al de Los Blancos, y que ha sido sometido a una alteración supergénica dando lugar a la zona de oxidación hoy existente.

Las mineralizaciones de Fe-Pb-Zn de la Sierra de Cartagena, explotadas desde tiempos de fenicios y romanos, han sido objeto de numerosos trabajos, en los cuales aún hoy en día no

existe acuerdo sobre su génesis, habiendo partidarios de una génesis preorogénica mientras que otros, piensan en un origen postorogénico para estos yacimientos.

Los trabajos sobre las zonas de oxidación, son mucho más escasos. OEN, FERNANDEZ y MANTECA (1975) dedican atención a estas zonas, y hacen referencia a la paragénesis óxidos-hidróxidos-carbonatos-sílice. KAGER (1980) aporta nuevos datos a la mineralogía de las zonas oxidadas y más concretamente, a la zona de Los Blancos. AMOROS, LUNAR y TAVIRA (1980) estudian el gossan de los yacimientos de La Unión y lo comparan con el gossan de Río Tinto (Huelva). Por último los trabajos de LUNAR, MANTECA, RODRIGUEZ y AMOROS (1982) dedican especial atención dentro de los minerales del gossan a los portadores de plata.

Es de destacar la escasez de trabajos existentes sobre las zonas de oxidación de yacimientos así como el creciente interés por este tipo de estudios, ya que actualmente cada vez son mayores los intentos de estudio y evaluación de un yacimiento en base a las zonas de oxidación y enriquecimiento secundario.

Este trabajo forma parte de un estudio más amplio, en el que se estudian las distintas zonas de oxidación de las mineralizaciones de la Sierra de Cartagena, objeto de la Tesis doctoral de uno de los firmantes.

2. Metodología de estudio

Para abordar el estudio mineralógico, textural y geoquímico de esta mineralización, se recogieron muestras que se han estudiado de modo sistemático mediante: difracción de rayos X, análisis químicos, y microscopía de luz reflejada y transmitida. Para realizar la caracterización mineralógica mediante difracción de rayos

X ha sido preciso realizar previamente una separación magnética del todo uno, en tres fracciones que hemos denominado, magnética (HM), intermedia (M) y no magnética (NM). Las condiciones de trabajo han sido: tamaño de grano entre 0,10 y 0,20 mm, ángulo de pendiente: 20° inclinación lateral 10°, intensidad 0,3 y 0,5 Amp, recogiendo las fracciones no magnética a 0,5 Amp, magnética a 0,5 Amp y no magnética a 0,3 Amp, y magnética a 0,3 Amp. De cada una de estas fracciones, además del estudio de rayos X, se han realizado análisis químicos, mediante espectrofotómetro de absorción atómica, en el Centro de Estudios y Análisis Mineralógico de la S.M.M.P.E. en Portman (Murcia).

TABLA I

Mineralogía de las tres fracciones obtenidas por separación magnética

Fraciones Muestras	N.M.	M	HM
S-1	Cuarzo	Cuarzo Goethita Ferrihidrita?	Hematites Goethita
S-2	Cuarzo	Goethita Hematites Jarosita	Hematites
S-3	Cuarzo	Goethita Cuarzo	Goethita Hematites
S-4	Cuarzo Moscovita	Goethita Moscovita Cuarzo	Hematites Goethita
S-5	Cuarzo Moscovita	Goethita Jarosita Ferrihidrita?	Hematites Goethita Ferrihidrita+ Jarosita
S-6	Cuarzo Moscovita	Goethita Jarosita Hematites	Hematites Goethita Ferrihidrita?
S-7	Cuarzo	Goethita Moscovita Hematites	Hematites Goethita?
S-8	Cuarzo	Goethita Hematites Jarosita	Hematites Goethita
S-9	Cuarzo	Goethita Hematites Cuarzo	Hematites Goethita
S-10	Cuarzo	Goethita Hematites	Hematites Goethita

Hay que señalar que debido a la naturaleza de las muestras, con minerales de fácil alteración, se ha podido producir alguna pérdida, en el proceso de separación magnética.

3. Mineralogía y texturas

Macroscópicamente, esta zona, está constituida por óxidos de hierro masivos, de colores rojizos y amarillentos típicos de zonas de gossan. La paragénesis mineral está constituida por cuarzo, goethita y hematites, como minerales principales, y como accesorios moscovita, minerales del grupo de la jarosita, rutilo, algunos restos de pirita y marcasita y óxidos de manganeso.

3.1. Mineralogía de las distintas fracciones

En la tabla I se exponen los minerales presentes en las tres fracciones estudiadas, no magnética, intermedia y magnética, mediante difracción de rayos X. Como se puede observar, generalmente la fracción intermedia y la magnética presentan una mineralogía muy similar, aunque con ciertas diferencias como son:

- Presencia de goethita en mayor proporción que hematites en la fracción intermedia.
- Los minerales del grupo de la jarosita se concentran en la fracción intermedia.



Fig. 2.- Texturas oquerosas. Huecos y granos idiomorfos de cuarzo (gris oscuro) empastados por minerales producto de la oxidación, en este caso hematites (blanco). Luz reflejada. N.P.

La ferrihidrita, es un producto intermedio de transformación de jarosita en hematites (CHUKHROV et al., 1975) y en la tabla I se ha señalado con interrogante ya que este mineral solamente se ha identificado mediante difracción, pero no se ha podido comprobar su existencia microscópicamente.

También se observan en algunas muestras de la fracción intermedia, la presencia de cuarzo, debido probablemente a que en la molienda no se liberen completamente los distintos minerales y se formen mixtos.

3.2. Estudio textural

En estas zonas oxidadas se presentan los cuatro tipos de texturas siguientes:

- 1) Textura oquerosa. Es la más frecuente en todas las muestras estudiadas. En este tipo textural existen numerosos huecos, alrededor de los cuales se depositan los minerales producto de la alteración (figura 2). Estos minerales de oxidación, fundamentalmente goethita, hematites y minerales del grupo de la jarosita, rodean

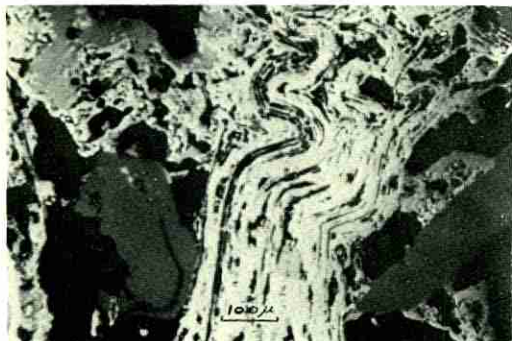


Fig. 3.— Texturas bandeadas de hematites (blanco), con numerosos huecos (negro) y algún grano idiomorfo de cuarzo (gris oscuro). Luz reflejada. N.P.

igualmente los cristales de cuarzo, idiomorfos o subidiomorfos, que son sin duda alguna los minerales de la ganga más abundantes.

2) Texturas bandeadas. Son bandas de hematites y goethita (figura 3) que bordean a los minerales de la ganga, así como los huecos existentes; en estas texturas bandeadas, los minerales de alteración, se acomodan perfectamente a los huecos dejados por los minerales de la ganga y en ocasiones penetran en sus fracturas (cuarzo) o en los planos de exfoliación (moscovita) depositándose en ellos (figura 4). En este tipo de texturas la hematites es el mineral más abundante.

3) Texturas masivas. Son zonas donde la goethita, y en menor proporción la jarosita, se presentan de forma masiva (figura 5). Este tipo de texturas es menos frecuente que las dos anteriores.

4) Texturas colomorfas. Se trata de una al-



Fig. 4.— Minerales micáceos (gris oscuro) con deposición de hematites (blanco) en los planos de exfoliación. Luz reflejada. N.P.

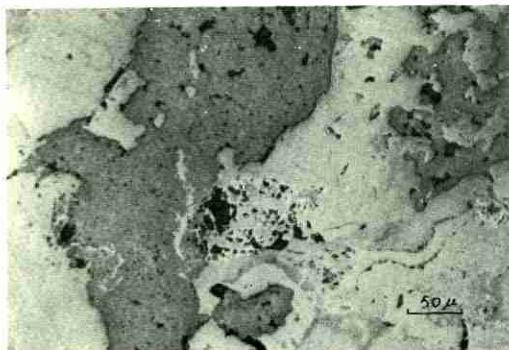


Fig. 5.— Texturas masivas de goethita (gris claro) y jarosita (gris oscuro) con granos de pequeño tamaño de hematites (blanco). Luz reflejada. N.P.

ternancia fina de goethita, hematites, y en menor proporción minerales del grupo de la jarosita que se disponen en capas concéntricas, con formas arrionadas, sobre una superficie sobre la que se depositan, superficie que puede ser un grano de cuarzo, o bien bordeando huecos (figura 6). A veces estas texturas coloidales se forman sobre granos idiomorfos o redondeados de pirita, dando el aspecto de la figura 7. La composición de la goethita en estas texturas, varía desde la parte más interna a la más externa, como lo indica la variación en la reflectividad de este mineral.

Los óxidos de manganeso encontrados, muestran siempre texturas coloidales, y es frecuente que aparezcan aureolando a los óxidos de hierro. La composición de estos minerales de manganeso podría corresponder a psilomelana o litioforita.

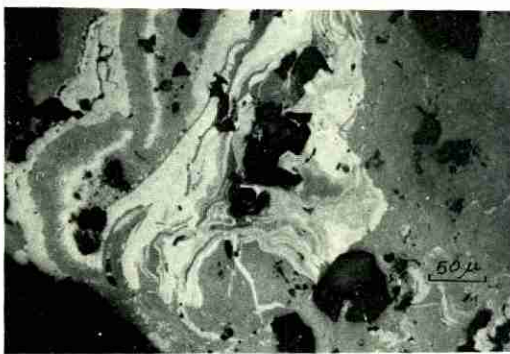


Fig. 6.— Texturas colomorfas de goethita reflectividad variable (grises claros). Luz reflejada. N.P.



Fig. 7.— Texturas colomorfas de goethita, conservando texturas relictos del mineral preexistente. Luz reflejada. N.P.

4. Repartición geoquímica de elementos metalogénicos

Para estudiar la repartición geoquímica de los elementos metalogénicos en esta zona, se han analizado de cada muestra, además del todo uno, las tres fracciones obtenidas por separación magnética.

TABLA II

Valores de análisis químicos en % y ppm de los elementos metalogénicos en el Todo Uno y en las fracciones HM, M y NH. El Estrecho

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	Media
TU	49,5	48,75	25,13	40,09	25,53	36,71	39,35	49,75	47,20	48,0	41,00
FeX	4,40	7,38	7,95	2,45	3,85	1,71	3,48	5,60	5,60	4,62	4,90
M	47,15	43,10	21,53	18,82	17,75	28,95	20,95	21,25	21,58	17,02	25,81
NH	53,65	53,19	38,65	52,6	33,95	48,30	45,60	55,12	53,00	41,70	48,10
TU	1,15	2,64	0,97	0,89	5,52	2,24	0,37	1,05	0,60	0,67	1,61
PbX	0,09	0,38	0,28	0,05	0,27	0,20	0,05	0,08	0,07	0,20	0,209
M	0,83	2,69	0,86	0,58	7,95	4,74	0,27	0,42	0,43	1,68	1,99
NH	1,25	2,42	1,75	1,05	5,01	2,36	0,38	1,04	0,73	1,09	1,69
TU	0,73	1,79	1,08	0,47	0,63	1,04	1,35	0,79	0,98	0,63	0,95
ZnX	0,06	0,22	0,41	0,05	0,07	0,07	0,11	0,09	0,11	0,09	0,128
M	0,56	1,83	0,99	0,24	0,66	1,05	0,75	0,62	0,68	0,44	0,741
NH	0,89	1,75	1,11	0,52	0,84	1,25	1,53	0,81	0,97	0,64	1,043
TU	5	10	2	4	62	35	5	4	10	7	14,5
Ag	6	4	2	2	6	4	2	2	4	2	3,20
ppm	6	15	5	10	84	72	8	4	6	18	22,8
NH	6	9	6	5	78	40	8	3	8	14	18,4

TU = Todo Uno
 NH = Fracción no magnética
 M = Fracción intermedia
 HM = Fracción magnética

Se han analizado hierro, plomo, zinc y plata, y los resultados obtenidos, en tantos por ciento para los tres primeros elementos, y en partes por millón para la plata, quedan expresados en la tabla II. En la figura 8 se ha representado la variación de los contenidos de cada uno de estos elementos en las distintas muestras y fracciones, y en la figura 9 se han representado los valores medios en las muestras estudiadas. Estos análisis revelan una clara diferenciación en estos

elementos, siendo en la fracción no magnética donde sus contenidos son más escasos como era de esperar.

El hierro y el zinc son elementos que tienen un comportamiento geoquímico semejante siendo sus concentraciones mayores en la fracción magnética.

El plomo se encuentra fundamentalmente en las fracciones intermedia (M) y magnética (HM), pero de una manera irregular, ya que mientras en una parte de las muestras, la fracción intermedia, es la que presenta unos contenidos mayores en este elemento, en otra parte de las muestras, los mayores contenidos se dan en la fracción magnética. En la figura 8 se puede observar cómo, cuando el contenido en Pb en el todo uno es bajo (menor de 1,5%) la fracción magnética es más rica en este elemento que la fracción intermedia; mientras que cuando el contenido en Pb en el todo uno es más alto (mayor de 1,5%) ocurre lo contrario.

La plata presenta una distribución, en algunos casos, similar al plomo. Generalmente, las concentraciones mayores en este elemento, se dan en la fracción intermedia, y con más claridad, cuanto mayores son los contenidos en el todo uno.

En cuanto a los valores medios de los elementos analizados, se puede observar, que mientras el hierro y el zinc aumentan sus contenidos al aumentar el magnetismo de las muestras, la plata presenta en general, sus mayores concentraciones en la fracción de magnetismo intermedio.

En la tabla III se comparan los contenidos medios de Fe, Pb, Zn y Ag en esta zona y con los contenidos en estos elementos en el segundo

TABLA III

Contenido medio de Fe, Pb, Zn, Ag en la zona de El Estrecho y Los Blancos

	Los Blancos	El Estrecho
%Fe	20	41
%Pb	1,5	1,61
%Zn	3,0	0,95
ppmAg	20	14

manto mineralizado de Los Blancos según los datos de LUNAR et al. (1982). Se puede observar que los contenidos en plomo y hierro, aumentan en la zona de oxidación, mientras que los contenidos en zinc y en plata son inferiores. En esta zona de El Estrecho por tanto los contenidos en plata son menores que en la mineralización primaria, contrariamente a lo que sucede en otras zonas oxidadas de La Unión.

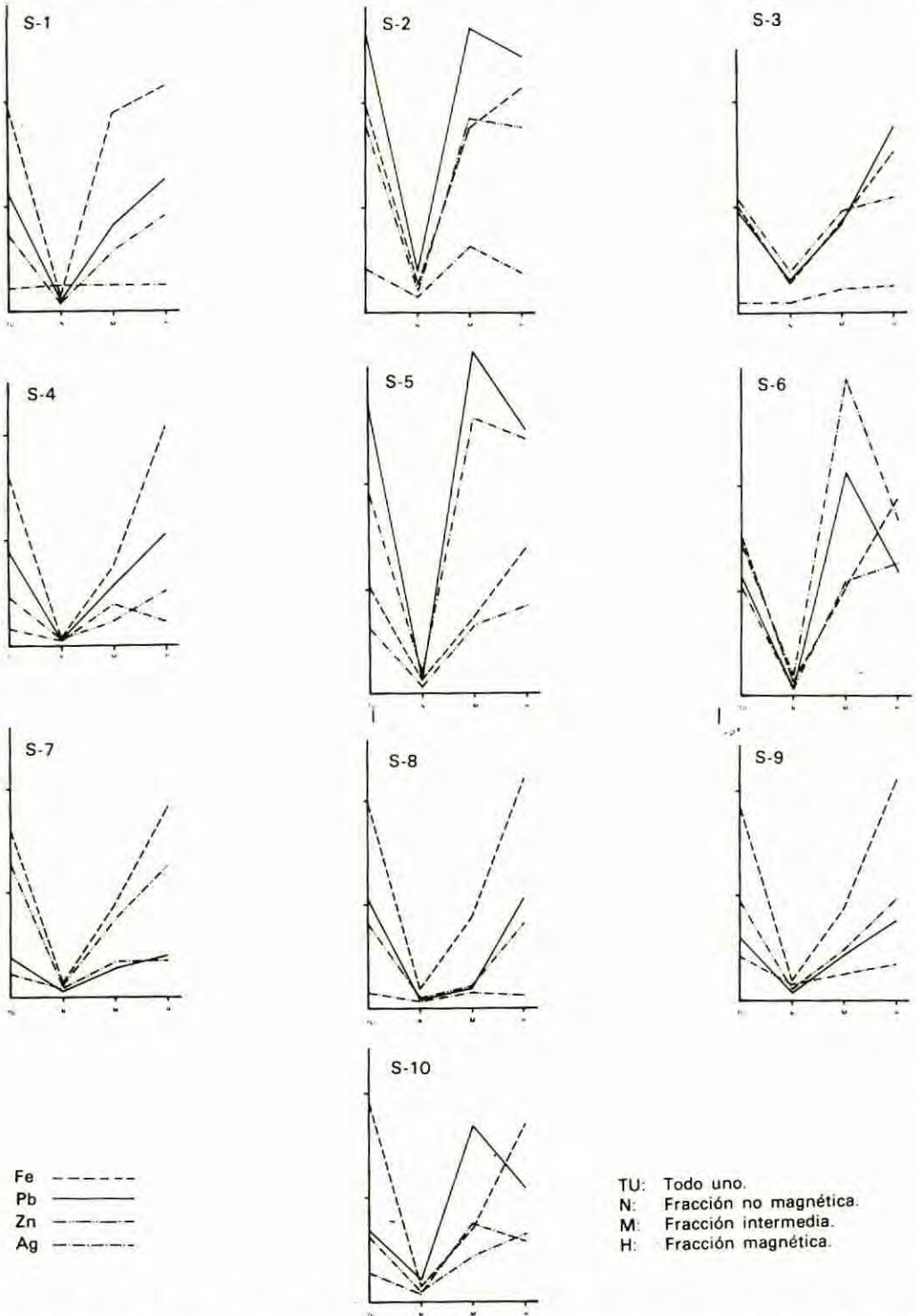


Fig. 8.— Distribución geoquímica de los distintos elementos en las distintas muestras y fracciones. Una unidad en ordenadas se corresponde con un 1% de Zn y Pb; 24% de Fe y 24 ppm de Ag.

5. Discusión

En el estudio textural y geoquímico de las diferentes muestras, se observa una distribución muy irregular de los elementos analizados, variando su contenido en escasos metros de distancia.

En el proceso de elaboración de muestras para la separación magnética se producen pérdidas, en los elementos analizados, en las fracciones menores de 0,10 mm. Estas fracciones no han sido analizadas en este trabajo pero en la actualidad se están estudiando.

Las muestras que presentan mayores contenidos en plomo y plata son las que contienen minerales del grupo de las jarositas, y presentan un mayor enriquecimiento en la fracción intermedia. Esto puede indicar que parte de los contenidos en plomo y plata van ligados a la presencia de jarositas. En las muestras con contenidos bajos en plomo y plata, los mayores enriquecimientos se dan en las fracciones magnéticas, lo que podría indicar que parte del contenido de estos elementos va ligado a los óxidos de hierro.

El zinc presenta un comportamiento geoquímico similar al hierro, con un mayor enriquecimiento en las fracciones magnéticas.

Se ha identificado por medio de difracción de rayos X un mineral intermedio de transformación de jarosita en hematites, en los trabajos siguientes se harán estudios de microscopía electrónica, para confirmar la presencia de este mineral.

En cuanto al estudio de las texturas, se ha observado que la presencia de texturas coloidales es más abundante en las muestras más ricas en plata y que las texturas oquerosas son muy abundantes en las muestras con bajo contenido

en plomo y plata.

Las mayores pérdidas en plomo y zinc en la fracción menor de 0,10 mm en la separación de

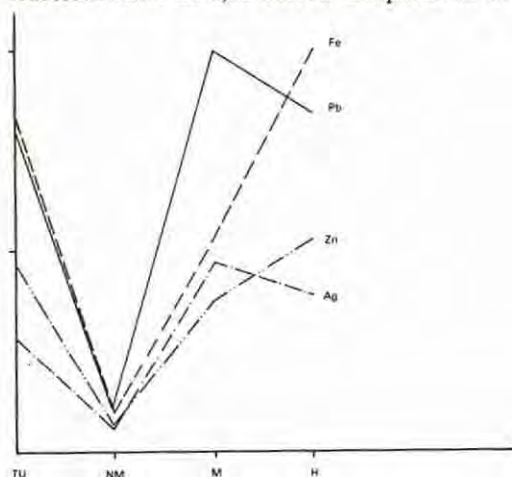


Fig. 9.— Distribución geoquímica media de los distintos elementos en las diferentes fracciones. Una unidad en ordenadas corresponde a 1% de Zn y Pb; 24% de Fe y 24 ppm de Ag.

fracciones se da en muestras ricas en cuarzo, esto podría ser debido a que el cuarzo hace de centros para el crecimiento de óxidos, pudiendo perderse parte de estos en la molienda.

Por último hay que señalar que los altos contenidos en zinc de esta zona, con respecto a otras zonas de oxidación, y los bajos contenidos en plata pueden estar relacionados con la presencia de carbonatos que señalan LUNAR et al. (1982), siendo un estadio intermedio entre las zonas de oxidación, y las zonas de bordes que señalan estos autores.

BIBLIOGRAFIA

- AMOROS, J.L.; LUNAR, R. y TAVIRA, P. (1981).— *Jarosite: A silver bearing of the gossan of Rio Tinto (Huelva) and La Unión (Cartagena, Spain)*. Mineralium Deposita V. 16, 205-213.
- CHUKHROV, F.V.; ERMILOVA, L.P.; ZUYAGIN, B.B.; GORSHKOV, A.I. (1975).— *Genetic system of hypergene iron oxides*. Proceeding of the International Clay Conference.
- KAGER, P.C. (1980).— *Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca Carbonates greenalite and associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia, S.E. Spain*. GUA paper of Geol. Series 1-12 Amsterdam 204 p.
- LUNAR, R.; MANTECA, J.I.; RODRIGUEZ, P.; AMOROS, J.L. (1982).— *Estudio mineralógico y geoquímico del gossan de los depósitos de Fe, Pb, Zn de La Unión (Sierra de Cartagena)*. Bol. Geol. Min. T. XCH-III, 244-253.
- OEN, I.S.; FERNANDEZ, J.C.; MANTECA, J.I. (1975).— *The Lead-Zinc and associated ores of La Unión. Sierra de Cartagena. Spain*. Econ. Geol. V. 70, 1259-1278.

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DEL YACIMIENTO DE ANTIMONITA DE SAN PANCRACIO (CEUTA)

R. ARANA CASTILLO y V. LOPEZ FENOY

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Murcia

ABSTRACT.— The San Pancracio stibnite ore deposit is described in this paper. The mineralisation appears as veins and joints filling in paleozoic schists, chalcocysts and carbonate rocks from the Hadú-Fnideq unit between Ceuta and Maroc.

This deposit, abandoned since 1969, has a stibnite-quartz and carbonate paragenesis, with traces of chalcostibite, galena, pyrite, chalcopyrite, chalcocite, covellite, marcasite and gold.

Optical and X-ray data from host-rocks and mineralised levels are discussed. The reticular parameters of stibnite reveal a pure material, with traces of Fe, Pb, Hg and Cu.

The connection with both, tectonic and geological setting is analysed. A low temperature hydrothermal process generalised in this area is proposed.

RESUMEN.— En este trabajo se describe el yacimiento de estibina (antimonita) de San Pancracio. La mineralización aparece como relleno de diaclasas y filones en esquistos, calcoesquistos y rocas carbonatadas de la unidad Hadú-Fnideq, entre Ceuta y Marruecos.

Este yacimiento, abandonado desde 1969, presenta una paragénesis de estibina-cuarzo y carbonatos, con trazas de calcoestibina, galena, pirita, calcopirita, calcosina, covellina, marcasita y oro.

Se discuten datos ópticos y de rayos X correspondientes a las rocas encajantes y niveles mineralizados. Los parámetros reticulares de la estibina revelan un material puro, con trazas de Fe, Pb, Hg y Cu.

La relación con el contexto geológico y tectónico de esta zona sugiere un proceso hidrotermal de baja temperatura generalizado en la misma.

Introducción

Los principales yacimientos de antimonita en España se encuentran en una amplia banda de dirección noroeste-sureste que atraviesa las provincias de Sevilla, Córdoba, Ciudad Real y Badajoz, prolongándose en Portugal hasta Oporto. Están relacionadas con bordes de intrusiones graníticas de tipo calcoalcalino y para VAZQUEZ GUZMAN (1979) estos yacimientos re-

presentan las manifestaciones más externas de una distribución zonal peribatolítica, como en los distritos mineros de Albuquerque y Los Pedroches. De esta forma se observa una zonality en las paragénesis minerales en la secuencia U, Sn-W, Pb-Zn, Sb-Au y Sb-W.

También existen numerosos afloramientos de antimonita en varias localidades distribuidas en Galicia, Asturias, Cataluña, Aragón, Cantabria, Andalucía, etc., ampliamente detallados por GALAN y MIRETE (1979) y con varios datos sobre sus principales características, aunque no mencionan el yacimiento estudiado en el presente trabajo.

La producción española de antimonio es modesta y procede casi en su totalidad de la provincia de Badajoz, en la que en 1980 sólo había una explotación en activo, de la que se extrajo un volumen de 1.776 t con un contenido en Sb metálico de 625 t (Estadística Minera de España, 1980). Corresponde a la mina San Antonio, perteneciente al distrito de Albuquerque-Herrera del Duque y que ha sido estudiada con detalle por GUMIEL et al. (1976).

En el trienio 1975-1977, la producción española de mineral de antimonio fue la siguiente:

	1975	1976	1977
Mineral bruto	900 t	1824 t	2920 t
Concentrado	117 t	282 t	815 t
Antimonio metal	56 t	141 t	314 t

La ley aproximada de la mena es del 50% (VAZQUEZ GUZMAN, 1979).

Para el yacimiento de Ceuta sólo hemos encontrado una referencia en la Estadística Minera de España 1977, en la que figura una explotación con 13 empleados. Conocido con el

nombre de San Pancracio, este yacimiento fue explotado por Fundiciones de Antimonio, S.A. de Barcelona, desde 1960 hasta marzo de 1979, en que fue abandonado por agotamiento de las principales masas mineralizadas. Su producción ha sido pequeña, con un máximo de 135 t en 1970 y una ley media del 45%.

Situación geográfica y geológica

El yacimiento de antimonita está situado junto al Arroyo de las Bombas (Sidi Brahim), que sirve de frontera entre Ceuta y Marruecos y próximo al fuerte Piniers. El acceso a las labores se realiza, bien desde el mismo fuerte o por la carretera internacional Ceuta-Tetuán, subiendo arroyo arriba desde la propia aduana española. Las coordenadas geográficas correspondientes son: $5^{\circ}23'20''$ W y $35^{\circ}49'54''$ N. Al otro lado del arroyo se observa una continuidad en las mineralizaciones de antimonio, pero de estas labores desconocemos cualquier dato.

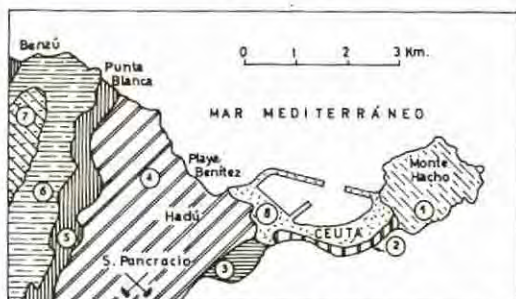


Fig. 1.- Situación geográfica y geológica de la zona estudiada. Distribución de unidades. A. Unidades Sébidas: 1, unidad Hacho, con gneises ojerosos, Devono-Carbonífero; 2, unidad Ceuta 2, peridotitas, Devono-Carbonífero; 3, unidad Ceuta 1, esquistos negros, grises y verdosos y cuarcitas, Devono-Carbonífero; 7, unidad Beni-Mezala 1, esquistos filitosos negros, grises y ahumados, cuarcitas blancas y calizas y dolomías metamorizadas; 6, unidad Beni-Mezala 2, con esquistos filitosos negros y ahumados (Trías medio superior), cuarcitas blancas (Werfeniense) y calizas y dolomías metamorizadas (Permo-Werfeniense); 5, unidad Federico, esquistos grises con moscovita detrítica y grauwackas (Pérmico), esquistos violáceos y rojos con conglomerados (Pérmico), cuarcitas masivas y rosadas (Werfeniense), calizas y dolomías (Muschelkalk a Trías superior). B. Unidades Gomáridas: 4, unidad Hadú-Fnideq, "Calizas alabeadas" (Devónico a Carbonífero inferior), complejo arenisco-esquistoso, gris, verde y rosado, (Visense-Culm), argilitas arenosas violáceas y rojo-vinosas (Pérmico), areniscas, calizas y margas (Oligoceno); 8, ciudad.

En la figura 1 se indica, ligeramente modificado, un esquema geológico-estructural de la zona española de Ceuta, según D. DELGA y J. KORNPROBST (1965). En síntesis, la geología de la zona viene determinada por la superposición de dos conjuntos estructurales: unidades inferiores (Sébtidas), parecidas a los mantos alpujárrides y unidades superiores (Gomáridas), con caracteres similares a los maláguides. De este a oeste se pueden diferenciar:

1. Materiales metamórficos de la península de Ceuta, constituidos por gneises, micasquistos y peridotitas, que forman las unidades de Ceuta y que se prolongan hacia el oeste.

2. El sinclinal Hadú-Fnideq (San José-Castillejos), con dolomías devónicas, esquistos del Carbonífero, areniscas rojas del Permo-Trías y margas del Oligoceno.

3. El anticlinal de Beni-Mezala, con materiales epimetamórficos de una edad comprendida entre el Carbonífero y el Trías superior.

4. Una serie sedimentaria paleozoica que se prolonga hacia el oeste en dirección a la cadena montañosa caliza de Yebel Xinder y Yebel Muza.



Foto 1.- Esquivo de grano muy fino mineralizado por óxidos de hierro y sulfuros. La textura original ha quedado prácticamente borrada. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

La mineralización viene asociada al contacto mecánico entre los materiales carbonatados devónicos de la Unidad Hadú-Fnideq y los esquistos carboníferos suprayacentes; ambos tipos de rocas aparecen mineralizados, con una mayor intensidad en estos últimos. El principal control del yacimiento viene definido por una falla y un sistema de fracturas asociadas de direcciones N 10° E a N 25° E.

Se ha realizado un muestreo a lo largo de la galería principal a intervalos de 15 m (muestras CE-1 a CE-6), con recogida de rocas encajantes, en las que la antimonita aparece en proporción muy escasa. Otras corresponden a las escombreras próximas a las labores y finalmente se han tomado algunas muestras en las mineralizaciones equivalentes en zona marroquí.



Foto 2.— Caliza dolomítica mineralizada por antimonita (en negro) y relleno de una diaclasa por cuarzo y calcita. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

Resultados y discusión

Rocas encajantes. La mayoría de las muestras tomadas en la galería principal corresponden a micasquistos de grano muy fino, untuosos al tacto y con cristales no reconocibles a simple vista, salvo las láminas brillantes de mos-

covita. Son rocas compactas, en general, con una esquistosidad principal bien definida, surcada por una fina red de diaclasas mineralizadas por calcita, cuarzo y óxidos de hierro; forman varios sistemas, con predominio de uno conjugado a 60° que conduce a la fracturación de la roca en esos planos. Son frecuentes las intercalaciones de niveles silíceos con segregaciones de cuarzo y las estructuras típicas de "boudinage", definidas por la adaptación de los minerales laminares a los nódulos alargados de cuarzo. Paralelamente a la esquistosidad principal se individualizan pequeñas concreciones de óxidos de hierro de aspecto limonítico, junto con lechos milimétricos enriquecidos en clorita y moscovita. En los esquistos de grano más fino resulta muy patente un microplegado de crenulación,



Foto 3.— Cristales granudos de antimonita, algunos con exfoliación (010) y acusada anisotropía. Luz reflejada, polarizadores a 20°.

que generalmente conduce a una fracturación de la roca y a una consistencia más débil. Menos frecuentes son las intercalaciones de calcoesquistos pardo-amarillentos parcialmente mineralizados por óxidos de hierro y costras blancuecinas con un bandeado concéntrico muy fino, constituidas por el depósito reciente de carbonato cálcico.

En conjunto la litología es muy uniforme y al final de la galería principal se cortan ya las rocas carbonatadas del muro, afectadas igualmente por la mineralización, aunque con intensidad más débil.

Es difícil observar el control de la mineralización y su disposición en un recorrido por las labores de interior ya que la tonalidad de los niveles ricos en antimonita apenas difiere de la que presentan los esquistos de caja. Se encuentran concentraciones lenticulares de espesor centimétrico, ocasionalmente mayor, dispuestas paralelamente a la esquistosidad principal, ya que son los planos de mayor debilidad más favorables para los fluidos mineralizantes. Algunos rellenos cortan también a estas superficies, acompañados de segregaciones de cuarzo. A escala de la muestra, se observan diseminaciones de sulfuros de hierro y cobre en niveles algo distantes de las zonas mineralizadas; se disponen igualmente paralelas a la esquistosidad principal con una ley muy baja.



Foto 4.— Antimonita en cristales masivos, con abundantes oquedades y depresiones triangulares ("pits"). Luz reflejada, polarizadores a 30°.

La explotación ha sido dirigida hacia los niveles ricos en rellenos y bolsas de antimonita, con trituración y selección manual a bocamina.

Luz transmitida. En este apartado se incluyen las observaciones realizadas sobre el muestreo de interior en rocas de caja, tanto estériles como mineralizadas en grado variable. Más adelante quedará complementado con el estudio en luz reflejada.

Los micasquistos presentan tonos grisáceos o gris-azulados y son de grano muy fino, con una ligera gradación de tamaño, de unos niveles a otros. La esquistosidad principal viene definida por delgadas láminas de grafito y cristales hojosos de moscovita y clorita. En esas superficies se aprecia una diseminación sobrepuesta de sulfuros y óxidos de hierro, aunque también se disponen en direcciones que cortan a la esquistosidad principal.

Por la composición mineralógica y el tamaño de grano, estas rocas se podrían considerar como filitas o cuarzo-filitas según los parámetros de WINKLER (1978), ya que la suma de filosilicatos suele estar próxima al 50% de la muestra, con cuarzo como segundo componente en abundancia.

Los principales minerales identificados son moscovita, cuarzo, clorita (tipo clinocloro), albita sin maclar, sericita y grafito. Entre los componentes accesorios y accidentales figuran epidota, óxidos de hierro, diseminaciones de sulfuros y generaciones tardías de cuarzo y calcita como relleno de redes de microfisuras que se entrecruzan y cortan a la esquistosidad principal. Algunas muestras presentan una intensa mineralización de sulfuros y óxidos de hierro, como se observa en la microfotografía 1, borrando parcialmente los rasgos texturales de la roca.

En numerosas muestras se observan excelentes ejemplos de crenulación, por replegado de la esquistosidad principal, con moscovita y clorita como componentes dominantes.

En conjunto, el examen de esta paragénesis revela unas condiciones de metamorfismo epizonal de grado muy bajo, con ausencia total de granate, biotita y otros silicatos típicos de condiciones de metamorfismo de mayor grado.

Las rocas carbonatadas del muro de la mineralización aparecen recristalizadas e intensamente fracturadas. Las fisuras están rellenas por calcita y menas metálicas (principalmente estibina); estos minerales ocupan también cavidades y pequeños intersticios de la trama o se sobrepone a los cristales de carbonato, como se aprecia en la microfotografía 2.

Las calizas dolomíticas contienen pequeños lechos y enclaves de esquistos, así como frecuentes rellenos de cuarzo y calcita secundarios. Los cristales de dolomita son de mayor tamaño y revelan los efectos de una deformación inten-

TABLA I
Composición mineralógica por difracción de rayos X

Muestra	Yes	Q	Mos	Cal	Dol	Est	Pla	Goe	Hem	Gal	Clo	Cst	Sen
CE - 1	-	MA	MA	E	-	Tr	-	Tr	Tr	-	-	-	-
CE - 2	-	MA	A	-	A	Tr	E	-	-	-	E	-	-
CE - 3	Tr	MA	MA	-	M	Tr	E	-	-	-	M	-	-
CE - 4	E	MA	A	M	M	Tr	Tr	-	-	-	M	-	-
CE - 5	-	A	MA	-	-	-	E	-	-	Tr	A	-	-
CE - 6	Tr	MA	MA	-	A	Tr	-	-	-	E	Tr	-	-
CE - 7	-	MA	A	MA	A	Tr	E	-	-	-	-	-	-
CE - 8	-	E	E	-	-	MA	-	-	-	Tr	-	E	E
CE - 9	-	M	-	M	E	MA	-	-	-	Tr	-	Tr	E
CE -10	-	MA	MA	-	-	Tr	E	-	-	-	M	-	-
CE -12	E	MA	M	E	M	MA	Tr	-	-	-	-	E	E

Yes, Yeso, Q, cuarzo; Mos, moscovita; Cal, calcita, Dol, dolomita; Est, estibina (antimonita); Pla, plagioclasa sódica; goe, goethita; Hem, hematites; Gal, galena; Clo, clorita; Cst, calcoestibina; Sen, senarmonita.

MA, muy abundante; A, abundante, M, concentración media; E, escaso; Tr, trazas, -, ausente.

sa, con aparición de maclas polisintéticas y deslizamientos intergranulares; los bordes de los cristales suelen ser curvados.

Luz reflejada. Se han estudiado varias secciones pulidas de muestras con elevados contenidos en estibina y de rocas encajantes, tanto micasquistos como materiales carbonatados.

Los micasquistos contienen una escasa mineralización inicial de hematites y magnetita, parcialmente transformados en goethita y películas limonitizadas, junto a pequeños cristales idiomorfos de piritita, surcados por una red de microfisuras por las que se produce una alteración progresiva a óxidos de hierro; asimismo, algunos cristales están transformados en marcasita.

Las calizas dolomíticas presentan igualmente una mineralización de sulfuros y óxidos de hierro en concreciones y pequeños cristales diseminados en la trama sin una orientación definida.

En los micasquistos más intensamente mineralizados, el componente mayoritario es la antimonita, en agregados microgranudos compactos, con abundantes enclaves de calcita y cuarzo y una orientación muy marcada, congruente con la esquistosidad general de la roca. La antimonita aparece con una marcada heterometría de grano, dureza muy baja, frecuentes "pits" o saltaduras y una notable anisotropía, como se observa en las microfotografías 3 y 4. La exfoliación es perfecta según el pinacoide lateral, pleocroísmo de reflexión muy patente y aniso-

tropía marcada en tonos pardo-grisáceos; ambas propiedades se ven muy exaltadas en inmersión y en colores mucho más oscuros. En algunas muestras se observa una deformación incipiente debida a fracturación, con maclas laminares características y una recristalización parcial. Asimismo, en algunos cristales se aprecia una alteración suave hacia compuestos oxidados, especialmente senarmonita, tal como se confirma por difracción de rayos X.

Junto a los cristales de antimonita se identifican algunos granos de galena, calcopirita, calcosina y covellina. Los más relevantes, no obstante, son de calcoestibina, en pequeños granos idiomorfos con marcada anisotropía, mayor reflectividad que antimonita y tonalidad blanco-rosada. Este mineral, conocido y descrito también como wolfsbergita y güejarita (de Wolfsberg, Harz, y Güejar-Sierra, Sierra Nevada), es relativamente raro. Para RAMDOHR (1980), su posición paragenética no está bien conocida y puede relacionarse con una etapa inicial en depósitos hidrotermales de baja temperatura ricos en antimonio.

Finalmente destaca la presencia de algunos granitos de oro, asociados a los minerales anteriores en una de las muestras de micasquistos mineralizados.

Difracción de rayos X. Se han realizado diagramas de polvo a todas las muestras recogidas, tanto de rocas encajantes, aparentemente estériles, como las que aparecían mineralizadas en

grado variable, así como de ejemplares de antimonita masiva procedentes de varias escombreras próximas. En la Tabla I se exponen de forma sinóptica las diferentes fases identificadas, con unas siglas comprensibles para estimar su abundancia relativa. Destaca el predominio de moscovita, con excelente cristalinidad, acompañada de cuarzo y clorita. Respecto a los carbonatos, aparecen en contenidos intermedios, bien como rellenos de diaclasas y pequeñas fracturas o como minerales esenciales en calcoesquistos y calizas dolomíticas. También se detectan trazas de hematites y goethita y contenidos muy bajos en plagioclasa sódica (albita de baja temperatura) y de yeso. En cambio, no llega a identificarse grafito en ningún diagrama debido a su baja cristalinidad, pese a ser un constituyente normal de todas las rocas esquistosas, reconocido en el estudio en lámina delgada.

Respecto a los horizontes mineralizados, destaca el predominio de estibina, ligeramente transformada en algunas muestras a senarmonita y trazas o débiles contenidos de galena y calcoestibina.

Con los diagramas de polvo de las muestras CE-8 y CE-9, previamente enriquecidas, se ha realizado el cálculo de los parámetros de la delgada unidad de la estibina mediante un programa con tratamiento de errores basado en un ajuste por mínimos cuadrados, con un ordenador Olivetti modelo M-20. El programa exige conocer los índices de las reflexiones y el ángulo 2θ observado. Sucesivamente indica el 2θ calculado, diferencia con el anterior, espaciados observados, corregidos y diferencias. Finalmente calcula los parámetros de la red recíproca y directa. Cuando para un ángulo dado son posibles varias reflexiones, se introducen sucesivamente en el programa como líneas distintas (en nuestro caso las 6-7, 22-23, 26-27, 32-33 y 35-36), como se observa en la Tabla II, que reproduce la secuencia anteriormente indicada.

Los resultados obtenidos reflejan una gran pureza en la antimonita estudiada, ya que los parámetros reticulares coinciden prácticamente con los de la especie teórica ideal. Son los siguientes: $a_0 = 11.219 \pm 5.206 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, $b_0 = 11.289 \pm 6.685 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, $c_0 = 3.836 \pm 2.188 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ y $V = 485.870 \pm 0.791 \text{ \AA}^3$. Los parámetros correspondientes de la red recíproca son: $a^* = 0.089 \pm 4.136 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, $b^* = 8.852 \cdot 10^{-2} \pm 5.246 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, $c^* = 0.261 \pm 1.486 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ y $V^* = 2.058 \cdot 10^{-3} \pm 3.348 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$.

De acuerdo con la estructura, los parámetros a y b de la celdilla de la estibina, tienen valores muy próximos, mientras que el valor de c es

notablemente inferior. El enlace Sb-S es predominantemente covalente, con grupos Sb_4S_6 formando bandas paralelas al eje c , lo que explica el hábito alargado típico de los cristales, unidas débilmente según los planos (010), debido a lo cual presenta una exfoliación perfecta según ellos.

La composición química suele ser muy constante en la estibina, con un porcentaje ideal del 71.69% de Sb y 28.31% de S. Se encuentran débiles contenidos o trazas de Fe, Pb, Cu, Zn, Co, Ag e incluso Au y Hg, según el contexto geológico y la paragénesis específica de cada yacimiento. En un análisis por fluorescencia de rayos X de una estibina pura (realizado con espectrómetro automático Philips, radiación primaria de Cr, cristal analizador de $\text{FLi}_{2.00}$, $2d = 4.0267 \text{ \AA}$ y sensibilidad 1.10^4), se detectan concentraciones débiles de Pb, Fe y Hg, junto a trazas de Cu. No se han identificado líneas correspondientes a As, Au, Zn y Ag.

TABLA II
Diagrama de polvo de antimonita

Línea	hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$	Dif. ang.	$d(\text{\AA})_{\text{obs}}$	$d(\text{\AA})_{\text{cal}}$	Dif. d
1	110	11.1	11.109	-0.009	7.96	7.958	0.002
2	020	15.7	15.698	0.014	5.64	5.644	-0.004
3	120	17.55	17.574	-0.024	5.05	5.042	0.008
4	220	22.30	22.324	-0.024	3.98	3.979	0.001
5	101	24.55	24.502	0.048	3.62	3.630	-0.010
6	130	25.00	24.937	0.063	3.56	3.568	-0.008
7	111	25.00	25.063	-0.063	3.56	3.550	0.010
8	111	25.80	25.758	0.042	3.45	3.456	-0.006
9	021	28.15	28.099	0.051	3.17	3.173	-0.003
10	230	28.85	28.539	0.311	3.12	3.125	-0.005
11	211	29.30	29.266	0.034	3.05	3.049	0.001
12	221	32.40	32.390	0.010	2.761	2.762	-0.001
13	301	33.05	33.013	0.042	2.677	2.678	-0.001
14	311	34.40	34.389	0.011	2.605	2.606	-0.001
15	240	35.55	35.579	-0.029	2.523	2.521	0.002
16	231	37.10	37.073	0.027	2.421	2.423	-0.002
17	041	39.65	39.610	0.040	2.271	2.273	-0.002
18	430	40.05	40.060	-0.010	2.249	2.249	0.001
19	141	40.50	40.450	0.050	2.225	2.228	-0.003
20	510	41.00	40.974	0.026	2.199	2.201	-0.001
21	331	41.40	41.346	0.054	2.179	2.182	-0.003
22	421	43.10	43.005	0.095	2.097	2.101	-0.004
23	520	43.10	43.358	-0.258	2.097	2.085	0.012
24	440	45.55	45.598	-0.048	1.990	1.989	0.001
25	431	46.85	46.785	0.065	1.938	1.940	-0.002
26	002	47.35	47.351	-0.001	1.918	1.918	0.000
27	151	47.35	47.377	-0.027	1.918	1.917	0.001
28	060	48.30	48.333	-0.033	1.893	1.881	0.011
29	600	48.65	48.663	-0.003	1.870	1.870	0.000
30	160	49.05	49.052	-0.002	1.856	1.856	0.000
31	610	49.50	49.359	0.141	1.840	1.845	-0.005
32	351	53.05	53.004	0.046	1.725	1.726	-0.001
33	531	53.05	53.137	-0.087	1.725	1.722	0.003
34	132	54.28	54.248	0.032	1.689	1.689	-0.000
35	232	56.20	56.221	-0.021	1.635	1.635	0.001
36	322	56.20	56.261	-0.061	1.635	1.634	0.002
37	720	59.95	59.945	0.005	1.542	1.542	-0.000

Radiación $\text{CuK}\alpha_1$

Aspectos genéticos

Las mineralizaciones de antimonio del cinturón Castelo Branco-Albuquerque-Herrera del Duque-Almuradiel aparecen en un contexto geológico característico y con numerosos aspectos comunes; se encuentran bordeando macizos

graníticos hercínicos en un complejo esquistoso-grauváquico paleozoico, generalmente preordovícico, junto a formaciones ordovícicas y silúricas y un conjunto esquistoso-calcáreo devónico. Estas mineralizaciones han sido estudiadas en los últimos años en su contexto geológico, geoquímico, físico-químico y tectónico, destacando en ellas un marcado control litológico y estructural, tanto por las rocas encajantes asociadas, como por su morfología típica, generalmente de marcado carácter filoniano (GUMIEL et al., 1976, 1978, 1982; PORTUGAL et al., 1955; SAAVEDRA, 1982).

Frente a los rasgos típicos de estas mineralizaciones, ampliamente representadas en el centro-oeste peninsular, el yacimiento estudiado sólo tiene una cierta analogía en cuanto a las rocas de caja, en un complejo basal con esquistos y calcoesquistos que forma parte del zócalo de la península norte marroquí. Sobre estos materiales se sobrepone varias unidades de la cobertera con una estructura en mantos y una directriz general norte-sur. Presentan, pues, analogías mucho más marcadas con los materiales de la zona bética. Faltan, por otra parte, rocas ígneas —salvo algunos afloramientos de peridotitas— con las que se pudiera establecer una vinculación genética con los asomos mineralizados. La prospección geoquímica realizada en el distrito La Codosera-Albuquerque (Badajoz) para Sb, W, Pb, Zn, Cu (GUMIEL et al., 1982) pone de manifiesto un fondo regional típico de una provincia metalogénica para Sb y W, con 35 y 20 ppm, respectivamente, mucho más elevado que los contenidos medios que presentan las rocas esquistosas para estos elementos (1 a 7 ppm, BOYLE, 1965). Faltan, pues, en la región de

Ceuta rocas ígneas ácidas, principalmente portadoras de Sb, relacionado con un quimismo complejo en los episodios tardíos de evolución. Las peridotitas quedan geoquímica y genéticamente muy distantes de las mineralizaciones de antimonio. Su contenido medio en este elemento es de 0.1 ppm (ONISHI y SANDELL, 1955). El origen de las mineralizaciones debe encontrarse, pues, en los procesos generales que afectaron a estos materiales. Un hecho destacado es la existencia de varias mineralizaciones de Sb ya en territorio marroquí, alineadas con la estudiada según una directriz N 10° E, sensiblemente paralela a los contactos de las distintas unidades tectónicas representadas; esta dirección es también coincidente con las principales fracturas desarrolladas y ha podido servir como vía de penetración de las soluciones mineralizantes. El análisis de las especies que definen la paragénesis del yacimiento de San Pancraccio, estibina, pirita, calcoestibina, calcopirita y galena, esencialmente, sugiere un fluido hidrotermal de temperaturas moderadas a bajas, quizá derivado de una secreción lateral favorecida por el metamorfismo epizonal que afectó a estos minerales, produciendo concentraciones locales a favor de las superficies de discontinuidad o inyectadas en las redes de fracturas. La abundancia de segregaciones de cuarzo, íntimamente asociadas a las concentraciones de antimonita, parece lógica con esta hipótesis. No obstante, hubiera sido necesario realizar una prospección geoquímica detallada en la zona, a fin de obtener datos complementarios, tarea prácticamente inabordable, dadas las características estratégicas de la zona. Queda así abierta una importante línea para futuros trabajos en este área.

BIBLIOGRAFÍA

- BOYLE, R.W. (1965).— *Geology, geochemistry, and origin of the lead-zinc-silver deposits of the Keno Hill-Galena Hill area, Yukon territory*. Geol. Surv. Canada Bull., 111.
- DELGA, D. et KORNPROBST, J. (1965).— *Esquisse géologique de la région de Ceuta*. Bull. Soc. Géol. France, t. VII-5, 1049-1057.
- DUPUY DE LÔME, E. y MILANS DEL BOSCH, J. (1921).— *Estudio geológico de la península norte marroquí*. Bol. Inst. Geol. Min. España, t. XLII, 27-142.
- ESTADÍSTICA MINERA DE ESPAÑA 1977 y 1980.— Serv. Publ. Min. Indus. y Energía. Madrid.
- GALAN, E. y MIRETE, S. (1979).— *Introducción a los Minerales de España*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- GUMIEL MARTINEZ, P.; ARRIBAS MORENO, A. y SAAVEDRA ALONSO, J. (1976).— *Geología y metalogénia del yacimiento de estibina-scheelita de "San Antonio", Albuquerque (Badajoz)*. Stvdia Geologica, X, 61-93.
- GUMIEL, P.; MEDINA, E. y SANTOS, J.A. (1978).— *Litoestratigrafía y control estructural de la mineralización antimonífera de la franja calcárea devónica de Albuquerque (Badajoz)*. Bol. Geol. Min., t. XCIII-II, 146-156.
- MARIN, A. (1921).— *Estudios relativos a la geología de Marruecos, 2ª parte*. Bol. Inst. Geol. Min. España, t. XLII, 3-26.
- ONISHI, H. and SANDELL, E.B. (1955).— *Notes on the geochemistry of antimony*.

- Geoch. et Cosmoch. Acta, 8, 213-221.
- PORTUGAL FERREIRA, M.; SANTOS OLIVEIRA, J.M. y SANTAREN ANDRADE, R. (1971).— *Ocorrencias de antimonio do norte de Portugal*. (C.H.L.A.G.E., t. 1, 597-617.
- RAMDOHR, P. (1980).— *The Ore Minerals and their Intergrowths*, 2nd edn. 2 Vols. Pergamon Press. Oxford.
- TUNELL, G. (1964).— *Chemical processes in the formation of mercury ores and ores of mercury and antimony*. Geoch. et Cosmoch. Acta, 28, 1019.
- VAZQUEZ GUZMAN, F. (1978).— *Depósitos minerales de España*. Inst. Geol. Min. de España. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- WINKLER, H.G.F. (1978).— *Petrogénesis de rocas metamórficas*. H. Blume Edic. Madrid.

ESTUDIO MINERALOGICO DEL YACIMIENTO DE FOSFATOS DE GAVA

J.M. MATA; F. PLANA; A. TRAVERIA

Instituto Jaime Almera. C.S.I.C. Barcelona

Introducción

Las mineralizaciones de fosfatos estudiadas fueron explotadas durante el período Neolítico con fines suntuarios.

El yacimiento está situado en pleno casco urbano de Gava muy cerca de su Instituto de B.U.P., en el cual se encuentra una boca de las antiguas galerías.

Gava es una población del Baix Llobregat (Barcelona) enclavada en la cordillera Litoral Catalana. Los materiales que constituyen este sector de los Catalánides pertenecen fundamentalmente al Silúrico y Devónico así como al Trías que predomina en la franja occidental y a fuera de las mineralizaciones estudiadas. Estos se sitúan dentro de los materiales paleozoicos del Devónico que, cerca de la zona estudiada, han dado lugar a los yacimientos ferruginosos de Bruguers, explotados durante el primer tercio de siglo y actualmente abandonados.

Hace unos cinco años se reunieron del orden de 3.000 cuentas en forma de aceituna de unos 2 x 1 cm, perforadas según el eje c, procedentes de diversas tumbas del Vallés. Según los arqueólogos la naturaleza del material era calaíta. Se hizo una selección según procedencia, color y compacidad. En todos los casos estaban compuestas por Variscita, Variscita tipo M y Meta-variscita.

Inmediatamente surgió la pregunta ¿de dónde procedía el mineral? ¿procedía del yacimiento de Zamora que es el más próximo que se conoce? Ello suponía la existencia de un canal de comercio entre quella provincia y el Vallés, hace unos 3.000 años.

Unas obras urbanas pusieron al descubierto una serie de galerías que en conjunto sobrepasan el 1/2 Km y que cambiaron la visión del panorama neolítico. Razonablemente las cuentas del Vallés procedían de Gava. Se trata de la

mayor explotación de "calaíta" de Europa.

Situación de las mineralizaciones

La mineralización está situada dentro de los materiales del Devónico (en ocasiones difícil de separar del Silúrico con el cual se halla en contacto). Los materiales consisten en pizarras aluminicas sericíticas grises que alternan con calizas y dolomías hallándose a menudo en contacto con las liditas del Carbonífero discordante.

En conjunto los materiales del Devónico describen pliegues de dirección NW-SE, con fuerte inclinación hacia el NE. Por otra parte, están fracturados por numerosas fallas de rumbo predominantemente N-S y NE-SW.

Las mineralizaciones, de tipo filoniano, se hallan en parte rellenando diaclasas de los materiales devónicos y de forma exclusiva dentro de las pizarras. A menudo estas diaclasas son concordantes con la esquistosidad, predominando las de dirección NE-SW inclinadas fuertemente hacia el Sur, siendo en ocasiones verticales. Los pequeños filones son de escasa potencia, sin rebasar el centímetro. Los minerales que constituyen estos filoncillos responden a fosfatos y sulfatos. Por otra parte, existen otros integrados por sílice de color negro, en la que se encuentra Tridimita y que cortan oblicuamente las pizarras.

Paragénesis

En conjunto se han determinado las siguientes especies minerales:

Fosfatos: Variscita, Variscita tipo M, Meta-variscita, Turquesa, Montgomeryita, Phosphosiderita, Strengita, Tinticita, Berannita y Wardita.

Sulfatos: Alunita, Natroalunita, Jarosita y Natrojarosita.

Oxidos e hidróxidos: Goethita y Hematites.

Polimorfos del Cuarzo: α Cuarzo, Tridimita y dudosa Cristobalita.

De la roca encajante: Clorita, Feldespatos, Kaolinita y Sericita.

Origen de las mineralizaciones

La Variscita y sus variedades son frecuentes en las pizarras aluminicas como las que cobijan el yacimiento de Gava y también lo son como minerales de alteración procedentes de rocas volcánicas.

Las pizarras silúricas encajantes contienen intercalaciones de rocas volcánicas que no se mencionan en la memoria explicativa del mapa Geológico de España 1:50.000, 2ª serie; aunque sí en la edición de 1932 donde se clasificaban como diabasas.

Por otra parte recordamos que con frecuencia se ha identificado la Tridimita tan relacionada con fenómenos de vulcanismo atenuado.

Por ello parece razonable apuntar hacia un origen volcánico del fósforo y que estos fenómenos volcánicos contribuirían a alterar las pizarras movilizandó aluminio para formar las variscitas o bien los otros fosfatos, según el catión que predominara en un punto determinado.

De las 83 muestras estudiadas, sin considerar las cuentas mencionadas, 38 contienen fosfatos, 27 sulfatos y sólo en 6 coexisten ambos aniones y aún en una debemos poner un interrogante a la jarosita. Parece que debe concluirse que ambos aniones se excluyen.

Si se considera además que los fosfatos son más abundantes en el yacimiento y que disminuyen en beneficio de un aumento de sulfatos a medida que nos alejamos y que la Alunita está relacionada con fenómenos de vulcanismo cabe concluir que el aporte de fósforo fue más abundante en el yacimiento, mientras que al alejarnos hacia Bruguers aumenta el aporte de azufre que produciría los sulfatos.

CARBONATI IN SEDIMENTI DEL MARE ADRIATICO

FERNANDO VENIALE

Università di Pavia - ITALIA
 Dipartimento di Scienze della Terra
 Sezione di Mineralogia e Petrografia
 Cattedra di Petrografia dei Sedimenti

Sono stati analizzati 360 campioni di sedimenti di fondo del mare Adriatico, prelevati durante le crociere estive 1962 delle navi oceanografiche "Zephyrus" e "Nuovo San Pio"; la rete di campionatura copre tutta l'area del bacino Adriatico ad eccezione delle acque territoriali jugoslave ed albanesi.

Nel bacino Adriatico possono essere distinti due ambienti di sedimentazione a fisiografia nettamente differente: a Nord la piattaforma del paleodelta del Po con acque basse (fino a 70-80 m), e la "fossa" meridionale molto più profonda (massimo del piano batiale circa 1.200 m), separati dalla cosiddetta "mesafossa" in cui si hanno alcuni bacini più piccoli con profondità massime di 270-280 m.

I patterns di distribuzione dei minerali pesanti e l'analisi granulometrica indicano una dispersione prevalentemente longitudinale nell'area del paleodelta, mentre una distribuzione trasversale prevale nella "fossa".

Datazioni col metodo del radio-carbonio su relitti di conchiglie fossili hanno permesso di determinare età che vanno da 15.000 anni (gradino distale del paleodelta) fino a 4.000 anni nelle vicinanze del delta attuale del Po, in concordanza con l'andamento della regressione del delta corrispondente alla trasgressione marina pleisto-olocenica.

La mineralogia dei carbonati nei sedimenti di fondo del mare Adriatico è pure in correlazione con i diversi ambienti che prevalgono nel bacino di sedimentazione.

Il contenuto di calcite è relativamente elevato in tutto il bacino, leggermente più alto verso la costa italiana (valori maggiori in vicinanza delle foci dei fiumi provenienti dall'hinterland veneto) rispetto al centro del bacino. La Mg-calcite è risultata assente nella piattaforma settentrionale in tutti i sedimenti analizzati, ad eccezione di due campioni situati rispettivamente a

S-W di Pola e ad E di Ancona, probabilmente corrispondenti ad isolati ambienti di tipo lagunare o palustri come quelli sviluppati nell'area del paleodelta del Po durante la regressione marina (con abbassamento del livello del mare di 110-120 m rispetto all'attuale) avvenuta in concomitanza con l'ultima glaciazione würmiana; oppure ad antiche beachrocks (?). Invece nella "fossa" meridionale il contenuto di Mg-calcite aumenta gradualmente con le profondità (500 m).

Il comportamento dell'aragonite è simile, anche se i sedimenti dove è presente questo minerale sono in numero molto più limitato.

La dolomite, generalmente in quantità scarsa, è più abbondante lungo la costa antistante la laguna di Venezia (fornita dai materiali trasportati dai fiumi provenienti dalle Alpi orientali, dove sono presenti formazioni notevoli di rocce dolomitiche); essa viene dispersa dalle correnti dirette N → S lungo la costa italiana.

Non è stata riscontrata alcuna correlazione precisa fra composizione dei relitti di gusci di microfossili e la mineralogia dei carbonati costituenti la parte inorganica dei sedimenti.

Processi diagenetici vengono considerati quali agenti attivi per la formazione di alcune fasi carbonatiche riscontrate, cioè Mg-calcite (e aragonite?). Tale diagenesi ha coinvolto (e coinvolge) microrganismi calcarei e/o precipitazione di Mg-calcite con percentuale non molto variabile di MgCO₃ (mole), e verosimilmente è da correlare con temperatura e salinità dell'acqua, a loro volta dipendenti dalla profondità e/o da condizioni di ristagno realizzatesi nella "mesofossa" e nella "fossa" centro-meridionali durante la regressione marina sopra menzionata; condizioni analoghe di ristagno si possono verificare anche attualmente in correlazione con le variazioni stagionali (estate-inverno) dell'andamento delle correnti superficiali e profonde.

Campioni di beachrocks localizzati all'esterno delle lagune di Venezia e Grado (mare Adriatico settentrionale) presentano cemento costituito da Mg-calcite (12-13 mole % $MgCO_3$: analisi diffrattometria X e microsonda elettronica).

Osservazioni al microscopio elettronico a scansione hanno evidenziato stadi crescenti di sviluppo (neoformazioni) dei cristalli di Mg-calcite sulla superficie esterna di granuli clastici detritici, fino a riempimento dei pori e cementazione intergranulare.

Le condizioni di giacitura fanno presupporre una possibile genesi (precipitazione) del cemento costituito da Mg-calcite anche in ambienti meno caldi (temperati) di quelli tropicali e subtropicali; quindi, essa sembra pilotata da altri fattori chimico-fisici (evaporazione, degassamento, spray di sali, probabilmente anche con l'intervento di catalizzatori organici), connessi più specificamente alla interfaccia di impatto tra acqua dolce e salata ed alla esposizione all'aria nella zona intertidale di spiaggia.

“FLUORITA OBTENIDA POR SINTESIS HIDROTHERMAL A BAJA TEMPERATURA” *

JORGE LOREDO PEREZ y JESUS GARCIA IGLESIAS

Departamento de Metalogenia. Escuela de Ingenieros de Minas. Oviedo.

ABSTRACT.— With the aim correlating the morphological characteristics of fluorite crystals and its genetic conditions, this mineral has been synthesized in the laboratory. During the synthesis, the main factors controlled were the temperature and the solution concentration.

From the results obtained is possible to deduce that the temperature is the most important factor, not only over the size of the crystals, but over their morphology.

The experiments were carried out at 50, 70, 90 and 100°C. The truncations in vertices and edges of the crystals increased with increasing temperature of synthesis.

The data obtained are coherent with microthermometric observations previously carried out on the fluorite of asturian deposits.

RESUMEN.— Con la finalidad de establecer posibles correlaciones entre las características morfológicas de los cristales de fluorita y sus condiciones de génesis, se ha efectuado la síntesis del mineral en el laboratorio. Los factores controlados han sido, esencialmente, la temperatura y la concentración de las soluciones utilizadas.

De los resultados obtenidos parece deducirse que la temperatura es el factor de más influencia, no sólo sobre el tamaño de los cristales obtenidos, sino también sobre su morfología. Dentro de los valores de temperatura de síntesis —las experiencias se han realizado a 50, 70, 90 y 100°C—, las truncaduras en vértices y aristas de los cristales aumentan con la temperatura. De igual manera, se observa un aumento del tamaño medio de los cristales de fluorita al ir aumentando la temperatura de síntesis.

Estos datos son coherentes con las observaciones microtermométricas realizadas sobre fluorita de los yacimientos asturianos.

1. Introducción

En el presente trabajo se van a resumir los

resultados de la obtención de fluorita por síntesis hidrotermal, con control de ciertos parámetros —en especial la temperatura—.

Se trata de ver si se pueden llegar a establecer correlaciones entre algunas características observables de esta fluorita, con la temperatura de génesis y las concentraciones utilizadas en las soluciones de experimentación.

Indirectamente, y sin que constituya un fin expreso del trabajo, se sacará información útil para obtener fluorita de síntesis. Fluorita de síntesis —pero en condiciones diferentes y con medios más sofisticados—, ya había sido obtenida (MARCHAND, 1976) con la finalidad de estudiar los espectros de repartición en la misma de “tierras raras”. También son clásicos los trabajos de AMES (1961a, 1961b) para reproducir experimentalmente mecanismos de formación de fluorita.

2. Detalles experimentales

Para la obtención de cristales de fluorita por síntesis hidrotermal, se han utilizado pequeños autoclaves improvisados en el laboratorio, conteniendo una solución de CaCl_2 en atmósfera saturada de FH. Dentro del autoclave, reposando en el centro, se encuentra un pequeño recipiente abierto por su parte superior; este recipiente, del mismo material que el autoclave, contiene una solución de FH en H_2O , que al evaporarse satura la atmósfera en FH (figura 1).

El dispositivo descrito, herméticamente cerrado, se introduce en una estufa regulada a una cierta temperatura, donde permanecerá durante un tiempo determinado.

Se han realizado diversos ensayos de síntesis

(*) Este trabajo fue presentado en el anterior congreso de la S.E.M. (Barcelona).

para distintas condiciones experimentales, haciendo variar:

— Concentración en CaCl_2 de la solución madre.

— Tiempo de permanencia del autoclave en la estufa.

— Temperatura de la estufa.

De este modo, se han obtenido diferentes cristales de fluorita para distintas condiciones de formación. En todos los casos se ha trabajado a presión ambiental y bajas temperaturas.

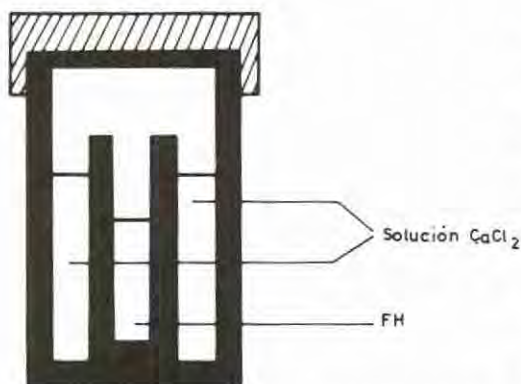


Fig. 1.— Esquema del dispositivo experimental de síntesis.

3. Cristales obtenidos

Los cristales obtenidos se han desarrollado en medios en los cuales los únicos iones en solución son los que van a constituir la red cristalina del mineral. Por tanto, no será de esperar que figuren impurezas en el mineral formado, ya que se ha partido de productos lo suficientemente puros para que esto no ocurra.

La cristalización tiene lugar mediante la formación de una costra de pequeños cristales cúbicos, incoloros, sobre los que sobresalen finalmente cubos de mayor tamaño. Esta costra se forma en la interfase "solución de CaCl_2 -atmósfera saturada en FH" del recipiente de síntesis, así como sobre las paredes verticales del mismo, bajo el nivel de dicha solución. La formada en la interfase es la que presenta un mejor desarrollo, con cristales de mayor tamaño.

El crecimiento de esos cristales se produce, lógicamente, dentro de la fase líquida —que es la portadora de los iones Ca^{++} —, con un sentido de crecimiento de "fuera hacia dentro"; en esas condiciones los cristales nacen necesariamente rodeados de esa solución que es la que rellena las posibles inclusiones fluidas que se forman en huecos o lagunas de cristalización.

La observación con lupa binocular de las fracciones cristalizadas muestra una cierta heterogeneidad en el tamaño de los cristales que componen las costras, las cuales presentan cubos de mayor tamaño sobre un fondo de cristales de dimensiones mucho menores. En cuanto a la forma de presentarse los cubos, éstos pueden aparecer individualizados o bien formando agregados de varios individuos interpenetrados, sin que se observen preferencias en la orientación de dichos individuos.

Con microscopio electrónico de barrido se ha podido observar, a una escala mucho más fina, las diferentes formas de crecimiento que se presentan (figura 2).

Los ensayos de "difracción de rayos X" sobre muestras representativas de cada una de las experiencias realizadas, han dado en todos los casos difractogramas cuyos picos característicos corresponden a fluorita.

3.1. Análisis de parámetros

Pasemos a analizar, en función de los cristales obtenidos, cada uno de los parámetros que se han ido variando a lo largo de las distintas experiencias realizadas:

A) Concentración en CaCl_2 de la solución madre

Las experiencias se han realizado para concentraciones variables entre 23 y 33% en peso, siendo observable como regla general, un aumento del tamaño de los cristales a medida que aumenta la concentración en CaCl_2 de la solución madre.

La Tabla I muestra para un mismo tiempo de permanencia del autoclave en la estufa (25 días), el tamaño de los cristales obtenidos para distintas temperaturas y distintas concentraciones en CaCl_2 de la solución madre. Hay que tener en cuenta que los tamaños citados indican un valor medio.

B) Tiempo de permanencia del autoclave en la estufa

Se comenzó utilizando períodos de 15 días, siendo los cristales obtenidos muy pequeños; posteriormente se pasó a 20, para finalmente fijar en 25 los días de permanencia del autoclave en la estufa, con lo que se mejoró notablemente el tamaño de los cristales obtenidos.

C) Temperatura de la estufa

Dadas las características del material utili-

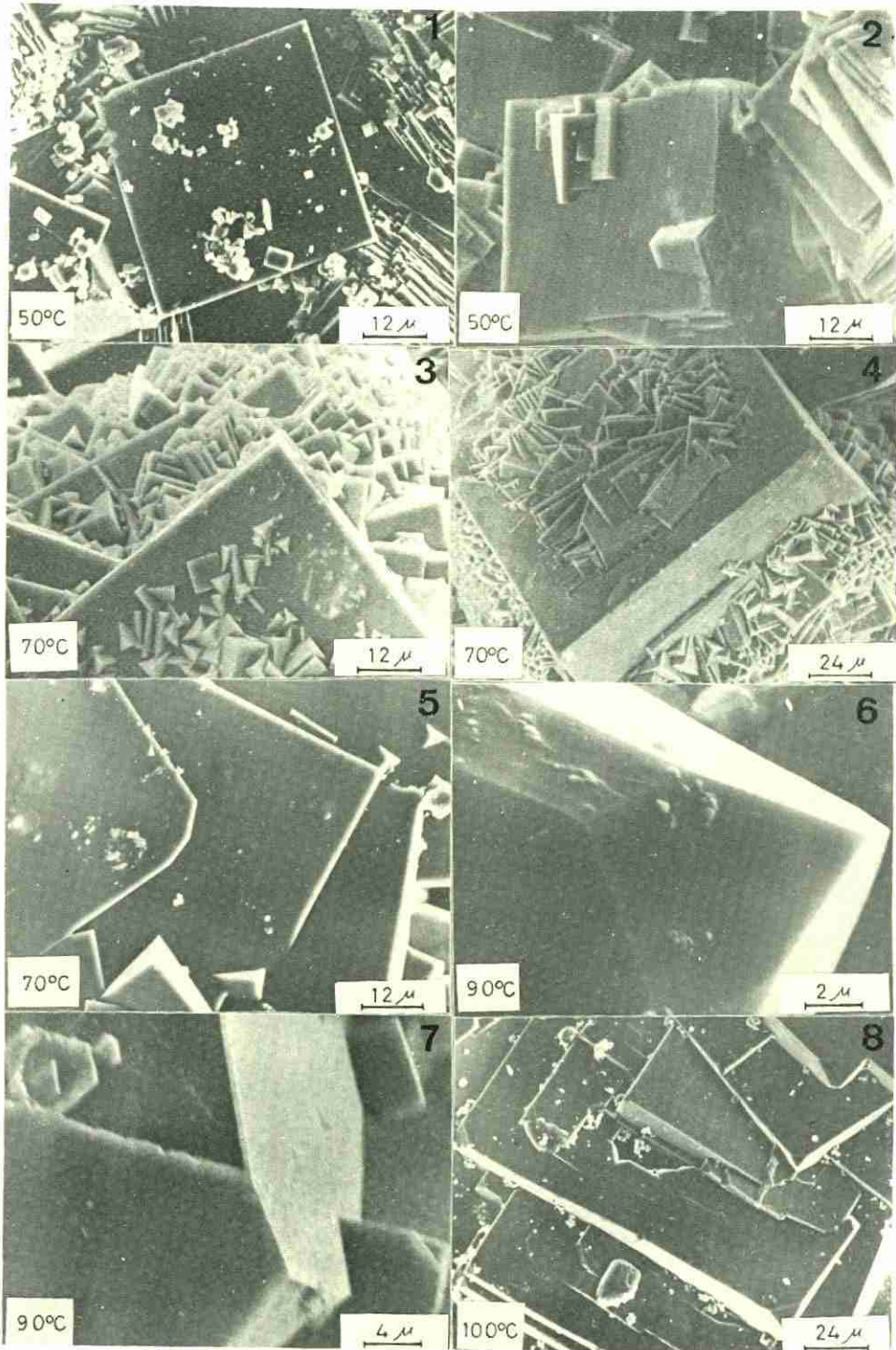


Fig. 2.- Morfología de cristales de fluorita obtenidos por síntesis hidrotermal a distintas temperaturas.

zado como autoclave, no ha sido posible efectuar ensayos de síntesis a temperaturas superiores a 100°C. Las temperaturas a las que se han realizado las diferentes experiencias son: 50, 70, 90 y 100°C.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la temperatura parece ser un parámetro que influye en gran medida tanto sobre el tamaño de los cristales formados (véase Tabla I) como sobre su morfología.

TABLA I

Tamaño medio de los cristales en función de la temperatura y de la concentración en CaCl₂

Temp. Concentr.	50°C	70°C	90°C	100°C
23%	35 μ	70 μ	250 μ	400 μ
28%	45 μ	100 μ	350 μ	500 μ
33%	50 μ	150 μ	450 μ	600 μ

Al estudiar microscópicamente la morfología de estos cristales, se observó una notable diferencia entre los formados a temperaturas más bajas (50 y 70°C) y los formados a temperaturas más elevadas (90 y 100°C). Mientras los cristales obtenidos a baja temperatura se presentan como cubos muy perfectos, los de superior temperatura presentan sistemáticamente sus vértices truncados; y frecuentemente también sus aristas, bien truncadas, bien con bastantes imperfecciones (figura 2).

TABLA II

Morfología de los cristales obtenidos, en función de la temperatura de síntesis

Temperatura de síntesis	50°C	70°C	90°C	100°C
Número de cristales individuales estudiados	25	25	25	25
Número de cristales que presentan vértices truncados	0	1	25	25
% de cristales que presentan vértices truncados	0	4	100	100
Número de cristales que presentan aristas truncadas	0	0	2	5
% de cristales que presentan aristas truncadas	0	0	8	20

En la Tabla II se esquematiza un estudio morfológico comparativo sobre 25 cristales individuales sintetizados a cada una de las temperaturas anteriormente citadas (independientemente de la concentración). Dicho estudio se ha realizado con un microscopio óptico convencional, a partir de cristales seleccionados y representativos de cada grupo. También se realizaron observaciones complementarias con un microscopio electrónico de barrido.

4. Comparación con cristales de fluorita natural

Con el estudio mediante técnicas de "microtermometría", de las temperaturas de formación de fluorita de diferentes yacimientos de la región asturiana, se ha podido observar que los cristales con truncaduras en aristas se dan en yacimientos de más alta temperatura (del orden de 120 a 150°C). Por el contrario, en los yacimientos de más baja temperatura (60-80°C) los cristales de fluorita se presentan como cubos con las aristas bien terminadas y sin truncaduras en sus vértices.

Estos hechos parecen, pues, ofrecer un dato que concuerda con las observaciones realizadas en la fluorita de síntesis.

5. Conclusiones

La obtención de cristales de fluorita en el laboratorio, por síntesis hidrotérmica, permite estudiar la morfología de crecimiento de estos cristales y ver en qué medida se corresponden con los cristales presentes en las mineralizaciones naturales.

De los parámetros que se han ido variando a lo largo de las distintas experiencias de síntesis, parece que la temperatura es el que más influencia tiene, no sólo sobre el tamaño de los cristales obtenidos, sino también sobre su morfología: Es de notar un aumento progresivo de truncaduras en vértices y aristas a medida que aumenta la temperatura de formación —siempre dentro de las bajas condiciones de temperatura para las que se han realizado las experiencias—.

El fenómeno parece, pues, indicar que a temperaturas más elevadas se desarrollan planos (1,1,1) y (1,0,1) de la fluorita. Además de la dependencia de la temperatura, pudiera estar influido por el hecho de que a mayor temperatura existe una mayor tensión de vapor de FH, y por tanto una difusión más intensa de F⁻

en el seno de la solución, ello llevaría a velocidades de crecimiento mayores de los cristales, como demuestra el estudio de tamaño de cristales ya mencionado.

BIBLIOGRAFIA

AMES, L.L. Jr. (1961a).— *The metasomatic replacement of limestones by alkaline fluoride-bearing solutions.* Econ. Geol., V. 56, 730-739.

AMES, L.L. Jr. (1961b).— *Cation metasomatic replacement reactions.* Econ. Geol., V. 56, 1017-1024.

MARCHAND, L. (1976).— *Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine.* Thèse 3^o Cycle. Univ. Orléans.